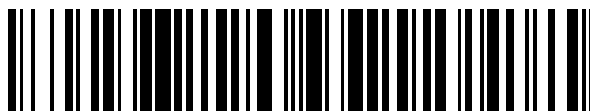


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 956**

51 Int. Cl.:

**C09K 8/584** (2006.01)

**B01F 17/00** (2006.01)

**C09K 8/60** (2006.01)

**C09K 8/86** (2006.01)

**E21B 43/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2015 PCT/EP2015/076832**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016 WO16079121**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2015 E 15795165 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 3221417**

54 Título: **Procedimiento para la extracción de petróleo**

30 Prioridad:

**18.11.2014 US 201462081062 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.05.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BITTNER, CHRISTIAN;  
OETTER, GÜNTER;  
WEISSE, SEBASTIAN ALEXANDER;  
RATHS, HANS-CHRISTIAN;  
TINSLEY, JACK y  
KIENLE, MARCEL PATRIK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 762 956 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la extracción de petróleo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la extracción de petróleo de yacimientos petrolíferos subterráneos, en el que se introduce a presión una formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal, que comprende al menos una mezcla de carboxilato de éter de alquilo y alcohol de éter de alquilo, habiéndose preparado el carboxilato de éter de alquilo a partir del alcohol de éter de alquilo y ascendiendo la proporción molar en la mezcla carboxilato de éter de alquilo : alcohol de éter de alquilo a de 51 : 49 a 92 : 8, y ascendiendo la concentración de todos los tensioactivos juntos a del 0,05 a 0,49 % en peso, con respecto a la cantidad total de la formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal, a través de al menos un pozo de inyección en un yacimiento petrolífero que presenta una temperatura de yacimiento de 55 °C a 150 °C, petróleo crudo con más de 20° API y agua de yacimiento que contiene más de 100 ppm de cationes divalentes, y se extrae petróleo crudo del yacimiento a través de al menos un pozo de producción. El procedimiento sirve para reducir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a < 0,1 mN/m a la temperatura del yacimiento. La invención también se refiere a la preparación de la mezcla así como a un concentrado que contiene la mezcla.

En yacimientos petrolíferos naturales, el petróleo se encuentra en los espacios huecos de rocas depósito porosas, que están cerradas hacia la superficie del terreno por capas de cubierta impermeables. En el caso de los espacios huecos se puede tratar de espacios huecos muy finos, capilares, poros o similares. Los cuellos finos de los poros pueden presentar, por ejemplo, un diámetro de solo aproximadamente 1 µm. Aparte de petróleo, inclusive proporciones de gas natural, un yacimiento contiene además, por norma general, agua con un mayor o menor contenido en sal.

Siempre que un yacimiento petrolífero presente una suficiente presión propia, después de abrir el yacimiento el petróleo fluye, a causa de la presión propia, por sí mismo a través del pozo a la superficie (extracción primaria de petróleo). No obstante, incluso cuando al principio existe una presión propia suficiente, la presión propia del yacimiento en el caso de la extracción de petróleo disminuye por norma general de forma relativamente rápida, de tal forma que, de este modo, en función del tipo de yacimiento la mayoría de las veces solo se pueden extraer pequeñas cantidades de la cantidad de petróleo presente en el yacimiento.

Por tanto, en caso de que decaiga la extracción primaria, se sabe cómo perforar, además de los pozos que sirven para la extracción del petróleo, los denominados pozos de producción, pozos adicionales en la formación que lleva petróleo. A través de estos denominados pozos de inyección se introduce agua a presión en el yacimiento para mantener o para volver a aumentar la presión. Gracias a la introducción del agua a presión se presiona el petróleo a través de los espacios huecos en la formación lentamente partiendo del pozo de inyección en dirección al pozo de producción. Esta técnica se conoce como inundación de agua y pertenece a las técnicas de la denominada extracción secundaria de petróleo. No obstante, en el caso de la inundación de agua siempre existe el riesgo de que el agua muy fluida no fluya de manera uniforme a través de la formación y a este respecto movilice el petróleo, sino que fluya sobre todo por caminos con una escasa resistencia al flujo desde el pozo de inyección hasta el pozo de producción sin movilizar petróleo, mientras que no fluye, o solo fluye de forma limitada, a través de las zonas de la formación con una alta resistencia al flujo. Esto se observa cuando la proporción del agua que se extrae a través del pozo de producción aumenta cada vez más. Mediante la extracción primaria y secundaria, por norma general no se puede extraer más de aproximadamente el 30 al 35 % de la cantidad de petróleo presente en el yacimiento.

Se sabe cómo emplear técnicas de la extracción terciaria de petróleo (también conocida como recuperación mejorada de petróleo, "Enhanced Oil Recovery (EOR)") para aumentar el rendimiento de petróleo, en caso de que no sea o que ya no sea posible una extracción rentable mediante la extracción primaria o secundaria de petróleo. A la extracción terciaria de petróleo pertenecen procedimientos en los que se emplean agentes químicos adecuados, tales como tensioactivos y/o polímeros como coadyuvantes para la extracción de petróleo. Se encuentra una revisión de la extracción terciaria de petróleo mediante el empleo de agentes químicos, por ejemplo, en el artículo de D. G. Kessel, Journal of Petroleum Science and Engineering, 2 (1989) 81 - 101.

A las técnicas de la extracción terciaria de petróleo pertenece la denominada "inundación de polímero". En la inundación de polímero se introduce a presión a través de los pozos de inyección una solución acuosa de un polímero de efecto espesante en el yacimiento petrolífero, estando adaptada la viscosidad de la solución acuosa de polímero a la viscosidad del petróleo. Al introducir a presión la solución de polímero se presiona el petróleo, como en el caso de la inundación de agua, a través de los espacios huecos mencionados en la formación partiendo desde el pozo de inyección en dirección al pozo de producción y el petróleo se extrae a través del pozo de producción. Por el hecho de que la formulación de polímero presenta aproximadamente la misma viscosidad que el petróleo, se reduce el peligro de que la formulación de polímero llegue sin efecto hasta el pozo de producción. De este modo se produce la movilización del petróleo de forma mucho más uniforme que en el caso del uso de agua muy fluida y se puede movilizar petróleo adicional en la formación. Se desvelan particularidades con respecto a la inundación de polímero así como polímeros adecuados para ello, por ejemplo, en "Petroleum, Enhanced Oil Recovery, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, edición en línea, John Wiley & Sons, 2010".

Se sabe cómo emplear copolímeros que se asocian de forma hidrófoba para la inundación de polímero. El experto en la materia entiende por "copolímeros que se asocian de forma hidrófoba" polímeros solubles en agua que presentan

grupos hidrófobos en posición lateral o terminal, tales como por ejemplo cadenas más largas de alquilo. En solución acuosa, tales grupos hidrófobos se pueden asociar consigo mismos o con otras sustancias que presentan grupos hidrófobos. Por ello se forma una red asociativa que causa un efecto espesante (adicional). Están descritas particularidades en cuanto al uso de los copolímeros que se asocian de forma hidrófoba para la extracción terciaria de petróleo, por ejemplo, en el artículo de revisión de Taylor, K. C. y Nasr-El-Din, H. A. en J. Petr. Sci. Eng. 1998, 19, 265-280.

Otra forma de extracción de petróleo terciaria es la inundación de tensioactivo con el fin de extraer el petróleo atrapado en los poros por las fuerzas capilares, en la mayoría de los casos combinado con la inundación de polímero para el control de la movilidad (flujo uniforme a través del yacimiento).

Sobre el petróleo que está atrapado en los poros de la roca del yacimiento hacia el final de la extracción secundaria, actúan fuerzas de viscosidad y capilares, determinando la relación de estas dos fuerzas entre sí la retirada de petróleo microscópica. Mediante un parámetro adimensional, el denominado índice de capilaridad, se describe la actuación de estas fuerzas. Es la relación de las fuerzas de viscosidad (velocidad x viscosidad de la fase de presión) con respecto a las fuerzas capilares (tensión interfacial entre petróleo y agua x humectación de la roca):

$$N_c = \frac{\mu v}{\sigma \cos \theta}$$

A este respecto,  $\mu$  es la viscosidad del fluido que moviliza el petróleo,  $v$  es la velocidad de Darcy (flujo por unidad de área),  $\sigma$  la tensión interfacial entre el líquido que moviliza petróleo y el petróleo y  $\theta$  el ángulo de contacto entre el petróleo y la roca (C. Melrose, C. F. Brandner, J. Canadian Petr. Techn. 58, octubre-diciembre, 1974). Cuanto mayor es el índice capilar, mayor es la movilización del petróleo y, por tanto, también el grado de retirada de petróleo.

Se sabe que el índice de capilaridad hacia el final de la extracción de petróleo secundaria se encuentra alrededor de aproximadamente  $10^{-6}$  y que es necesario aumentar el índice de capilaridad a aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  para poder movilizar petróleo adicional.

Para ello, se puede llevar a cabo una forma particular del procedimiento de inundación, la llamada inundación de microemulsión Winsor Tipo III. Con la inundación de microemulsión Winsor Tipo III, los tensioactivos inyectados deben configurar una microemulsión Winsor Tipo III con las fases de agua y petróleo presentes en el yacimiento. En el caso de una microemulsión Winsor Tipo III no se trata de una emulsión con gotas particularmente pequeñas, sino de una mezcla termodinámicamente estable líquida de agua, petróleo y tensioactivos. Sus tres ventajas son que

- se consigue una tensión interfacial  $\sigma$  muy baja entre el petróleo crudo y la fase acuosa,
- por norma general presenta una viscosidad muy baja y, por lo tanto, no queda atrapada en una matriz porosa,
- se genera incluso por aportes mínimos de energía y puede permanecer estable durante un periodo de tiempo infinitamente largo (las emulsiones clásicas, por el contrario, requieren fuerzas de cizalla más elevadas), que en la mayoría de los casos no aparecen en el yacimiento, y solo están estabilizadas cinéticamente).

La microemulsión Winsor Tipo III está en equilibrio con el agua en exceso y el petróleo en exceso. En estas condiciones de configuración de microemulsiones, los tensioactivos ocupan la interfaz petróleo-agua y reducen la tensión interfacial  $\sigma$  de forma particularmente preferente a valores  $< 10^{-2}$  mN/m (tensión interfacial ultra baja). Para conseguir un resultado óptimo, la proporción de la microemulsión en el sistema agua-microemulsión-petróleo debe ser, naturalmente, lo más elevada posible con una cantidad definida de tensioactivos, ya que de esta manera se pueden conseguir tensiones interfaciales más bajas.

De esta manera, la forma de las gotas de petróleo puede cambiarse (la tensión interfacial entre el petróleo y el agua es tan reducida que ya no se busca el estado de la superficie límite más pequeña y ya no se prefiere la forma esférica) y forzarse a través del agua de inundación a través de las aberturas capilares.

Si todas las interfaces petróleo-agua están cubiertas con tensioactivo, se configura la microemulsión Winsor tipo III en presencia de una cantidad en exceso de tensioactivo. Por lo tanto, representa un depósito de tensioactivos, que originan una tensión interfacial muy baja entre las fases de petróleo y agua. Debido a que la microemulsión Winsor tipo III es de baja viscosidad, migra a través de la roca porosa del yacimiento durante el procedimiento de inundación. Por otro lado, las emulsiones pueden atascarse en la matriz porosa y obstruir los yacimientos. Si la microemulsión Winsor Tipo III se encuentra con una interfase petróleo-agua aún no cubierta con tensioactivo, el tensioactivo de la microemulsión puede reducir notablemente la tensión interfacial de esta nueva interfaz y conducir a la movilización del petróleo (por ejemplo, mediante la deformación de las gotas de petróleo).

Las gotas de petróleo pueden entonces combinarse para formar un banco de petróleo continuo. Esto tiene dos tipos de ventajas: por un lado, a medida que el banco continuo de petróleo avanza a través de una nueva roca porosa, las gotas de petróleo que se encuentran allí pueden fusionarse con el banco.

Además, la interfaz petróleo-agua se reduce notablemente por la combinación de las gotas de petróleo para formar

un banco de petróleo y así se libera el tensioactivo que ya no es necesario. El tensioactivo liberado puede entonces movilizar las gotas de petróleo que quedan en la formación como se describió anteriormente.

Por lo tanto, la inundación de microemulsión Winsor Tipo III es un procedimiento extremadamente eficaz y, a diferencia de un procedimiento de inundación de emulsión, requiere una cantidad significativamente menor de tensioactivo. En la inundación de microemulsión, los tensioactivos se inyectan habitualmente junto con co-disolventes y/o sales básicas (opcionalmente en presencia de agentes quelantes). Posteriormente, se inyecta una solución de polímero espesante para controlar la movilidad. Otra variante es la inyección de una mezcla de polímero espesante así como tensioactivos, codisolventes y/o sales básicas (opcionalmente con agente quelante) y posteriormente una solución de polímero espesante para el control de la movilidad. Por regla general, estas soluciones deben ser claras, para evitar obstruir el depósito.

Los parámetros de aplicación, tales como por ejemplo el tipo, la concentración y la proporción de mezcla de los tensioactivos empleados entre sí, se adaptan por un experto en la materia a las condiciones que existen en una determinada formación de petróleo (por ejemplo, la temperatura y el contenido de sal).

### **Estado de la técnica**

El documento US 4457373 A1 describe el uso de emulsiones de petróleo-agua de tensioactivos aniónicos del tipo R-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCH<sub>2</sub>COOM, que se basan en un resto alquilo R con 6 a 20 átomos de carbono o un resto aromático alquilado en el que el número total de átomos de carbono en los restos alquilo es de 3 a 28, en la extracción terciaria de petróleo. En las unidades de repetición, n representa un número del 1 al 30. La preparación de los tensioactivos se realiza mediante una reacción de los alcoxilatos correspondientes con sal sódica del ácido cloroacético e hidróxido de sodio o una solución acuosa de hidróxido de sodio. El grado de carboximetilación puede oscilar entre el 10 % y el 100 % (preferentemente el 90-100 %). Los ejemplos muestran únicamente el uso de emulsiones de petróleo-agua con sal sódica de etoxilato de nonilfenol carboximetilado con, por ejemplo, n = 6 (grado de carboximetilación 80 %) o sal sódica de etoxilatos de alcohol graso carboximetilados, con, por ejemplo, R = C12C14 y n = 4,5 (grado de carboximetilación 94 %), comparada con petróleo crudo en agua salina, a temperaturas de 46 a 85 °C. La concentración de tensioactivos empleada (>5 por ciento en peso) fue muy elevada en los ensayos de inundación que se llevaron a cabo a ≤55 °C. Se usó un polímero (polisacárido) en los ensayos de inundación.

El documento US 4485873 A1 describe el uso de tensioactivos aniónicos del tipo R-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCH<sub>2</sub>COOM, que se basan en un resto alquilo R con 4 a 20 átomos de carbono o un resto aromático alquilado en el que el número total de átomos de carbono en los restos alquilo es de 1 a 28, en la extracción terciaria de petróleo. En las unidades de repetición, n representa un número del 1 al 30. La preparación de los tensioactivos se realiza mediante una reacción de los alcoxilatos correspondientes con sal sódica del ácido cloroacético e hidróxido de sodio o una solución acuosa de hidróxido de sodio. El grado de carboximetilación puede oscilar entre el 10 % y el 100 % (preferentemente el 50-100 %). Los ejemplos muestran únicamente el uso de sal sódica de etoxilatos de nonilfenol carboximetilados con, por ejemplo, n = 5,5 (grado de carboximetilación 70 %) o sal sódica de etoxilatos de alcohol graso carboximetilados, con, por ejemplo, R = C12C14 y n = 4,4 (grado de carboximetilación 65 %), comparada con petróleo modelo en agua salina, a temperaturas de 37 a 74 °C. La concentración de tensioactivos empleada (>5 por ciento en peso) fue muy elevada en los ensayos de inundación que se llevaron a cabo a ≤60 °C. Como polímero se usó hidroxietilcelulosa en los ensayos de inundación.

El documento US 4542790 A1 describe el uso de tensioactivos aniónicos del tipo R-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCH<sub>2</sub>COOM, que se basan en un resto alquilo R con 4 a 20 átomos de carbono o un resto aromático alquilado en el que el número total de átomos de carbono en los restos alquilo es de 1 a 28, en la extracción terciaria de petróleo. En las unidades de repetición, n representa un número del 1 al 30. La preparación de los tensioactivos se realiza mediante una reacción de los alcoxilatos correspondientes con sal sódica del ácido cloroacético e hidróxido de sodio o una solución acuosa de hidróxido de sodio. El grado de carboximetilación puede oscilar entre el 10 % y el 100 %. Los ejemplos muestran el uso de sal sódica de etoxilatos de nonilfenol carboximetilados con, por ejemplo, n = 5,3 (grado de carboximetilación 76 %) o sal sódica de etoxilatos de alcohol graso C12C14 carboximetilados, comparada con petróleo crudo de baja viscosidad (10 mPas a 20 °C) en agua salina, a temperaturas de 46 a 85 °C. La concentración de tensioactivos empleada (>2 por ciento en peso) fue relativamente elevada en los ensayos de inundación que se llevaron a cabo a ≤60 °C.

El documento US 4811788 A1 desvela el uso de R-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCH<sub>2</sub>COOM, que se basan en el resto alquilo 2-hexildecilo (derivado del alcohol de Guerbet C16) y en los que n representa los números 0 o 1, en la extracción terciaria de petróleo.

El documento EP 0207312 B1 describe el uso de tensioactivos aniónicos del tipo R-(OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)H)<sub>m</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OCH<sub>2</sub>COOM, que se basan en un resto alquilo R con 6 a 20 átomos de carbono o un resto aromático alquilado en el que el número total de átomos de carbono en los restos alquilo es de 5 a 40, en mezcla con un tensioactivo más hidrófobo en la extracción terciaria de petróleo. En las unidades de repetición, m es un número del 1 al 20 y n es un número del 3 al 100. La preparación de los tensioactivos se realiza mediante una reacción de los alcoxilatos correspondientes con sal sódica del ácido cloroacético e hidróxido de sodio o una solución acuosa de hidróxido de sodio. El grado de carboximetilación puede oscilar entre el 10 % y el 100 %. Los ejemplos muestran el uso de sal

sódica de propoxietilato de dinonilfenol en bloques carboximetilado con  $m = 3$  y  $n = 12$  (grado de carboximetilación 75 %) junto con sulfonato de alquilbenceno o sulfonato de alcano en comparación con petróleo modelo en agua salada a temperaturas de 20 o 90 °C. La retirada de petróleo a 90 °C arrojó valores peores que a 20 °C en los ensayos de inundación de núcleo y la concentración de tensioactivos usada (4 por cien en peso) fue muy elevada.

- 5 El documento WO 2009/100298 A1 describe el uso de tensioactivos aniónicos del tipo  $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_m(CH_2CH_2O)_n-XY^-M^+$ , que se basan en un resto alquilo ramificado  $R^1$  con 10 a 24 átomos de carbono y un grado de ramificación de 0,7 a 2,5, en la extracción terciaria de petróleo.  $Y^-$  puede representar, entre otras cosas, un grupo carboxilato. En los ejemplos de los carboxilatos de éter de alquilo,  $R^1$  siempre representa un resto alquilo ramificado con 16 a 17 átomos de carbono y  $X$  es siempre un grupo  $CH_2$ . En las unidades de repetición se indican  
10 ejemplos con  $m = 0$  y  $n = 9$  o  $m = 7$  y  $n = 2$  o  $m = 3,3$  y  $n = 6$ . La preparación de los tensioactivos se realiza mediante una reacción de los alcoxilatos correspondientes con sal sódica del ácido cloroacético y solución acuosa de hidróxido de sodio. El grado de carboximetilación se desvela con un 93 % para el ejemplo con  $m = 7$  y  $n = 2$ . En los ejemplos se ensayan los carboxilatos de éter de alquilo como únicos tensioactivos (0,2 por ciento en peso) en agua de mar a 72 °C en comparación con petróleo crudo. Las tensiones interfaciales obtenidas fueron siempre superiores a 0,1 mN/m.
- 15 El documento WO 09124922 A1 describe el uso de tensioactivos aniónicos del tipo  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_n(CH_2CH_2O)_m-R^5-COOM$ , que se basan en un resto alquilo ramificado saturado  $R^1$  con 17 átomos de carbono y un grado de ramificación de 2,8 a 3,7, en la extracción terciaria de petróleo.  $R^2$  representa un resto hidrocarburo con 1 a 10 átomos de carbono.  $R^5$  representa un resto hidrocarburo divalente con 1 a 12 átomos de carbono. Además,  $n$  representa un número del 0 al 15 y  $m$  un número del 1 al 20. Estos tensioactivos aniónicos  
20 pueden obtenerse, entre otras cosas, por oxidación de los alcoxilatos correspondientes, donde se transforma un grupo terminal  $-CH_2CH_2OH$  en un grupo terminal  $-CH_2CO_2M$ .

El documento 11110502 A1 describe el uso de tensioactivos aniónicos del tipo  $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_m(CH_2CH_2O)_n-XY^-M^+$ , que se basan en un resto alquilo lineal saturado o insaturado  $R^1$  con 16 a 18 átomos de carbono, en la extracción terciaria de petróleo.  $Y^-$  puede representar, entre otras cosas, un grupo carboxilato y  $X$  puede representar,  
25 entre otras cosas, un grupo alquilo o alquileno con hasta 10 átomos de carbono. Además,  $m$  representa un número del 0 al 99 y preferentemente del 3 al 20 y  $n$ , un número del 0 al 99. Estos tensioactivos aniónicos pueden obtenerse, entre otras cosas, por reacción de los alcoxilatos correspondientes con sal sódica del ácido cloroacético.

El documento WO 2012/027757 A1 reivindica tensioactivos del tipo  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_n(CH(R^3)_z-COOM$  así como su uso en la extracción terciaria de petróleo.  $R^1$  representa restos alquilo o restos cicloalquilo opcionalmente sustituidos o restos arilo opcionalmente sustituidos, con en cada caso de 8 a 150 átomos de carbono. En el caso de  $R^2$  o  $R^3$  puede tratarse de H o restos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. El valor  $n$  representa un número del 2 al 210 y  $z$  un número de 1 - 6. Ejemplos de ello solo son las mezclas de tensioactivos que contienen al menos un tensioactivo que contiene sulfonato (por ejemplo, sulfonatos de olefina internos o sulfonatos de alquilbenceno) y un carboxilato de éter de alquilo, en el que  $R^1$  es un resto alquilo ramificado saturado con 24 a 32 átomos de carbono y se deriva de alcoholes de Guerbet con una sola ramificación (en la posición 2). Dichos carboxilatos de éter de alquilo presentan al menos 25 unidades de repetición en las que  $R^2$  representa  $CH_3$ , y al menos 10 unidades de repetición en las que  $R^2$  representa H, de modo que  $n$  representa al menos un número mayor que 39. En todos los ejemplos,  $R^3$  representa H y  $z$  el número 1. Las mezclas de tensioactivos contienen al menos un 0,5 por cien en peso de tensioactivo y se ensayan a temperaturas de 30 a 105 °C con respecto a petróleos crudos.

40 El documento WO 2013/159027 A1 reivindica tensioactivos del tipo  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_n-X$  y su uso en la extracción de petróleo terciaria.  $R^1$  representa restos alquilo, con en cada caso de 8 a 20 átomos de carbono o restos cicloalquilo opcionalmente sustituidos o restos arilo opcionalmente sustituidos. En el caso de  $R^2$  puede tratarse de H o  $CH_3$ . El valor  $n$  representa un número de 25 a 115.  $X$  representa  $SO_3M$ ,  $SO_3H$ ,  $CH_2CO_2M$  o  $CH_2CO_2H$  ( $M^+$  es un catión). Además, se desvelan estructuras del tipo  $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-X$ , siendo  $x$  un número de 35 a 50 e  $y$  un número de 5 a 35. Como ejemplo, se obtiene el tensioactivo  $C_{18}H_{35}-O-(CH_2C(CH_3)HO)_{45}-(CH_2CH_2O)_{30}-CH_2CO_2M$  ( $C_{18}H_{35}$  significa oleilo) mezclado con un sulfonato de olefina  $C_{19}-C_{28}$  interno y fenildietilenglicol. Las mezclas de tensioactivos contienen al menos un 1,0 por cien en peso de tensioactivo y se ensayan a temperaturas de 100 °C y 32500 ppm de salinidad total en presencia de la base metaborato de sodio con respecto a petróleos crudos.

El documento DE 2418444 A1 desvela la preparación de ácidos alquiletercarboxílicos mediante la reacción de alcoholes o etoxilatos de alquilo con sal sódica de ácido cloroacético e hidróxido de sodio o solución de hidróxido de sodio a 20 - 80 °C, seguida de la adición de ácido sulfúrico y la separación de fases a 90 °C.

El documento EP 0106018 A1 desvela la preparación de alcoholes, etoxilatos de alquilo o etoxilatos de alquilfenol carboximetilados mediante reacción de alcoholes, etoxilatos de alquilo o etoxilatos de alquilfenol con ácido cloroacético y solución de hidróxido de sodio (cantidad molar doble con respecto al ácido cloroacético) a 70 - 95 °C y a presión reducida, con la condición de que la mezcla de reacción contenga del 0,3 al 1,25 % de agua.

El documento US 2010/0081716 A1 desvela la preparación de alcoxilato de alquilo carboximetilado. El alcohol a este respecto se alcoxila catalizado por base, se neutraliza con un ácido hidroxicarboxílico o un ácido dicarboxílico o un ácido tricarboxílico y después se hace reaccionar con ácido cloroacético o sal de ácido cloroacético e hidróxido alcalino.

El documento US 8304575 B2 desvela la preparación de alcoxilato de alquilo carboximetilado. El alcohol a este respecto se alcoxila catalizado por base, se neutraliza con un ácido hidroxicarboxílico o un ácido dicarboxílico o un ácido tricarboxílico y después se hace reaccionar con la adición simultánea de solución acuosa de ácido cloroacético o sal de ácido cloroacético y una solución acuosa de hidróxido alcalino a 50-100 °C y una presión reducida de 0,0067 a 266 mbar.

El documento EP 1 061 064 B1 describe un procedimiento para la preparación de ácidos etercarboxílicos con bajo contenido en alcohol residual.

Itakura y col., Int. J. Oil and Coal Technology, Vol. 7, n.º 1, 2014, páginas 52-66 describen la síntesis y la idoneidad de los carboxilatos de éter de alcohol para la inundación de polímero-tensioactivo-álcali a temperaturas muy bajas de <30 °C.

### **Objeto de la invención**

Existe una necesidad de la retirada complementaria de petróleo de los yacimientos con agua de yacimiento con contenido en sal y a temperaturas del yacimiento de 55 °C a 150 °C para tensioactivos o formulaciones de tensioactivos, que presentan las siguientes propiedades:

- estables a hidrólisis;
- tolerantes a la sal (solubles en agua incluso en presencia de muchos iones monovalentes, pero también cationes polivalentes: por ejemplo, agua con contenido en sal con más de 100 ppm de cationes divalentes, tales como Ca<sup>2+</sup> y/o Mg<sup>2+</sup>);
- concentración de partida reducida (<0,5 por ciento en peso), para mantener bajos los costes y el consumo de materiales en términos de sostenibilidad;
- inyección sencilla en la formación porosa (en la medida de lo posible, todo se disuelve claramente a la temperatura del depósito);
- a la temperatura del yacimiento, bajas tensiones interfaciales en comparación con el petróleo crudo (<0,1 mN/m), de forma particularmente preferente <0,01 mN/m) incluso cuando se usa solo un tensioactivo (o dos tensioactivos muy similares, que se diferencian solo en unos pocos puntos, por ejemplo, diferencias menores en el grado de alcoxilación). Esto resulta complejo, ya que con el aumento de la temperatura, la interfase petróleo-agua comienza a vibrar (deflexión debido al movimiento molecular de Brown) y, por lo tanto, aumenta de tamaño. Se requiere un tensioactivo eficaz para cubrir suficientemente la interfaz y reducir, a pesar de ello, la tensión interfacial a un valor bajo (<0,1 mN/m);
- baja adsorción en la superficie de la roca;
- a veces formulaciones sin base, ya que el uso de álcali no es posible debido a la presencia de cationes polivalentes (conduce a precipitaciones y por lo tanto a la pérdida de álcali) o debido a la formación de incrustaciones se obstruyen los poros y por lo tanto el yacimiento;
- procedimiento de preparación sencillo para mantener bajos los costes del tensioactivo;
- forma de suministro como concentrado de tensioactivo, que puede ser líquido a al menos 20 °C (lo que haría superflua la fusión del concentrado o un calentamiento permanente en el lugar), preferentemente una viscosidad de <1500 mPas a 40 °C y 200 Hz (esto permitiría un bombeo fácil) y un alto contenido en componentes activos (esto mantendría bajos los costes de transporte y el consumo de energía durante el transporte); el agua añadida y ciertos codisolventes reducen ciertamente el punto de fusión y la viscosidad del concentrado, pero también deben transportarse, lo que consume energía; además se necesitarían recipientes de reserva más grandes en el lugar, lo que aumenta los costes de infraestructuras o no es factible en el ámbito de instalaciones costa afuera, ya que ocupa un espacio valioso);
- no debe presentar propiedades perjudiciales para el medio ambiente (se sabe que los etoxilatos de alquilfenol o sus productos de degradación pueden actuar como disruptores endocrinos. Usados como materia prima para otras estructuras de tensioactivos, debe garantizarse que se hagan reaccionar por completo).

Es especialmente difícil en este caso conseguir tensiones interfaciales bajas de <0,1 mN/m y, en particular, <0,01 mN/m a temperaturas de ≥55 °C (especialmente si no se puede usar ninguna base como hidróxido alcalino o carbonato de sodio debido a la dureza del agua, de lo contrario, podría dar lugar a la formación de incrustaciones).

Con respecto al grupo de cabeza de tensioactivos, los sulfonatos de olefina, es cierto que los sulfonatos de parafina o sulfonatos de alquilarilo son estables a hidrólisis en las condiciones descritas anteriormente, pero como tensioactivo individual son poco o apenas tolerantes a sal. Por ejemplo, un sulfonato de olefina C20C24 interno solo sería insoluble en agua de formación con, por ejemplo, un 10 % de contenido de sal y 2000 ppm de cationes divalentes y temperaturas de hasta 150 °C.

Los sulfatos de éter de alquilo no son estables a hidrólisis por encima de 55 °C, si no se mantiene un valor de pH básico de aproximadamente 10 - 11. Sin embargo, en muchos casos esto no puede realizarse, dado que debido a la dureza del agua no se puede usar ningún álcali o la roca de depósito reacciona con la base y por lo tanto el valor del pH cambia hacia valores de pH neutros. Los sulfonatos de éter de alquilo a menudo combinan estabilidad a hidrólisis y tolerancia a sal, sin embargo, su preparación es compleja (síntesis en varias etapas o uso de reactivos complejos en cuanto a su manipulación) y, por lo general, muy cara.

Un enfoque alternativo sería el uso de la clase de los alcoxilatos de alquilo carboximetilados, que pueden obtenerse reaccionando alcoxilato de alquilo con, por ejemplo, sal sódica de ácido cloroacético. Son estables a hidrólisis y pueden ser tolerantes a sal. Sin embargo, las mezclas descritas en el estado de la técnica requieren altas concentraciones de partida de tensioactivos o se basan en materias primas nocivas para el medio ambiente (alcoxilatos de alquilfenol) o deben usarse en combinación con otros tensioactivos químicamente diferentes (es decir, tensioactivos que no sirven de materias primas de partida para el carboxilato de éter de alquilo: por ejemplo, sulfonatos orgánicos como los sulfonatos de alquilbenceno sulfonatos de olefina) para lograr tensiones interfaciales muy bajas.

El procedimiento de inundación es un procedimiento a escala industrial. Es cierto que los compuestos químicos usados habitualmente solo se emplean como soluciones diluidas, pero los volúmenes inyectados por día son altos y la inyección típicamente continúa durante de meses a varios años. Las necesidades de compuestos químicos de un campo petrolífero promedio desde luego pueden situarse entre 5000 y 10 000 toneladas de polímeros al año. Por lo tanto, para un procedimiento económico es de gran importancia la mayor eficacia posible, es decir, el efecto por cantidad de sustancia. Incluso una pequeña mejora en la eficacia puede llevar a una mejora significativa en la rentabilidad económica. En consecuencia, se desea una reducción de la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a  $< 0,1$  mN/m con una baja concentración de aplicación de tensioactivo (la cantidad total de todos los tensioactivos debería ser idealmente  $< 0,5$  por ciento en peso de la solución acuosa inyectada que contiene tensioactivo). Por la solución acuosa inyectada que contiene tensioactivo se entiende el llamado *surfactant slug* inyectado. El *surfactant slug* llena parte del volumen de los poros y puede contener opcionalmente otros aditivos, tales como por ejemplo un polímero espesante, además del tensioactivo. La parte deseada del volumen de poro puede, por ejemplo, estar entre el 2 y el 60 %, preferentemente entre el 3 y el 25 %).

Por lo tanto, existe una demanda de mezclas de tensioactivos con alcoxilatos de alquilo carboximetilados y su material de partida, que, en la extracción de petróleo en las condiciones anteriormente mencionadas, no presenten al menos en parte las desventajas enumeradas en el estado de la técnica o que cumplan con el mayor número posible de las propiedades anteriormente mencionadas.

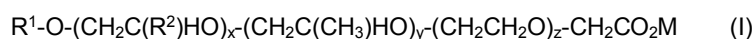
#### **Descripción general de la invención**

Para resolver el anterior objetivo se encontró por ello sorprendentemente que un procedimiento para la extracción de petróleo de yacimientos petrolíferos subterráneos (opcionalmente por medio de la inundación de microemulsión Winsor Tipo III) cumple con los requisitos, en el que una formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal que comprende una mezcla de tensioactivos para reducir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a  $< 0,1$  mN/m a la temperatura del yacimiento se introduce a presión en un yacimiento petrolífero a través de al menos un pozo de inyección y el petróleo crudo se extrae del yacimiento a través de al menos un pozo de producción, caracterizado porque

a) el yacimiento petrolífero presenta una temperatura del yacimiento de  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , un petróleo crudo con más de  $20^{\circ}$  API y un agua del yacimiento con más de 100 ppm de cationes divalentes;

y

b) la mezcla de tensioactivos contiene al menos un tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I)



y al menos un tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II)



estando presente, durante la introducción a presión (durante la inyección), en la mezcla de tensioactivos una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51 : 49 a 92 : 8 y sirviendo el tensioactivo no iónico (B) de material de partida para el tensioactivo aniónico (A), en la que

$\text{R}^1$  representa un resto hidrocarburo alifático primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono;

$\text{R}^2$  representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 2 a 14 átomos de carbono;

M representa H, Na, K o  $\text{NH}_4$ ;

x representa un número de 0 a 10;

y representa un número de 0 a 50;

z representa un número de 1 a 35;

en donde la suma de  $x + y + z$  representa un número de 3 a 80 y los  $x+y+z$  grupos alcoxilato pueden estar dispuestos distribuidos estadísticamente, de forma alterna o en bloques;

y

c) la concentración de todos los tensioactivos en conjunto es del 0,05 al 0,49 % en peso en relación con la cantidad total de la formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal.

Por la formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal se entiende una mezcla de tensioactivos que se disuelve

en agua que contiene sal (por ejemplo, durante el procedimiento de introducción a presión). El agua que contiene sal puede ser, entre otras cosas, agua de río, agua de mar, agua de un acuífero cercano al yacimiento, la llamada agua de inyección, agua de yacimiento, la llamada agua de producción que se reinyecta o mezclas de las aguas anteriormente descritas. Sin embargo, también puede tratarse de agua que contiene sal que se obtuvo a partir de un agua más rica en sal: por ejemplo, desalinización parcial, agotamiento de los cationes polivalentes o por dilución con agua dulce o agua potable. La mezcla de tensioactivos puede suministrarse preferentemente en forma de concentrado, que también puede contener sal debido a la preparación. Esto se explicará con más detalle en las siguientes secciones.

En el marco de la presente invención, por alcohol de éter de alquilo se entiende los alcoxilatos de alquilo o poliéteres resultantes de la reacción de alcoholes con óxidos de alquileo: es decir, compuestos del tipo  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ . Estos compuestos no iónicos pueden ser alcoholes de éter de alquilo o alcohol de éter de alquileo. Dado que se trata preferentemente de alcoholes de éter de alquilo, de forma simplificada a continuación se hablará de alcoholes de éter de alquilo. Algo similar se aplica al grupo de los carboxilatos de éter de alquilo  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ . En este caso se trata de carboxilatos de éter de alquileo o preferentemente de carboxilatos de éter de alquilo. La mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo preferentemente se prepara por carboximetilación del correspondiente alcoxilato de alquilo usando sal sódica de ácido cloroacético o ácido cloroacético en cada caso en presencia de un hidróxido alcalino.

Por tanto, la expresión "material de partida" en el marco de la presente invención significa que a cada tensioactivo de la fórmula (I) en la mezcla de tensioactivos se le puede asignar un tensioactivo de la fórmula (II), que presente el mismo significado de las variables  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Esto puede lograrse ventajosamente al servir los tensioactivos de la fórmula (II) como reactante para la preparación de los productos de la fórmula (I). Consiguientemente, los procedimientos de acuerdo con la invención para la extracción de petróleo preferentemente también comprenden etapas de procedimiento antepuestas para la preparación de acuerdo con la invención de las mezclas de tensioactivos.

Consiguientemente, la presente invención también se refiere a procedimientos para la extracción de petróleo, obteniéndose la mezcla de tensioactivos a partir de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) en al menos una de las siguientes condiciones de reacción:

- el tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) se prepara haciendo reaccionar el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), preferentemente con agitación, en un reactor con ácido cloroacético o sal sódica de ácido cloroacético en presencia de hidróxido de metal alcalino o de hidróxido de metal alcalino acuoso, retirándose el agua de reacción producida de manera que el contenido de agua en el reactor mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;
- NaOH acuoso (preferentemente al 40 - 80 %) como hidróxido de metal alcalino y ácido cloroacético acuoso (preferentemente al 75 - 85 %) se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a ácido cloroacético en la proporción desde 2 equivalentes a 1 equivalente hasta 2,2 equivalentes a 1 equivalente;
- y el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH o NaOH o CsOH o mediante una alcoxilación usando un catalizador de cianuro metálico doble, y el catalizador de la alcoxilación no se neutraliza ni se separa una vez finalizada la alcoxilación;
- y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone durante la carboximetilación en un reactor y a una temperatura de 60-110 °C se dosifican el hidróxido de sodio y el ácido cloroacético en paralelo durante un periodo de 1-7 h, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo y siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y el ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes);
- y el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno predominantemente en un valor promedio del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;
- NaOH como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes;
- y el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH o NaOH o CsOH y se usa preferentemente sin neutralizar en la carboximetilación;
- y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone durante la carboximetilación en un reactor junto con NaOH o NaOH acuoso (preferentemente al 40 - 80 %), siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y NaOH de 1 equivalente a 1 equivalente a 1 equivalente a 1,5 equivalentes (preferentemente de 1 equivalente a 1 equivalente a 1 equivalente a 1,35 equivalentes), se ajusta una temperatura de 60 - 110 °C, y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) mediante la aplicación de vacío y/o el paso



- de nitrógeno se convierte en la sal sódica correspondiente  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$  y la sal sódica de ácido cloroacético se dosifica por completo o preferentemente a lo largo de un periodo de tiempo de 4 a 12 h a una temperatura de 60-110 °C, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes) y realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;
- y
- el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;
- NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,1 equivalentes a 1 equivalente;
- y
- el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH y se después se neutraliza con ácido acético y se usa en una carboximetilación conjuntamente con, al principio, el 0,5-1,5 % de agua;
- y
- la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen juntos en un reactor durante la carboximetilación, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes), y el hidróxido de sodio se dosifica a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;
- y
- el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;
- NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, estando NaOH o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-K$  o la suma en el caso de un alcoxilato básico de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$  o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2cH_2O)_z-Cs$  a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1,1 equivalentes a 1 equivalente a 1,5 equivalentes (preferentemente de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,1 equivalentes a 1 equivalente), ascendiendo la proporción de tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) a NaOH a desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes;
- y
- el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH o a partir de una mezcla de NaOH y KOH y se usa en la carboximetilación en forma neutralizada y filtrada (es decir, sin sal) o en forma de un alcoxilato básico no neutralizado (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación);
- y
- la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) durante la carboximetilación se disponen juntos en un reactor, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes), con mayor preferencia desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,35 equivalentes), y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;
- y
- el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;
- NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,1 equivalentes a 1 equivalente;
- y
- el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación usando una catálisis de cianuro metálico doble;
- y
- la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen juntos en el reactor durante la carboximetilación, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes),

y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

y

- 5 el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un concentrado de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) que contiene del 20 % en peso al 70 % en peso de la mezcla de tensioactivos, del 10 % en peso al 40 % en peso de agua y del 10 % en peso al 40 % en peso de un codisolvente, con respecto a la cantidad total del concentrado, en donde preferentemente

- 10

a) el codisolvente está seleccionado del grupo de los alcoholes alifáticos con 3 a 8 átomos de carbono o del grupo de los alquilmonoetilenglicoles, de los alquildietilenglicoles o de los alquiltrietilenglicoles, siendo el resto alquilo un resto hidrocarburo alifático con de 3 a 6 átomos de carbono;

y/o

- 15 b) el concentrado es fluido a 20 °C y presenta una viscosidad a 40 °C de <1500 mPas a 200 Hz, estando presente en el concentrado una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) a tensioactivo no iónico (B) de 51 : 49 a 92 : 8, preferentemente de 70 : 30 a 92 : 8.

Además de la mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcoxilato de alquilo, el concentrado también puede contener por ejemplo cloruro de metal alcalino y sal dialcalina de ácido diglicólico. Opcionalmente también contiene sal alcalina de ácido cloroacético, sal alcalina de ácido glicólico, agua y/o un codisolvente. El codisolvente es, por ejemplo, butiletilenglicol, butildietilenglicol o butiltrietilenglicol.

- 20

El concentrado contiene preferentemente de 0,5 a 15 % en peso de una mezcla que contiene NaCl y sal disódica de ácido diglicólico, estando presente NaCl en exceso con respecto a la sal disódica del ácido diglicólico.

Además, el concentrado contiene preferentemente butildietilenglicol como codisolvente.

- 25 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación para la mezcla de tensioactivos.

Consiguientemente, la presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla de tensioactivos de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) tal como se describe a continuación, estando presente al final de la reacción en la mezcla de tensioactivos una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) a tensioactivo no iónico (B) de 51 : 49 a 92 : 8 (preferentemente de 70 : 30 a 92 : 8).

- 30

En particular, la preparación puede realizarse de la siguiente manera:

- el tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) se prepara haciendo reaccionar el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), preferentemente con agitación, con ácido cloroacético o sal sódica de ácido cloroacético en presencia de hidróxido de metal alcalino o de hidróxido de metal alcalino acuoso, retirándose agua de reacción de tal forma que el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo; y/o

- 35

- NaOH acuoso (preferentemente al 40 - 80 %) como hidróxido de metal alcalino y ácido cloroacético acuoso (preferentemente al 75 - 85 %) se usan en la carboximetilación, usándose NaOH a ácido cloroacético en la proporción desde 2 equivalentes a 1 equivalente hasta 2,2 equivalentes a 1 equivalente;

- 40

y el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH o NaOH o CsOH o mediante una alcoxilación usando un catalizador de cianuro metálico doble, y el catalizador de la alcoxilación no se neutraliza ni se separa una vez finalizada la alcoxilación;

- 45

y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone en la carboximetilación en el reactor y a una temperatura de 60-110 °C se dosifican el hidróxido de sodio y el ácido cloroacético en paralelo durante un periodo de 1-7 h, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo y siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y el ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes);

- 50

y el contenido de agua en el reactor se mantiene predominantemente en un valor promedio del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo; y/o

- 55 • se usan NaOH como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético en la carboximetilación,

usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes;

y

5 el tensioactivo no iónico (B) se ha preparado mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH o NaOH o CsOH y se usa preferentemente sin neutralizar en la carboximetilación;

y

10 el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone en la carboximetilación en el reactor junto con NaOH o NaOH acuoso (preferentemente al 40 - 80 %), siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y NaOH de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,5 equivalentes (preferentemente de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,35 equivalentes), se ajusta una temperatura de 60 - 110 °C, y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno se convierte en la sal sódica correspondiente  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$  y la sal sódica de ácido cloroacético se dosifica por completo o preferentemente a lo largo de un periodo de tiempo de 4 a 12 h a una temperatura de 60-110 °C, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,5 equivalentes) y realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

20 y el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo; y/o

• se usan NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético en la carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,1 equivalentes a 1 equivalente;

y

30 el tensioactivo no iónico (B) se ha preparado mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH y se después se ha neutralizado con ácido acético y se usa en la carboximetilación conjuntamente con, al principio, el 0,5-1,5 % de agua;

y

35 la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) durante la carboximetilación se disponen juntos en el reactor, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,5 equivalentes), y el hidróxido de sodio se dosifica a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

y

40 el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo; y/o

• se usan NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético en la carboximetilación, estando NaOH o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-K$  o la suma en el caso de un alcoxilato básico de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$  o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Cs$  a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1,1 equivalentes a 1 equivalente a 1 equivalente a 1,5 equivalentes (preferentemente de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,1 equivalentes a 1 equivalente), siendo la proporción entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y NaOH de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,5 equivalentes;

y

50 el tensioactivo no iónico (B) se preparan mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH o a partir de una mezcla de NaOH y KOH y se usa en la carboximetilación en forma neutralizada y filtrada (es decir, sin sal) o en forma de un alcoxilato básico no neutralizado (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación);

y

55 la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen de forma conjunta en el reactor durante la carboximetilación, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,5 equivalentes), con mayor preferencia desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,35 equivalentes), y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

60 y el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación mediante

la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo; y/o

- se usan NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético en la carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,1 equivalentes a 1 equivalente;

5 y  
el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación usando una catálisis de cianuro metálico doble;

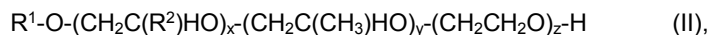
y  
la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen de forma conjunta en el reactor durante la carboximetilación, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 10 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes), y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

15 y  
el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo.

20 Consiguientemente, otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla de tensioactivos por carboximetilación, que contiene al menos un tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I)



y al menos un tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II)



25 existiendo una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) a tensioactivo no iónico (B) de 51 : 49 a 92 : 8 (preferentemente de 60 : 40 a 92 : 8, más preferentemente de 70 : 30 a 92 : 8, más preferentemente de 70 : 30 a 89 : 11) y sirviendo el tensioactivo no iónico (B) como material de partida para el tensioactivo aniónico (A), en la que

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono; y

R<sup>2</sup> representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 2 a 14 átomos de carbono; y

M representa H, Na, K o NH<sub>4</sub>; y

x representa un número de 0 a 10; y

y representa un número de 0 a 50; y

z representa un número de 1 a 35;

en donde la suma de x + y + z representa un número de 3 a 80 y los x+y+z grupos alcoxilato pueden estar dispuestos distribuidos estadísticamente, de forma alterna o en bloques; y

30 en donde la suma de x + y representa un número > 0, en el caso de que R<sup>1</sup> sea un resto hidrocarburo alifático primario lineal, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono, usándose al menos una de las siguientes condiciones de reacción:

- el tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) se prepara haciendo reaccionar el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), preferentemente con agitación, en un reactor con ácido cloroacético o sal sódica de ácido cloroacético en presencia de hidróxido de metal alcalino o de hidróxido de metal alcalino acuoso, retirándose el agua de reacción producida de manera que el contenido de agua en el reactor mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

- NaOH acuoso (preferentemente al 40 - 80 %) como hidróxido de metal alcalino y ácido cloroacético acuoso (preferentemente al 75 - 85 %) se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a ácido cloroacético en la proporción desde 2 equivalentes a 1 equivalente hasta 2,2 equivalentes a 1 equivalente;

40 y  
el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH o NaOH o CsOH o mediante una alcoxilación usando un catalizador de cianuro metálico doble, y el catalizador de la alcoxilación no se neutraliza ni se separa una vez finalizada la alcoxilación;

45 y  
el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone durante la carboximetilación en un reactor y a una temperatura de 60-110 °C se dosifican el hidróxido de sodio y el ácido cloroacético en paralelo durante un periodo de 1-7 h, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo y siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula

50

- general (II) y el ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes);  
y  
5 el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno predominantemente en un valor promedio del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;
- NaOH como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes;  
y  
10 el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH o NaOH o CsOH y se usa preferentemente sin neutralizar en la carboximetilación;  
y  
15 el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone durante la carboximetilación en un reactor junto con NaOH o NaOH acuoso (preferentemente al 40 - 80 %), siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y NaOH de 1 equivalente a 1 equivalente a 1 equivalente a 1,5 equivalentes (preferentemente de 1 equivalente a 1 equivalente a 1 equivalente a 1,35 equivalentes), se ajusta una temperatura de 60 - 110 °C, y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno se convierte en la sal sódica correspondiente  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$  y la sal sódica de ácido cloroacético se dosifica por completo o preferentemente a lo largo de un periodo de tiempo de 4 a 12 h a una temperatura de 60-110 °C, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes) y realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;  
25 y  
el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;
  - NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,1 equivalentes a 1 equivalente;  
y  
30 el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH y se después se neutraliza con ácido acético y se usa en una carboximetilación conjuntamente con, al principio, el 0,5-1,5 % de agua;  
35 y  
la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen juntos en un reactor durante la carboximetilación, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes), y el hidróxido de sodio se dosifica a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;  
40 y  
45 el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;
  - NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, estando NaOH o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-K$  o la suma en el caso de un alcoxilato básico de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$  o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Cs$  a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1,1 equivalentes a 1 equivalente a 1 equivalente a 1,5 equivalentes (preferentemente de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,1 equivalentes a 1 equivalente), ascendiendo la proporción de tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) a NaOH a desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes;  
50 y  
55 el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH o a partir de una mezcla de NaOH y KOH y se usa en la carboximetilación en forma neutralizada y filtrada (es decir, sin sal) o en forma de un alcoxilato básico no neutralizado (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación);  
60 y  
la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) durante la carboximetilación se disponen juntos en un reactor, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta

1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes, con mayor preferencia desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,35 equivalentes), y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

y el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

- NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,1 equivalentes a 1 equivalente;

y el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación usando una catálisis de cianuro metálico doble;

y la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen juntos en el reactor durante la carboximetilación, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes), y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

y el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación.

Se encontró, sorprendentemente, que una mezcla de tensioactivos con una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) a tensioactivo no iónico (B) de 51 : 49 a 92 : 8 produce tensiones interfaciales de <0,1 mN/m a  $\geq 55$  °C y concentraciones de tensioactivo de < 0,5 % en peso. Normalmente se pretenden grados de anionización casi cuantitativos de alcoxilatos de alquilo para conseguir un buen efecto. Debido a la viabilidad técnica, estos son generalmente valores de >92 % o  $\geq 95$  %. Por consiguiente, el experto en la materia competente entiende los valores mencionados anteriormente como intervalo típico para la modificación aniónica. En el caso de los carboxilatos de éter de alquilo, esto puede ser, por ejemplo, un grado de carboximetilación del 95 %. Tal como se describe a continuación, sorprendentemente, un grado a veces claramente menor de carboximetilación resulta más adecuado. Esto también es de gran importancia, por ejemplo, para la preparación de los carboxilatos de éter de alquilo para la extracción terciaria de petróleo, porque se pueden usar procedimientos menos complejos, menos intensivos en cuanto a energía y, por lo tanto, más baratos, para lograr grados correspondientes de carboximetilación. De particular interés es a este respecto una mezcla de tensioactivos con una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) a tensioactivo no iónico (B) de 70 : 30 a 89 : 11, especialmente si los tensioactivos están basados en una mezcla de restos alquilo saturados lineales primarios, que presentan 16 y 18 átomos de carbono, y disponen de unidades de propilenoxi y etilenoxi de la manera descrita a continuación, y, en particular, en presencia de un codisolvente como por ejemplo butildietilenglicol. De este modo se pueden alcanzar sorprendentemente tensiones interfaciales de <0,01 mN/m a  $>55$  °C, aunque no se haya añadido ninguna base o un tensioactivo muy diferente, como por ejemplo un sulfonato de olefina interno.

Por ello se prefiere que la formulación de tensioactivo en el procedimiento de acuerdo con la invención para la extracción de petróleo o el concentrado de acuerdo con la invención no contenga ninguna base y/o sulfonato de olefina o sulfonato de alquilbenceno (o cualquier otro sulfonato orgánico).

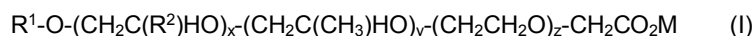
#### **Explicaciones más detalladas en cuanto a la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la extracción de petróleo de yacimientos petrolíferos subterráneos, en el que una formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal que comprende una mezcla de tensioactivos para reducir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a < 0,1 mN/m a la temperatura del yacimiento se introduce a presión en un yacimiento petrolífero a través de al menos un pozo de inyección y el petróleo crudo se extrae del yacimiento a través de al menos un pozo de producción, caracterizado porque

a) el yacimiento petrolífero presenta una temperatura del yacimiento de 55 °C a 150 °C, un petróleo crudo con más de 20° API y un agua del yacimiento con más de 100 ppm de cationes divalentes;

y

b) la mezcla de tensioactivos contiene al menos un tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I)



y al menos un tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II)



estando presente, durante la inyección, en la mezcla de tensioactivos una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51 : 49 a 92 : 8 y sirviendo el tensioactivo no iónico (B) de material de partida para el tensioactivo aniónico (A), en la que

- R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono; y  
 R<sup>2</sup> representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 2 a 14 átomos de carbono; y M representa H, Na, K o NH<sub>4</sub>; y  
 x representa un número de 0 a 10; y  
 y representa un número de 0 a 50; y  
 z representa un número de 1 a 35;

5 en la que la suma de x + y + z representa un número de 3 a 80; y  
 en donde la suma de x + y representa un número > 0, en el caso de que R<sup>1</sup> sea un resto hidrocarburo alifático primario lineal, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono;  
 y

c) la concentración de todos los tensioactivos en conjunto es del 0,05 al 0,49 % en peso en relación con la cantidad total de la formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal.

10 R<sup>1</sup> es un resto hidrocarburo alifático, primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado con 10 a 36 átomos de carbono (preferentemente 10 a 28, más preferentemente de 13 a 20, de manera particularmente preferente de 16 a 18 átomos de carbono). En una forma de realización particular se usan restos hidrocarburo saturados. En una forma de realización particularmente preferente se usan restos hidrocarburo primarios lineales saturados con 16 a 18 átomos de carbono.  
 15 En otra forma de realización preferente se usan restos hidrocarburo primarios lineales insaturados con 18 átomos de carbono. Por consiguiente, en el caso de R<sup>1</sup> se trata de un resto acíclico.

En el caso de restos R<sup>1</sup> ramificados, el grado de ramificación está preferentemente en el intervalo de 0,1 - 5 (preferentemente de 0,1 - 2,5, de manera especialmente preferente de 0,5 a 2,2). La expresión "grado de ramificación" se define en este caso de forma en principio conocida como el número de grupos metilo en una molécula del alcohol menos 1. El grado medio de ramificación es el valor medio estadístico de los grados de ramificación de todas las moléculas de una muestra.

En una forma de realización preferente, el resto R<sup>1</sup> ramificado se refiere a 2-propilheptilo, isodecilo, isoundecilo, isotridecilo, un resto alquilo con 12 a 15 átomos de carbono y un grado de ramificación de 0,1 - 0,5, un resto alquilo con 13 a 15 átomos de carbono y un grado de ramificación de 0,1 - 0,5 o un resto alquilo con 16 a 17 átomos de carbono y un grado de ramificación de 1,1 - 1,9.

25 En otra forma de realización preferente de la invención, R<sup>1</sup> se refiere a un resto hidrocarburo alifático saturado ramificado primario con 16 a 20 átomos de carbono, tratándose de 2-hexildecilo, 2-octildecilo, 2-hexildodecilo, 2-octildodecilo o una mezcla de los restos hidrocarburo mencionados. Esto se cumple en particular cuando x representa el número 0.

30 En otra forma de realización preferente de la invención, R<sup>1</sup> se refiere a un resto hidrocarburo alifático saturado ramificado primario con 24 a 28 átomos de carbono, tratándose de 2-deciltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-decilhexadecilo o 2-dodeciltetradecilo o una mezcla de los restos hidrocarburo mencionados. Esto se cumple en particular cuando x representa el número 0.

35 En las fórmulas generales definidas anteriormente, x, y y z representan números naturales incluyendo 0, es decir, 0, 1, 2, etc. Sin embargo, para el experto en el campo de los polialcoxilatos, está claro que esta definición es la definición de, en cada caso, un único tensioactivo. En caso de presencia de mezclas de tensioactivos o formulaciones de tensioactivos que comprendan varios tensioactivos de la fórmula general, los números x, y y z son los valores medios de todas las moléculas de los tensioactivos, dado que con la alcoxilación del alcohol con óxido de etileno o con óxido de propileno u óxidos de alquileo superiores (por ejemplo, de óxido de butileno a óxido de hexadeceno) se produce una cierta distribución de las longitudes de cadena. Esta distribución se puede describir de forma en principio conocida por la llamada polidispersidad D. En el caso  $D = M_w/M_n$  se trata del cociente entre la media en peso de la masa molar y la media en número de la masa molar. La polidispersidad puede determinarse mediante los procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo mediante cromatografía de permeación de gel.

Los grupos alquilenoxi pueden estar dispuestos distribuidos estadísticamente, de forma alterna o en bloques, es decir, en dos, tres, cuatro o más bloques.

45 Los grupos x (alquileo superior), y propileno y z etilenoxi están dispuestos preferentemente en bloques al menos parcialmente (preferentemente en número en al menos el 50 %, más preferentemente en al menos el 60 %, aún más preferentemente en al menos el 70 %, más preferentemente en al menos el 80 %, más preferentemente en al menos el 90 %, en particular completamente).

Dispuestos en bloques significa en el marco de la presente invención que al menos un alquilenoxi presenta un grupo

vecino alquilenoxi que es químicamente idéntico de modo que estas al menos dos unidades de alquilenoxi forman un bloque.

- 5 De forma particularmente preferente, a continuación del resto R<sup>1</sup>-O en la fórmula (I) o (II) se presenta un bloque de oxi(alquileno superior) con x grupos oxi(alquileno superior), seguido por un bloque de propilenoxi con y grupos propilenoxi y finalmente un bloque de etilenoxi con z grupos etilenoxi.

- 10 Preferentemente, x representa un número entero de 0 a 10 (preferentemente de 0 a 7, de manera especialmente preferente de 0 a 1, y de manera muy preferente el número 0; x también puede representar un número entero de 1 a 10) y/o un número entero de 0 a 50 (preferentemente de 0 a 40), más preferentemente de 3 a 25, de manera especialmente preferente de 3 a 10 o 5 a 15 y de forma muy particularmente preferente de 5 a 9) y/o z un número entero de 1 a 35 (preferentemente 1 a 30 o 3 a 30), más preferentemente de 1 a 25, de manera especialmente preferente de 3 a 24 y de manera muy especialmente preferente de 4 a 15 y en particular de 5 a 15), representando la suma de x + y + z a un número de 3 a 80, preferentemente de 3 a 49 y de manera especialmente preferente de 7 a 24, en donde la suma de x + y representa un número > 0, en el caso de que R<sup>1</sup> sea un resto hidrocarburo alifático primario lineal, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono.

- 15 Otra forma de realización particular de la invención está caracterizada porque

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono; y x representa el número 0; y  
y representa un número de 3 a 25 (de manera especialmente preferente de 3 a 10); y  
z representa un número de 3 a 30 (de manera especialmente preferente de 4 a 15);

y la suma de x + y + z representa un número de 6 a 55 (de manera especialmente preferente de 7 a 25).

Otra forma de realización particular de la invención está caracterizada porque la suma de x + y + z se refiere a un número de 7 a 24.

En otra forma de realización de la invención, el procedimiento está caracterizado porque

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono; y  
R<sup>2</sup> representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 2 a 14 (de forma particularmente preferente 2) átomos de carbono; y M representa H, Na, K o NH<sub>4</sub>; y  
x representa un número de 1 a 10 (de manera especialmente preferente de 1 a 5); y  
y representa un número de 0 a 50 (de manera especialmente preferente de 1 a 9); y  
z representa un número de 3 a 35;

- 20 representando la suma de x + y + z un número de 4 a 80 (de manera especialmente preferente de 5 a 35).

En otra forma de realización de la invención, el procedimiento está caracterizado porque

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario ramificado saturado con 10 a 36 átomos de carbono; y  
R<sup>2</sup> representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 10 a 14 átomos de carbono; y  
M representa H, Na, K o NH<sub>4</sub>; y  
x representa un número de 1; y  
y representa el número 0 o 20; y  
z representa un número de 3 a 35;

representando la suma de x + y + z un número de 4 a 45.

En otra forma de realización preferente de la invención, el procedimiento está caracterizado porque

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario ramificado saturado con 10 a 36 átomos de carbono; y  
R<sup>2</sup> representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 2 a 14 átomos de carbono; y  
M representa H, Na, K o NH<sub>4</sub>; y  
x representa un número de 0 a 10 (preferentemente 0); y  
y representa el número 0; y  
z representa un número de 3 a 35;

en la que la suma de x + y + z representa un número de 3 a 45.

- 25 En otra forma de realización de la invención, el procedimiento está caracterizado porque

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario ramificado saturado con 16 a 20 átomos de carbono, tratándose de 2-hexildecilo, 2-octildecilo, 2-hexildodecilo o 2-octildodecilo o una mezcla de los restos hidrocarburo mencionados; y  
x representa el número 0.



En otra forma de realización de la invención, el procedimiento está caracterizado porque

- R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario ramificado saturado con 24 a 28 átomos de carbono; tratándose de 2-deciltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-decilhexadecilo o 2-dodeciltetradecilo o una mezcla de los restos hidrocarburo mencionados; y  
 x representa el número 0.

En otra forma de realización particularmente preferente de la invención, el procedimiento está caracterizado porque

- R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario lineal saturado con 16 o 18 átomos de carbono; y  
 R<sup>2</sup> representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 10 a 14 átomos de carbono; y  
 M representa H, Na, K o NH<sub>4</sub>; y  
 x representa el número 0; y  
 y representa el número de 3 a 15 (de manera preferente de 3 a 10, de manera especialmente preferente de 5 a 9); y  
 z representa un número de 3 a 35 (de manera preferente de 3 a 25, de manera especialmente preferente de 8 a 20);

representando la suma de x + y + z un número de 6 a 45.

- 5 En la anterior fórmula (I), M<sup>+</sup> también puede representar un catión, que está seleccionado del grupo Na<sup>+</sup>; K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, ½ Mg<sup>2+</sup> y ½ Ca<sup>2+</sup>. Sin embargo, la forma de realización preferente para M<sup>+</sup> es Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

- 10 La invención está caracterizada porque durante la inyección está presente en la mezcla de tensioactivos o en el concentrado una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) de 51 : 49 a 92 : 8 y el tensioactivo no iónico (B) sirve de material de partida para el tensioactivo aniónico (A). En una realización preferida de la invención, la proporción es 60 : 40 a 92 : 8, más preferentemente 70 : 30 a 92 : 8, más preferentemente 70 : 30 a 89 : 11 y mucho más preferentemente 71 : 29 a 85 : 15.

- 15 En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención para la extracción terciaria de petróleo, la tensión interfacial entre el petróleo y el agua se reduce a valores < 0,1 mN/m, preferentemente a < 0,05 mN/m, de forma particularmente preferente a < 0,01 mN/m mediante el uso de la mezcla de tensioactivos de acuerdo con la invención. Así, la tensión interfacial entre el petróleo y el agua se reduce a valores en el intervalo de 0,1 mN/m a 0,0001 mN/m, preferentemente a valores en el intervalo de 0,05 mN/m a 0,0001 mN/m, de forma particularmente preferente a valores en el intervalo de 0,01 mN/m a 0,0001 mN/m. Los valores indicados se refieren a la temperatura existente del yacimiento.

En una realización particularmente preferida, se trata a este respecto de una inundación de microemulsión Winsor tipo III.

- 20 En otra realización preferida de la invención se añade un polímero espesante del grupo de los biopolímeros o del grupo de los copolímeros basados en acrilamida a la formulación acuosa de tensioactivo. Por ejemplo, el copolímero puede estar compuesto, entre otras cosas, por los siguientes constituyentes:

- 25 - acrilamida y sal sódica de ácido acrílico  
 - acrilamida y sal sódica de ácido acrílico y N-vinilpirrolidona  
 - acrilamida y sal sódica de ácido acrílico y AMPS (sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico)  
 - acrilamida y sal sódica de ácido acrílico y AMPS (sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) y N-vinilpirrolidona

- 30 El copolímero también puede contener adicionalmente grupos asociativos. Los copolímeros preferidos están descritos en el documento EP 2432807 o WO 2014095621. Otros copolímeros preferidos están descritos en el documento US 7700702.

En una realización particularmente preferida, se trata a este respecto de una inundación de polímero-microemulsión Winsor tipo III).

- 35 En una realización preferida de la invención, el procedimiento está caracterizado porque en el caso de la extracción de petróleo de yacimientos petrolíferos subterráneos se trata de un procedimiento de inundación de tensioactivo o de un procedimiento de inundación de polímero-tensioactivo y no de un procedimiento de inundación de polímero-tensioactivo-álcali o de un procedimiento de inundación donde también se inyecta Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

- 40 En una realización particularmente preferida de la invención, el procedimiento está caracterizado porque en el caso de la extracción de petróleo de yacimientos petrolíferos subterráneos se trata de una inundación de microemulsión Winsor tipo III o de una inundación de polímero-microemulsión Winsor tipo III y no de un procedimiento de inundación de polímero-microemulsión Winsor tipo III-álcali o de un procedimiento de inundación donde también se inyecta Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

En el caso de la roca del yacimiento puede tratarse de piedra arenisca o de carbonato.

En una forma de realización preferente de la invención, el yacimiento es un yacimiento de piedra arenisca, caracterizado porque están contenidos más del 70 por cien en peso de arena (cuarzo y/o feldespato) y pueden estar contenidos hasta el 25 por cien en peso de otros minerales seleccionados de caolinita, esmectita, illita, clorita y/o piritita. Se prefiere que estén contenidos más del 75 por cien en peso de arena (cuarzo y/o feldespato) y pueden estar contenidos hasta el 20 por cien en peso de otros minerales seleccionados de caolinita, esmectita, illita, clorita y/o piritita. Se prefiere en particular que estén contenidos más del 80 por cien en peso de arena (cuarzo y/o feldespato) y pueden estar contenidos hasta el 15 por cien en peso de otros minerales seleccionados de caolinita, esmectita, illita, clorita y/o piritita.

El grado API (grado del American Petroleum Institute) es una unidad de densidad convencional para petróleos crudos habitual en EE.UU. Se usa en todo el mundo para la caracterización y como escala de calidad del petróleo crudo. El grado API resulta de la densidad relativa  $p_{rel}$  del petróleo crudo a 15,56 °C (60 °F) en relación con el agua mediante

$$\text{grado API} = (141,5/p_{rel}) - 131,5.$$

De acuerdo con la invención, el petróleo crudo del yacimiento debe presentar al menos 20° API. Se prefieren al menos 22° API. Se prefiere especialmente al menos 25° API. Se prefiere muy especialmente al menos 30° API.

La temperatura de yacimiento del yacimiento petrolífero en el que se aplica el procedimiento de acuerdo con la invención es, de acuerdo con la invención, de 55 a 150 °C, en particular de 55 °C a 140 °C, preferentemente de 60 °C a 130 °C, de forma particularmente preferente de 60 °C a 120 °C y, por ejemplo, de 65 °C a 110 °C.

Las sales del agua del yacimiento pueden ser, en particular, sales de metal alcalino y sales metal alcalinotérreo. Los ejemplos de cationes típicos comprenden Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y/o Ca<sup>2+</sup> y los ejemplos de aniones típicos comprenden cloruro, bromuro, hidrogenocarbonato, sulfato o borato. De acuerdo con la invención, el agua del yacimiento debe presentar al menos 100 ppm de cationes divalentes. La cantidad de iones de metal alcalinotérreo puede preferentemente estar entre 100 y 53000 ppm, de forma particularmente preferente de 120 ppm a 20000 ppm y de forma muy particularmente preferente de 150 a 6000 ppm.

Por lo general, está presente al menos uno o varios iones de metal alcalino, especialmente al menos Na<sup>+</sup>. Además, también pueden estar presentes iones de metales alcalinotérreos, siendo la relación de peso de los iones de metal alcalino / iones de metal alcalinotérreo generalmente  $\geq 2$ , preferentemente  $\geq 3$ . Como regla general, están presentes al menos uno o varios iones de haluro, en particular al menos Cl<sup>-</sup>, como aniones. Por regla general, la cantidad de Cl<sup>-</sup> es de al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso con respecto a la suma de todos los aniones.

La cantidad total de todas las sales en el agua del yacimiento puede ser de hasta 350000 ppm (partes en peso) de la suma de todos los componentes de la formulación, por ejemplo, de 2000 ppm a 350000 ppm, especialmente de 5000 ppm a 250000 ppm. Si se usa agua de mar para inyectar, el contenido de sal puede estar entre 2000 ppm y 40 000 ppm y si se usa agua de formación, el contenido de sal puede estar entre 5000 ppm y 250000 ppm, por ejemplo, de 10 000 ppm a 200000 ppm.

La concentración de todos los tensioactivos juntos es del 0,05 al 0,49 % en peso respecto a la cantidad total de la formulación acuosa inyectada. La concentración total de tensioactivo es preferentemente del 0,06 al 0,39 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,08 a 0,29 % en peso.

Al menos un codisolvente orgánico puede añadirse a la mezcla de tensioactivos reivindicada en otra forma de realización preferente de la invención. Preferentemente se trata de disolventes completamente miscibles con agua, pero también se pueden usar disolventes que solo son parcialmente miscibles con agua. Por norma general, la solubilidad debe ser de al menos 50 g/l, preferentemente de al menos 100 g/l. Algunos ejemplos comprenden alcoholes alifáticos C3 a C8, preferentemente alcoholes C4 a C6, más preferentemente alcoholes C3 a C6, que para lograr una solubilidad suficiente en agua pueden estar sustituidos con 1 a 5, preferentemente 1 a 3 unidades de etilenoxi. Otros ejemplos comprenden dioles alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono que opcionalmente pueden estar sustituidos también de forma adicional. Por ejemplo, puede tratarse de al menos un codisolvente seleccionado del grupo de 2-butanol, 2-metil-1-propanol, butiletilenglicol, butildietilenglicol o butiltrietilenglicol.

Por consiguiente, se prefiere que la formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal contenga, además del tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), también un codisolvente que está seleccionado del grupo de los alcoholes alifáticos con 3 a 8 átomos de carbono o del grupo de los alquilmonoetilenglicoles, de los alquildietilenglicoles o de los alquiltrietilenglicoles, siendo el resto alquilo un resto hidrocarburo alifático con de 3 a 6 átomos de carbono.

Es particularmente preferente un procedimiento caracterizado porque la mezcla de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se facilita en forma de un concentrado que contiene del 20 % en peso al 70 % en peso de la mezcla de tensioactivos, del 10 % en peso al 40 % en peso de agua y del 10 % en peso al 40 % en peso de un codisolvente, con respecto a la cantidad total del concentrado, estando seleccionado el codisolvente del grupo de los alcoholes alifáticos con 3 a 8 átomos de carbono o del grupo de los alquilmonoetilenglicoles, de los alquildietilenglicoles o de los alquiltrietilenglicoles, siendo el resto alquilo un resto hidrocarburo alifático con de 3 a 6 átomos de carbono, y siendo el concentrado fluido a 20 °C y presentando una

viscosidad a 40 °C de <1500 mPas a 200 Hz.

Además, se prefiere que el concentrado contenga del 0,5 al 20 % en peso (preferentemente del 1 al 15, de forma particularmente preferente del 2 al 10 % en peso) de una mezcla que contiene NaCl y sal disódica del ácido diglicólico, estando presente NaCl en exceso con respecto a la sal disódica del ácido diglicólico.

5 Es muy particularmente preferente que el concentrado contenga butildietilenglicol como codisolvente.

Otra realización de la invención es un procedimiento caracterizado porque la formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal contiene, además del tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), también otros tensioactivos (C), que no son idénticos a los tensioactivos (A) o (B),  
y

- 10 - son del grupo de los sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de alfa-olefina, sulfonatos de olefina internos, sulfonatos de parafina, presentando los tensioactivos de 14 a 28 átomos de carbono; y/o  
- están seleccionados del grupo de los etoxilatos de alquilo y alquilpoliglucósidos, presentando el respectivo resto alquilo de 8 a 18 átomos de carbono.

15 Son particularmente preferentes para los tensioactivos (C) los alquilpoliglucósidos que se han estructurado a partir de alcoholes grasos lineales primarios con 8 a 14 átomos de carbono y que presentan un grado de glucosidación de 1 a 2 y etoxilatos de alquilo que se han estructurado a partir de alcoholes primarios con 10 a 18 átomos de carbono y que presentan un grado de etoxilación de 3 a 25.

Los tensioactivos no iónicos (B) de la fórmula general (II) pueden estructurarse como sigue. En primer lugar es necesaria la preparación de un alcohol correspondiente, que puede prepararse por ejemplo de la siguiente manera:

- 20 - se preparan alcoholes alifáticos lineales primarios por hidrogenación de ácidos grasos (preparados a partir de grasas y aceites vegetales o animales naturales) o por hidrogenación de ésteres de metilo de ácidos grasos. Como alternativa, se pueden preparar mediante el procedimiento de Ziegler, oligomerizando el etileno en un catalizador de aluminio y liberando después el alcohol mediante la adición de agua.  
- se pueden preparar alcoholes alifáticos ramificados primarios por hidroformilación (reacción con monóxido de carbono e hidrógeno) de alquenos (oxoalcoholes). Los alquenos pueden ser oligómeros del etileno, propileno y/o butileno. En la oligomerización pueden producirse alfa-olefinas así como olefinas con doble enlace interno. Otras variaciones son posibles por la metátesis de olefinas de los alquenos. Otra forma de obtener los alquenos es la deshidrogenación de alcanos y parafinas.  
- se pueden preparar alcoholes alifáticos ramificados primarios por reacción de Guerbet (dimerización de alcoholes con escisión de agua en presencia de base y a temperatura elevada) de alcoholes primarios (alcoholes de Guerbet). Se encontrar explicaciones más detalladas, por ejemplo, en el documento WO2013060670.
- 25  
30

Los alcoholes primarios R<sup>1</sup>OH se alcoxilan a continuación para obtener los tensioactivos no iónicos (B) correspondientes de la fórmula general (II). La realización de tales alcoxilaciones es en principio conocida por el experto en la materia. Asimismo, es conocido para el experto en la materia que mediante las condiciones de reacción, en particular la elección del catalizador, puede influirse en la distribución del peso molecular de los alcoxilatos.

35

Los tensioactivos de acuerdo con la fórmula general pueden prepararse preferentemente por alcoxilación catalizada por base. El alcohol R<sup>1</sup>OH puede mezclarse a este respecto en un reactor de presión con hidróxidos de metal alcalino (por ejemplo NaOH, KOH, CsOH), preferentemente hidróxido de potasio, o con alcoholatos alcalinos, tales como por ejemplo metanolato de sodio o metanolato de potasio. Mediante la presión reducida (por ejemplo <100 mbar) y/o el aumento de la temperatura (de 30 a 150 °C) puede extraerse también el agua (o MeOH) presente en la mezcla. El alcohol se encuentra después como el alcoholato correspondiente. A continuación se inertiza con gas inerte (por ejemplo nitrógeno) y se añade(n) por etapas el/los óxido(s) de alquileo a temperaturas de 60 a 180 °C hasta una presión de como máximo 20 bar (preferentemente como máximo 10 bar). De acuerdo con una realización preferente, el óxido de alquilo se dosifica inicialmente a 120 °C. Durante la reacción, la temperatura aumenta hasta 170 °C debido al calor de reacción liberado. De acuerdo con otra forma de realización preferente de la invención, a este respecto se añade primero el óxido de alquileo superior (por ejemplo, óxido de butileno u óxido de hexadeceno) a una temperatura en el intervalo de 100 a 145 °C. A continuación, se añade el óxido de propileno a una temperatura en el intervalo de 100 a 145 °C y, a continuación, se añade el óxido de etileno a una temperatura en el intervalo de 120 a 165 °C. Al final de la reacción puede neutralizarse el catalizador por ejemplo mediante adición de ácido (por ejemplo ácido acético o ácido fosfórico) y puede, en caso necesario, separarse por filtración. No obstante, los productos también pueden permanecer sin neutralizar.

40  
45  
50

La alcoxilación de los alcoholes R<sup>1</sup>OH puede efectuarse sin embargo también por medio de otros procedimientos, por ejemplo mediante alcoxilación catalizada con ácido. Además, se pueden emplear arcillas de doble hidróxido, como las descritas en el documento DE 4325237 A1, o pueden usarse catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores DMC). Los catalizadores DMC adecuados se están desvelados, por ejemplo, en el documento DE 10243361 A1, en particular en las secciones [0029] a [0041] y en la bibliografía citada allí. Por ejemplo, pueden emplearse catalizadores del tipo Zn-Co. Para la realización de la reacción puede mezclarse el alcohol R<sup>1</sup>OH con el catalizador, deshidratarse la mezcla tal como se describe anteriormente y hacerse reaccionar con los óxidos de alquileo tal como se describe.

55

Habitualmente no se usan más de 1000 ppm de catalizador por lo que respecta a la mezcla y el catalizador puede permanecer en el producto debido a esta baja cantidad. La cantidad de catalizador puede ser por regla general menor que 1.000 ppm, por ejemplo 250 ppm o menor.

5 Los tensioactivos aniónicos (A) de la fórmula general (I) pueden prepararse a partir de los tensioactivos no iónicos (B) de la fórmula general (II).

La invención preferentemente se refiere a este respecto a un procedimiento caracterizado porque el tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) se prepara haciendo reaccionar el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) con agitación con ácido cloroacético o sal sódica de ácido cloroacético en presencia de hidróxido de metal alcalino o de hidróxido de metal alcalino acuoso, retirándose agua de reacción de tal forma que el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % (preferentemente del 0,3 al 1,5 %) durante la carboximetilación mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo. El procedimiento se prefiere especialmente para tensioactivos que contienen unidades de propilenoxi. Aún más preferido es si también son tensioactivos a base de alcohol graso C16C18 lineal.

Otra forma de realización preferente de la invención se refiere a un procedimiento caracterizado porque

15 NaOH acuoso (preferentemente al 40 - 80 %, de forma particularmente preferente preferentemente al 45 - 55 %) como hidróxido de metal alcalino y ácido cloroacético acuoso (preferentemente al 75 - 85 %) se usan en la carboximetilación, usándose NaOH a ácido cloroacético en la proporción desde 2 equivalentes (equivalentes molares) a 1 equivalente hasta 2,2 equivalentes a 1 equivalente;

y

20 el tensioactivo no iónico (B) se ha preparado mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH o NaOH o CsOH o mediante una alcoxilación usando un catalizador de cianuro metálico doble, y el catalizador de la alcoxilación no se ha neutralizado ni separado una vez finalizada la alcoxilación;

y

25 el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone conjuntamente en la carboximetilación en el reactor y a una temperatura de 60-110 °C (preferentemente de 70 - 100 °C) se dosifican el hidróxido de sodio y el ácido cloroacético en paralelo durante un periodo de 1-7 h (preferentemente de 1-6 h), realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo y siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y el ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes, de forma particularmente preferente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,35 equivalentes);

y

35 el contenido de agua en el reactor se mantiene predominantemente en un valor promedio del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo.

Otra forma de realización preferente de la invención se refiere a un procedimiento caracterizado porque

se usan NaOH como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético en la carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción desde 1 equivalente (equivalentes molares) a 1 equivalente hasta 1,9 equivalentes;

40 y

el tensioactivo no iónico (B) se ha preparado mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH o NaOH o CsOH y se usa preferentemente sin neutralizar en la carboximetilación;

y

45 el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone en la carboximetilación en el reactor junto con NaOH o NaOH acuoso (preferentemente al 40 - 80 %), siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y NaOH de 1 equivalente a 1 equivalente a 1 equivalente a 1,5 equivalentes (preferentemente de 1 equivalente a 1 equivalente a 1 equivalente a 1,35 equivalentes), ajustándose una temperatura de 60 - 110 °C, y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno se convierte en la sal sódica correspondiente  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$  y la sal sódica de ácido cloroacético se dosifica por completo o preferentemente a lo largo de un periodo de tiempo de 4 a 12 h a una temperatura de 60-110 °C, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes) y realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

55 y

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo.

Otra forma de realización preferente de la invención se refiere a un procedimiento, caracterizado porque

5 se usan NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético en la carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción desde 1 equivalente (equivalentes molares) a 1 equivalente hasta 1,1 equivalentes a 1 equivalente;  
y

10 el tensioactivo no iónico (B) se ha preparado mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH y se después se ha neutralizado con ácido acético y se usa en la carboximetilación conjuntamente con, al principio, el 0,5-1,5 % de agua;  
y

15 la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen de forma conjunta en el reactor durante la carboximetilación, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes, de forma particularmente preferente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,35 equivalentes), y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;  
20 y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % (preferentemente del 0,3 al 1,5 %) durante la carboximetilación mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo.

25 Otra forma de realización preferente de la invención se refiere a un procedimiento, caracterizado porque se usan NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético en la carboximetilación, estando NaOH o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-K$  o la suma en el caso de un alcoxilato básico de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$  o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Cs$  a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1,1 equivalentes (equivalentes molares) a 1 equivalente a 1 equivalente a 1,5 equivalentes (preferentemente de 1 equivalente a 1 equivalente a 1,1 equivalentes a 1 equivalente), siendo la proporción entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y NaOH de 1 equivalente a 1 equivalente a 1 equivalente a 1,5 equivalentes;  
30 y

35 el tensioactivo no iónico (B) se ha preparado mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH o a partir de una mezcla de NaOH y KOH y se usa en la carboximetilación en forma neutralizada y filtrada (es decir, sin sal) o en forma de un alcoxilato básico no neutralizado (preferentemente < 5 % en moles de base como catalizador de alcoxilación);  
y

40 la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen de forma conjunta en el reactor durante la carboximetilación, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes, de forma particularmente preferente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,35 equivalentes), y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C (preferentemente de 40 a 60 °C) durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;  
45 y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % (preferentemente del 0,3 al 1,5 %) durante la carboximetilación mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo.

Otra forma de realización preferente de la invención se refiere a un procedimiento caracterizado porque

50 se usan NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético en la carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción desde 1 equivalente (equivalentes molares) a 1 equivalente hasta 1,1 equivalentes a 1 equivalente;  
y

55 el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación usando una catálisis de cianuro metálico doble;  
y

la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen de forma conjunta en el reactor durante la carboximetilación, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes (preferentemente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5

equivalentes, de forma particularmente preferente desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,35 equivalentes), y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

5 y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % (preferentemente del 0,3 al 1,5 %) durante la carboximetilación mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno a través del mismo.

10 Es una forma de realización preferente de la invención un procedimiento de preparación de acuerdo con las realizaciones anteriormente mencionadas para la preparación, para preparar una mezcla de tensioactivos de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), estando presente al final de la reacción en la mezcla de tensioactivos una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) a tensioactivo no iónico (B) de 51 : 49 a 92 : 8 (con preferencia de 70 : 30 a 89 : 11).

15 Además, preferentemente, los procedimientos de acuerdo con la invención para la extracción de petróleo comprenden las etapas de procedimiento de los procedimientos de preparación de acuerdo con la invención que están antepuestos a la etapa de la introducción a presión (inyección).

20 Es una forma de realización particularmente preferente de la invención un procedimiento de preparación de acuerdo con las realizaciones anteriormente mencionadas para la preparación, para preparar una mezcla de tensioactivos de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), estando presente al final de la reacción en la mezcla de tensioactivos una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) a tensioactivo no iónico (B) de 51 : 49 a 92 : 8 (con preferencia de 70 : 30 a 89 : 11) y conteniendo los tensioactivos unidades de propileno. Aún más preferido es si también son tensioactivos a base de alcohol graso C-16C18 lineal.

25 También es de acuerdo con la invención un concentrado, como ya se ha indicado anteriormente, de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), estando presente en el concentrado una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) a tensioactivo no iónico (B) de 51 : 49 a 92 : 8 (preferentemente de 70 : 30 a 89 : 11).

#### Procedimiento para la extracción de petróleo

30 El procedimiento descrito anteriormente para la extracción de petróleo con ayuda de la mezcla de tensioactivos reivindicada de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y de tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) puede llevarse a cabo complementado opcionalmente con otros procedimientos. Opcionalmente se puede añadir así un polímero o una espuma para el control de la movilidad. El polímero puede inyectarse opcionalmente en el yacimiento junto con la formulación de tensioactivo y después de la formulación de tensioactivo. También se puede inyectar no obstante solo con la formulación de tensioactivo o solo después de la formulación de tensioactivo. Los polímeros pueden ser copolímeros a base de acrilamida o un biopolímero. Por ejemplo, el copolímero puede estar compuesto, entre otras cosas, por los siguientes constituyentes:

- 35
- acrilamida y sal sódica de ácido acrílico
  - acrilamida y sal sódica de ácido acrílico y N-vinilpirrolidona
  - acrilamida y sal sódica de ácido acrílico y AMPS (sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico)
  - acrilamida y sal sódica de ácido acrílico y AMPS (sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) y N-vinilpirrolidona

40 El copolímero también puede contener adicionalmente grupos asociativos. Los copolímeros que se pueden usar están descritos en el documento EP 2432807 o WO 2014095621. Otros copolímeros que se pueden usar están descritos en el documento US 7700702.

Para estabilizar los polímeros se pueden añadir otros aditivos tales como biocidas, estabilizantes, captadores de radicales e inhibidores.

45 La espuma puede generarse en la superficie del yacimiento o *in situ* en el yacimiento mediante la inyección de gases tales como nitrógeno o hidrocarburos gaseosos tales como metano, etano o propano. Para generar y estabilizar la espuma, se puede añadir la mezcla de tensioactivos reivindicada o incluso otros tensioactivos.

50 Opcionalmente, se puede añadir también una base tal como hidróxido de metal alcalino o carbonato de metal alcalino a la formulación de tensioactivo, donde se combina con complejantes o poliácridatos, para evitar las precipitaciones debidas a la presencia de cationes polivalentes. También se puede añadir un codisolvente a la formulación.

Por ello se dan los siguientes procedimientos (combinados):

- inundación de tensioactivo
- inundación de microemulsión Winsor tipo III
- inundación de polímero-tensioactivo

- inundación de polímero-microemulsión Winsor tipo III
- inundación de polímero-tensioactivo-álcali
- inundación de polímero-microemulsión Winsor tipo III-álcali
- inundación de espuma-tensioactivo
- 5 - inundación de microemulsión Winsor tipo III-espuma
- inundación de espuma-tensioactivo-álcali
- inundación de espuma-microemulsión Winsor tipo III-espuma

En una forma de realización preferente de la invención se aplica uno de los primeros cuatro procedimientos (inundación de tensioactivo, inundación de microemulsión Winsor tipo III, inundación de polímero-tensioactivo o inundación de polímero-microemulsión Winsor tipo III). Es particularmente preferente la inundación de polímero-microemulsión Winsor tipo III.

En la inundación de polímero-microemulsión Winsor tipo III se inyecta en la primera etapa una formulación de tensioactivo con o sin polímero. La formulación de tensioactivo provoca la formación de una microemulsión Winsor tipo III en contacto con el petróleo crudo. En la segunda etapa solo se inyecta polímero. Se pueden emplear en cada caso en la primera etapa formulaciones acuosas con mayor salinidad que en la segunda etapa. Como alternativa, ambas etapas pueden realizarse también con agua de la misma salinidad.

En una forma de realización, naturalmente, los procedimientos también pueden combinarse con la inundación de agua. En la inundación de agua, el agua se inyecta a través de al menos un pozo de inyección en un yacimiento petrolífero y el petróleo crudo se extrae del yacimiento a través de al menos un pozo de producción. El agua puede ser agua dulce o agua salada, como agua de mar o agua de yacimiento. Después de la inundación de agua se puede aplicar el procedimiento de acuerdo con la invención.

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, al menos un pozo de producción y al menos un pozo de inyección se perforan en el yacimiento petrolífero. Como regla general, un yacimiento se dota de varios pozos de inyección y varios pozos de producción. A través del al menos un pozo de inyección se inyecta una formulación acuosa de los componentes solubles en agua descritos en el yacimiento petrolífero y el petróleo crudo se extrae del yacimiento a través de al menos un pozo de producción. Por la presión generada por la formulación acuosa introducida a presión, la llamada "inundación", el petróleo fluye en dirección al pozo de producción y se extrae a través del pozo de producción. En este contexto, la expresión "petróleo crudo" no solo quiere decir petróleo de fase pura, sino que la expresión comprende también las emulsiones habituales de petróleo crudo-agua. Para el experto en la materia está claro que un yacimiento petrolífero también puede presentar una cierta distribución de temperatura. La denominada temperatura del yacimiento se refiere al área del yacimiento entre los pozos de inyección y de producción que es abarcada por la inundación con soluciones acuosas. Los procedimientos para determinar la distribución de la temperatura de un yacimiento petrolífero son, en principio, conocidos por el experto en la materia. La distribución de temperatura se determina generalmente a partir de mediciones de temperatura en ciertos puntos de la formación en combinación con cálculos de simulación, teniéndose en cuenta en los cálculos de simulación también las cantidades de calor introducidas en la formación, así como las cantidades de calor eliminadas de la formación.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse especialmente en yacimientos petrolíferos con una porosidad promedio de 5 mD a 4 D, preferentemente de 50 mD a 2 D y de manera especialmente preferente de 200 mD a 1 D. La permeabilidad de una formación petrolífera se indica por el experto en la materia en la unidad "Darcy" (abreviado "D" o "MD" para "mildarcy") y se puede determinar a partir del caudal de una fase líquida en la formación petrolífera dependiendo de la diferencia de presión aplicada. Se puede determinar el caudal en pruebas de inundación de núcleo con núcleos de perforación extraídos de la formación. Se encuentran particularidades con respecto a esto por ejemplo en K. Weggen, G. Pusch, H. Rischmüller en "Oil and Gas", página 37 y siguientes., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea, Wiley-VCH, Weinheim 2010. Para el experto en la materia está claro que la permeabilidad en un yacimiento petrolífero no debe ser homogénea, sino que en general presenta una cierta distribución y, por consiguiente, en el caso de la indicación de la permeabilidad de un yacimiento petrolífero se trata de una permeabilidad promedio.

Para la realización del procedimiento se emplea una formulación acuosa que comprende, aparte de agua, al menos la mezcla descrita de tensioactivos de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II).

La formulación se prepara en agua con contenido de sales. Evidentemente se puede tratar de mezclas de distintas sales. Por ejemplo, se puede usar agua de mar para la preparación de la formulación acuosa o se puede usar agua extraída de la formación que, de este modo, se reutiliza. En plataformas de extracción en el mar, por norma general la formulación se prepara en agua de mar. En equipos de extracción en tierra, el polímero ventajosamente en primer lugar se puede disolver en agua dulce y la solución obtenida se puede diluir con agua de formación hasta la concentración de uso deseada. El agua del yacimiento o el agua de mar debe presentar al menos 100 ppm de cationes divalentes.

En el caso de las sales se puede tratar en particular de sales de metal alcalino así como sales de metal alcalinotérreo. Los ejemplos de cationes típicos comprenden  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y/o  $\text{Ca}^{2+}$  y los ejemplos de aniones típicos comprenden

cloruro, bromuro, hidrogenocarbonato, sulfato o borato.

Por lo general, está presente al menos uno o varios iones de metal alcalino, especialmente al menos Na<sup>+</sup>. Además, también están presentes iones de metales alcalinotérreos, siendo la relación de peso de los iones de metal alcalino /iones de metal alcalinotérreo generalmente  $\geq 2$ , preferentemente  $\geq 3$ . Como regla general, están presentes al menos uno o varios iones de haluro, en particular al menos Cl<sup>-</sup>, como aniones. Por regla general, la cantidad de Cl<sup>-</sup> es de al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso con respecto a la suma de todos los aniones.

La cantidad total de todas las sales en la formulación acuosa puede ascender hasta 350000 ppm (partes en peso) con respecto a la suma de todos los componentes en la formulación, por ejemplo, de 2000 ppm a 350000 ppm, especialmente de 5000 ppm a 250000 ppm. Siempre que se use agua de mar para la preparación de la formulación, el contenido de sal puede estar entre 2000 ppm y 40 000 ppm y si se usa agua de formación, el contenido de sal puede estar entre 5000 ppm y 250000 ppm, por ejemplo, de 10 000 ppm a 200000 ppm. La cantidad de iones de metal alcalinotérreo puede preferentemente estar entre 100 y 53000 ppm, de forma particularmente preferente de 120 ppm a 20000 ppm y de forma muy particularmente preferente de 150 a 6000 ppm.

Se pueden emplear aditivos por ejemplo para evitar efectos secundarios indeseados, por ejemplo la precipitación indeseada de sales, o para estabilizar el polímero empleado. Las formulaciones que contienen polímero inyectadas durante la inundación en la formación fluyen solo muy lentamente en dirección del pozo de producción, es decir, permanecen un tiempo prolongado en condiciones de formación en la formación. Una degradación del polímero tiene como consecuencia una disminución de la viscosidad. Esto se tiene que tener en cuenta mediante el uso de una mayor cantidad de polímero o se tiene que asumir que empeora la eficiencia del procedimiento. En cualquier caso empeora la rentabilidad del procedimiento. Múltiples mecanismos pueden ser responsables de la degradación del polímero. Mediante aditivos adecuados se puede evitar o al menos retrasar la degradación del polímero en función de las condiciones.

En una forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un captador de oxígeno. Los captadores de oxígeno reaccionan con oxígeno que eventualmente puede estar contenido en la formulación acuosa y, de este modo, evitan que el oxígeno puede atacar al polímero o los grupos poliéter. Los ejemplos de captadores de oxígeno comprenden sulfitos, tales como por ejemplo Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, bisulfitos, fosfitos, hipofosfitos o ditionitos.

En una forma de realización adicional de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un captador de radicales. Los captadores de radicales se pueden emplear para contrarrestar la degradación del polímero por radicales. Tales compuestos pueden formar compuestos estables con radicales. En principio, el experto en la materia conoce captadores de radicales. Por ejemplo, se puede tratar de estabilizantes seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre, aminas secundarias, aminas con impedimento estérico, N-óxidos, compuestos nitrosados, compuestos hidroxil aromáticos o cetonas. Los ejemplos de compuestos de azufre comprenden tiourea, tioureas sustituidas tales como N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-difeniltiourea, tiocianatos, tales como por ejemplo tiocianato de amonio o tiocianato de potasio, disulfuro de tetrametiltiuram o mercaptanos, tales como 2-mercaptobenzotiazol o 2-mercaptobencimidazol o sus sales, por ejemplo las sales de sodio, ditiocarbamato de dimetilo de sodio, 2,2'-ditiobis(benzotiazol), 4,4'-tio-bis-(6-t-butil-m-cresol). Otros ejemplos comprenden fenoxazina, sales de fenoxazina carboxilada, fenoxazina carboxilada, azul de metileno, diciandiamida, guanindina, cianamida, parametoxifenol, sal sódica de parametoxifenol, 2-metilhidroquinona, sales de 2-metilhidroquinona, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, butilhidroxianisol, 8-hidroxiquinolona, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, 5-hidroxil-1,4-naftoquinona, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, dimedona, 3,4,5-trihidroxibenzoato de propilo, N-nitrosifenilhidroxilamina de amonio, 4-hidroxil-2,2,6,6-tetrametioxilpiperidina, (N-(1,3-dimetilbutil)N'-fenil-p-fenilendiamina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol. Preferentemente se trata de aminas estéricamente impedidas tales como 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y compuestos de azufre, compuestos mercapto, en particular 2-mercaptobenzotiazol o 2-mercaptobencimidazol o sus sales, tales como por ejemplo las sales de sodio y son particularmente preferentes 2-mercaptobenzotiazol o las sales del mismo.

En una forma de realización adicional de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un reactivo sacrificial. Los reactivos sacrificiales pueden reaccionar con radicales y así hacerlos inservibles. Los ejemplos comprenden en particular alcoholes. Los alcoholes se pueden oxidar por radicales, por ejemplo hasta dar cetonas. Los ejemplos comprenden monoalcoholes y polialcoholes, tales como por ejemplo 1-propanol, 2-propanol, propilenglicol, glicerol, butanodiol o pentaeritritol.

En una forma de realización adicional de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un complejante. Evidentemente se pueden emplear mezclas de distintos complejantes. En el caso de los complejantes se trata en general de compuestos aniónicos que pueden complejar en particular iones de metal bivalentes y de mayor valencia, por ejemplo Mg<sup>2+</sup> o Ca<sup>2+</sup>. De este modo se pueden evitar, por ejemplo, precipitaciones eventualmente indeseadas. Además se puede evitar que los iones de metal polivalentes eventualmente presentes reticulen el polímero a través de grupos ácido presentes, en particular grupos COOH. En el caso de los complejantes se puede tratar en particular de ácido carboxílico o de derivados de ácido fosfónico. Los ejemplos de complejantes comprenden ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido etilendiamindisuccínico (EDDS), ácido dietilentriaminpentametilfosfónico (DTPMP), ácido metilglicindiácético (MGDA) o ácido nitrilotriacético (NTA).



Evidentemente se puede tratar también en cada caso de las correspondientes sales, por ejemplo las correspondientes sales de sodio. En una forma de realización particularmente preferente de la invención se usa MGDA como complejante.

5 Como alternativa o adicionalmente a los quelantes que se han mencionado anteriormente se pueden emplear también poliacrilatos.

10 En otra forma de realización de la invención, la formulación contiene al menos un codisolvente orgánico. Preferentemente se trata de disolventes completamente miscibles con agua, pero también se pueden usar disolventes que solo son parcialmente miscibles con agua. Por norma general, la solubilidad debe ser de al menos 50 g/l, preferentemente de al menos 100 g/l. Los ejemplos comprenden alcoholes C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> alifáticos, preferentemente alcoholes C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, que pueden estar sustituidos por 1 a 5, preferentemente 1 a 3, unidades de etileno para lograr una solubilidad en agua suficiente. Otros ejemplos comprenden dioles alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono que opcionalmente pueden estar sustituidos también de forma adicional. Por ejemplo, se puede tratar de al menos un codisolvente seleccionado del grupo de 2-butanol, 2 metil-1-propanol, butilglicol, butildiglicol o butiltriglicol.

15 La concentración del polímero en la formulación acuosa se establece de tal modo que la formulación acuosa presenta la viscosidad deseada para el fin de uso. La viscosidad de la formulación debe ser normalmente de al menos 5 mPas (medida a 25 °C y un índice de cizalla de 7 s<sup>-1</sup>), con preferencia al menos 10 mPas.

20 La concentración del polímero en la formulación asciende de acuerdo con la invención a del 0,02 al 2 % en peso con respecto a la suma de todos los componentes de la formulación acuosa. Preferentemente, la cantidad asciende a del 0,05 al 0,5 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,1 al 0,3 % en peso y, por ejemplo, del 0,1 al 0,2 % en peso.

La formulación que contiene polímero acuoso se puede preparar al disponer el agua, al espolvorear el polímero como polvo y al mezclar con el agua. Los dispositivos para disolver polímeros e inyectar soluciones acuosas en formaciones subterráneas son en principio conocidos por el experto.

25 La inyección de la formulación acuosa se puede efectuar mediante dispositivos habituales. La formulación se puede inyectar mediante bombas habituales en uno o varios pozos de inyección. Los pozos de inyección están revestidos habitualmente con tubos de acero encementados y los tubos de acero están perforados en el lugar deseado. La formulación entra a través de la perforación desde el pozo de inyección en la formación de petróleo. A través de la presión aplicada mediante las bombas se establece de forma en principio conocida el caudal de la formulación y, con ello, también el esfuerzo de cizalla con el que entra la formulación acuosa en la formación. El experto en la materia puede calcular de forma en principio conocida el esfuerzo de cizalla a la entrada en la formación a base de la ley de Hagen-Poiseuille mediante el uso del área atravesada a la entrada en la formación, el radio de poro medio y el flujo volumétrico. La permeabilidad promedio de la formación se puede establecer de forma en principio conocida como se ha descrito. El esfuerzo de cizalla naturalmente es mayor cuanto mayor sea el flujo volumétrico inyectado en la formación de formulación acuosa de polímero.

35 El experto en la materia puede establecer la velocidad de la inyección en función de las condiciones en la formación. Preferentemente, el índice de cizalla cuando la formulación de polímero acuosa entra en la formación es de al menos 30 000 s<sup>-1</sup>, preferentemente al menos a 60 000 s<sup>-1</sup> y de forma particularmente preferente al menos a 90 000 s<sup>-1</sup>.

40 En una forma de realización de la invención, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se trata de un procedimiento de inundación, en el que se usa una base y normalmente un complejante o un poliacrilato. Este suele ser el caso cuando la proporción de cationes polivalentes en el agua de yacimiento es baja (100 - 400 ppm). El metaborato de sodio es una excepción, que también puede usarse como base sin complejantes en presencia de cantidades significativas de cationes polivalentes.

El valor del pH de la formulación acuosa asciende por norma general a al menos 8, preferentemente al menos 9, en particular de 9 a 13, preferentemente 10 a 12 y por ejemplo 10,5 a 11.

45 Básicamente se puede emplear cualquier tipo de base con la que se pueda conseguir el valor de pH deseado y el experto en la materia realiza una selección adecuada. Los ejemplos de bases adecuadas comprenden hidróxidos de metal alcalino, por ejemplo NaOH o KOH, o carbonatos de metal alcalino, por ejemplo Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Además, en el caso de las bases se puede tratar de sales básicas, por ejemplo de sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos, ácido fosfórico o en particular complejantes que comprenden grupos ácidos en la forma de base tales como EDTANa<sub>4</sub>.

50 El petróleo contiene habitualmente también distintos ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo ácidos nafténicos, que se convierten mediante la formulación básica en las correspondientes sales. Las sales actúan como tensioactivos de origen natural y respaldan así el procedimiento de la extracción.

55 Con los complejantes se pueden evitar ventajosamente las precipitaciones indeseadas de sales poco solubles, en particular de sales de Ca y Mg cuando se pone en contacto la formulación acuosa alcalina con los correspondientes iones de metal y/o se emplean formulaciones acuosas que contienen sales correspondientes para el procedimiento. El experto en la materia selecciona la cantidad de complejantes. Puede ascender, por ejemplo, a del 0,1 al 4 % en

peso con respecto a la suma de todos los componentes de la formulación acuosa.

En una forma de realización particularmente preferente de la invención se aplica, sin embargo, un procedimiento para la extracción de petróleo en los que no se usa ninguna base (por ejemplo, hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos).

Los siguientes ejemplos han de ilustrar con más detalle la invención y sus ventajas:

#### 5 Preparación de los alcoholes de éter de alquilo (B):

Abreviaturas usadas:

EO etilenoxi  
PO propilenoxi  
BuO 1,2-butilenoxi

Para la síntesis se usaron los siguientes alcoholes:

Alcohol	Descripción
C <sub>16</sub> C <sub>18</sub>	Mezcla de alcohol graso de sebo disponible en el mercado compuesto por C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> -OH y C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -OH primarios saturados lineales
Guerbet C <sub>16</sub> C <sub>18</sub> C <sub>20</sub>	Mezcla de alcoholes obtenida de una reacción de Guerbet de n-octanol y n-decanol: 2-hexildecán-1-ol, 2-octoldecán-1-ol, 2-hexildodecán-1-ol o 2-octildodecán-1-ol
2PH	Alcohol de Guerbet 2-propilheptán-1-ol disponible en el mercado C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -OH

Alcohol de éter de alquilo 1: C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> - 3 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, desalinizado

10 se corresponde al tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 3 y z = 10

En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 384 g (1,5 mol) de alcohol C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> y se conectó el agitador. A continuación se añadieron 5,2 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,046 mol KOH, 2,6 g de KOH), se aplicó un vacío de 25 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 120 min para destilar el agua. Se lavó tres veces con N<sub>2</sub>. A continuación, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 1,0 bar (2,0 bar absoluto), se calentó a 130 °C y, a continuación, la presión se ajustó a 2,0 bar absolutos. A 150 revoluciones por minuto se añadieron 262 g (4,5 mol) de óxido de propileno en el intervalo de 2 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 4,0 bar absoluto. Se agitó posteriormente durante 2 h a 130 °C. Se añadieron 661 g (15 moles) de óxido de etileno en el intervalo de 5 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 6,0 bar absoluto. Se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante, se enfrió a 100 °C y se evacuó la presión a 1,0 bar absoluto. Se aplicó un vacío de <10 mbar y se retiró el óxido residual durante 2 h. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y el llenado se realizó a 80 °C en N<sub>2</sub>. Se añadió el 3 por ciento en peso de Ambosol (silicato para la neutralización) y se agitó durante 3 h a 100 °C y <10 mbar. El vacío se eliminó con N<sub>2</sub> y la mezcla de reacción se filtró a presión a través de un filtro Seitz K90. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl<sub>3</sub>, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> - 3 PO - 10 EO - H.

25 Alcohol de éter de alquilo 2: C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> - 3 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, neutralizado con ácido acético

En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 384 g (1,5 mol) de alcohol C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> y se conectó el agitador. A continuación se añadieron 5,2 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,046 mol KOH, 2,6 g de KOH), se aplicó un vacío de 25 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 120 min para destilar el agua. Se lavó tres veces con N<sub>2</sub>. A continuación, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 1,0 bar (2,0 bar absoluto), se calentó a 130 °C y, a continuación, la presión se ajustó a 2,0 bar absolutos. A 150 revoluciones por minuto se añadieron 262 g (4,5 mol) de óxido de propileno en el intervalo de 2 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 4,0 bar absoluto. Se agitó posteriormente durante 2 h a 130 °C. Se añadieron 661 g (15 moles) de óxido de etileno en el intervalo de 5 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 6,0 bar absoluto. Se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante, se enfrió a 100 °C y se evacuó la presión a 1,0 bar absoluto. Se aplicó un vacío de <10 mbar y se retiró el óxido residual durante 2 h. El vacío se anuló con N<sub>2</sub>, se enfrió a 80 °C y se añadieron 2,8 g de ácido acético (0,046 moles). A continuación, el llenado se realizó a 80 °C en N<sub>2</sub>. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl<sub>3</sub>, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> - 3 PO - 10 EO - H.

Alcohol de éter de alquilo 3: C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> - 3 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, básico

40 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 384 g (1,5 mol) de alcohol C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> y se conectó el agitador. A continuación se añadieron 5,2 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,046 mol KOH, 2,6 g de KOH), se aplicó un vacío de 25 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 120 min para destilar el agua. Se lavó tres veces con N<sub>2</sub>. A continuación, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 1,0 bar (2,0 bar absoluto), se calentó a 130 °C y, a continuación, la presión se ajustó a 2,0 bar absolutos. A 150 revoluciones por minuto se añadieron 262 g (4,5 mol) de óxido de propileno en el intervalo de 2 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 4,0 bar absoluto. Se agitó posteriormente durante 2 h a 130 °C. Se añadieron 661 g (15 moles) de óxido de etileno en el intervalo de 5 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 6,0 bar absoluto. Se dejó reaccionar durante 1 h hasta que

la presión fuera constante, se enfrió a 100 °C y se evacuó la presión a 1,0 bar absoluto. Se aplicó un vacío de <10 mbar y se retiró el óxido residual durante 2 h. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y el llenado se realizó a 80 °C en N<sub>2</sub>. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl<sub>3</sub>, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media C16C18 - 3 PO - 10 EO - H.

5 Alcohol de éter de alquilo 4: C16C18 - 3 PO - 10 EO - H por catálisis de NaOH, básico

En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 384 g (1,5 mol) de alcohol C16C18 y se conectó el agitador. A continuación se añadieron 5,2 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,065 mol KOH, 2,6 g de KOH), se aplicó un vacío de 25 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 120 min para destilar el agua. Se lavó tres veces con N<sub>2</sub>. A continuación, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 1,0 bar (2,0 bar absoluto), se calentó a 130 °C y, a continuación, la presión se ajustó a 2,0 bar absolutos. A 150 revoluciones por minuto se añadieron 262 g (4,5 mol) de óxido de propileno en el intervalo de 2 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 5,0 bar absoluto. Se agitó posteriormente durante 2 h a 130 °C. Se añadieron 661 g (15 moles) de óxido de etileno en el intervalo de 5 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 6,0 bar absoluto. Se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante, se enfrió a 100 °C y se evacuó la presión a 1,0 bar absoluto. Se aplicó un vacío de <10 mbar y se retiró el óxido residual durante 2 h. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y el llenado se realizó a 80 °C en N<sub>2</sub>. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl<sub>3</sub>, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media C16C18 - 3 PO - 10 EO - H.

Alcohol de éter de alquilo 5: C16C18 - 7 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, desalinizado

se corresponde al tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 10

En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 256 g (1,0 mol) de alcohol C16C18 y se conectó el agitador. A continuación se añadieron 2,2 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,020 mol KOH, 1,1 g de KOH), se aplicó un vacío de 25 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 120 min para destilar el agua. Se lavó tres veces con N<sub>2</sub>. A continuación, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 1,0 bar (2,0 bar absoluto), se calentó a 140 °C y, a continuación, la presión se ajustó a 2,0 bar absolutos. A 150 revoluciones por minuto se añadieron 407 g (7 mol) de óxido de propileno en el intervalo de 5 h a 140 °C, p<sub>máx</sub> era de 6,0 bar absoluto. Se agitó posteriormente durante 2 h a 140 °C. Se añadieron 441 g (10 moles) de óxido de etileno en el intervalo de 10 h a 140 °C, p<sub>máx</sub> era de 5,0 bar absoluto. Se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante, se enfrió a 100 °C y se evacuó la presión a 1,0 bar absoluto. Se aplicó un vacío de <10 mbar y se retiró el óxido residual durante 2 h. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y el llenado se realizó a 80 °C en N<sub>2</sub>. Se añadió el 3 por ciento en peso de Ambosol (silicato para la neutralización) y se agitó durante 3 h a 100 °C y <10 mbar. El vacío se eliminó con N<sub>2</sub> y la mezcla de reacción se filtró a presión a través de un filtro Seitz K900. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl<sub>3</sub>, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media C16C18 - 7 PO - 10 EO - H.

35 Alcohol de éter de alquilo 6: C16C18 - 7 PO - 4 EO - H por catálisis de KOH, desalinizado

se corresponde al tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 4

En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 308,7 g (1,21 mol) de alcohol C16C18 y se conectó el agitador. A continuación se añadieron 4,0 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,046 mol KOH, 2,0 g de KOH), se aplicó un vacío de 25 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 120 min para destilar el agua. Se lavó tres veces con N<sub>2</sub>. A continuación, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 1,0 bar (2,0 bar absoluto), se calentó a 130 °C y, a continuación, la presión se ajustó a 2,0 bar absolutos. A 150 revoluciones por minuto se añadieron 487 g (8,44 mol) de óxido de propileno en el intervalo de 6 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 6,0 bar absoluto. Se agitó posteriormente durante 2 h a 130 °C. Se añadieron 211 g (4,8 moles) de óxido de etileno en el intervalo de 4 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 5,0 bar absoluto. Se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante, se enfrió a 100 °C y se evacuó la presión a 1,0 bar absoluto. Se aplicó un vacío de <10 mbar y se retiró el óxido residual durante 2 h. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y el llenado se realizó a 80 °C en N<sub>2</sub>. Se añadió el 3 por ciento en peso de Ambosol (silicato para la neutralización) y se agitó durante 3 h a 100 °C y <10 mbar. El vacío se eliminó con N<sub>2</sub> y la mezcla de reacción se filtró a presión a través de un filtro Seitz K900. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl<sub>3</sub>, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media C16C18 - 7 PO - 4 EO - H.

Alcohol de éter de alquilo 7: C16C18C20Guerbet - 18 EO - H por catálisis de KOH, desalinizado

se corresponde al tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>/C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>, x = 0, y = 0 y z = 18

55 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 261 g (1,01 mol) de alcohol de Guerbet C16C18C20 y se conectó el agitador. A continuación se añadieron 4,2 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,038 mol KOH, 2,1 g de KOH), se aplicó un vacío de 25 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 120 min para destilar el agua. Se lavó tres veces con N<sub>2</sub>. A continuación, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 1,0 bar (2,0 bar absoluto), se calentó a 130 °C y, a continuación, la presión se ajustó a 2,0 bar absolutos. A 150 revoluciones por minuto se añadieron 799 g (18,2 mol) de óxido de etileno en el intervalo de 14 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 5,0 bar absoluto. Se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante, se enfrió a 100 °C y se evacuó la presión a 1,0 bar absoluto. Se aplicó un vacío de <10 mbar y se retiró el óxido residual durante 2 h. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y el llenado se realizó a 80 °C en N<sub>2</sub>. Se añadió el 3 por ciento en

peso de Ambosol (silicato para la neutralización) y se agitó durante 3 h a 100 °C y <10 mbar. El vacío se eliminó con N<sub>2</sub> y la mezcla de reacción se filtró a presión a través de un filtro Seitz K900. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl<sub>3</sub>, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media C16C18C20-Guerbet - 18 EO - H.

5 Alcohol de éter de alquilo 8: C16C18C20Guerbet - 10 EO - H por catálisis de KOH, desalinizado se corresponde al tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>/C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>, x = 0, y = 0 y z = 10

10 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 396 g (1,53 mol) de alcohol de Guerbet C16C18C20 y se conectó el agitador. A continuación se añadieron 4,17 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,037 mol KOH, 2,1 g de KOH), se aplicó un vacío de 25 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 120 min para destilar el agua. Se lavó tres veces con N<sub>2</sub>. A continuación, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 1,0 bar (2,0 bar absoluto), se calentó a 140 °C y, a continuación, la presión se ajustó a 2,0 bar absolutos. A 150 revoluciones por minuto se añadieron 675 g (15,3 mol) de óxido de etileno en el intervalo de 14 h a 140 °C, p<sub>máx</sub> era de 5,0 bar absoluto. Se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante, se enfrió a 100 °C y se evacuó la presión a 1,0 bar absoluto. Se aplicó un vacío de <10 mbar y se retiró el óxido residual durante 2 h. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y el llenado se realizó a 80 °C en N<sub>2</sub>. Se añadió el 3 por ciento en peso de Ambosol (silicato para la neutralización) y se agitó durante 3 h a 100 °C y <10 mbar. El vacío se eliminó con N<sub>2</sub> y la mezcla de reacción se filtró a presión a través de un filtro Seitz K900. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl<sub>3</sub>, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media C16C18C20-Guerbet - 10 EO - H.

20 Alcohol de éter de alquilo 9: 2PH - 14 EO - H por catálisis de KOH, desalinizado se corresponde al tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, x = 0, y = 0 y z = 14

25 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 234 g (1,5 mol) de 2-propilheptanol y se conectó el agitador. A continuación se añadieron 4,6 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,041 mol KOH, 2,3 g de KOH), se aplicó un vacío de 25 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 120 min para destilar el agua. Se lavó tres veces con N<sub>2</sub>. A continuación, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 1,0 bar (2,0 bar absoluto), se calentó a 130 °C y, a continuación, la presión se ajustó a 2,0 bar absolutos. A 150 revoluciones por minuto se añadieron 924 g (21 mol) de óxido de etileno en el intervalo de 16 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 6,0 bar absoluto. Se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante, se enfrió a 100 °C y se evacuó la presión a 1,0 bar absoluto. Se aplicó un vacío de <10 mbar y se retiró el óxido residual durante 2 h. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y el llenado se realizó a 80 °C en N<sub>2</sub>. Se añadió el 3 por ciento en peso de Ambosol (silicato para la neutralización) y se agitó durante 3 h a 100 °C y <10 mbar. El vacío se eliminó con N<sub>2</sub> y la mezcla de reacción se filtró a presión a través de un filtro Seitz K900. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl<sub>3</sub>, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media 2PH - 14 EO - H.

35 Alcohol de éter de alquilo 10: C16C18 - 7 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, básico se corresponde al tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 10

40 En un autoclave a presión de 2 l con agitador de ancla se dispusieron 304 g (1,19 mol) de alcohol C16C18 y se conectó el agitador. A continuación se añadieron 4,13 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,037 mol KOH, 2,07 g de KOH), se aplicó un vacío de 25 mbar, se calentó a 100 °C y se mantuvo durante 120 min para destilar el agua. Se lavó tres veces con N<sub>2</sub>. A continuación, el recipiente se comprobó en cuanto a la estanqueidad a la presión, se ajustó una sobrepresión de 1,0 bar (2,0 bar absoluto), se calentó a 130 °C y, a continuación, la presión se ajustó a 2,0 bar absolutos. A 150 revoluciones por minuto se añadieron 482 g (8,31 mol) de óxido de propileno en el intervalo de 6 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 6,0 bar absoluto. Se agito posteriormente durante 2 h a 130 °C. Se añadieron 522 g (11,9 moles) de óxido de etileno en el intervalo de 10 h a 130 °C, p<sub>máx</sub> era de 5,0 bar absoluto. Se dejó reaccionar durante 1 h hasta que la presión fuera constante, se enfrió a 100 °C y se evacuó la presión a 1,0 bar absoluto. Se aplicó un vacío de <10 mbar y se retiró el óxido residual durante 2 h. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y el llenado se realizó a 80 °C en N<sub>2</sub>. La analítica (espectro de masas, GPC, RMN de 1H en CDCl<sub>3</sub>, RMN de 1H en MeOD) confirmó la composición media C16C18 - 7 PO - 10 EO - H.

Preparación de las mezclas de carboxilato de éter de alquilo (A) - alcohol de éter de alquilo (B):

50 Abreviaturas usadas:

EO etilenoxi  
PO propilenoxi  
BuO 1,2-butilenoxi

Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 1 a): C16C18-3PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na/C16C18 - 3 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, desalinizado

55 se corresponde con la mezcla de tensioactivos tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 3 y z = 10, M = Na.

En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 152,3 g (0,175 moles,

1,0 equivalentes) de C16C18 - 3 PO - 10 EO - H (del ejemplo de preparación de alcoxilato de alquilo 1, catalizado por KOH, desalinizado) y 22,9 g (0,193 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitaron a 60 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 0,96 g (0,0240 moles, 0,1375 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 7,7 g (0,193 moles, 1,1 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 60 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

Se obtuvo un líquido viscoso blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 8,0. El contenido de agua al final de la reacción fue del 0,9 % (durante la reacción, el contenido de agua fue: del 0,8 % antes de la segunda adición de NaOH, el 0,9 % antes de la tercera adición de NaOH, el 1,3 % antes de la cuarta adición de NaOH, el 1,1 % antes de la quinta adición de NaOH, del 0,7 % antes de la sexta adición de NaOH y del 0,9 % antes de la séptima adición de NaOH). El contenido de NaCl se determinó mediante análisis de cloruro o RMN de <sup>1</sup>H con respecto al índice de conversión de la sal sódica del ácido cloroacético. Mediante un RMN de <sup>1</sup>H en MeOD se determina el contenido molar en sal sódica del ácido cloroacético (basado en la señal aislada a de 3,92 a 3,94 ppm). Corresponde a aproximadamente 0,01 equivalentes de sal sódica de ácido cloroacético. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 6,1 % en peso (se corresponde a una conversión de -99 % en moles del cloro unido orgánicamente en cloruro inorgánico). La espectroscopía de RMN (<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C) confirmó la presencia de la mezcla deseada de tensioactivos y se determinó la proporción de compuestos secundarios. Lamentablemente, no es posible determinar directamente el grado de carboximetilación a partir de la RMN de <sup>1</sup>H en MeOD de forma inequívoca, ya que la señal de carboxilato de éter de alquilo a 3,65 - 3,80 ppm se superpone con la señal de la sal disódica del ácido diglicólico (protones en el átomo de carbono directamente adyacentes al grupo carboxilato y al átomo de oxígeno de la función éter). Por lo tanto, el grado de carboximetilación se determinó de la siguiente manera. A través de una RMN de <sup>1</sup>H en MeOD se determina el contenido molar de la sal sódica de ácido glicólico (mediante la señal aislada a de 3,82 a 3,84 ppm): protones en el átomo de carbono directamente adyacentes al grupo carboxilato y al átomo de oxígeno de la función éter o de la función alcohol). Corresponde a aproximadamente 0,05 equivalentes de sal sódica de ácido glicólico. La siguiente etapa es determinar el número de OH de la mezcla de reacción. Se encuentra en 15,4 mg KOH / g. De esto se debe restar la parte que se debe al grupo OH de la sal sódica del ácido glicólico (aproximadamente 2,7 mg KOH / g). Esto da como resultado 12,7 mg KOH / g como número de OH corregido. Si el alquilo alcoxilato de alquilo aún estuviera presente al 100 %, el número de OH corregido sería de 54,8 mg KOH/g (el alcoxilato de alquilo, si no hubiera terminado de reaccionar, tendría una proporción en peso del 85 % en la mezcla de reacción). El 12,7 de 54,8 supone alrededor del 23 %. Por lo tanto, el contenido molar de C16C18-3PO-10EO-H es de aproximadamente el 23 % en moles (y el contenido en carboxilato de éter de alquilo es de aproximadamente el 77 % en moles). El grado de carboximetilación es, por lo tanto, de aproximadamente el 77 %. Esto se asegura adicionalmente a través de una RMN de <sup>13</sup>C en MeOD. Allí se separan las señales de la sal disódica del ácido diglicólico y del carboxilato de éter de alquilo una de otra (a 177-178 ppm señales de los átomos de carbono de los grupos carboxilato - las señales se pueden distinguir entre sí mediante experimentos de acumulación). Una determinación del contenido de C16C18-3PO-10EO-H mediante RMN-TAI de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> (TAI es un reactivo de desplazamiento y significa tricloroacetilisocianato) solo es posible de forma limitada, ya que el carboxilato de éter de alquilo aniónico es menos soluble en CDCl<sub>3</sub> que el alcoxilato de alquilo no iónico.

Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 1 b): C16C18-3PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18 - 3 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, desalinizado

Una instrucción alternativa de preparación, por ejemplo 1a), es el uso de un agitador de disco dentado de un paso en lugar del agitador de paletas de tres pasos así como el uso de un vacío de aproximadamente 150 mbar en combinación con una corriente de nitrógeno (en lugar de un vacío de 30 mbar). Por lo demás, la reacción se realiza como se describe de forma análoga en 1a). Se alcanzó un grado de carboximetilación de aproximadamente el 80 %, así como un espectro de componentes secundarios muy similar.

Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 2: C16C18-3PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18 - 3 PO - 10 EO - H que contiene acetato de potasio y agua

En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 174,0 g (0,20 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18 - 3 PO - 10 EO - H mezclados con 0,35 g de acetato de potasio, 2,0 g de agua así como y 26,2 g (0,220 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitaron a 60 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 1,1 g (0,0275 moles, 0,1375 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 8,8 g (0,220 moles, 1,1 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 60 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

Se obtuvo un líquido viscoso blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 8,5. El contenido de agua era del 1,2 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo. La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 2 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 6,1 %

en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 21,0 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 5 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 72 %.

Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 3: C16C18-3PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18 - 3 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, básico

5 En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 112,8 g (0,13 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18 - 3 PO - 10 EO - H que contenían 0,004 moles de C16C18 - 3 PO - 10 EO - K (del ejemplo de preparación de alcohol de éter de alquilo 3, catalizado por KOH, básico) y 17 g (0,143 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitaron a 60 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 0,70 g (0,0174 moles, 0,1338 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 5,56 g (0,139 moles, 1,07 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 60 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

20 Se obtuvo un líquido viscoso blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 7. El contenido de agua era del 1,0 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo. La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 1 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 6,1 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 16,7 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 4 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 74 %.

Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 4: C16C18-3PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18 - 3 PO - 10 EO - H por catálisis de NaOH, básico

25 En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 161,8 g (0,186 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18 - 3 PO - 10 EO - H que contenían 0,008 moles de C16C18 - 3 PO - 10 EO - Na (del ejemplo de preparación de alcoxilato de alquilo 4, catalizado por NaOH, básico) y 24,4 g (0,205 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitaron a 60 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 0,99 g (0,0246 moles, 0,1324 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 7,88 g (0,197 moles, 1,06 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 60 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

35 Se obtuvo un líquido viscoso blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 7. El contenido de agua era del 0,9 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo. La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 1 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 6,1 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 15,4 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 3 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 75 %.

40 Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 5: C16C18-7PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18 - 7 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, desalinizado

se corresponde con la mezcla de tensioactivos tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.

45 En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 143,3 g (0,130 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18 - 7 PO - 10 EO - H (del ejemplo de preparación de alcoxilato de alquilo 5, catalizado por KOH, desalinizado) y 17,0 g (0,143 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitaron a 45 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 0,72 g (0,0179 moles, 0,1375 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 5,72 g (0,143 moles, 1,1 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 45 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

55 Se obtuvo un líquido viscoso blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 8,5. El contenido de agua era del 1,5 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo (teniendo en cuenta el mayor peso molecular, se obtendría un número de OH de 44,6 mg KOH / g para la mezcla de reacción con un 0 % de reacción). La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 5 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 4,8 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 16,2 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 5 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 70 %.

60

Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 6: C16C18-7PO-4EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18 - 7 PO - 4 EO - H por catálisis de KOH, desalinizado

se corresponde con la mezcla de tensioactivos tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 4, M = Na.

En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 127,5 g (0,15 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18 - 7 PO - 4 EO - H (del ejemplo de preparación de alcoxilato de alquilo 6, catalizado por KOH, desalinizado) y 19,6 g (0,165 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitaron a 60 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 0,83 g (0,0206 moles, 0,1375 equivalentes) de micropellas de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 6,6 g (0,165 moles, 1,1 equivalentes) de micropellas de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 60 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

Se obtuvo un líquido viscoso blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 8,5. El contenido de agua era del 0,9 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo (teniendo en cuenta el mayor peso molecular, se obtendría un número de OH de 56,5 mg KOH / g para la mezcla de reacción con un 0 % de reacción). La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 1 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 6,4 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 23,2 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 2 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 61 %.

Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 7: C16C18C20-Guerbet-18EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18C20- Guerbet - 18 EO - H por catálisis de KOH, básico

se corresponde con la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>/C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>, x = 0, y = 0 y z = 18, M = Na.

En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 159,3 g (0,150 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18C20-Guerbet - 18 EO - H que contenían 0,006 moles de C16C18C20-Guerbet - 18 EO - K (de forma análoga al ejemplo de preparación del alcoxilato de alquilo 7, con la diferencia de que no se efectuó ninguna desalinización y el alcoxilato permaneció siendo básico) y 19,6 g (0,165 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitaron a 45 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 0,80 g (0,0199 moles, 0,1325 equivalentes) de micropellas de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 6,36 g (0,159 moles, 1,06 equivalentes) de micropellas de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 45 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

Se obtuvo un sólido blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 7. El contenido de agua era del 1,4 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo (teniendo en cuenta el mayor peso molecular, se obtendría un número de OH de 46,2 mg KOH / g para la mezcla de reacción con un 0 % de reacción). La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 5 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 5,1 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 10,2 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 8 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 87 %.

Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 8: C16C18C20-Guerbet-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18C20- Guerbet - 10 EO - H por catálisis de KOH, básico

se corresponde con la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>/C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>, x = 0, y = 0 y z = 10, M = Na.

En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 142,0 g (0,200 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18C20-Guerbet - 10 EO - H (del ejemplo de preparación del alcoxilato de alquilo 8) y 26,2 g (0,22 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitaron a 45 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 1,1 g (0,0275 moles, 0,1375 equivalentes) de micropellas de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 8,8 g (0,22 moles, 1,1 equivalentes) de micropellas de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 45 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

Se obtuvo un sólido blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 7. El contenido de agua era del 1,5 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo (teniendo en cuenta el mayor peso molecular, se obtendría un número de OH de 64,9 mg KOH / g para la mezcla de reacción con un 0 % de reacción). La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 2 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 7,3 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 10,8 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 2 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 85 %.

Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 9: 2PH-14EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / 2PH - 14 EO - H por catálisis de KOH, básico

se corresponde con la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, x = 0, y = 0 y z = 14, M = Na.

En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 160,9 g (0,208 moles, 1,0 equivalentes) de 2PH - 14 EO - H que contenían 0,006 moles de 2PH - 14 EO - K (de forma análoga al ejemplo de preparación del alcoxilato de alquilo 9, con la diferencia de que no se efectuó ninguna desalinización y el alcoxilato permaneció siendo básico) y 27,2 g (0,229 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitaron a 60 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 1,12 g (0,0279 moles, 0,1340 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 8,92 g (0,223 moles, 1,07 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 60 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

Se obtuvo un líquido viscoso blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 7. El contenido de agua era del 1,1 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo (teniendo en cuenta el menor peso molecular, se obtendría un número de OH de 60,5 mg KOH / g para la mezcla de reacción con un 0 % de reacción). La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 1 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 6,8 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 19,2 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 12 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 79 %.

Mezcla comparativa de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo V10 (no de acuerdo con la invención, proporción molar (A) a (B)) demasiado baja: C16C18-3PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18 - 3 PO - 10 EO - H que contiene acetato de potasio en la proporción 30 % en moles : 70 % en moles

En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 130,2 g (0,15 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18 - 3 PO - 10 EO - H mezclados con 0,26 g de acetato de potasio así como y 19,6 g (0,165 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitaron a 60 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 0,83 g (0,0206 moles, 0,1375 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 6,6 g (0,165 moles, 1,1 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 60 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

Se obtuvo un líquido viscoso marrónáceo a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 11. El contenido de agua era del 0,9 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo. La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 38 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 4,4 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 52,6 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 2 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 30 %.

Mezcla comparativa de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo V11 (no de acuerdo con la invención, proporción molar (A) a (B)) demasiado alta: C16C18-3PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na : C16C18 - 3 PO - 10 EO - H en la relación 95 % en moles : 5 % en moles

En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 173,6 g (0,20 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18 - 3 PO - 10 EO - H (del ejemplo de preparación de alcoxilato de alquilo 1, catalizado por KOH, desalinizado) así como 47,5 g (0,40 moles, 2,0 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitaron a 50 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 2 g (0,05 moles, 0,25 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 16 g (0,40 moles, 2 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente



1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 10 h a 50 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se transfirió todo el ensayo a un matraz de cuello redondo de 1000 ml.

5 Se añadieron 350 ml de agua y 150 g de 1-pentanol a 70 °C con agitación. El valor del pH se ajustó de pH = 12 a pH = 2 mediante 41,3 g de solución acuosa de HCl al 32 %. La preparación se calentó a 90 °C y se agitó posteriormente durante 1 h. A continuación, la preparación se transfirió inmediatamente a un embudo de separación y las fases calientes se separaron unas de otras. Se desechó la fase acuosa que contenía NaCl y otros productos secundarios. Se separó la fase orgánica (que contenía ácido alquiletercarboxílico y alcoxilato de alquilo) y se retiró el 1-pentanol a 100 °C y <10 mbar. En un matraz de cuello redondo de 500 ml se mezcló con agitación la mezcla de ácido alquiletercarboxílico-alcohol de éter de alquilo con una solución acuosa de NaOH al 50 % a 75 °C, de modo que se  
10 obtuvo un valor de pH de pH = 7.

El grado de carboximetilación según RMN de <sup>1</sup>H en MeOD y RMN-TAI de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> es de aproximadamente el 89 %, de tal modo que están presentes el 11 % en moles de alcoxilato de alquilo. Esta mezcla se sometió a otra carboximetilación.

15 En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se agitaron 75 g (que contenían 0,1 moles de alcoxilato de alquilo, 1,0 equivalente) de la mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo (que contenían un 11 % en moles de alcohol de éter de alquilo) durante 30 min a 50 °C y 30 mbar. Después de anular el vacío con nitrógeno se añadieron 2,33 g (0,02 mol, 2,0 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético y se agitó a 50 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 0,1 g (0,0025 moles, 0,25 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro  
20 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 0,8 g (0,02 moles, 2 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 10 h a 50 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se transfirió todo el ensayo a un matraz de cuello redondo de 500 ml.

25 Se añadieron 110 ml de agua y 110 g de 1-pentanol a 60 °C con agitación. El valor del pH se ajustó de pH = 11 a pH = 3 mediante solución acuosa de HCl al 32 %. La preparación se calentó a 90 °C y se agitó posteriormente durante 1 h. A continuación, la preparación se transfirió inmediatamente a un embudo de separación y las fases calientes se separaron unas de otras. Se desechó la fase acuosa que contenía NaCl y otros productos secundarios. Se separó la fase orgánica (que contenía ácido alquiletercarboxílico y alcohol de éter de alquilo) y se retiró el 1-pentanol a 100 °C  
30 y <10 mbar. En un matraz de cuello redondo de 250 ml se mezcló con agitación la mezcla de ácido alquiletercarboxílico-alcohol de éter de alquilo con una solución acuosa de NaOH al 50 % a 60 °C, de modo que se obtuvo un valor de pH de pH = 7.

El grado de carboximetilación según RMN de <sup>1</sup>H en MeOD y RMN-TAI de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> es de aproximadamente el 95 %.

35 Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 12: C16C18-7PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18 - 7 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, básico se corresponde con la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.

40 En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 165,3 g (0,150 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18 - 7 PO - 10 EO - H que contenían 0,005 moles de C16C18 - 7 PO - 10 EO - K (del ejemplo de preparación de alcoxilato de alquilo 10, catalizado por KOH, básico) y 19,6 g (0,165 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético (pureza del 98 %) y se agitaron a 45 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se  
45 introdujeron 0,83 g (0,0206 moles, 0,1375 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 6,6 g (0,165 moles, 1,1 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 45 °C y 30 mbar. El vacío se anuló con  
50 N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %). Se obtuvo un líquido viscoso blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 7,5. El contenido de agua era del 1,3 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo (teniendo en cuenta el mayor peso molecular, se obtendría un número de OH de 44,6 mg KOH / g para la mezcla de reacción con un 0 % de reacción). La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 2 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 4,8 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 10,4 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de  
55 aproximadamente el 5 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 81 %.

Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 13: C16C18-7PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18 - 7 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, básico se corresponde con la mezcla de tensioactivos de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-

$(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_y\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{M}$  y del tensioactivo de la fórmula general (II)  $\text{R}^1\text{-O-(CH}_2\text{C}(\text{R}^2)\text{HO)}_x\text{-(CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_y\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-H}$  con  $\text{R}^1 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ,  $x = 0$ ,  $y = 7$  y  $z = 10$ ,  $\text{M} = \text{Na}$ .

5 En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 165,3 g (0,150 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18 - 7 PO - 10 EO - H que contenían 0,005 moles de C16C18 - 7 PO - 10 EO - K (del ejemplo de preparación de alcoxilato de alquilo 10, catalizado por KOH, básico) y 19,6 g (0,165 moles, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético (pureza del 98 %) y se agitaron a 45 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 0,83 g (0,0206 moles, 0,1375 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó una ligera corriente de N<sub>2</sub> y vacío de ~100 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 6,6 g (0,165 moles, 1,1 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 3 h a 45 °C y -100 mbar con una ligera corriente de N<sub>2</sub>. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

15 Se obtuvo un líquido viscoso blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 11,2. El contenido de agua era del 1,3 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo (teniendo en cuenta el mayor peso molecular, se obtendría un número de OH de 44,6 mg KOH / g para la mezcla de reacción con un 0 % de reacción). La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 3 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 4,8 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 12,4 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 2 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 73 %.

20 Para los ensayos de aplicación posteriores, el valor de pH se ajustó a un intervalo de 6 - 8 mediante la adición de un poco de ácido clorhídrico acuoso.

25 Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 14: C16C18-7PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18 - 7 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, básico

se corresponde con la mezcla de tensioactivos tensioactivo de la fórmula general (I)  $\text{R}^1\text{-O-(CH}_2\text{C}(\text{R}^2)\text{HO)}_x\text{-(CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_y\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{M}$  y del tensioactivo de la fórmula general (II)  $\text{R}^1\text{-O-(CH}_2\text{C}(\text{R}^2)\text{HO)}_x\text{-(CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_y\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-H}$  con  $\text{R}^1 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ,  $x = 0$ ,  $y = 7$  y  $z = 10$ ,  $\text{M} = \text{Na}$ .

30 En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 165,3 g (0,150 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18 - 7 PO - 10 EO - H que contenían 0,005 moles de C16C18 - 7 PO - 10 EO - K (del ejemplo de preparación de alcoxilato de alquilo 10, catalizado por KOH, básico) y 24,1 g (0,203 moles, 1,35 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético (pureza del 98 %) y se agitaron a 45 °C durante 15 min a 400 revoluciones por minuto a presión normal. A continuación se realizó el siguiente procedimiento ocho veces: se introdujeron 1,02 g (0,0253 moles, 0,1688 equivalentes) de micropellets de NaOH (diámetro 0,5 - 1,5 mm), se aplicó un vacío de 30 mbar para retirar el agua de reacción, se agitó durante 50 min y luego se anuló el vacío con N<sub>2</sub>. Se añadieron un total de 8,1 g (0,203 moles, 1,35 equivalentes) de micropellets de NaOH en un periodo de aproximadamente 6,5 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. A continuación se siguió agitando durante 3 h a 45 °C y con 30 mbar. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

40 Se obtuvo un líquido viscoso blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 7,5. El contenido de agua era del 1,5 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo (teniendo en cuenta el mayor peso molecular, se obtendría un número de OH de 43,4 mg KOH / g para la mezcla de reacción con un 0 % de reacción). La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 2 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 6,0 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 8,0 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 3 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 85 %.

45 Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 15: C16C18-7PO-10EO-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na / C16C18 - 7 PO - 10 EO - H por catálisis de KOH, básico

se corresponde con la mezcla de tensioactivos tensioactivo de la fórmula general (I)  $\text{R}^1\text{-O-(CH}_2\text{C}(\text{R}^2)\text{HO)}_x\text{-(CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_y\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{M}$  y del tensioactivo de la fórmula general (II)  $\text{R}^1\text{-O-(CH}_2\text{C}(\text{R}^2)\text{HO)}_x\text{-(CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_y\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-H}$  con  $\text{R}^1 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ,  $x = 0$ ,  $y = 7$  y  $z = 10$ ,  $\text{M} = \text{Na}$ .

55 En un matraz de esmerilado plano de 250 ml con agitador de paletas de tres pasos se pusieron 165,3 g (0,150 moles, 1,0 equivalentes) de C16C18 - 7 PO - 10 EO - H que contenían 0,005 moles de C16C18 - 7 PO - 10 EO - K (del ejemplo de preparación de alcoxilato de alquilo 10, catalizado por KOH, básico) y 12 g (0,150 moles, 1,0 equivalentes) de NaOH acuoso al 50 % y se agitaron a 400 revoluciones por minuto a presión normal. Se calentó a 80 °C y el agua de reacción se retiró a 30 mbar y 1,5 l N<sub>2</sub>/h durante 8 h. Durante la primera hora de este periodo, la velocidad de giro se aumentó a aproximadamente 1000 revoluciones por minuto. El contenido de agua era del 0.35 %.

Ahora se añadieron 19,6 g (0,165 mol, 1,1 equivalentes) de sal sódica de ácido cloroacético (98 % de pureza) en el intervalo de 7 h por porciones a 80 °C, 30 mbar y 1,5 l N<sub>2</sub>/h. A continuación se siguió agitando durante 4 h a 80 °C y con 30 mbar y 1,5 l N<sub>2</sub>/h. El vacío se anuló con N<sub>2</sub> y se terminó el ensayo (rendimiento >95 %).

Se obtuvo un líquido viscoso blanco-amarillento a 20 °C. El valor del pH (5 % en agua) fue de 9,6. El contenido de agua era del 0,2 %. La analítica se realizó de forma análoga al anterior ejemplo (teniendo en cuenta el mayor peso molecular, se obtendría un número de OH de 44,6 mg KOH / g para la mezcla de reacción con un 0 % de reacción). La proporción molar de sal sódica del ácido cloroacético es de aproximadamente el 1 % en moles. El contenido de NaCl es de aproximadamente el 4,8 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 13,3 mg KOH / g. La proporción molar de sal sódica de ácido glicólico es de aproximadamente el 12 % en moles. El grado de carboximetilación asciende al 83 %.

En caso necesario, después de la dilución con butildietilenglicol y agua, el valor del pH pudo ajustarse a pH = 7,75 con ayuda de ácido clorhídrico acuoso.

10 Comentario de la preparación de las mezclas de carboxilato de éter de alquilo (A) - alcohol de éter de alquilo (B):

15 Como puede verse en los ejemplos anteriores de las mezclas 1 a 15 (excluyendo V10 y V11) mediante el grado respectivo de carboximetilación, es más difícil, en el caso del uso eficaz del reactivo de carboximetilación (por ejemplo, <1,3 equivalentes de  $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ , de lo contrario se produce una gran cantidad de componentes secundarios que no son útiles para el uso posterior), alcanzar grados de carboximetilación de >84 %, cuantas más unidades de propilenoxi contenga el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) con el mismo grado de etoxilación: por ejemplo, un 85 % de grado de carboximetilación para la mezcla 8 (basada en C16C18C20-Guerbet-10EO) frente a un 75 % de grado de carboximetilación para la mezcla 4 (basada en C16C18-3PO-10EO) frente a un 70 % de grado de carboximetilación para la mezcla 5 (basada en C16C18-7PO-10EO). Esto era inesperado.

20 Grados muy elevados de carboximetilación, por ejemplo del 95 %, solo fueron posibles gracias a una reacción realizada por duplicado (y, por tanto, compleja) (véase la mezcla comparativa V11). Además, hubo que usar excesos muy elevados de sal sódica de ácido cloroacético (por ejemplo, 2,0 equivalentes). El tensioactivo se basó de nuevo en C16C18-3PO-10EO.

25 Sorprendentemente, se encontró que la presencia de catalizador de alcoxilación neutralizado tal como por ejemplo KOAc interfiere con la carboximetilación (véase mezcla comparativa V10). A pesar de que las condiciones de reacción eran por lo demás similares, el grado de carboximetilación era solo del 30 % (V10), mientras que en la mezcla 1a) era del 77 % (el tensioactivo se basaba en cada caso en C16C18-3PO-10EO).

Un enfoque de solución inesperado con presencia de KOAc (que es difícil de separar) se demuestra con la mezcla 2. Allí se añadió algo de agua al principio de la carboximetilación y se obtuvo por ello de nuevo un mejor grado de carboximetilación del 72 %.

30 Un enfoque mucho más simple y nuevo (porque evita la etapa de neutralización o una separación de sales respectivamente al final de la alcoxilación) es el uso de alcoxilato básico en la carboximetilación. Las mezclas 3 y 4 muestran un 74 o 75 % de grado carboximetilación. El tensioactivo se basó de nuevo en C16C18-3PO-10EO. Se incluyó la cantidad de base introducida a través del alcoxilato y la cantidad de micropellets de NaOH se redujo en consecuencia. En el caso del uso de productos desalinizados, el grado de carboximetilación era del 77 % (mezcla 1a).

35 La mezcla 1b) muestra la influencia sorprendentemente positiva de un agitador de disco dentado, esto permitió que el grado de carboximetilación aumentara del 77 a aproximadamente el 80 % en comparación con la mezcla 1a). Como puede verse sorprendentemente con la mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 12 o 13 comparado con la mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 5, un pequeño exceso de base (suma de alcoxilato básico y micropellets de NaOH) es ventajoso en comparación con la sal sódica del ácido cloroacético, ya que con el 81 % (mezcla 12) o el 73 % (mezcla 13) de grado de carboximetilación se puede lograr un mayor valor que con la mezcla 5 (70 % de grado de carboximetilación). Las diferencias entre la mezcla 12 y 13 respecto al grado de carboximetilación pueden explicarse por la presión menos reducida durante la reacción. Sin embargo, las presiones muy bajas de <20 mbar solo pueden lograrse con un mayor esfuerzo (por ejemplo, con una bomba más potente y, por lo tanto, más intensiva en energía o más cara) en un procedimiento a gran escala. Por lo tanto, el grado de carboximetilación del 73 % supone una mejora en comparación con el 70 %, dado que también es más fácil de implementar en procedimientos a gran escala. Un aumento del grado de carboximetilación al 85 % mediante el aumento de los equivalentes de la sal sódica del ácido cloroacético y del NaOH se muestra en la mezcla 14. La mezcla 15 muestra un procedimiento alternativo para preparar la mezcla de tensioactivos deseada, agotándose el agua de reacción resultante, antes de añadirse sal sódica de ácido cloroacético, para reducir la hidrólisis del reactivo de carboximetilación.

En los siguientes ensayos (por ejemplo, en la Tabla 1) se demuestra otra ventaja del procedimiento. No es necesario separar NaCl de forma compleja de las mezclas anteriores. Por lo tanto, se prescinde de las etapas adicionales de la bibliografía, como acidificación, separación de fases y nueva neutralización del ácido alquiletercarboxílico.

Ensayo de las mezclas de carboxilato de éter de alquilo (A) - alcohol de éter de alquilo (B)-:

55 Procedimientos de ensayo:

Determinación de la estabilidad

5 La determinación de la estabilidad de los concentrados de las mezclas de carboxilato de éter de alquilo (A) - alcohol de éter de alquilo (B) se realizó mediante observación óptica después de 2 semanas de almacenamiento a las temperaturas correspondientes. Los concentrados contenían agua y butildietilenglicol, así como las mezclas de carboxilato de éter de alquilo (A) - alcohol de éter de alquilo (B) descritas en los ejemplos de preparación (en caso necesario, el valor del pH se ajustó a un intervalo de 6,5 a 8 añadiendo ácido clorhídrico acuoso). Se anotó si los concentrados permanecen homogéneos o si se producen separaciones de fase significativas, que evitan una toma de muestras homogénea. Además, los concentrados se congelaron (en la medida de lo posible) a -18 °C y se descongelaron de nuevo a 20 °C y se observó si se produce una separación de fases irreversible.

Determinación de la viscosidad

10 La determinación de las viscosidades dinámicas de los concentrados de las mezclas de carboxilato de éter de alquilo (A) - alcohol de éter de alquilo (B) se realizó con un viscosímetro de la empresa Anton Parr: RheolabQC. Los concentrados contenían agua y butildietilenglicol (BDG) así como las mezclas de carboxilato de éter de alquilo (A) - alcohol de éter de alquilo (B) descritas en los ejemplos de preparación. Las viscosidades se realizaron a índices de cizalla de 10, 100, 250 y (opcionalmente) 1000 s<sup>-1</sup> y temperaturas de (opcionalmente) 5, 20 y 50 °C.

15 Determinación de la solubilidad

20 Los tensioactivos se agitaron a la concentración que debía examinarse en cada caso en agua con contenido en sal con la composición salina respectiva a 20 - 30 °C durante 30 min (como alternativa, el tensioactivo se disolvió en agua, en caso necesario, se ajustó el valor del pH a un intervalo de 6,5 a 8 añadiendo ácido clorhídrico acuoso y se disolvieron las cantidades correspondientes de la respectiva sal a 20 °C). A continuación, calentó paso a paso hasta que se produjo una turbidez o una separación de fases. Después, la muestra se enfrió cuidadosamente y se anotó el punto donde la solución se volvió clara o ligeramente dispersante de nuevo. Esto se anotó como el punto de turbidez. A ciertas temperaturas fijas, se anotó el aspecto de la solución de tensioactivo en agua salada. Las soluciones claras o soluciones que son ligeramente dispersantes y vuelven a ser más claras debido a la ligera cizalla (pero que no se segregan con el tiempo) se consideran aceptables. Dichas soluciones de tensioactivo ligeramente dispersantes se filtraron a través de un filtro con un tamaño de poro de 2 µm. No se observó ninguna separación.

Determinación de la tensión interfacial

30 Las tensiones interfaciales entre el petróleo crudo y el agua salina se determinaron en presencia de la solución de tensioactivo a temperatura mediante el procedimiento de gota en rotación en un SVT20 de la empresa DataPhysics. Para ello se inyectó una gota de petróleo en un capilar lleno de solución de tensioactivo salina a temperatura y se observó la expansión de la gota a aproximadamente 4500 revoluciones por minuto y se anotó la evolución en el tiempo de la tensión interfacial. La tensión interfacial IFT (o  $\sigma_{II}$ ) se calcula a este respecto, tal y como describe Hans-Dieter Dörfler en "Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme" Springer Verlag Berlin Heidelberg 2002, según la siguiente fórmula a partir del diámetro del cilindro  $d_z$ , la velocidad de giro  $w$  y la diferencia de densidad

$$(d_1-d_2): \sigma_{II} = 0,25 \cdot d_z^3 \cdot w^2 \cdot (d_1-d_2).$$

35 El grado API (grado del American Petroleum Institute) es una unidad de densidad convencional para petróleos crudos habitual en EE.UU. Se usa en todo el mundo para la caracterización y como escala de calidad del petróleo crudo. El grado API resulta de la densidad relativa  $\rho_{rel}$  del petróleo crudo a 15,56 °C (60 °F) en relación con el agua mediante

$$\text{grado API} = (141,5/\rho_{rel}) - 131,5.$$

Resultados del ensayo:

40 Se obtuvieron los siguientes resultados de ensayo: los resultados del ensayo en cuanto a estabilidad y viscosidad de los concentrados se representan en la Tabla 1.

Tabla 1 Concentrados de la mezcla de tensioactivos carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo

Ejemplo	Concentrado de tensioactivo	Viscosidad a 20 °C y distinto índice de cizalla	Viscosidad a 50 °C y distinto índice de cizalla	Aspecto después de dos semanas de almacenamiento a 20 °C	Aspecto después de la congelación y posterior descongelación a 20 °C
1	40 % en peso de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 1 b) [que contiene la mezcla de tensioactivos de C16C18-3PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na: C16C18-3PO-10EO- H (80 % en moles : 20 % en moles)] <sup>a)</sup> , 30 % en peso de BDG, 30 % en peso de agua	~ 65 mPas (100 Hz)	~ 25 mPas (100 Hz)	Líquido con cantidad muy reducida de cristales distribuidos homogéneamente, que se disuelven después de calentarse a 50 °C (dosificación homogénea del concentrado en solución salina a 20 °C y disolución completa en solución salina con 30000 ppm de salinidad total)	Líquido con cantidad reducida de cristales distribuidos homogéneamente, que se disuelven después de calentarse a 50 °C (dosificación homogénea del concentrado en solución salina a 20 °C y disolución completa en solución salina con 30000 ppm de salinidad total)
2	60 % en peso de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 5 [que contiene la mezcla de tensioactivos de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na: C16C18-7PO-10EO- H (70 % en moles : 30 % en moles)] <sup>b)</sup> , 20 % en peso de BDG, 20 % en peso de agua	~ 340 mPas (10 Hz) ~ 340 mPas (100 Hz) ~ 310 mPas (1000 Hz)	~ 110 mPas (10 Hz) ~ 100 mPas (100 Hz) ~ 100 mPas (1000 Hz)	Líquido con cantidad reducida de cristales distribuidos homogéneamente, que se disuelven después de calentarse a 50 °C (dosificación homogénea del concentrado en solución salina a 20 °C y disolución completa en solución salina con 30000 ppm de salinidad total)	Líquido con cantidad reducida de cristales distribuidos homogéneamente, que se disuelven después de calentarse a 50 °C (dosificación homogénea del concentrado en solución salina a 20 °C y disolución completa en solución salina con 30000 ppm de salinidad total)
3	40 % en peso de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 6 [que contiene la mezcla de tensioactivos de C16C18-7PO-4EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na: C16C18-4PO-10EO- H (61 % en moles : 39 % en moles)] <sup>c)</sup> , 30 % en peso de BDG, 30 % en peso de agua	~ 55 mPas (100 Hz)	~ 25 mPas (100 Hz)	Líquido con cantidad reducida de cristales distribuidos homogéneamente, que se disuelven después de calentarse a 50 °C (dosificación homogénea del concentrado en solución salina a 20 °C y disolución completa en solución salina con 30000 ppm de salinidad total)	Líquido con cantidad reducida de cristales distribuidos homogéneamente, que se disuelven después de calentarse a 50 °C (dosificación homogénea del concentrado en solución salina a 20 °C y disolución completa en solución salina con 30000 ppm de salinidad total)

(continuación)

Ejemplo	Concentrado de tensioactivo	Viscosidad a 20 °C y distinto índice de cizalla	Viscosidad a 50 °C y distinto índice de cizalla	Aspecto después de dos semanas de almacenamiento a 20 °C	Aspecto después de la congelación y posterior descongelación a 20 °C
4	60 % en peso de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 7 [que contiene la mezcla de tensioactivos de C16C18C20- Guerbet-18EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na: C16C18C20- Guerbet-18EO-H (87 % en moles : 13 % en moles)] <sup>e)</sup> , 20 % en peso de BDG, 20 % en peso de agua	~260 mPas (10 Hz) ~ 260 mPas (100 Hz) ~240 mPas (1000 Hz)	~ 60 mPas (10 Hz) ~ 67 mPas (100 Hz) ~ 71 mPas (1000 Hz)	Líquido claro (dosificación homogénea del concentrado en solución salina a 20 °C y disolución completa en solución salina con 30000 ppm de salinidad total)	Líquido claro (dosificación homogénea del concentrado en solución salina a 20 °C y disolución completa en solución salina con 30000 ppm de salinidad total)
5	40 % en peso de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 7 [que contiene la mezcla de tensioactivos de C16C18C20- Guerbet-18EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na: C16C18C20- Guerbet-18EO-H (87 % en moles : 13 % en moles)] <sup>e)</sup> , 30 % en peso de BDG, 30 % en peso de agua	~ 70 mPas (100 Hz)	~ 30 mPas (100 Hz)	Líquido claro (dosificación homogénea del concentrado en solución salina a 20 °C y disolución completa en solución salina con 30000 ppm de salinidad total)	No es posible la congelación a - 18 °C; después de 2 semanas de almacenamiento a - 18 °C líquido aún claro
<p>a) Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 1 b); se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 80 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 20 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 3 y z = 10, M = Na.</p> <p>b) Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 5; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 70 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 30 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.</p> <p>c) Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 6; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 61 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 39 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 4, M = Na.</p> <p>d) Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 8; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 85 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y del 15 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>/C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>, x = 0, y = 0 y z = 10, M = Na.</p> <p>e) Mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 7; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 87 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y del 13 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>/C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>, x = 0, y = 0 y z = 18, M = Na.</p>					

Como puede verse en la Tabla 1 mediante los Ejemplos 1 a 4, pueden obtenerse concentrados con un contenido activo de aproximadamente el 55 % (mezcla de tensioactivos), que permanecen estables a pesar de la presencia de ≥3 % en peso de NaCl (de la mezcla de carboxilato de éter de alquilo- alcohol de éter de alquilo): no hay separación de fases debido a la presencia de electrolitos. Por lo tanto, sobra la etapa de una separación compleja de NaCl por separación de fases (por ejemplo, acidificación, calentamiento a 90 °C, separación de fases opcionalmente con disolvente, neutralizar de nuevo la fase orgánica; véase también mezcla de carboxilato de éter de alquilo - alcóxido de alquilo 11) en la preparación de carboxilato de éter de alquilo. Esto significa una producción más rápida, menor consumo de productos químicos, menor consumo de energía y menores costes. Además, no se suministran aguas residuales ricas en sal a las aguas superficiales (a través de una planta depuradora). En su lugar, el NaCl de la

5  
10

preparación se bombea al yacimiento petrolífero. Allí encuentra agua salada de formación con un enorme exceso de NaCl con respecto a la cantidad bombeada.

- El transporte de estos concentrados (desde la planta de fabricación hasta el yacimiento) es menos perjudicial para el medio ambiente, ya que la proporción de agua transportada inútilmente es baja (no el 70 % en peso de agua, como con muchas soluciones de tensioactivo aniónico, sino, por ejemplo, solo el 20 - 30 % en peso) y, por lo tanto, se consume menos espacio y energía. Debido a las grandes cantidades (por ejemplo, 10000 toneladas al año de tensioactivo) para la explotación de un campo a lo largo de 10 años, el coste de un aislamiento de contenedor o del calentamiento moderado también vale la pena para mantener el concentrado a aproximadamente 15 - 20 °C, ya que se ahorra mucha energía en cuanto al transporte (menor consumo de diésel en barcos y camiones).
- 5 Como muestra el Ejemplo 5, el concentrado del Ejemplo 4 puede diluirse añadiendo cantidades iguales de BDG y agua y se obtienen concentrados muy estables al frío (a -18 °C el concentrado del Ejemplo 5 sigue siendo líquido), que pueden manejarse más fácilmente en el yacimiento (medidas de calentamiento menores); son posibles medidas de dilución en el lugar, ya que el agua y BDG pueden ponerse a disposición o están disponibles por separado).
- 10 Dichos concentrados de los Ejemplos 1 a 5 son fáciles de manejar en el campo, ya que sus viscosidades son inferiores a 1000 mPas a 50 °C (incluso a bajos índices de cizalla de 10 Hz) y, por lo tanto, no causan ningún problema con las bombas empleadas. Las menores cantidades de cristales distribuidos homogéneamente observadas en algunos concentrados tampoco son problemáticas, ya que se disuelven cuando se calientan brevemente a 50 °C. Como alternativa, el concentrado con los cristales puede bombearse homogéneamente al agua de inyección, disolviéndose el concentrado y los cristales inmediatamente.
- 15 Los resultados del ensayo en cuanto a solubilidad y tensión interfacial tras 3 h se representan en la Tabla 2.
- 20

Tabla 2 Tensiones interfaciales con la mezcla de tensioactivos carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo

Ejemplo	Formulación del tensioactivo	Solución salina	Petróleo crudo [° API]	IFT a temperatura	Solubilidad del tensioactivo en la solución salina a temperatura
1	0,11 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-3PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na: C16C18-3PO-10EO-H (80 % en moles : 20 % en moles) <sup>a)</sup>	~ 148200 ppm de contenido de sal con 585 ppm de cationes divalentes (14,4 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 0,15 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,15 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,15 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,079 mN/m a 60 °C	Dispersa ligeramente a 60 °C
V2	0,1 % sal sódica de sulfonato de dodecilbenceno <sup>b)</sup>	~ 103130 ppm de contenido de sal con 3513 ppm de cationes divalentes (8,98 % de NaCl, 0,11 % de KCl, 0,90 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,90 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,11 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	>1 mN/m a 60 °C	Insoluble a 60 °C
V3	0,1 % sal sódica de sulfonato de dodecilbenceno <sup>b)</sup>	~ 103130 ppm de contenido de sal con 3513 ppm de cationes divalentes (8,98 % de NaCl, 0,11 % de KCl, 0,90 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,90 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,11 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	>1 mN/m a 80 °C	Insoluble a 80 °C

ES 2 762 956 T3

(continuación)

Ejemplo	Formulación del tensioactivo	Solución salina	Petróleo crudo [° API]	IFT a temperatura	Solubilidad del tensioactivo en la solución salina a temperatura
4	0,22 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-7PO-4EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na: C16C18-7PO-4EO-H (61 % en moles : 39 % en moles) <sup>c)</sup>	~ 29910 ppm de contenido de sal con 117 ppm de cationes divalentes (2,88 % de NaCl, 0,03 % de KCl, 0,03 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,03 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,03 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,089 mN/m a 60 °C	claro a 60 °C
5	0,22 % de mezcla de tensioactivos de C16C18C20-Guerbet-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18C20-Guerbet-10EO-H (85 % en moles : 15 % en moles) <sup>d)</sup>	~ 69580 ppm de contenido de sal con 273 ppm de cationes divalentes (6,72 % de NaCl, 0,07 % de KCl, 0,07 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,07 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,07 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,072 mN/m a 100 °C	dispersa ligeramente a 100 °C
6	0,22 % de mezcla de tensioactivos de C16C18C20-Guerbet-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18C20-Guerbet-10EO-H (85 % en moles : 15 % en moles) <sup>d)</sup>	~ 65670 ppm de contenido de sal con 2236 ppm de cationes divalentes (5,71 % de NaCl, 0,07 % de KCl, 0,57 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,57 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,07 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,021 mN/m a 100 °C	dispersa ligeramente a 100 °C
V7	0,11 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-3PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-3PO-10EO-H (25 % en moles : 75 % en moles) <sup>e)</sup>	~ 69580 ppm de contenido de sal con 273 ppm de cationes divalentes (6,72 % de NaCl, 0,07 % de KCl, 0,07 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,07 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,07 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,332 mN/m a 60 °C	claro a 60 °C
V8	0,22 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-7PO-4EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO-4EO-H (40 % en moles : 60 % en moles) <sup>f)</sup>	~ 29910 ppm de contenido de sal con 117 ppm de cationes divalentes (2,88 % de NaCl, 0,03 % de KCl, 0,03 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,03 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,03 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,536 mN/m a 60 °C	claro a 60 °C
9	0,11 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-3PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-3PO-10EO-H (80 % en moles : 20 % en moles) <sup>a)</sup>	~ 140700 ppm de contenido de sal con 4957 ppm de cationes divalentes (12,2 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 1,27 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 1,27 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,15 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,007 mN/m a 60 °C	Dispensa ligeramente a 60 °C



(continuación)

Ejemplo	Formulación del tensioactivo	Solución salina	Petróleo crudo [° API]	IFT a temperatura	Solubilidad del tensioactivo en la solución salina a temperatura
10	0,22 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na: C16C18-7PO-10EO-H (70 % en moles : 30 % en moles) <sup>9)</sup>	~ 30780 ppm de contenido de sal con 155 ppm de cationes divalentes	38	0,003 mN/m a 92 °C	Dispersa ligeramente a 92 °C
<p>a) Derivado de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 1 b); se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 80 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 20 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 3 y z = 10, M = Na.</p> <p>b) Sal sódica de sulfonato de dodecibenceno (Lutensit A-LBN, 50 % de contenido activo).</p> <p>c) Derivado de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 6; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 61 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 39 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 4, M = Na.</p> <p>d) Derivado de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 8); se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 85 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y del 15 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>/C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>, x = 0, y = 0 y z = 10, M = Na.</p> <p>e) Preparado a partir de una mezcla del 0,0625 % del alcohol de éter de alquilo 1, que se corresponde con el tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 3 y z = 10, y el 0,0375 % de la mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 1 b), que se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 80 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 20 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 3 y z = 10, M = Na.</p> <p>f) Preparado a partir de la mezcla del 0,052 % del alcohol de éter de alquilo 6, que se corresponde con el tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 4, y el 0,148 % de la mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 6, que se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 61 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 39 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 4, M = Na.</p> <p>g) Derivado de la mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 5; que se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 70 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 30 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>HO))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>HO))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.</p>					

Como se desprende de la Tabla 2, la mezcla de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo en la proporción molar reivindicada, en función de diferentes restos alquilo y con diferentes grados de alcoxilación, proporcionan tensiones interfaciales de <0,1 mN/m a >55 °C y una concentración total de tensioactivo de <0,5 % de tensioactivo. Sorprendentemente, este es el caso cuando, entre otras cosas, existe cierto grado de carboximetilación en la mezcla de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo. Los ejemplos comparativos V7 y V8 muestran que un grado de carboximetilación del 25 o del 40 % no es suficiente, para reducir la tensión interfacial a <0,1 mN/m. Sin embargo, si compara el Ejemplo 4 con el Ejemplo comparativo V8, se puede observar que en condiciones idénticas la tensión interfacial se redujo a 0,089 mN/m (Ejemplo 4), al elevarse el grado de carboximetilación del 40 al 61 %. La mezcla usada de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo se basaba en un alcohol graso C16C18 primario lineal reaccionado con 7 equivalentes de óxido de propileno y 4 equivalentes de óxido de etileno y el correspondiente carboxilato.

Los Ejemplos 5 y 6 muestran una mezcla de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo que se basa en un alcohol de Guerbet C16C18C20 primario (y el alcohol ramificado con el mismo) reaccionado con 10 equivalentes de óxido de etileno y el correspondiente carboxilato. El grado de carboximetilación asciende al 85 %. A pesar de las difíciles condiciones de ensayo (alta temperatura de 100 °C, petróleo medio con 25,9° API y salinidad media con contenidos de sal de aproximadamente el 6,5 - 6,9 %), se lograron tensiones interfaciales de 0,072 mN/m (Ej. 5) o 0,021 mN/m (Ej. 6). Sorprendentemente, la tensión interfacial en el Ejemplo 6 es menor (0,021 mN/m) que en el Ejemplo 5 (0,072 mN/m) a pesar de la concentración mucho mayor de cationes divalentes (2236 ppm frente a 273 ppm). También es sorprendente la buena tolerancia a la dureza, porque a pesar de la presencia de cationes divalentes no se pueden observar diferencias en la solubilidad. Los sulfonatos orgánicos usados comúnmente en la extracción

terciaria de petróleo, como por ejemplo sulfonato de dodecibenceno (Ejemplos comparativos V2 y V3), son ciertamente estables a hidrólisis, pero insolubles solos en las condiciones seleccionadas (10,3 % de contenido en sal con 3513 ppm de cationes divalentes a 60 u 80 °C en el Ejemplo comparativo V2 o V3).

5 La comparación del Ejemplo 1 y con el Ejemplo 9 muestra resultados igualmente sorprendentes. La mezcla usada de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo se basaba en un alcohol graso C16C18  
 10 primario lineal reaccionado con 3 equivalentes de óxido de propileno y 10 equivalentes de óxido de etileno y el correspondiente carboxilato. El grado de carboximetilación se encontraba en el 80 %. Con contenidos de sal de aproximadamente el 15 o aproximadamente el 14 %, en el caso de 4957 ppm de cationes divalentes podrían lograrse incluso tensiones interfaciales ultrabajas: 0,007 mN/m en el Ejemplo 9. Con una menor dureza del agua (585 ppm de  
 15 cationes divalentes en el Ej. 1) pero condiciones por lo demás análogas, la tensión interfacial fue mayor en el Ej. 1, pero aún así <0,1 mN/m. En el Ejemplo 10 se lograron tensiones interfaciales sorprendentemente ultrabajas de 0,003 mN/m en un petróleo crudo ligero (38° API) a alta temperatura (92 °C) con ayuda de una mezcla de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo. La mezcla usada de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo se basaba en un alcohol graso C16C18 primario lineal reaccionado con 7 equivalentes de óxido de propileno y 4 equivalentes de óxido de etileno y el correspondiente carboxilato. El grado de carboximetilación asciende al 70 %. La tensión interfacial después de 3 h fue de 0,003 mN/m, como se describe. Después de 30 min, la tensión interfacial ya era de 0,007 mN/m.

Tabla 3 Tensiones interfaciales con la mezcla de tensioactivos carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo y codisolvente

Ejemplo	Formulación del tensioactivo	Solución salina	Petróleo crudo [°API]	IFT a temperatura	Solubilidad del tensioactivo en la solución salina a temperatura
1	0,11 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-3PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-3PO- 10EO-H (80 % en moles : 20 % en moles) <sup>a)</sup>	~ 148200 ppm de contenido de sal con 585 ppm de cationes divalentes (14,4 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 0,15 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,15 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,15 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,079 mN/m a 60 °C	Dispersa ligeramente a 60 °C
2	0,11 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-3PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-3PO- 10EO-H (80 % en moles : 20 % en moles) <sup>a)</sup> y el 0,03 % de butildietilenglicol	~ 148200 ppm de contenido de sal con 585 ppm de cationes divalentes (14,4 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 0,15 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,15 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,15 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,035 mN/m a 60 °C	Claro a 60 °C
3	0,22 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-3PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-3PO- 10EO-H (80 % en moles : 20 % en moles) <sup>a)</sup> y el 0,06 % de butildietilenglicol	~ 140700 ppm de contenido de sal con 4957 ppm de cationes divalentes (12,2 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 1,27 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 1,27 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,15 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,019 mN/m a 60 °C	Dispersa ligeramente a 60 °C
V4	0,2 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-3PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-3PO- 10EO-H (95 % en moles : 5 % en moles) <sup>b)</sup> y el 0,06 % de butildietilenglicol	~ 140700 ppm de contenido de sal con 4957 ppm de cationes divalentes (12,2 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 1,27 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 1,27 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,15 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,109 mN/m a 60 °C	Dispersa ligeramente a 60 °C

(continuación)

Ejemplo	Formulación del tensioactivo	Solución salina	Petróleo crudo [° API]	IFT a temperatura	Solubilidad del tensioactivo en la solución salina a temperatura
5	0,22 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO- 10EO-H (81 % en moles : 19 % en moles <sup>c)</sup> ) y el 0,073 % de butildietilenglicol	~ 30780 ppm de contenido de sal con 155 ppm de cationes divalentes	38	0,002 mN/m a 92 °C	Dispersa ligeramente a 92 °C
6	0,22 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO- 10EO-H (73 % en moles: 27 % en moles <sup>d)</sup> ) y el 0,073 % de butildietilenglicol	~ 30780 ppm de contenido de sal con 155 ppm de cationes divalentes	38	0,001 mN/m a 92 °C	Dispersa ligeramente a 92 °C
7	0,11 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18C20-Guerbet-18EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18C20-Guerbet-18EO-H (87 % en moles : 13 % en moles <sup>e)</sup> ) y el 0,082 % de butildietilenglicol	~ 148200 ppm de contenido de sal con 585 ppm de cationes divalentes (14,4 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 0,15 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,15 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,15 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	25,9	0,041 mN/m a 100 °C	Dispersa ligeramente a 100 °C

a) Derivado de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 1 b); se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 80 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 20 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 3 y z = 10, M = Na.

b) Derivado de la mezcla comparativa de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo V11; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 95 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 5 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 3 y z = 10, M = Na.

c) Derivado de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 12; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 81 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 19 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.

d) Derivado de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 13; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 73 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 27 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.

e) Derivado de la mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 7; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 87 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y del 13 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>/C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>, x = 0, y = 0 y z = 18, M = Na

Como se desprende de la Tabla 3, las mezclas reivindicadas de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo proporcionan, incluso en presencia de codisolvente (butildietilenglicol BDG), tensiones interfaciales de <0,1 mN/m a >55 °C y una concentración total de tensioactivo de <0,5 % de tensioactivo. La comparación de los Ejemplos 1 y 2 muestra la contribución del butildietilenglicol como codisolvente (condiciones idénticas): Ej. 1 sin BDG, Ej. 2 con BDG. La tensión interfacial pudo reducirse aún más de 0,079 a 0,035 mN/m. Usando el Ejemplo 3 y el Ejemplo comparativo V4 se encontró, sorprendentemente, que un grado muy alto de carboximetilación no tiene por qué ser ventajoso. En las rigurosas condiciones salinas con un contenido de sal de aproximadamente el 14,1 % y casi 5000 ppm de cationes divalentes (dureza del agua), una mezcla de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo, que se basa en un alcohol graso C16C18 primario lineal reaccionado con 3 equivalentes de óxido de propileno y 10 equivalentes de óxido de etileno, con un grado de carboximetilación del 80 % (Ejemplo 3) en presencia de BDG, proporciona una tensión interfacial de 0,019 mN/m en un petróleo crudo medio (25,9° API) a 60 °C (Ejemplo 3), mientras que, en condiciones análogas, una mezcla de tensioactivos correspondiente con un grado de carboximetilación del 95 %, que no es de acuerdo con la invención, solo una tensión interfacial de 0,109 mN/m.

5 Se pueden lograr tensiones interfaciales ultrabajas con las formulaciones de tensioactivo reivindicadas, como se muestra en los Ejemplos 5 y 6. Las mezclas de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo, que se basan en un alcohol graso C16C18 primario lineal reaccionado con 7 equivalentes de óxido de propileno y 10 equivalentes de óxido de etileno y el correspondiente carboxilato, mezcladas con butildietilenglicol dan como resultado 0,001 mN/m (Ejemplo 5) o 0,002 mN/m (Ejemplo 6), es decir, tensiones interfaciales ultrabajas. Estos son valores sorprendentemente bajos, si se considera que el grado de carboximetilación de la mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo es solo del 81 % (Ejemplo 5) o incluso solo del 73 % (Ejemplo 6). Además, existen condiciones más difíciles, al tratarse de temperaturas elevadas (92 °C, debido a la mayor fluctuación de la interfaz petróleo-agua a esta temperatura, es difícil conseguir tensiones interfaciales bajas con un solo tensioactivo o dos tensioactivos muy similares) y no se recomienda el uso de álcali debido a la dureza del agua (la precipitación provocaría el bloqueo de la formación).

15 El Ejemplo 7 muestra una mezcla de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo que se basa en un alcohol de Guerbet C16C18C20 primario (y el alcohol ramificado con el mismo) reaccionado con 18 equivalentes de óxido de etileno y el correspondiente carboxilato. El grado de carboximetilación asciende al 87 %. A pesar de las difíciles condiciones de ensayo (alta temperatura de 100 °C, petróleo medio con 25,9° API y salinidad alta con contenidos de sal de aproximadamente el 14,8 %), se logró en presencia de butildietilenglicol una tensión interfacial de 0,041 mN/m.

Tabla 4 Tensiones interfaciales con la mezcla de tensioactivos carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo y cotensioactivo (y opcionalmente con codisolvente)

Ejemplo	Formulación del tensioactivo	Solución salina	Petróleo crudo [°API]	IFT a temperatura	Solubilidad del tensioactivo en la solución salina a temperatura
1	0,11 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO- 10EO-H (73 % en moles: 27 % en moles) <sup>a)</sup> y el 0,037 % de butildietilenglicol y el 0,146 % de Glucocon 225DK <sup>b)</sup>	~ 129000 ppm de contenido de sal con 10820 ppm de cationes divalentes	29,6	0,009 mN/m a 67 °C	claro a 67 °C
2	0,11 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO- 10EO-H (81 % en moles : 19 % en moles) <sup>c)</sup> y el 0,037 % de butildietilenglicol y el 0,146 % de Glucocon 225DK <sup>b)</sup>	~ 30780 ppm de contenido de sal con 155 ppm de cationes divalentes	38	0,007 mN/m a 92 °C	claro a 92 °C
3	0,11 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-3PO-10EO- CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-3PO- 10EO-H (80 % en moles : 20 % en moles) <sup>d)</sup> y el 0,146 % de Hostapur SAS 30 <sup>e)</sup>	~ 103130 ppm de contenido de sal con 3513 ppm de cationes divalentes (8,98 % de NaCl, 0,11 % de KCl, 0,90 % de MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O, 0,90 % de CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O, 0,11 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	29,6	0,045 mN/m a 80 °C	claro a 80 °C

20

(continuación)

Ejemplo	Formulación del tensioactivo	Solución salina	Petróleo crudo [°API]	IFT a temperatura	Solubilidad del tensioactivo en la solución salina a temperatura
<p>a) Derivado de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 13; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 73 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) <math>R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M</math> y el 27 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) <math>R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H</math> con <math>R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}</math>, <math>x = 0</math>, <math>y = 7</math> y <math>z = 10</math>, <math>M = Na</math>.</p> <p>b) alquilpoliglucósido (a base de un resto alquilo con 8 a 10 átomos de carbono) con un contenido de principio activo del 68,3 %.</p> <p>c) Derivado de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 12; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 81 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) <math>R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M</math> y el 19 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) <math>R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H</math> con <math>R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}</math>, <math>x = 0</math>, <math>y = 7</math> y <math>z = 10</math>, <math>M = Na</math>.</p> <p>d) Derivado de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 1 b); se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 80 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) <math>R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M</math> y el 20 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) <math>R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H</math> con <math>R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}</math>, <math>x = 0</math>, <math>y = 3</math> y <math>z = 10</math>, <math>M = Na</math>.</p> <p>e) Sal sódica de sulfonato de alcano secundario con 14 a 17 átomos de carbono y un 32,3 % de principio activo</p>					

5 Como se desprende de la Tabla 4, las mezclas reivindicadas de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo proporcionan, incluso en presencia de cotensioactivos (opcionalmente también en presencia adicional de codisolvente), tensiones interfaciales de  $<0,1$  mN/m a  $>55$  °C y una concentración total de tensioactivo de  $<0,5$  % de tensioactivo. Como muestran los Ejemplos 1 y 2, las mezclas reivindicadas de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo, que se basan en un alcohol graso C16C18 primario lineal reaccionado con 7 equivalentes de óxido de propileno y 10 equivalentes de óxido de etileno y el correspondiente carboxilato, en presencia de butildietilenglicol y de un poliglucósido de alquilo a base de C8C10 (Glucopon DK 225) conducen incluso a tensiones interfaciales ultrabajas de 0,009 o 0,007 mN/m. Como se puede ver, las condiciones difieren considerablemente. En el Ejemplo 1 existe una alta salinidad (aproximadamente el 12,9 % de contenido de sal) con una dureza muy alta ( $>10000$  ppm de cationes divalentes), un petróleo crudo medio (29,6° API) y una temperatura elevada (67 °C). En el Ejemplo 2, sin embargo, la salinidad y la dureza del agua para aplicaciones EOR son moderadas (30780 ppm de TDS y 155 ppm de cationes divalentes), el petróleo crudo es ligero (38 °API), pero la temperatura es alta (92 °C). Además, la proporción de carboxilato de éter de alquilo a alcohol de éter de alquilo varía (73:27 u 81 : 19 % en moles). Si se compara el Ejemplo 2 de la Tabla 4 con el Ejemplo 5 de la Tabla 3, se puede constatar que las condiciones son muy similares, pero la presencia del Glucopon 225 DK conduce a soluciones de tensioactivo acuosas claras. Por otro lado, la tensión interfacial es algo mayor, pero todavía está en el intervalo ultrabajo.

20 El Ejemplo 3 de la Tabla 4 muestra que los sulfonatos orgánicos tales como por ejemplo el sulfonato de parafina C14C17 secundario (Hostapur SAS 30) también se pueden usar como cotensioactivo. Sin embargo, en comparación con los Ejemplos 1 y 2, se usó una mezcla de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo con un menor grado de propoxilación (3 en lugar de 7 unidades propoxi) y ningún codisolvente. La tensión interfacial de 0,045 mN/m es inferior a 0,1 mN/m.

25 Tabla 5 Tensiones interfaciales con la mezcla de tensioactivos carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo y codisolvente a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas

Ejemplo	Formulación del tensioactivo	Solución salina	Petróleo crudo [°API]	IFT a temperatura	Solubilidad del tensioactivo en la solución salina a temperatura
1	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % en moles : 27 % en moles) <sup>a)</sup> ) y el 0,05 % de butildietilenglicol	~ 79450 ppm de contenido de sal con ~310 ppm de cationes divalentes	38	0,004 mN/m a 60 °C	claro a 60 °C
2	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % en moles : 27 % en moles) <sup>a)</sup> ) y el 0,05 % de butildietilenglicol	~ 79450 ppm de contenido de sal con ~310 ppm de cationes divalentes	38	0,006 mN/m a 90 °C	Dispersa ligeramente a 90 °C

(continuación)

Ejemplo	Formulación del tensioactivo	Solución salina	Petróleo crudo [°API]	IFT a temperatura	Solubilidad del tensioactivo en la solución salina a temperatura
3	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % en moles : 27 % en moles) <sup>a)</sup> ) y el 0,05 % de butildietilenglicol	~ 49670 ppm de contenido de sal con ~195 ppm de cationes divalentes	29	0,005 mN/m a 90 °C	Dispersa ligeramente a 90 °C
4	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % en moles : 27 % en moles) <sup>a)</sup> ) y el 0,05 % de butildietilenglicol	~ 49670 ppm de contenido de sal con ~195 ppm de cationes divalentes	29	0,006 mN/m a 110 °C	Dispersa ligeramente a 110 °C

a) Derivado de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 13; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 73 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 27 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.

5 Como se desprende de la Tabla 5, las mezclas reivindicadas de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo mezcladas con butildietilenglicol proporcionan tensiones interfaciales ultrabajas de <0,01 mN/m a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Así, la misma mezcla de tensioactivos en la misma agua salina proporciona una tensión interfacial de 0,004 mN/m a 60 °C (Ejemplo 1) y una tensión interfacial de 0,006 mN/m a 90 °C (Ejemplo 2). En otra agua salina y en comparación con otro petróleo crudo, la misma mezcla de tensioactivos proporciona una tensión interfacial de 0,005 mN/m a 90 °C (Ejemplo 3) y una tensión interfacial de 0,006 mN/m a 110 °C (ejemplo 4).

Otros resultados del ensayo en cuanto a solubilidad y tensión interfacial tras 3 - 8 h se representan en la Tabla 6.

10 Tabla 6 Tensiones interfaciales con la mezcla de tensioactivos carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo y codisolvente a lo largo de un amplio intervalo de petróleo e intervalo de salinidad

Ejemplo	Formulación del tensioactivo	Solución salina	Petróleo crudo [°API]	IFT a temperatura	Solubilidad del tensioactivo en la solución salina a temperatura
1	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % en moles : 27 % en moles) <sup>a)</sup> ) y el 0,05 % de butildietilenglicol	~ 49670 ppm de contenido de sal con ~195 ppm de cationes divalentes	38	0,007 mN/m a 110 °C	Dispersa ligeramente a 110 °C
2	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % en moles : 27 % en moles) <sup>a)</sup> ) y el 0,05 % de butildietilenglicol	~ 46830 ppm de contenido de sal con ~1600 ppm de cationes divalentes	38	0,009 mN/m a 110 °C	Dispersa ligeramente a 110 °C
3	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % en moles : 27 % en moles) <sup>a)</sup> ) y el 0,05 % de butildietilenglicol	~ 49670 ppm de contenido de sal con ~195 ppm de cationes divalentes	29	0,003 mN/m a 100 °C	Dispersa ligeramente a 100 °C

(continuación)

Ejemplo	Formulación del tensioactivo	Solución salina	Petróleo crudo [°API]	IFT a temperatura	Solubilidad del tensioactivo en la solución salina a temperatura
4	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % en moles : 27 % en moles) <sup>a)</sup> ) y el 0,05 % de butildietilenglicol	~ 79450 ppm de contenido de sal con ~ 310 ppm de cationes divalentes	38	0,001 mN/m a 80 °C	claro a 80 °C
5	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % en moles : 27 % en moles) <sup>a)</sup> ) y el 0,05 % de butildietilenglicol	~ 64560 ppm de contenido de sal con ~250 ppm de cationes divalentes	38	0,008 mN/m a 80 °C	claro a 80 °C
6	0,20 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % en moles : 27 % en moles) <sup>a)</sup> ) y el 0,07 % de butildietilenglicol	~ 29780 ppm de contenido de sal con ~1500 ppm de cationes divalentes	38	0,002 mN/m a 90 °C	claro a 90 °C

a) Derivado de mezcla de carboxilato de éter de alquilo-alcohol de éter de alquilo 13; se corresponde con la mezcla de tensioactivos del 73 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (I) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M y el 27 % en moles del tensioactivo de la fórmula general (II) R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>))<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>))<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-H con R<sup>1</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.

5 Como se desprende de la Tabla 6, las mezclas reivindicadas de tensioactivos de carboxilato de éter de alquilo - alcohol de éter de alquilo mezcladas con butildietilenglicol proporcionan tensiones interfaciales ultrabajas de <0,01 mN/m a lo largo de un amplio intervalo de petróleo y de salinidad. Así, la misma mezcla de tensioactivos proporciona en cada caso a 110 °C y en cada caso con el mismo petróleo una tensión interfacial de 0,007 mN/m (Ejemplo 1) o una tensión interfacial de 0,009 mN/m (Ejemplo 2) en dos aguas salinas. Las salinidades de las dos aguas salinas son comparables (~49670 ppm frente a 46830 ppm de contenido en sal), sin embargo, la proporción de cationes divalentes en el Ejemplo 2 es ocho veces mayor que en el Ejemplo 1 (~195 ppm frente a 1600 ppm). El Ejemplo 6 muestra que la misma mezcla de tensioactivos produce una tensión interfacial baja de 0,002 mN/m incluso con contenidos de sal más bajos (~29780 ppm de sal) con una alta proporción de cationes divalentes (~1500 ppm). Esto es muy sorprendente, ya que los tensioactivos aniónicos suelen ser muy sensibles a los cationes polivalentes. El Ejemplo 3 muestra en comparación con el Ejemplo 1 que la misma mezcla de tensioactivos en la misma agua salada a una temperatura similar también en diferentes petróleos (29° API en el Ejemplo 3, todos los demás ejemplos 38° API) resulta en bajas tensiones interfaciales: 0,003 mN/m (Ejemplo 3). En otra agua salina y en comparación con otro petróleo crudo, la misma mezcla de tensioactivos proporciona una tensión interfacial de 0,005 mN/m a 90 °C (Ejemplo 3) y una tensión interfacial de 0,006 mN/m a 110 °C (ejemplo 4).

Los Ejemplos 4 y 5 muestran que la misma mezcla de tensioactivos a la misma temperatura de 80 °C en el mismo petróleo produce tensiones interfaciales bajas de <0,01 mN/m incluso con diferentes salinidades (~79450 ppm frente a ~64560 ppm de contenido de sal).

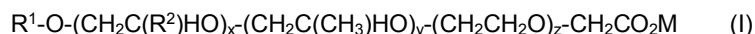
20

## REIVINDICACIONES

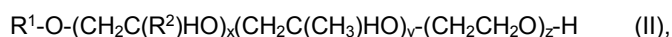
1. Procedimiento para la extracción de petróleo de yacimientos petrolíferos subterráneos, en el que una formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal, que comprende una mezcla de tensioactivos para reducir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a  $< 0,1$  mN/m a la temperatura del yacimiento, se introduce a presión en un yacimiento petrolífero a través de al menos un pozo de inyección y el petróleo crudo se extrae del yacimiento a través de al menos un pozo de producción, **caracterizado porque**

a) el yacimiento petrolífero presenta una temperatura del yacimiento de  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , un petróleo crudo con más de  $20^{\circ}$  API y un agua del yacimiento con más de 100 ppm de cationes divalentes;

y  
b) la mezcla de tensioactivos contiene al menos un tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I)



y al menos un tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II)



estando presente, durante la introducción a presión, en la mezcla de tensioactivos una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de  $51 : 49$  a  $92 : 8$  y sirviendo el tensioactivo no iónico (B) de material de partida para el tensioactivo aniónico (A), en las que

$\text{R}^1$  representa un resto hidrocarburo alifático primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono; y

$\text{R}^2$  representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 2 a 14 átomos de carbono; y

M representa H, Na, K o  $\text{NH}_4$ ; y

x representa un número de 0 a 10; y

y representa un número de 0 a 50; y

z representa un número de 1 a 35;

en donde la suma de  $x + y + z$  representa un número de 3 a 80 y los  $x+y+z$  grupos alcoxilato pueden estar dispuestos distribuidos estadísticamente, de forma alterna o en bloques; y en donde la suma de  $x + y$  representa un número  $> 0$ , en el caso de que  $\text{R}^1$  sea un resto hidrocarburo alifático primario lineal, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono;

y  
c) la concentración de todos los tensioactivos en conjunto es del 0,05 al 0,49 % en peso en relación con la cantidad total de la formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** está presente, durante la introducción a presión, en la mezcla de tensioactivos una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de  $60 : 49$  a  $92 : 8$  y sirviendo el tensioactivo no iónico (B) de material de partida para el tensioactivo aniónico (A).

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** está presente, durante la inyección, en la mezcla de tensioactivos una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) a tensioactivo no iónico (B) de  $60 : 40$  a  $92 : 8$ , preferentemente de  $70 : 30$  a  $92 : 8$ , sirviendo el tensioactivo no iónico (B) de material de partida para el tensioactivo aniónico (A), y reduciéndose preferentemente la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a  $< 0,05$  mN/m a la temperatura del yacimiento.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** está presente, durante la inyección, en la mezcla de tensioactivos una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) a tensioactivo no iónico (B) de  $70 : 30$  a  $89 : 11$ , sirviendo el tensioactivo no iónico (B) de material de partida para el tensioactivo aniónico (A), y reduciéndose la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a  $< 0,01$  mN/m.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**

$\text{R}^1$  representa un resto hidrocarburo alifático primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono; y

$\text{R}^2$  representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 2 a 14 átomos de carbono; y

M representa H, Na, K o  $\text{NH}_4$ ; y

x representa un número de 1 a 10; y

y representa un número de 0 a 50; y

z representa un número de 3 a 35;

en donde la suma de  $x + y + z$  representa un número de 4 a 80.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**



R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario ramificado saturado con 10 a 36 átomos de carbono; y  
 R<sup>2</sup> representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 2 a 14 átomos de carbono; y  
 M representa H, Na, K o NH<sub>4</sub>; y  
 x representa un número de 0 a 10; y  
 y representa el número 0; y  
 z representa un número de 3 a 35;

en donde la suma de x + y + z representa un número de 3 a 45.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o la reivindicación 6, **caracterizado porque**

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario ramificado saturado con 16 a 20 átomos de carbono, tratándose preferentemente de 2-hexildecilo, 2-octildecilo, 2-hexildodecilo, 2-octildodecilo o una mezcla de los restos hidrocarburo mencionados; y  
 y x representa preferentemente el número 0.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o la reivindicación 6, **caracterizado porque**

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario ramificado saturado con 24 a 28 átomos de carbono, tratándose de 2-deciltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-decilhexadecilo o 2-dodeciltetradecilo o una mezcla de los restos hidrocarburo mencionados; y  
 y x representa preferentemente el número 0.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono; y  
 x representa el número 0; y  
 y representa un número de 3 a 25; y  
 z representa un número de 3 a 30;

y la suma de x + y + z representa un número de 6 a 55.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque**

x representa el número 0; y  
 y representa un número de 3 a 10; y  
 z representa un número de 4 a 15;

y la suma de x + y + z representa un número de 7 a 25.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, 9 y 10, **caracterizado porque**

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 13 a 20 átomos de carbono.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 y 9 a 11, **caracterizado porque**

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario lineal saturado con 16 a 18 átomos de carbono.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la suma de x + y + z representa un número de 7 a 24.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la formulación acuosa de tensioactivo contiene un polímero espesante del grupo de los biopolímeros o del grupo de los copolímeros a base de acrilamida.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** la mezcla de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se facilita en forma de un concentrado que contiene del 20 % en peso al 70 % en peso de la mezcla de tensioactivos, del 10 % en peso al 40 % en peso de agua y del 10 % en peso al 40 % en peso de un codisolvente, con respecto a la cantidad total del concentrado, en donde preferentemente

- a) el codisolvente está seleccionado del grupo de los alcoholes alifáticos con 3 a 8 átomos de carbono o del grupo de los alquilmonoetilenglicoles, de los alquildietilenglicoles o de los alquiltrietilenglicoles, siendo el resto alquilo un resto hidrocarburo alifático con de 3 a 6 átomos de carbono;  
 y/o
- b) el concentrado es fluido a 20 °C y presenta una viscosidad a 40 °C de <1500 mPas a 200 Hz.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado porque** el concentrado contiene del 0,5 al 15

% en peso de una mezcla que contiene NaCl y sal disódica de ácido diglicólico, estando presente el NaCl en exceso con respecto a la sal disódica del ácido diglicólico.

17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 a 16, **caracterizado porque** el concentrado contiene butildietilenglicol como codisolvente.

5 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado porque** la formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal contiene, además del tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), también otros tensioactivos (C), que a) no son idénticos a los tensioactivos (A) o (B);

y

10 b) son del grupo de los sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de alfa-olefina, sulfonatos de olefina internos, sulfonatos de parafina, presentando los tensioactivos de 14 a 28 átomos de carbono;

y/o

c) están seleccionados del grupo de los etoxilatos de alquilo y alquilpoliglucósidos, presentando el respectivo resto alquilo de 8 a 18 átomos de carbono.

15 19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque** la formulación acuosa de tensioactivo que contiene sal contiene, además del tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), también un codisolvente, que está seleccionado del grupo de los alcoholes alifáticos con 3 a 8 átomos de carbono o del grupo de los alquilmonoetilenglicoles, de los alquildietilenglicoles o de los alquiltrietilenglicoles, siendo el resto alquilo un resto hidrocarburo alifático con de 3 a 6 átomos de carbono.

20 20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado porque** el yacimiento es un yacimiento de piedra arenisca y porque están contenidos más del 70 por ciento en peso de arena (cuarzo y/o feldespato) y pueden estar contenidos hasta el 25 por ciento en peso de otros minerales seleccionados de caolinita, esmectita, illita, clorita y/o piritita.

25 21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado porque** en el caso de la extracción del petróleo de yacimientos petrolíferos subterráneos se trata de un procedimiento de inundación de tensioactivo o de un procedimiento de inundación de polímero-tensioactivo y no de un procedimiento de inundación de polímero-tensioactivo-álcali o no de un procedimiento de inundación, en donde también se inyecta  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

30 22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado porque** en el caso de la extracción del petróleo de yacimientos petrolíferos subterráneos se trata de un procedimiento de inundación de microemulsión Winsor tipo III.

23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizado porque** la mezcla de tensioactivos de tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se obtiene en al menos una de las siguientes condiciones de reacción:

35 • el tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) se prepara haciendo reaccionar el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), preferentemente con agitación, en un reactor con ácido cloroacético o sal sódica de ácido cloroacético en presencia de hidróxido de metal alcalino o de hidróxido de metal alcalino acuoso, retirándose el agua de reacción producida de manera que el contenido de agua en el reactor mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

40 • NaOH acuoso como hidróxido de metal alcalino y ácido cloroacético acuoso se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a ácido cloroacético en la proporción desde 2 equivalentes a 1 equivalente hasta 2,2 equivalentes a 1 equivalente;

y

45 el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH o mediante una alcoxilación usando un catalizador de cianuro metálico doble, y el catalizador de la alcoxilación no se neutraliza ni se separa una vez finalizada la alcoxilación;

y

50 el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone durante la carboximetilación en un reactor y a una temperatura de 60-110 °C se dosifican el hidróxido de sodio y el ácido cloroacético en paralelo durante un periodo de 1-7 h, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo y siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y el ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes;

y

55 el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno predominantemente en un valor promedio del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

• NaOH como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes;

y

el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH y se usa preferentemente sin neutralizar en la carboximetilación;

y

5 el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone durante la carboximetilación en un reactor junto con NaOH o NaOH acuoso, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y NaOH de 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,5 equivalentes, se ajusta una temperatura de 60 - 110 °C, y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno se convierte en la sal sódica correspondiente  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$  y la sal sódica de ácido cloroacético se dosifica por completo o preferentemente a lo largo de un periodo de tiempo de 4 a 12 h a una temperatura de 60-110 °C, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,9 equivalentes y realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

y

15 el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

• NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,1 equivalentes a 1 equivalente;

20 el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH y se después se neutraliza con ácido acético y se usa en una carboximetilación conjuntamente con, al principio, el 0,5-1,5 % de agua;

y

25 la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen juntos durante la carboximetilación en un reactor, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,9 equivalentes, y el hidróxido de sodio se dosifica a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

y

30 el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

35 • NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, estando NaOH o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-K$  o la suma en el caso de un alcoxilato básico de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$  o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Cs$  a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1,1 equivalentes a 1 equivalente hasta 1,5 equivalentes, ascendiendo la proporción de tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) a NaOH a desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,5 equivalentes;

y

40 el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH o a partir de una mezcla de NaOH y KOH y se usa en la carboximetilación en forma neutralizada y filtrada (es decir, sin sal) o en forma de un alcoxilato básico no neutralizado;

45 la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) durante la carboximetilación se disponen juntos en un reactor, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,9 equivalentes, y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

y

50 el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

55 • NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,1 equivalentes a 1 equivalente;

y

60 el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación usando una catálisis de cianuro metálico doble;

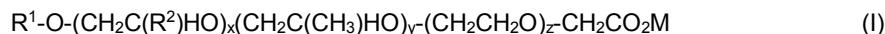
y

65 la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen juntos en el reactor durante la carboximetilación, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,9 equivalentes, y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

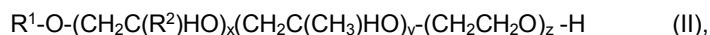
y

el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación.

24. Procedimiento para la preparación de una mezcla de tensioactivos por carboximetilación, que contiene al menos un tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I)



y al menos un tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II)



- estando presente una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51 : 49 a 92 : 8 y sirviendo el tensioactivo no iónico (B) de material de partida para el tensioactivo aniónico (A), en donde

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono; y

R<sup>2</sup> representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 2 a 14 átomos de carbono; y

M representa H, Na, K o NH<sub>4</sub>; y

x representa un número de 0 a 10; y

y representa un número de 0 a 50; y

z representa un número de 1 a 35;

- en donde la suma de x + y + z representa un número de 3 a 80 y los x+y+z grupos alcoxilato pueden estar dispuestos distribuidos estadísticamente, de forma alterna o en bloques; y

en donde la suma de x + y representa un número > 0, en el caso de que R<sup>1</sup> sea un resto hidrocarburo alifático primario lineal, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono, usándose al menos una de las siguientes condiciones de reacción:

- el tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I) se prepara haciendo reaccionar el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II), preferentemente con agitación, en un reactor con ácido cloroacético o sal sódica de ácido cloroacético en presencia de hidróxido de metal alcalino o de hidróxido de metal alcalino acuoso, retirándose el agua de reacción producida de manera que el contenido de agua en el reactor mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno se mantiene en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

- NaOH acuoso como hidróxido de metal alcalino y ácido cloroacético acuoso se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a ácido cloroacético en la proporción desde 2 equivalentes a 1 equivalente hasta 2,2 equivalentes a 1 equivalente;

y

el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH o mediante una alcoxilación usando un catalizador de cianuro metálico doble, y el catalizador de la alcoxilación no se neutraliza ni se separa una vez finalizada la alcoxilación;

y

el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone durante la carboximetilación en un reactor y a una temperatura de 60-110 °C se dosifican el hidróxido de sodio y el ácido cloroacético en paralelo durante un periodo de 1-7 h, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo y siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y el ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno predominantemente en un valor promedio del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

- NaOH como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes;

y

el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH y se usa preferentemente sin neutralizar en la carboximetilación;

y

el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se dispone durante la carboximetilación en un reactor junto con NaOH o NaOH acuoso, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y NaOH de 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,5 equivalentes, se ajusta una temperatura de 60 - 110 °C, y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno se convierte en la sal sódica correspondiente R<sup>1</sup>-O-(CH<sub>2</sub>C(R<sup>2</sup>)HO)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)HO)<sub>y</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-Na y la sal sódica de ácido cloroacético se dosifica por completo o preferentemente a lo largo de un periodo de tiempo de 4 a 12 h a una temperatura de 60-110 °C,

siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de

ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes y realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

y

5 el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

• NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,1 equivalentes a 1 equivalente;

10 y

el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH y se después se neutraliza con ácido acético y se usa en una carboximetilación conjuntamente con, al principio, el 0,5-1,5 % de agua;

y

15 la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen juntos durante la carboximetilación en un reactor, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes, y el hidróxido de sodio se dosifica a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

25 • NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, estando NaOH o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-K$  o la suma en el caso de un alcoxilato básico de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$  o en el caso de un alcoxilato básico la suma de NaOH y  $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Cs$  a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1,1 equivalentes a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes, ascendiendo la proporción de tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) a NaOH a desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,5 equivalentes;

y

30 el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base usando KOH o NaOH o CsOH o a partir de una mezcla de NaOH y KOH y se usa en la carboximetilación en forma neutralizada y filtrada (es decir, sin sal) o en forma de un alcoxilato básico no neutralizado;

35 y

la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) durante la carboximetilación se disponen juntos en un reactor, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes, y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

y

45 el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación;

• NaOH sólido como hidróxido de metal alcalino y sal sódica de ácido cloroacético se usan en una carboximetilación, usándose NaOH a sal sódica de ácido cloroacético en la proporción de 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1,1 equivalentes a 1 equivalente;

y

50 el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación usando una catálisis de cianuro metálico doble;

y

la sal sódica de ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) se disponen juntos en el reactor durante la carboximetilación, siendo la relación estequiométrica entre el tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II) y la sal sódica de ácido cloroacético desde 1 equivalente a 1 equivalente hasta 1 equivalente a 1,9 equivalentes,

55 y se dosifica el hidróxido de sodio a una temperatura de 20 - 70 °C durante un periodo de 4 - 12 horas, realizándose la dosificación de forma continua o en porciones uniformes a intervalos horarios a lo largo de todo el periodo de tiempo;

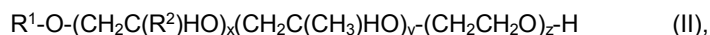
y

60 el contenido de agua en el reactor se mantiene mediante la aplicación de vacío y/o el paso de nitrógeno en un valor del 0,2 al 1,7 % durante la carboximetilación.

25. Concentrado con una mezcla de tensioactivos que contiene al menos un tensioactivo aniónico (A) de la fórmula general (I)



y al menos un tensioactivo no iónico (B) de la fórmula general (II)



estando presente una proporción molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51 : 49 a 92 : 8 y sirviendo el tensioactivo no iónico (B) de material de partida para el tensioactivo aniónico (A),  
5 en donde

R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático primario, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono; y

R<sup>2</sup> representa un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 2 a 14 átomos de carbono; y

M representa H, Na, K o NH<sub>4</sub>; y

10 x representa un número de 0 a 10; y

y representa un número de 0 a 50; y

z representa un número de 1 a 35;

en donde la suma de x + y + z representa un número de 3 a 80 y los x+y+z grupos alcoxilato pueden estar dispuestos distribuidos estadísticamente, de forma alterna o en bloques; y

15 en donde la suma de x + y representa un número > 0, en el caso de que R<sup>1</sup> sea un resto hidrocarburo alifático primario lineal, saturado o insaturado, con 10 a 36 átomos de carbono, conteniendo el concentrado del 20 % en peso al 70 % en peso de la mezcla de tensioactivos, del 10 % en peso al 40 % en peso de agua y del 10 % en peso al 40 % en peso de un codisolvente, en cada caso con respecto a la cantidad total del concentrado, estando seleccionado el codisolvente preferentemente del grupo de los alcoholes alifáticos con 3 a 8 átomos de carbono o del grupo de los alquilmonoetilenglicoles, de los alquildietilenglicoles o de los alquiltrietilenglicoles, siendo el resto alquilo un resto hidrocarburo alifático con de 3 a 6 átomos de carbono.

20 26. Concentrado de acuerdo con la reivindicación 25, **caracterizado porque** el concentrado es fluido a 20 °C y presenta una viscosidad a 40 °C de <1500 mPas a 200 Hz.

25 27. Concentrado de acuerdo con las reivindicaciones 25 o 26, **caracterizado porque** el concentrado contiene del 0,5 al 15 % en peso de una mezcla que contiene NaCl y sal disódica de ácido diglicólico, estando presente NaCl en exceso con respecto a la sal disódica del ácido diglicólico.