

Señora Directora

NUEVAS CREACIONES

Superintendencia de Industria y Comercio

E. S. D.

Referencia: Expediente No. NC2017/0006004

Asunto: Solicitud de patente para: *"MÉTODO DE PRODUCCIÓN DE ACEITE MINERAL QUE EMPLEA MEZCLAS DE TENSIOACTIVOS ALQUILOS ALCOXILADOS CARBOXIMETILADOS"*

Solicitante: BASF SE

Fecha de solicitud: 16 de junio de 2017

RESPUESTA A PRIMER EXAMEN DE PATENTABILIDAD

ANDRÉS RINCÓN USCÁTEGUI, identificado como aparece al pie de mi firma, en mi condición de apoderado de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, doy respuesta al Oficio **1951**, notificado por fijación en lista el 02 de abril de 2019.

I. MODIFICACIONES AL PLIEGO REIVINDICATORIO

En respuesta al examen de patentabilidad el solicitante decide aportar un nuevo capítulo reivindicatorio conformado por **09** reivindicaciones en las que se han incluido las siguientes modificaciones:

1. Se ha modificado el pliego reivindicatorio de manera que se han convertido los valores API en las correspondientes densidades, expresadas ahora en kg/m³.

INNOVACIÓN PARA LOS NEGOCIOS

2. Se ha modificado la reivindicación 1 de manera que la referencia a la solución salina se ha eliminado en tanto se han especificado los iones Mg^{2+} y / o Ca^{2+} . Además, se ha eliminado la referencia a la tensión interfacial.

3. Se ha modificado el pliego reivindicatorio de manera que Las fórmulas se han simplifican en vista de carecer de grupos alcoxi distintos de los grupos propoxi y etoxi. R¹ se ha especificado de acuerdo con los ejemplos y las tablas de la descripción de la solicitud, al igual que los valores para y y z ordenados en bloques. Igualmente, La relación (A) : (B) se especifica como se ha indicado en las reivindicación anteriores 3 y 4.

4. La nueva reivindicación 8 se ha modificado para ajustarla a la nueva reivindicación independiente 1.

5. Se han modificado las reivindicaciones dependientes de método se ha agregado la expresión '*en la etapa de inyección*' para mejorar su comprensión. Asimismo, se ha eliminado la referencia al 'material de partida'. Las características se han caracterizan como etapas de proceso ('en la etapa de inyección').

6. Se han eliminado las anteriores reivindicaciones 2 a 13, 16, 18 a 20, 24, 25 y 27, re-numerándose y caracterizándose las restantes como nuevas reivindicaciones 1 a 9.

Estas modificaciones se ajustan al artículo 34 de la Decisión 486 de 2000 y no constituyen una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial.

A pesar de eliminar materia del pliego reivindicatorio originalmente presentado, mi representada no renuncia a la protección que pueda obtener sobre dicha materia y se reserva el derecho de presentar una solicitud divisional que la contenga durante el trámite de la presente solicitud.

II. EN CUANTO A LA SUPUESTA FALTA DE CLARIDAD DEL TITULO

Con respecto a la objeción frente al título de la presente solicitud puesto que es general, y no está ajustado dado que no se relaciona con el objeto de la solicitud contenido en la descripción y las reivindicaciones, se desea poner de presente que el título de la presente invención se ha modificado de la siguiente manera *“MÉTODO DE PRODUCCIÓN DE ACEITE MINERAL QUE EMPLEA MEZCLAS DE TENSIOACTIVOS ALQUILOS ALCOXILADOS CARBOXIMETILADOS”*. Considerando las modificaciones realizadas, esta objeción se debe tener por superada.

III. EN CUANTO A LA SUPUESTA FALTA DE CLARIDAD

1. Con respecto a la objeción frente a la reivindicación 1 dado que no se presenta un enlace gramatical para el método reclamado, se desea poner de presente que la misma ha sido modificada de manera que ahora se incluye como parte caracterizante *“caracterizado porque comprende”*. Considerando las modificaciones realizadas, esta objeción se debe tener por superada.

2. Con respecto a la objeción frente al capítulo reivindicatorio porque no se encuentra debidamente soportado en la descripción puesto que en las realizaciones preferidas hace referencia a los compuestos empleados en el método y a las composiciones mencionadas en la tabla 1 de la Acción Oficial No. 1951, se desea poner de presente que, en el nuevo pliego reivindicatorio compuesto por 09 reivindicaciones, el

alcance de las mismas se ha ajustado a la descripción de la solicitud. Considerando lo anteriormente expuesto y las modificaciones realizadas, esta objeción debe tenerse por superada.

3. Con respecto a la objeción frente a las reivindicaciones 1, 3, 4 y 26 dado que incluyen los fragmentos *“a fin de disminuir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a $< 0,1$ mN/m a temperatura de depósito”, “la tensión interfacial entre el petróleo y el agua se reduce a $< 0,05$ mN/m a temperatura de depósito”,* las cuales hacen referencia a un resultado a alcanzar y no define la invención, se desea poner de presente que de acuerdo con la GUÍA PARA EXAMEN DE SOLICITUDES DE PATENTE DE INVENCION Y MODELO DE UTILIDAD, dichos resultados a alcanzar, que en realidad representan limitaciones de la presente invención, sí pueden estar presentes en el capítulo reivindicatorio junto con las características técnicas esenciales. Adicionalmente, es importante poner de presente que la nueva reivindicación 1 incluye todas las características técnicas necesarias para diferenciar la presente invención del arte previo. Considerando lo anteriormente expuesto, este tipo de lenguaje no debe interpretarse como “resultados a alcanzar” y consecuentemente dicha objeción se debe tener por superada.

4. Con respecto a la objeción frente a la reivindicación 1 dado que emplean las unidades API, se desea poner de presente que se han convertido los valores API en las correspondientes densidades, expresadas ahora en kg/m³. Considerando lo anteriormente expuesto y las modificaciones realizadas, esta objeción debe tenerse por superada.

5. Con respecto a la objeción frente a las reivindicaciones 2 y 3 dado que reclaman la misma materia, se desea poner de presente que dichas reivindicaciones han sido

eliminadas del nuevo pliego reivindicatorio, razón por la cual esta objeción se encuentra ahora infundada.

6. Con respecto a la objeción frente a las reivindicaciones 14, 16, 17, 19 dado que mencionan componentes adicionales en la composición, que de ser fundamentales deben mencionarse en la reivindicación 1, se desea poner de presente que las reivindicaciones 16, y 18 a 20 han sido eliminadas del nuevo pliego reivindicatorio, razón por la cual esta objeción se encuentra ahora infundada.

7. Con respecto a la objeción frente a la reivindicación 16 dado que reclama *“El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde a) el cosolvente se selecciona (...)”*. Sin embargo, la reivindicación 1 no hace referencia a un cosolvente, se desea poner de presente que dicha reivindicación ha sido eliminada del nuevo pliego reivindicatorio, razón por la cual esta objeción se encuentra ahora infundada.

8. Con respecto a la objeción frente a las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 24, 25, 26 dado que se caracteriza el método y la composición mediante la síntesis de los tensioactivos empleados, o se señala *“el tensioactivo no iónico (B) actúa como material de inicio para el tensioactivo aniónico (A)”*, lo cual no son características técnicas del método para producir aceite mineral de depósitos subterráneos, ni de los tensioactivos empleados, se desea poner de presente que las reivindicaciones 2 a 13, 16, 18 a 20, 24, 25 y 27 han sido eliminadas del nuevo pliego reivindicatorio, razón por la cual esta objeción se encuentra ahora infundada.

9. Con respecto a la objeción frente a las reivindicaciones 2 a 20 porque a pesar de reclamar un método no se presentan las etapas que lo conforman, se desea poner de presente que la reivindicación independiente 1 ha sido modificada de manera que sea más evidente el paso principal del método reivindicado y se han eliminado las

reivindicaciones 2 a 13, 16, 18 a 20. Asimismo, se desea resaltar que una persona normalmente versada en la materia estaría en la capacidad de saber cómo combinar los ingredientes en una composición con base en lo divulgado en la descripción, en donde se enseñan numerosos métodos para la producción de aceite mineral. Considerando lo anteriormente expuesto, esta objeción se debe tener por superada.

10. Con respecto a la objeción frente a las reivindicaciones 24 y 25 dado que emplean las expresiones: “*se usan*”, “*usando*”, lo cual no son características técnicas que definan a la invención, se desea poner de presente que dichas reivindicaciones han sido eliminadas del nuevo pliego reivindicatorio, razón por la cual esta objeción se encuentra ahora infundada.

11. Con respecto a la objeción frente a las reivindicaciones 24 y 25 porque indican un método de obtención de los tensioactivos, pero no se mencionan las condiciones en que debieran realizarse las etapas, se desea poner de presente que dichas reivindicaciones han sido eliminadas del nuevo pliego reivindicatorio, razón por la cual esta objeción se encuentra ahora infundada.

12. Con respecto a la objeción frente a las reivindicaciones 24 y 25 dado que reclaman diferentes modalidades de reacción, las cuales deben ser definidas en reivindicaciones dependientes del método de obtención, se desea poner de presente que dichas reivindicaciones han sido eliminadas del nuevo pliego reivindicatorio, razón por la cual esta objeción se encuentra ahora infundada.

13. Con respecto a la objeción frente a las reivindicaciones 1, 5, 6, 7, 11, 25, 26 y 27 puesto que no son concisas porque las definiciones de R^1 , R^2 , abarcan diferentes estructuras que da pie a compuestos que no encuentran sustento en la descripción, se desea poner de presente que Las fórmulas se han simplificado en vista de carecer de

grupos alcoxi distintos de los grupos propoxi y etoxi. R¹ se ha especificado de acuerdo con los ejemplos y las tablas de la descripción de la solicitud, al igual que los valores para y y z ordenados en bloques. Considerando lo anteriormente expuesto y las modificaciones realizadas, esta objeción debe tenerse por superada.

14. Con respecto a la objeción frente al pliego reivindicatorio por contener los términos funcionales como *“cationes divalentes”, “formulación de tensioactivo salina acuosa”, “radical hidrocarbilo alifático primario lineal o ramificado, saturado o insaturado”, “radical hidrocarbilo alifático primario ramificado saturado”, “polímero de espesamiento del grupo de biopolímeros”, “copolímeros basados en acrilamida”, “cosolvente”, “alcoholes alifáticos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono”, “grupo de los alquilmonoetilenglicoles, alquildietilenglicoles o alquiltrietilenglicoles, en donde el radical alquilo es un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 3 a 6 átomos de carbono”, “alquilbencensulfonatos, alfa-olefinsulfonatos, olefinsulfonatos internos, parafinsulfonatos, en donde los tensioactivos tienen de 14 a 28 átomos de carbono”, “alquilos etoxilados y poliglucósidos de alquilo, en donde el radical alquilo particular tiene de 8 a 18 átomos de carbono”, “cosolvente seleccionado del grupo de alcoholes alifáticos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono o del grupo de alquilmonoetilenglicoles, alquildietilenglicoles o alquiltrietilenglicoles, en donde el radical alquilo es un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 3 a 6 átomos de carbono”, “cianuro de metal doble”, se desea poner de presente en primer lugar que éstos corresponden a términos comúnmente utilizados en el campo de la química orgánica y podría claramente ser entendidos por una persona normalmente versada en la materia. Adicionalmente, las reivindicaciones han sido modificadas incluyendo de manera apropiada la longitud de la cadena de carbonos. Considerando lo anterior y las modificaciones realizadas, esta objeción se debe tener por superada.*

15. Con respecto a la objeción frente a las reivindicaciones 1, 16, 17, 21, 27 y 28 porque emplean los símbolos o expresiones: “>”, “*más de*”, “*está presente en exceso*”, “*hasta*”, que son erróneamente consideradas imprecisas, se desea poner de presente que, por ejemplo, en la reivindicación 1, el valor API es más de 20°. Este sistema muy conocido incluye rangos con un límite superior para que no se defina ningún rango semiabierto. Es injustificado mencionar específicamente los rangos más específicamente. Lo mismo se aplica a la salinidad puesto que el máximo es una saturación de la solución y, de nuevo, no se cita un rango semiabierto. Lo mismo se aplica a las relaciones de peso de la anterior reivindicación 21 (ahora reivindicación 5) ya que el límite superior se define por el 100%. Considerando lo anteriormente expuesto, esta objeción debe tenerse por superada.

IV. EN CUANTO A LA SUPUESTA FALTA DE CLARIDAD DE LA DESCRIPCIÓN

Con respecto a la objeción frente a la descripción dado que emplea las unidades API y mbar, se desea poner de presente que junto con este documento se presenta una memoria descriptiva modificada de manera que se han convertido todos los valores de los grados API y de las presiones (en mbar y bar) a los correspondientes valores en el SI (Kg/m^3 y Pa). Considerando lo anteriormente expuesto y las modificaciones realizadas, esta objeción debe tenerse por superada.

V. EN CUANTO A LA SUPUESTA FALTA DE UNIDAD DE INVENCION

Con respecto a la objeción por falta de unidad de invención en la presente solicitud, dado que el Examinador identificó dos grupos inventivos, grupo inventivo 1: método para producir aceite mineral de depósitos subterráneos y una mezcla de tensioactivos (reivindicaciones 1 a 23, 26 a 28) y grupo inventivo 2: método de obtención de los tensioactivos (reivindicaciones 24 a 25), se desea poner de presente que las

reivindicaciones 24 y 25 han sido eliminadas del nuevo pliego reivindicatorio, razón por la cual esta objeción se encuentra ahora infundada.

VI. ESTADO DE LA TÉCNICA

Su despacho determinó cuatro documentos como relevantes para realizar el análisis de patentabilidad de la presente patente de invención:

1. D1, referido al documento US20110220365 titulado *“Process for producing mineral oil using surfactants based on c16c18-containing alkyl propoxy surfactants”* que divulga un proceso para la producción de aceite mineral por medio de la microemulsión Winsor tipo III, en el cual una formulación de surfactante acuoso que comprende al menos un surfactante iónico de fórmula general $R^1 -O-(CH_2C(CH_3)HO)_m(CH_2CH_2O)_n-XY-M^+$, se inyecta a través de los orificios de inyección en un depósito de aceite mineral, y el petróleo crudo se retira del depósito a través de pozos de producción.
2. D2, referido al documento US20110083846 titulado *“Process for tertiary mineral oil production using surfactant mixtures”* que enseña un proceso para la producción de aceite mineral, especialmente la inundación de microemulsión tipo Winsor III, en el que una formulación de surfactante acuoso que comprende al menos un surfactante no iónico que tiene de 8 a 30 unidades etoxi, y al menos un surfactante adicional; es forzado a través de pozos de inyección en un depósito de aceite mineral y el petróleo crudo se retira del depósito a través de pozos de producción.

EN CUANTO A LA SUPUESTA FALTA DE NIVEL INVENTIVO

Al respecto se debe señalar que la reivindicación 1 de la presente solicitud se refiere a un método para producir petróleo desde los depósitos del subsuelo utilizando una

formulación de surfactante salina acuosa que comprende una mezcla de surfactante que comprende un tensoactivo aniónico (a) y un tensoactivo no iónico correspondiente (b), donde la relación molar de (A) a (B) es de 70:30 a 92: 8.

Por lo tanto, la relación de (A) a (B) está dentro de un rango específico. Como ya lo evidencian los ejemplos de la presente solicitud, este rango es crítico. Refiriéndose a los ejemplos C7 / 9 y C8 / 10 de la Tabla 2, se ha demostrado que es importante que (A) esté en exceso con respecto a (B). Sin embargo, como puede verse en la Tabla 3 y en los Ejemplos 3 / C4 tiene que ser limitados y no deben exceder la relación 92 : 8.

En ninguno de los documentos citados por el Examinador se menciona la criticidad de este rango cuando se utiliza el surfactante (A) y específicamente el correspondiente surfactante no iónico (B), aun cuando estos documentos se refieren en general a tensioactivos iónicos y no iónicos.

Otro aspecto crítico se refiere a la identidad de los tensioactivos (A) y (B) en tanto R^1 , y, z y M en la fórmula (II) tienen el mismo significado que en la fórmula (I), es decir, que (B) es material de partida para la reparación de (A).

No se puede utilizar cualquier surfactante no iónico y, por lo tanto, también es importante el surfactante (B), correspondiente al surfactante (A).

En la Declaración que se adjunta a este escrito (Declaración del Dr. Christian Bittner), proporcionada por un inventor y también presentada en el documento paralelo de EE. UU (patente ya concedida) se muestran ejemplos comparativos que se resumen en la Tabla 7 y se explican en el punto 8.

Especialmente la comparación del ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 4 muestra que no solo la relación molar sino también la naturaleza química desempeña un papel importante (ver el razonamiento en el punto 8 de la declaración).

C4 debe resultar en el mismo rango de IFT en caso de que no importe si los surfactantes correspondientes (B) o surfactantes (B) diferentes de (A) se utilizan y la relación es 77.8: 22.2, que está en el rango de 70:30 a 92: 8.

En contraste con esto, el IFT es significativamente peor en comparación con el ejemplo 3 de la Tabla 7. La razón se encuentra en la proporción correcta (A):(B) con 95: 5, la cual está fuera del rango de 70:30 a 92: 8.

Estos resultados muestran que ambas características, proporción de 70:30 a 98:2 e identidad de R1, R2, x, y, z (material de partida), resultan en efectos sorprendentes.

Por lo tanto, no hay motivación para que una persona normalmente versada en la materia a partir de D1 llegue a una solución tal como la prevista en la presente reivindicación 1.

Dado que todas las demás reivindicaciones se refieren directa o indirectamente a la mezcla de surfactantes de la reivindicación 1, los mismos argumentos se aplican a dichas reivindicaciones, las cuales son por tanto claramente inventivas frente a los documentos D1 y D2, tomados individualmente o combinados.

VII. PETICIÓN

1. Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por la Dirección de Nuevas Creaciones, se solicita proceder al otorgamiento de la solicitud de patente.

2. Subsidiariamente, en caso de que su despacho considere que la modificación introducida al pliego amerita revisión adicional, solicito un segundo examen de patentabilidad de conformidad con lo dispuesto en el Artículo 2 de la Resolución 3719 de 02 de febrero de 2016, para lo cual realizo el pago de tasa correspondiente.

VIII. ANEXOS

1. Nuevo pliego reivindicatorio conformado por **09** reivindicaciones;
2. Pago en línea por concepto de examen de patentabilidad adicional;
3. Memoria descriptiva modificada;
4. Declaración del Dr. Bittner.

Señora Directora,

ANDRÉS RINCÓN USCÁTEGUI

C.C. 79.780.910 de Bogotá

T.P. 114.908 del C.S.J.

COLO-16452-0841-0171-7
DPG\DPG\ID-304716\WPC16452
No. M-2019-304716\DPG

MÉTODO DE PRODUCCIÓN DE ACEITE MINERAL

La presente invención se refiere a un método para producir aceite mineral de depósitos subterráneos de aceite mineral, en donde una formulación de tensioactivo salina acuosa que comprende al menos una mezcla de carboxilato de alquiléter y alcohol de alquiléter, en donde el carboxilato de alquiléter se preparó de alcohol de alquiléter, y la relación molar en la mezcla de carboxilato de alquiléter:alcohol de alquiléter es de 51:49 a 92:8, y la concentración de todos los tensioactivos juntos es de 0,05 % a 0,49 % en peso en función de la cantidad total de formulación de tensioactivo salina acuosa, se inyecta a través de al menos un pozo de inyección en un depósito de aceite mineral con una temperatura de depósito de 55 °C a 150 °C, en donde el petróleo crudo tiene más de 20° API ($0,93 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$) y el agua de depósito comprende más de 100 ppm de cationes divalentes, y el petróleo crudo se retira del depósito a través de al menos un pozo de producción. El proceso tiene como fin reducir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a $< 0,1 \text{ mN/m}$ a temperatura de depósito. La invención también se refiere a la preparación de la mezcla y a un concentrado que comprende la mezcla.

En depósitos de aceite mineral natural, el aceite mineral está presente en las cavidades de rocas reservorio porosas que se sellan en dirección a la superficie de la tierra mediante estratos sobreyacentes impermeables. Las cavidades pueden ser cavidades muy finas, capilares, poros o similares. Los fondos de poros finos pueden tener, por ejemplo, un diámetro de solo alrededor de $1 \text{ }\mu\text{m}$. Así como el aceite mineral, que incluye fracciones de gas natural, en general, un depósito también comprende agua con un mayor o menor contenido de sal.

Si un depósito de aceite mineral tiene una presión autógena suficiente, después del comienzo de la perforación del depósito, el aceite mineral fluye por sí solo a través del pozo a la superficie debido a la presión autógena (producción primaria del aceite mineral). Sin embargo, incluso si al principio hay una presión autógena suficiente, la presión autógena del depósito disminuye, en general, de manera relativamente rápida durante la extracción del aceite mineral, y por lo tanto, generalmente solo se pueden producir de este modo pequeñas cantidades de la cantidad de aceite mineral presente en el depósito, de acuerdo con el tipo de depósito.

Por lo tanto, cuando la producción primaria disminuye, un método conocido es el de perforar otros pozos en la formación de aceite mineral, además de los pozos que sirven para la producción de aceite mineral, llamados pozos de producción. A través de estos denominados pozos de inyección, se inyecta agua en el depósito para mantener la presión o para volver a aumentarla. La inyección del agua fuerza el aceite mineral a través de las cavidades en la formación, y fluye gradualmente desde el pozo de inyección en dirección al pozo de producción. Esta técnica es conocida como inyección de agua, y es una de las técnicas de lo que se denomina producción secundaria de petróleo. Sin embargo, en el caso de la inyección de agua, existe siempre el riesgo de que el agua móvil no fluya en forma homogénea a través de la formación y que, al hacerlo, movilice petróleo, pero fluirá desde el pozo de inyección hacia el pozo de producción, en particular, por vías con una baja resistencia de flujo, sin movilizar el petróleo, mientras que solo hay poca fluidez, en caso de que la hubiera, a través de las regiones en la formación con alta resistencia de flujo. Esto se percibe del hecho de que la proporción del agua que se produce a través del pozo de producción aumenta aún más. Por medio de la producción primaria y secundaria, por lo general, se puede producir no más de alrededor de 30 % a 35 % de la cantidad de aceite mineral presente en el depósito.

Un método conocido es usar técnicas para la producción terciaria de aceite mineral (conocidas también como “recuperación mejorada del petróleo (EOR)”) para mejorar el rendimiento del petróleo, si la producción viable desde el punto de vista económico es imposible o ya no es posible mediante la producción primaria o secundaria de aceite mineral. La producción terciaria de aceite mineral incluye procesos en los que se usan productos químicos adecuados, por ejemplo, tensioactivos y/o polímeros, como auxiliares para la producción de petróleo. Se puede hallar una reseña sobre la producción terciaria de petróleo mediante el uso de productos químicos, por ejemplo, en el artículo de D. G. Kessel, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2 (1989) 81-101.

Una de las técnicas de producción terciaria de aceite mineral se denomina “inyección de polímero”. La inyección de polímero incluye inyectar una solución acuosa de un polímero de espesamiento en el depósito de aceite mineral a través de los pozos de inyección, en donde la viscosidad de la solución polimérica acuosa coincide con la viscosidad del aceite mineral. La inyección de la solución de polímero, como en el caso de la inyección de agua, fuerza el aceite mineral a través de dichas cavidades en la

formación desde el pozo de inyección en dirección del pozo de producción, y el aceite mineral se produce a través del pozo de producción. En virtud de la formulación polimérica que tiene casi la misma viscosidad que el aceite mineral, se reduce el riesgo de que la formación de polímero irrumpa hacia el pozo de producción sin efecto. Por lo tanto, el aceite mineral se moviliza de manera mucho más homogénea que cuando se usa agua, que es móvil, y se puede movilizar aceite mineral adicional en la formación. Los detalles de la inyección de polímero y de los polímeros adecuados para este fin se describen, por ejemplo, en “Petroleum, Enhanced Oil Recovery, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Online Edition, John Wiley & Sons, 2010”.

El uso de copolímeros de asociación hidrófoba para la inyección de polímero es conocido. La persona del oficio de nivel medio entiende que los “copolímeros de asociación hidrófoba” son polímeros hidrosolubles que tienen grupos hidrófobos laterales o terminales, por ejemplo, cadenas de alquilo relativamente largas. En una solución acuosa, los grupos hidrófobos se pueden asociar entre sí o con otras sustancias que tienen grupos hidrófobos. Esto da como resultado la formación de una red asociativa que causa un efecto (adicional) de espesamiento. Los detalles del uso de los copolímeros de asociación hidrófoba para la producción terciaria de aceite mineral se describen, por ejemplo, en el artículo de reseña de Taylor, K.C. y Nasr-El-Din, H.A. en J. Petr. Sci. Eng. 1998, 19, 265-280.

Otra forma de producción terciaria de aceite mineral es la inyección de tensioactivos a fin de obtener el petróleo atrapado en los poros mediante fuerzas capilares, en general, en combinación con la inyección de polímero para el control de la movilidad (flujo homogéneo a través del depósito).

Las fuerzas viscosas y capilares actúan en el aceite mineral que está atrapado en los poros de la roca de depósito hacia la finalización de la producción secundaria, en donde la relación de estas dos fuerzas con respecto a la otra determina la separación microscópica del petróleo. Se usa un parámetro sin dimensiones, denominado número capilar, para describir la acción de estas fuerzas. Es la relación de las fuerzas de viscosidad (velocidad x viscosidad de la fase de fuerza) con las fuerzas capilares (tensión interfacial entre el petróleo y el agua por la mojabilidad de la roca):

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

En esta fórmula, μ es la viscosidad del fluido que moviliza el aceite mineral, v es la velocidad Darcy (flujo por área de unidad), σ es la tensión interfacial entre el líquido que moviliza el aceite mineral y el aceite mineral, y θ es el ángulo de contacto entre el aceite mineral y la roca (C. Melrose, C. F. Brandner, J. Canadian Petr. Techn. 58, octubre-diciembre, 1974). Cuanto más alto es el número capilar, mayor es la movilización del petróleo y por lo tanto el grado de separación de petróleo.

Se sabe que el número capilar hacia el final de la producción secundaria de aceite mineral se encuentra en la región de alrededor de 10^{-6} y que es necesario para la movilización del aceite mineral adicional a fin de aumentar el número capilar a alrededor de 10^{-3} a 10^{-2} .

Para este fin, es posible realizar una forma particular del método de inyección, que se conoce como inyección de microemulsión Winsor tipo III. En la inyección de microemulsión Winsor tipo III, los tensioactivos inyectados deben formar una microemulsión Winsor tipo III con la fase de agua y la fase de petróleo presente en el depósito. Una microemulsión Winsor tipo III no es una emulsión con gotas particularmente pequeñas, sino una mezcla de agua, petróleo y tensioactivos líquida, termodinámicamente estable. Las tres ventajas son que

- de este modo, se logra una tensión interfacial σ muy baja entre el aceite mineral y la fase acuosa,
- por lo general, tiene una viscosidad muy baja y como resultado no está atrapada en una matriz porosa,
- se forma incluso con los aportes de energía más mínimos y puede permanecer estable durante un período de tiempo infinitamente extenso (en contraste, las emulsiones convencionales requieren altas fuerzas de cizallamiento que no ocurren principalmente en el yacimiento y apenas se estabilizan en forma cinética).

La microemulsión Winsor tipo III está en equilibrio con el exceso de agua y el exceso de petróleo. En estas condiciones de formación de microemulsión, los tensioactivos cubren la interfaz petróleo-agua y reducen la tensión interfacial σ , con mayor preferencia, a valores de $< 10^{-2}$ mN/m (tensión interfacial ultrabaja). A fin de lograr un resultado óptimo, la proporción de la microemulsión en el sistema agua-microemulsión-petróleo, para una cantidad definida de tensioactivo, debería estar naturalmente al

máximo, dado que esto permite que se alcancen menores tensiones interfaciales.

De esta manera, es posible alterar la forma de las gotas de petróleo (la tensión interfacial entre el petróleo y el agua se reduce en tal medida que ya no se favorece el estado de interfaz más pequeño y ya no se prefiere la forma esférica) y se pueden forzar a través de las aperturas de capilares mediante el agua de inyección.

Cuando todas las interfaces petróleo-agua se cubren con tensioactivo, en presencia de una cantidad excesiva de tensioactivo, se forma la microemulsión Winsor tipo III. De esta manera, constituye un yacimiento para tensioactivos que genera una tensión interfacial muy baja entre la fase de petróleo y la fase de agua. Debido a que la microemulsión Winsor tipo III tiene baja viscosidad, también migra a través de la roca de depósito porosa en el proceso de inyección. Las emulsiones, por el contrario, pueden permanecer suspendidas en la matriz porosa y bloquear los depósitos. Si la microemulsión Winsor tipo III encuentra una interfaz petróleo-agua aun no cubierta con tensioactivo, el tensioactivo de la microemulsión puede reducir considerablemente la tensión interfacial de esta nueva interfaz y producir la movilización del petróleo (por ejemplo, mediante la deformación de las gotas de petróleo).

Posteriormente, las gotas de petróleo se pueden combinar para obtener un banco de petróleo continuo. Esto tiene dos ventajas:

En primer lugar, a medida que el banco de petróleo continuo avanza a través de una nueva roca porosa, las gotas de petróleo presentes pueden fusionarse con el banco.

Asimismo, la combinación de las gotas de petróleo para obtener un banco de petróleo reduce considerablemente la interfaz petróleo-agua y, por lo tanto, el tensioactivo que ya no se necesita se vuelve a liberar. A continuación, el tensioactivo liberado, como se describió anteriormente, puede movilizar gotas de petróleo que permanecen en la formación.

En consecuencia, la inyección de microemulsión Winsor tipo III es un proceso excepcionalmente eficaz y necesita menos tensioactivo en comparación con un proceso de inyección de emulsión. En la inyección de microemulsión, por lo general, los tensioactivos se inyectan opcionalmente con cosolventes y/o sales básicas (opcionalmente en presencia de agentes quelantes). Posteriormente, se inyecta una solución de polímero de espesamiento para el control de la movilidad. Otra variante es la inyección de una mezcla de polímero de espesamiento y tensioactivos, cosolventes y/o

sales básicas (opcionalmente con un agente quelante) y luego, una solución de polímero de espesamiento para el control de la movilidad. En general, estas soluciones deberían ser transparentes a fin de evitar bloqueos del yacimiento.

La persona del oficio de nivel medio ajusta los parámetros de uso, tales como tipo, concentración y relación de mezcla de los tensioactivos usados entre sí, a las condiciones prevalecientes en una formación de petróleo determinada (por ejemplo, temperatura y contenido de sal).

ARTE PREVIO

US 4457373 A1 describe el uso de emulsiones agua-petróleo de tensioactivos aniónicos de tipo $R-(OCH_2CH_2)_n-OCH_2COOM$, que se basan en un radical alquilo R que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un radical aromático alquilado, en donde la cantidad total de átomos de carbono en los radicales alquilo es de 3 a 28, en la producción terciaria de aceite mineral. En las unidades de repetición, n es un número de 1 a 30. Los tensioactivos se preparan mediante una reacción de los alcoxilatos correspondientes con sal de sodio del ácido cloroacético e hidróxido de sodio o solución acuosa de hidróxido de sodio. El nivel de carboximetilación puede variar de 10 % a 100 % (preferentemente, 90-100 %). Los ejemplos solo muestran el uso de emulsiones agua-petróleo que comprenden sal de sodio de nonilfenol etoxilado carboximetilado con, por ejemplo, $n = 6$ (nivel de carboximetilación de 80 %) o sales de sodio de alcohol graso etoxilado carboximetilado con, por ejemplo, $R = C_{12}C_{14}$ y $n = 4,5$ (nivel de carboximetilación de 94 %) en comparación con el petróleo crudo en agua salada a temperaturas de 46 a 85 °C. La concentración de tensioactivo que se usó (> 5 % en peso) fue muy alta en las pruebas de inyección, que se realizaron a ≤ 55 °C. Se usó un polímero (polisacárido) en las pruebas de inyección.

US 4485873 A1 describe el uso de tensioactivos aniónicos de tipo $R-(OCH_2CH_2)_n-OCH_2COOM$, que se basan en un radical alquilo R que tiene de 4 a 20 átomos de carbono o un radical aromático alquilado, en donde la cantidad total de átomos de carbono en los radicales alquilo es de 1 a 28, en la producción terciaria de aceite mineral. En las unidades de repetición, n es un número de 1 a 30. Los tensioactivos se preparan mediante una reacción de los alcoxilatos correspondientes con sal de sodio del ácido cloroacético e hidróxido de sodio o solución acuosa de hidróxido de sodio. El nivel de

carboximetilación puede variar de 10 % a 100 % (preferentemente, 50-100 %). Los ejemplos solo muestran el uso de sales de sodio de nonilfenol etoxilado carboximetilado con, por ejemplo, $n = 5,5$ (nivel de carboximetilación de 70 %) o sales de sodio de alcohol graso etoxilado carboximetilado con, por ejemplo, $R = C_{12}C_{14}$ y $n = 4,4$ (nivel de carboximetilación de 65 %) en comparación con el petróleo modelo en agua salada a temperaturas de 37 a 74 °C. La concentración de tensioactivo que se usó (> 5 % en peso) fue muy alta en las pruebas de inyección, que se realizaron a ≤ 60 °C. El polímero que se usó en las pruebas de inyección fue hidroxietilcelulosa.

US 4542790 A1 describe el uso de tensioactivos aniónicos de tipo $R-(OCH_2CH_2)_n-OCH_2COOM$, que se basan en un radical alquilo R que tiene de 4 a 20 átomos de carbono o un radical aromático alquilado, en donde la cantidad total de átomos de carbono en los radicales alquilo es de 1 a 28, en la producción terciaria de aceite mineral. En las unidades de repetición, n es un número de 1 a 30. Los tensioactivos se preparan mediante una reacción de los alcoxilatos correspondientes con sal de sodio del ácido cloroacético e hidróxido de sodio o solución acuosa de hidróxido de sodio. El nivel de carboximetilación puede variar de 10 % a 100 %. Los ejemplos muestran el uso de sales de sodio de nonilfenol etoxilado carboximetilado con, por ejemplo, $n = 5,3$ (nivel de carboximetilación de 76 %) o sales de sodio de alcohol graso $C_{12}C_{14}$ etoxilado carboximetilado en comparación con el petróleo crudo de baja viscosidad (10 mPas a 20 °C) en agua salada a temperaturas de 46 a 85 °C. La concentración de tensioactivo que se usó (2 % en peso) fue relativamente alta en las pruebas de inyección, que se realizaron a ≤ 60 °C.

US 4811788 A1 describe el uso de $R-(OCH_2CH_2)_n-OCH_2COOM$, que se basa en el radical alquilo 2-hexildecilo (que deriva de alcohol de Guerbet C_{16}), y en donde n es el número 0 o 1, en la producción terciaria de aceite mineral.

EP 0207312 B1 describe el uso de tensioactivos aniónicos de tipo $R-(OCH_2C(CH_3)H)_m(OCH_2CH_2)_n-OCH_2COOM$, que se basan en un radical alquilo R que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un radical aromático alquilado, en donde la cantidad total de átomos de carbono en los radicales alquilo es de 5 a 40, en una mezcla con un tensioactivo más hidrófobo, en la producción terciaria de aceite mineral. En las unidades de repetición, m es un número de 1 a 20, y n es un número de 3 a 100. Los tensioactivos se preparan mediante una reacción de los alcoxilatos correspondientes con sal de sodio

del ácido cloroacético e hidróxido de sodio o solución acuosa de hidróxido de sodio. El nivel de carboximetilación puede variar de 10 % a 100 %. Los ejemplos muestran el uso de sal de sodio del bloque carboximetilado de dinonilfenol propoxi etoxilado con $m = 3$ y $n = 12$ (nivel de carboximetilación de 75 %) junto con alquilbencensulfonato o alcansulfonato en comparación con el petróleo modelo en agua de mar a temperaturas de 20 °C o 90 °C. La recuperación de petróleo a 90 °C en las pruebas de inyección de núcleo produjo valores inferiores que a 20 °C, y la concentración de tensioactivo que se usó (4 % en peso) fue muy alta.

WO 2009/100298 A1 describe el uso de tensioactivos aniónicos de tipo $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_m(CH_2CH_2O)_n-XY^- M^+$, que se basan en un radical alquilo ramificado R^1 que tiene de 10 a 24 átomos de carbono y un nivel de ramificación de 0,7 a 2,5, en la producción terciaria de aceite mineral. Y^- puede ser un grupo carboxilato, entre otros. En los ejemplos de carboxilatos de alquiléter, R^1 siempre es un radical alquilo ramificado que tiene de 16 a 17 átomos de carbono, y X siempre es un grupo CH_2 . Para las unidades de repetición, se detallan los ejemplos con $m = 0$ y $n = 9$, $m = 7$ y $n = 2$, y $m = 3,3$ y $n = 6$. Los tensioactivos se preparan mediante una reacción de los alcoxilatos correspondientes con sal de sodio del ácido cloroacético y solución acuosa de hidróxido de sodio. El nivel de carboximetilación es de 93 % para el ejemplo con $m = 7$ y $n = 2$. En los ejemplos, los carboxilatos de alquiléter se evalúan como tensioactivos únicos (0,2 % en peso) en agua de mar a 72 °C en comparación con el petróleo crudo. Las tensiones interfaciales alcanzadas siempre fueron mayores de 0,1 mN/m.

WO 09124922 A1 describe el uso de tensioactivos aniónicos de tipo $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_n(CH_2CH_2O)_m-R^5-COOM$, que se basan en un radical alquilo R^1 saturado ramificado que tiene 17 átomos de carbono y un nivel de ramificación de 2,8 a 3,7, en la producción terciaria de aceite mineral. R^2 es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. R^5 es un radical hidrocarbilo divalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Además, n es un número de 0 a 15, y m es un número de 1 a 20. Estos tensioactivos aniónicos se pueden obtener, por ejemplo, mediante la oxidación de los alcoxilatos correspondientes, con la conversión de un grupo $-CH_2CH_2OH$ terminal en un grupo CH_2CO_2M terminal.

WO 11110502 A1 describe el uso de tensioactivos aniónicos de tipo $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_m(CH_2CH_2O)_n-XY^- M^+$, que se basan en un radical alquilo R^1 lineal

saturado o insaturado que tiene de 16 a 18 átomos de carbono, en la producción terciaria de aceite mineral. Y⁻ puede ser un grupo carboxilato, entre otros, y X puede ser un grupo alquilo o alquileo que tiene hasta 10 átomos de carbono, entre otros. Además, m es un número de 0 a 99 y, preferentemente, de 3 a 20, y n es un número de 0 a 99. Estos tensioactivos aniónicos se pueden obtener, por ejemplo, mediante la reacción de alcoxilatos adecuados con sal de sodio del ácido cloroacético.

WO 2012/027757 A1 reivindica tensioactivos de tipo $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_n(CH(R^3))_z-COOM$ y su uso en la producción terciaria de aceite mineral. R¹ representa radicales alquilo, radicales arilo opcionalmente sustituidos o radicales cicloalquilo opcionalmente sustituidos, en donde cada uno tiene de 8 a 150 átomos de carbono. R² o R³ puede ser H o radicales alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. El valor de n es un número de 2 a 210, y z es un número de 1-6. Los únicos ejemplos son mezclas de tensioactivos que comprenden al menos un tensioactivo que contiene sulfonato (por ejemplo, olefinsulfonatos o alquilbencensulfonatos internos) y un carboxilato de alquiléter, en donde R¹ es un radical alquilo saturado ramificado que tiene de 24 a 32 átomos de carbono y deriva de alcoholes de Guerbet que tienen una sola ramificación (en la posición 2). Los carboxilatos de alquiléter tienen al menos 25 unidades de repetición, en donde R² es CH₃, y al menos 10 unidades de repetición, en donde R² es H y, por ende, n es al menos un número mayor a 39. En todos los ejemplos, R³ es H, y z es el número 1. Las mezclas de tensioactivos contienen al menos 0,5 % en peso de tensioactivo y se evalúan a temperaturas de 30 a 105 °C en comparación con petróleos crudos.

WO 2013/159027 A1 reivindica tensioactivos de tipo $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_n-X$ y su uso en la producción terciaria de aceite mineral. R¹ representa radicales alquilo, en donde cada uno tiene de 8 a 20 átomos de carbono, o radicales arilo opcionalmente sustituidos o radicales cicloalquilo opcionalmente sustituidos. R² puede ser H o CH₃. El valor de n es un número de 25 a 115. X es SO₃M, SO₃H, CH₂CO₂M o CH₂CO₂H (M⁺ es un catión). También se describen estructuras de tipo $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-X$, en donde x es un número de 35 a 50, e y es un número de 5 a 35. Un ejemplo es el tensioactivo C₁₈H₃₅-O-(CH₂C(CH₃)HO)₄₅-(CH₂CH₂O)₃₀-CH₂CO₂M (C₁₈H₃₅ es oleilo) en una mezcla con un C₁₉-C₂₈ olefinsulfonato interno y fenildietilenglicol. Las mezclas de tensioactivos contienen al menos 1,0 % en peso de tensioactivo y se evalúan a temperaturas de 100 °C y una salinidad total de 32500 ppm en presencia del metaborato de sodio base en

comparación con petróleos crudos.

DE 2418444 A1 describe la preparación de ácidos carboxílicos de alquiléter mediante la reacción de alcoholes o alcoholes etoxilados con sal de sodio del ácido cloroacético e hidróxido de sodio o solución de hidróxido de sodio a 20-80 °C con la adición posterior de ácido sulfúrico y la separación de fases a 90 °C.

EP 0106018 A1 describe la preparación de alcoholes, alquilos etoxilados o alquilfenoles etoxilados carboximetilados mediante la reacción de alcoholes, alquilos etoxilados o alquilfenoles etoxilados con ácido cloroacético y solución de hidróxido de sodio (el doble de la cantidad molar con respecto al ácido cloroacético) a 70-95 °C y a presión reducida, siempre que 0,3 % a 1,25 % de agua esté presente en la mezcla de reacción.

US 2010/0081716 A1 describe la preparación de alquilo alcoxilado carboximetilado. Esto implica la alcoxilación de alcohol catalizada por base, la neutralización con un ácido hidroxicarboxílico, un ácido dicarboxílico o un ácido tricarboxílico, y luego, la reacción con ácido cloroacético o sal del ácido cloroacético e hidróxido de metal alcali.

US 8304575 B2 describe la preparación de alquilo alcoxilado carboximetilado. Esto implica la alcoxilación de alcohol catalizada por base, la neutralización con un ácido hidroxicarboxílico, un ácido dicarboxílico o un ácido tricarboxílico, y luego, la conversión con adición simultánea de solución acuosa de ácido cloroacético o sal del ácido cloroacético y de una solución acuosa de hidróxido de metal alcali a 50-100 °C y a presión reducida de 0,0067 a 266 mbar (0,67 a 26600 Pa).

EP 1 061 064 B1 describe un proceso para preparar ácidos carboxílicos de éter que tienen un contenido bajo de alcohol residual.

S. Chen et al., Int. J. Oil y Coal Technology, vol. 7, n.º 1, 2014, páginas 52-66 describen la síntesis y la idoneidad de carboxilatos de alcohol éter para la inyección de polímero alcali-tensioactivo a temperaturas muy bajas de < 30 °C.

Objeto de la invención

Se necesita una mayor recuperación de petróleo de los depósitos que tienen agua de depósito salina y temperaturas de depósito de 55 °C a 150 °C, en donde los tensioactivos o las formulaciones de tensioactivos tienen las siguientes propiedades:

- estabilidad hidrolítica;

- tolerancia a la sal (hidrosolubilidad incluso en presencia de gran cantidad de iones monovalentes, pero también cationes polivalentes: por ejemplo, agua salina con más de 100 ppm de cationes divalentes, tales como Ca^{2+} y/o Mg^{2+});
- concentraciones de uso bajas (< 0,5 % en peso) a fin de mantener bajos los costos y el consumo material con vistas a la sustentabilidad;
- inyección simple en la formación porosa (disolución prácticamente completa en una solución transparente a temperatura de yacimiento);
- tensiones interfaciales bajas a temperatura de depósito con respecto al petróleo crudo (< 0,1 mN/m, con mayor preferencia, < 0,01 mN/m), incluso cuando se usa un solo tensioactivo (o dos tensioactivos muy similares que solo difieren en pocos aspectos – por ejemplo, diferencias pequeñas en el nivel de alcoxilación). Esto resulta difícil ya que la interfaz petróleo-agua oscila al aumentar la temperatura (fluctuación debida al movimiento molecular browniano) y, como resultado, aumenta su tamaño. Se necesita un tensioactivo eficaz a fin de cubrir en forma adecuada la interfaz y, aun así, reducir la tensión interfacial a un valor bajo (< 0,1 mN/m);
- adsorción baja en la superficie rocosa;
- en algunos casos, las formulaciones sin base, dado que el uso de álcali es imposible debido a la presencia de cationes polivalentes (que produce la precipitación y, por lo tanto, la pérdida de álcali) o los poros y, por lo tanto, los depósitos se bloquean debido a la formación de incrustaciones;
- proceso de producción simple, a fin de mantener bajos los costos del tensioactivo;
- forma de suministro como concentrado de tensioactivo que puede ser líquida a, al menos, 20 °C (esto evitaría la necesidad de fusión del concentrado o de calor constante en el sitio), y, preferentemente, debería tener una viscosidad de < 1500 mPas a 40 °C y 200 Hz (esto permitiría el bombeo simple) y un alto contenido activo (esto mantendría bajos los costos de transporte y el consumo de energía como resultado del transporte; el agua y los cosolventes particulares agregados reducen el punto de fusión y la viscosidad del concentrado, pero también se deben transportar, lo cual consume energía; asimismo, los recipientes de almacenamiento relativamente grandes se necesitarían en el sitio, lo cual aumenta los costos de infraestructura o no es muy viable en el área de las aplicaciones marítimas, dado que ocupa espacio valioso);

- no debería tener propiedades que dañen el medioambiente (se sabe que los alquilfenoles etoxilados o sus productos de degradación pueden actuar como disruptores endocrinos. Si se usan como materia prima para otras estructuras de tensioactivo, debe garantizarse que se conviertan por completo).

En este contexto, es particularmente difícil alcanzar tensiones interfaciales bajas de $< 0,1$ mN/m y, en especial, $< 0,01$ mN/m a temperaturas de ≥ 55 °C (en especial cuando no es posible usar una base, tal como hidróxido de metal álcali o carbonato de sodio, debido a la dureza del agua, dado que, de lo contrario, produciría la formación de incrustaciones).

Con respecto al grupo principal en tensioactivos, los olefinsulfonatos, parafinsulfonatos o alquilarilsulfonatos tienen estabilidad hidrolítica en las condiciones indicadas anteriormente, pero tienen poca o casi nada de tolerancia a la sal como tensioactivo individual. Por lo tanto, un olefinsulfonato C₂₀C₂₄ interno único sería insoluble en el agua de formación con, por ejemplo, un contenido de sal de 10 % y 2000 ppm de cationes divalentes y temperaturas de hasta 150 °C.

Los sulfatos de alquiléter no tienen estabilidad hidrolítica por encima de los 55 °C a menos que se mantenga un pH básico de alrededor de 10-11. Sin embargo, esto no se puede lograr en muchos casos dado que no puede usarse ningún álcali debido a la dureza del agua, o la roca del yacimiento reacciona con la base y, como resultado, el pH cambia en dirección a valores de pH neutros.

Los sulfonatos de alquiléter suelen combinar estabilidad hidrolítica y tolerancia a la sal, pero su preparación es compleja (síntesis de múltiples etapas o uso de reactivos difíciles de manejar) y, por lo general, son muy costosos.

Un enfoque alternativo consiste en usar la clase de alquilos alcoxilados carboximetilados, que se pueden obtener mediante la reacción de alquilo alcoxilado con, por ejemplo, sal de sodio del ácido cloroacético. Tienen estabilidad hidrolítica y pueden ser tolerantes a la sal. Sin embargo, las mezclas descritas en el arte previo requieren concentraciones altas de uso de tensioactivos, o se basan en materias primas que dañan el medioambiente (alquilfenoles alcoxilatos) o se deben usar en combinación con otros tensioactivos químicamente diferentes (es decir, tensioactivos que no sirven como materia prima inicial para el carboxilato de alquiléter: por ejemplo, sulfonatos orgánicos, tales como alquilbencensulfonatos u olefinsulfonatos) para lograr tensiones interfaciales muy

bajas.

El proceso de inyección es un proceso a escala industrial. Si bien los químicos utilizados se usan habitualmente solo como soluciones diluidas, los volúmenes inyectados por día son altos, y la inyección continúa generalmente durante meses y hasta varios años. El requisito químico para un yacimiento petrolífero promedio puede ser de 5000 a 10 000 t de polímero por año. Por lo tanto, para un proceso viable desde el punto de vista económico, una eficacia muy alta, es decir, el efecto por volumen unitario, es de gran importancia. Incluso una leve mejora en la eficacia puede generar una mejora significativa en la viabilidad económica. En consecuencia, reducir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a $< 0,1$ mN/m con una baja concentración de uso de tensioactivo es deseable (la cantidad total de todos los tensioactivos debería representar, en forma ideal, $< 0,5$ % en peso de la solución acuosa que contiene tensioactivo inyectada. Se comprende que la solución acuosa que contiene tensioactivo inyectada significa lo que se denomina tapón de tensioactivo inyectado. El tapón de tensioactivo llena una porción del volumen de los poros y opcionalmente puede, al igual que el tensioactivo, comprender otros aditivos, por ejemplo, un polímero de espesamiento. La porción deseada del volumen de los poros puede ser, por ejemplo, de 2 % a 60 %, preferentemente, de 3 % a 25 %).

Por lo tanto, se necesitan mezclas de tensioactivos que comprendan alquilos alcoxilados carboximetilados y el material de inicio de estos, que, en la producción de petróleo en las condiciones antes mencionadas, no tienen al menos algunas de las desventajas detalladas en el arte previo y/o cumplen con una cantidad máxima de las propiedades antes mencionadas.

Descripción general de la invención

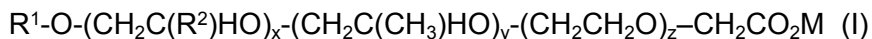
A fin de lograr el objeto anterior, se descubrió que, sorprendentemente, las pretensiones se cumplen mediante un método para producir aceite mineral de depósitos subterráneos de aceite mineral (opcionalmente mediante la inyección de microemulsión Winsor tipo III), en donde una formulación de tensioactivo salina acuosa que comprende una mezcla de tensioactivos, a fin de disminuir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a $< 0,1$ mN/m a temperatura de depósito, se inyecta a través de al menos un pozo de inyección en un depósito de aceite mineral, y el petróleo crudo se retira a través de al menos un pozo de producción del depósito, en donde

- a) el depósito de aceite mineral tiene una temperatura de depósito de 55 °C a 150 °C,

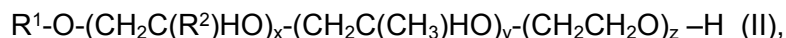
en donde el petróleo crudo tiene más de 20° API ($0,93 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$) y el agua de depósito tiene más de 100 ppm de cationes divalentes;

y

- b) la mezcla de tensioactivos comprende al menos un tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I)



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



en donde una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51:49 a 92:8 está presente en la mezcla de tensioactivos en la inyección, y el tensioactivo no iónico (B) actúa como material de inicio para el tensioactivo aniónico (A),

en donde

R¹ es un radical hidrocarbilo alifático primario lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 10 a 36 átomos de carbono;

R² es un radical hidrocarbilo alifático saturado lineal, que tiene de 2 a 14 átomos de carbono;

M es H, Na, K o NH₄;

x es un número de 0 a 10;

y es un número de 0 a 50;

z es un número de 1 a 35;

en donde la suma total de $x + y + z$ es un número de 3 a 80, y los grupos alcoxilados $x+y+z$ se pueden disponer en forma aleatoria, alternativamente o en bloques;

y

- c) la concentración de todos los tensioactivos juntos es de 0,05 % a 0,49 % en peso, en función de la cantidad total de la formulación de tensioactivo salina acuosa.

Se comprende que la formulación de tensioactivo salina acuosa significa una mezcla de tensioactivos que se disuelve en agua salina (por ejemplo, durante la operación de inyección). El agua salina puede ser, por ejemplo, agua de río, agua de mar, agua de un acuífero próximo al depósito, denominada agua de inyección, agua de depósito, denominada agua de producción, que se vuelve a inyectar, o mezclas de los tipos de agua descritos anteriormente. No obstante, el agua salina también puede ser aquella que

se obtuvo de agua más salina: por ejemplo, mediante desalinización parcial, reducción de los cationes polivalentes o dilución con agua dulce o agua de beber. La mezcla de tensioactivos se puede proporcionar, preferentemente, como un concentrado que, como resultado de la preparación, también puede comprender sal. Esto se explica en mayor detalle en los párrafos a continuación.

En el contexto de la presente invención, se comprende que el alcohol de alquiléter significa los alquilos alcoxlados o poliéteres que surgen de la reacción de alcoholes con óxidos de alquilenos: es decir, compuestos de 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 alquiléter o alcoholes de alqueniléter. Dado que los compuestos son, preferentemente, alcoholes de alquiléter, en adelante se los denomina simplemente alcoholes de alquiléter. La situación es similar para el grupo de carboxilatos de alquiléter $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$. Estos son carboxilatos de alqueniléter o, preferentemente, carboxilatos de alquiléter. La mezcla de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter se prepara, preferentemente, mediante la carboximetilación del alquilo alcoxlado correspondiente usando sal del ácido cloroacético o ácido cloroacético, en cada caso, en presencia de un hidróxido de metal alcali.

Por lo tanto, la expresión "material de inicio" en el contexto de la presente invención significa que, por cada tensioactivo de la Fórmula (I) en la mezcla de tensioactivos, hay un tensioactivo de la Fórmula (II) que tiene la misma definición de las variables R^1 , R^2 , x , y , z . Esto se puede lograr de manera ventajosa usando los tensioactivos de la Fórmula (II) como reactivos para la preparación de los productos de la Fórmula (I). En consecuencia, los métodos de la invención para la producción de aceite mineral también comprenden, preferentemente, etapas de método aguas arriba para la preparación de la invención de las mezclas de tensioactivos.

En consecuencia, la presente invención también se refiere a métodos para la producción de aceite mineral, en donde 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 mediante al menos una de las siguientes condiciones de reacción:

- El tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) se prepara en un reactor haciendo reaccionar el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II), preferentemente, mientras se agita, con ácido cloroacético o sal de sodio del ácido

cloroacético, en presencia de hidróxido de metal álcali o hidróxido de metal álcali acuoso, con una eliminación del agua de reacción tal que el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno;

- Se usan NaOH acuoso (preferentemente, 40-80 % de resistencia), como hidróxido de metal álcali, y ácido cloroacético acuoso (preferentemente, 75-85 % de resistencia) en una carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto al ácido cloroacético en una relación de 2 eq:1 eq a 2,2 eq:1 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH, NaOH o CsOH, o mediante una alcoxilación usando un catalizador de cianuro de metal doble, y el catalizador de alcoxilación no se neutraliza ni se retira una vez que termina la alcoxilación;

y

el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se carga inicialmente en el reactor durante la carboximetilación, y el hidróxido de sodio y el ácido cloroacético se miden paralelamente a una temperatura de 60-110 °C durante un período de 1-7 h, en donde la adición medida durante todo el período se realiza de manera continua o en porciones iguales cada hora, y en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto al ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq);

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene principalmente en un valor promedio de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno; y/o

- Se usan NaOH, como hidróxido de metal álcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación catalizada por

base (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación), usando KOH, NaOH o CsOH, y se usa, preferentemente, en forma no neutralizada en la carboximetilación;

y

el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se carga inicialmente en un reactor durante la carboximetilación junto con NaOH o NaOH acuoso (preferentemente, 40-80 % de resistencia), en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a NaOH es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,35 eq), se establece una temperatura de 60-110 °C, y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se convierte en la sal de sodio correspondiente $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$ aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno y, a una temperatura de 60-110 °C, la sal de sodio del ácido cloroacético se mide completamente o, preferentemente, durante un período de 4-12 h, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq), y en donde la adición medida durante todo el período se realiza de manera continua o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno;

- Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal alcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq:1 eq a 1,1 eq:1 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación catalizada por base, usando KOH, NaOH o CsOH, y luego se neutralizó con ácido acético, y se usa en la carboximetilación inicialmente junto con 0,5-1,5 % de agua;

y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula

general (II) se cargan inicialmente juntos en un reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de manera continua durante todo el período o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno;

- Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal alcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH o, en el caso de un alcoxilado básico, la suma total 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 total, en el caso de un alcoxilado 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 alcoxilado básico, la suma total de NaOH y $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Cs$, con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético, en una relación de 1,1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1,1 eq:1 eq), en donde la relación tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II):NaOH es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base, usando KOH, NaOH, CsOH o una mezcla de NaOH y KOH, y se usa en la carboximetilación en forma neutralizada y filtrada (es decir, libre de sal) o en forma de alcoxilado básico no neutralizado (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación);

y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se cargan inicialmente juntos en el reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a

1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq, con mayor preferencia, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,35 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de manera continua durante todo el período o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno;

- Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal alcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq:1 eq a 1,1 eq:1 eq;

y

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

y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se cargan inicialmente juntos en el reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de manera continua durante todo el período o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un concentrado compuesto por el tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II), que comprende 20 % en peso a 70 % en peso de la mezcla de tensioactivos, 10 % en peso a 40 % en peso de agua y 10% en peso a 40 % en peso de un cosolvente, en función de la cantidad total del concentrado, en donde,

preferentemente,

- a) el cosolvente se selecciona del grupo de alcoholes alifáticos que tiene de 3 a 8 átomos de carbono o del grupo de los alquilmonoetilenglicoles, alquildietilenglicoles o alquiltrietilenglicoles, en donde el radical alquilo es un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 3 a 6 átomos de carbono;

y/o

- b) el concentrado es de flujo libre a 20 °C y tiene una viscosidad a 40 °C de < 1500 mPas a 200 Hz, en donde una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51:49 a 92:8, preferentemente, de 70:30 a 92:8, está presente en el concentrado.

El concentrado puede comprender, por ejemplo, además de la mezcla de carboxilato de alquiléter/alquilo alcoxlado, cloruro de metal alcali y sal de metal diálcali del ácido diglicólico. De manera opcional, también comprende sal de metal alcali del ácido cloroacético, sal de metal alcali del ácido glicólico, agua y/o un cosolvente. El cosolvente es, por ejemplo, butiletilenglicol, butildietilenglicol o butiltrietilenglicol.

El concentrado comprende, preferentemente, 0,5 % a 15 % en peso de una mezcla que comprende NaCl y sal disódica del ácido diglicólico, en donde NaCl está presente en exceso en comparación con la sal disódica del ácido diglicólico.

Con mayor preferencia, el concentrado comprende butildietilenglicol como cosolvente.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al proceso de producción para la mezcla de tensioactivos.

En consecuencia, la presente invención también se refiere a un método para producir una mezcla de tensioactivos de tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) como se describe en adelante, en donde una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51:49 a 92:8 (preferentemente, 70:30 a 92:8) está presente en la mezcla de tensioactivos al final de la reacción.

Más en particular, la producción se puede realizar 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, mientras se agita, con ácido cloroacético o sal de sodio del ácido cloroacético, en

presencia de hidróxido de metal álcali o hidróxido de metal álcali acuoso, con una eliminación del agua de reacción tal que el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno; y/o

- Se usan NaOH acuoso (preferentemente, 40-80 % de resistencia), como hidróxido de metal álcali, y ácido cloroacético acuoso (preferentemente, 75-85 % de resistencia) en la carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto al ácido cloroacético en una relación de 2 eq:1 eq a 2,2 eq:1 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH, NaOH o CsOH, o mediante una alcoxilación usando un catalizador de cianuro de metal doble, y el catalizador de alcoxilación no se neutraliza ni se retira una vez que termina la alcoxilación;

y

el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se carga inicialmente en el reactor durante la carboximetilación, y el hidróxido de sodio y el ácido cloroacético se miden paralelamente a una temperatura de 60-110 °C durante un período de 1-7 h, en donde la adición medida durante todo el período se realiza de manera continua o en porciones iguales cada hora, y en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto al ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq);

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene principalmente en un valor promedio de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno; y/o

- Se usan NaOH, como hidróxido de metal álcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación catalizada por

base (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación), usando KOH, NaOH o CsOH, y se usa, preferentemente, en forma no neutralizada en la carboximetilación;

y

el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se carga inicialmente en el reactor durante la carboximetilación junto con NaOH o NaOH acuoso (preferentemente, 40-80 % de resistencia), en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a NaOH es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,35 eq), se establece una temperatura de 60-110 °C, y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se convierte en la sal de sodio correspondiente $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$ aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno y, a una temperatura de 60-110 °C, la sal de sodio del ácido cloroacético se mide completamente o, preferentemente, durante un período de 4-12 h, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq), y en donde la adición medida durante todo el período se realiza de manera continua o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno; y/o

- Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal alcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq:1 eq a 1,1 eq:1 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación catalizada por base, usando KOH, NaOH o CsOH, y luego se neutralizó con ácido acético, y se usa en la carboximetilación inicialmente junto con 0,5-1,5 % de agua;

y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula

general (II) se cargan inicialmente juntos en el reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de manera continua durante todo el período o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno; y/o

- Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal alcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH o, en el caso de un alcoxilado básico, la suma total 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 total, en el caso de un alcoxilado 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 alcoxilado básico, la suma total de NaOH y $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Cs$, con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético, en una relación de 1,1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1,1 eq:1 eq), en donde la relación tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II):NaOH es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base, usando KOH, NaOH, CsOH o una mezcla de NaOH y KOH, y se usa en la carboximetilación en forma neutralizada y filtrada (es decir, libre de sal) o en forma de alcoxilado básico no neutralizado (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación);

y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se cargan inicialmente juntos en el reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a

1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq, con mayor preferencia, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,35 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de manera continua durante todo el período o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno; y/o

- Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal álcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq:1 eq a 1,1 eq:1 eq;

y

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

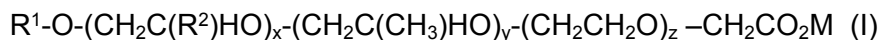
y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se cargan inicialmente juntos en el reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de manera continua durante todo el período o en porciones iguales cada hora;

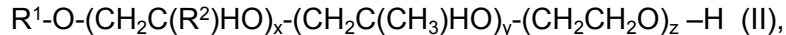
y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno.

En consecuencia, otro aspecto de la presente invención es un método para producir una mezcla de tensioactivos mediante carboximetilación que comprende al menos un tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I)



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



en donde una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51:49 a 92:8 (preferentemente, 60 : 40 a 92 : 8, con mayor preferencia, 70 : 30 a 92 : 8, con mayor preferencia, 70 : 30 a 89 : 11) está presente en la mezcla de tensioactivos en la inyección, y el tensioactivo no iónico (B) actúa como material de inicio para el tensioactivo aniónico (A),

en donde

R¹ es un radical hidrocarbilo alifático primario lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 10 a 36 átomos de carbono; y

R² es un radical hidrocarbilo alifático saturado lineal, que tiene de 2 a 14 átomos de carbono; y

M es H, Na, K o NH₄; y

x es un número de 0 a 10; y

y es un número de 0 a 50; y

z es un número de 1 a 35;

en donde la suma total de x + y + z es un número de 3 a 80, y los grupos alcóxilados x+y+z se pueden disponer en forma aleatoria, alternativamente o en bloques; y

en donde la suma total de x + y es un número > 0 cuando R¹ es un radical hidrocarbilo alifático primario lineal, saturado o insaturado, que tiene de 10 a 36 átomos de carbono, en donde se usa al menos una de las siguientes condiciones de reacción:

- El tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) se prepara en un reactor haciendo reaccionar el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II), preferentemente, mientras se agita, con ácido cloroacético o sal de sodio del ácido cloroacético, en presencia de hidróxido de metal alcali o hidróxido de metal alcali acuoso, con una eliminación del agua de reacción tal que el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno;
- Se usan NaOH acuoso (preferentemente, 40-80 % de resistencia), como hidróxido de metal alcali, y ácido cloroacético acuoso (preferentemente, 75-85 % de resistencia) en una carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto al

ácido cloroacético en una relación de 2 eq:1 eq a 2,2 eq:1 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH, NaOH o CsOH, o mediante una alcoxilación usando un catalizador de cianuro de metal doble, y el catalizador de alcoxilación no se neutraliza ni se retira una vez que termina la alcoxilación;

y

el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se carga inicialmente en el reactor durante la carboximetilación, y el hidróxido de sodio y el ácido cloroacético se miden paralelamente a una temperatura de 60-110 °C durante un período de 1-7 h, en donde la adición medida durante todo el período se realiza de manera continua o en porciones iguales cada hora, y en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto al ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq);

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene principalmente en un valor promedio de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno;

- Se usan NaOH, como hidróxido de metal alcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación), usando KOH, NaOH o CsOH, y se usa, preferentemente, en forma no neutralizada en la carboximetilación;

y

el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se carga inicialmente en un reactor durante la carboximetilación junto con NaOH o NaOH acuoso (preferentemente, 40-80 % de resistencia), en donde la relación estequiométrica

del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a NaOH es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,35 eq), se establece una temperatura de 60-110 °C, y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se convierte en la sal de sodio correspondiente $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$ aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno y, a una temperatura de 60-110 °C, la sal de sodio del ácido cloroacético se mide completamente o, preferentemente, durante un período de 4-12 h, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq), y en donde la adición medida durante todo el período se realiza de manera continua o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno;

- Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal alcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq:1 eq a 1,1 eq:1 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación catalizada por base, usando KOH, NaOH o CsOH, y luego se neutralizó con ácido acético, y se usa en la carboximetilación inicialmente junto con 0,5-1,5 % de agua;

y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se cargan inicialmente juntos en un reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de manera continua durante todo el período o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno;

- Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal alcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH o, en el caso de un alcoxilado básico, la suma total 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 total, en el caso de un alcoxilado 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 alcoxilado básico, la suma total de NaOH y $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Cs$, con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético, en una relación de 1,1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1,1 eq:1 eq), en donde la relación tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II):NaOH es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se prepara mediante una alcoxilación catalizada por base, usando KOH, NaOH, CsOH o una mezcla de NaOH y KOH, y se usa en la carboximetilación en forma neutralizada y filtrada (es decir, libre de sal) o en forma de alcoxilado básico no neutralizado (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación);

y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se cargan inicialmente juntos en el reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq, con mayor preferencia, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,35 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de manera continua durante todo el período o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar

nitrógeno;

- Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal álcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq:1 eq a 1,1 eq:1 eq;

y

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

y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se cargan inicialmente juntos en el reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de manera continua durante todo el período o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno.

Se descubrió que, sorprendentemente, una mezcla de tensioactivos que tiene una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51:49 a 92:8 produce tensiones interfaciales de $< 0,1$ mN/m a ≥ 55 °C y concentraciones de tensioactivo de $< 0,5$ % en peso. En general, el objeto es alcanzar niveles de anionización prácticamente cuantitativos de alquilos alcoxilados, a fin de lograr un efecto positivo. Los valores establecidos por la viabilidad técnica son, en general, de > 92 % o ≥ 95 %. En consecuencia, la persona del oficio de nivel medio comprende que los valores antes mencionados se encuentran en un rango que, en ocasiones, es habitual en la modificación aniónica. En el caso de los carboxilatos de alquiléter, esto puede ser, por ejemplo, un nivel de carboximetilación de 95 %. Como se explica en detalle más adelante, se descubrió, sorprendentemente, que un nivel de carboximetilación mucho menor es más adecuado. Esto también es de gran importancia, por ejemplo, para la preparación de los

carboxilatos de alquiléter para la producción terciaria de aceite mineral, dado que se pueden usar procesos menos complejos, de menor consumo energético y, por ende, menos costosos para alcanzar los niveles de carboximetilación correspondientes. En este contexto, es de particular interés una mezcla de tensioactivos con una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 70:30 a 89:11, en especial, si los tensioactivos se basan en una mezcla de radicales alquilo primarios saturados lineales que tienen de 16 a 18 átomos de carbono, y tienen unidades de propilenoxi y etilenoxi de la manera que se describe más adelante, y, en especial, en presencia de un cosolvente, por ejemplo, butildietilenglicol. Por lo tanto, es sorprendentemente posible lograr tensiones interfaciales de $< 0,01 \text{ mN/m}$ a $> 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$, aunque no se agregue una base o un tensioactivo diferente, por ejemplo, un olefinsulfonato interno.

En consecuencia, se prefiere que la formulación de tensioactivo en el método de la invención para la producción de aceite mineral o el concentrado de la invención no incluya ninguna base y/o ningún olefinsulfonato o ningún alquilbencensulfonato (o cualquier otro sulfonato orgánico).

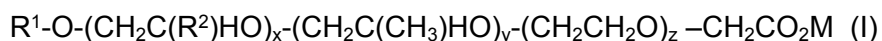
Otros detalles de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir aceite mineral de depósitos subterráneos de aceite mineral, en donde una formulación de tensioactivo salina acuosa que comprende una mezcla de tensioactivos, a fin de disminuir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a $< 0,1 \text{ mN/m}$ a temperatura de depósito, se inyecta a través de al menos un pozo de inyección en un depósito de aceite mineral, y el petróleo crudo se retira a través de al menos un pozo de producción del depósito, en donde

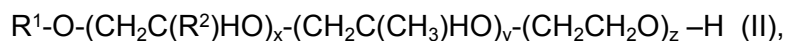
- a) el depósito de aceite mineral tiene una temperatura de depósito de $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, en donde el petróleo crudo tiene más de 20° API ($0,93 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$) y el agua de depósito tiene más de 100 ppm de cationes divalentes;

y

- b) la mezcla de tensioactivos comprende al menos un tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I)



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



en donde una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51:49 a 92:8 está presente en la mezcla de tensioactivos en la inyección, y el tensioactivo no iónico (B) actúa como material de inicio para el tensioactivo aniónico (A),

en donde

R¹ es un radical hidrocarbilo alifático primario lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 10 a 36 átomos de carbono; y

R² es un radical hidrocarbilo alifático saturado lineal, que tiene de 2 a 14 átomos de carbono; y

M es H, Na, K o NH₄; y

x es un número de 0 a 10; y

y es un número de 0 a 50; y

z es un número de 1 a 35;

en donde la suma total de x + y + z es un número de 3 a 80; y

en donde la suma total de x + y es un número > 0 cuando R¹ es un radical hidrocarbilo alifático primario lineal, saturado o insaturado, que tiene de 10 a 36 átomos de carbono;

y

c) la concentración de todos los tensioactivos juntos es de 0,05 % a 0,49 % en peso, en función de la cantidad total de la formulación de tensioactivo salina acuosa.

R¹ es un radical hidrocarbilo alifático primario lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 10 a 36 átomos de carbono (preferentemente, 10 a 28, con mayor preferencia, 13 a 20, con especial preferencia, 16 a 18 átomos de carbono). En una forma de realización particular, se usan radicales hidrocarbilo saturados. En una forma de realización de particular preferencia, se usan los radicales hidrocarbilo primarios lineales saturados que tienen de 16 a 18 átomos de carbono. En otra forma de realización preferida, se usan radicales hidrocarbilo primarios lineales insaturados que tienen 18 átomos de carbono. En consecuencia, R¹ es un radical acíclico.

En el caso de radicales R¹ ramificados, el nivel de ramificación se encuentra, preferentemente, en el rango de 0,1-5 (preferentemente, de 0,1-2,5, con mayor preferencia, 0,5 a 2,2). En este contexto, la expresión “nivel de ramificación” se define en

una forma conocida en principio como el número de grupos metilo en una molécula de alcohol menos 1. El nivel de ramificación medio es la media estadística de los niveles de ramificación de todas las moléculas en una muestra.

En una forma de realización preferida, el radical R^1 ramificado es 2-propilheptilo, isodecilo, isoundecilo, isotridecilo, un radical alquilo con 12 a 15 átomos de carbono y un nivel de ramificación de 0,1-0,5, un radical alquilo con 13 a 15 átomos de carbono y un nivel de ramificación de 0,1-0,5, o un radical alquilo con 16 a 17 átomos de carbono y un nivel de ramificación de 1,1 a 1,9.

En otra forma de realización preferida de la invención, R^1 es un radical hidrocarbilo alifático primario ramificado saturado, que tiene de 16 a 20 átomos de carbono y que es 2-hexildecilo, 2-octildecilo, 2-hexildodecilo, 2-octildodecilo o una mezcla de los radicales hidrocarbilo mencionados. Esto es particularmente cierto cuando x es el número 0.

En otra forma de realización preferida de la invención, R^1 es un radical hidrocarbilo alifático primario ramificado saturado, que tiene de 24 a 28 átomos de carbono y que es 2-deciltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-decilhexadecilo, 2-dodeciltetradecilo o una mezcla de los radicales hidrocarbilo mencionados. Esto es particularmente cierto cuando x es el número 0.

En las fórmulas generales definidas anteriormente, x , y y z son, cada uno, números naturales que incluyen 0, es decir, 0, 1, 2, etc. Sin embargo, es claro para la persona del oficio de nivel medio en el campo de los polialcoxilados que esta definición es la definición de un tensioactivo único en cada caso. En el caso de la presencia de mezclas de tensioactivo o formulaciones de tensioactivo que comprenden una pluralidad de tensioactivos de la Fórmula general, los números x , y y z son, cada uno, valores medios con respecto a todas las moléculas de los tensioactivos, dado que la alcoxilación de alcohol con óxido de etileno, óxido de propileno u óxidos de alquilenos más altos (por ejemplo, óxido de butileno a óxido de hexadeceno) en cada caso produce una determinada distribución de longitudes de cadena. Esta distribución se puede describir en una forma conocida en principio como lo que se denomina polidispersidad D . $D = M_w/M_n$ es la relación entre la masa molar promedio en peso y la masa molar promedio en número. La polidispersidad se puede determinar mediante métodos conocidos por las personas del oficio de nivel medio, por ejemplo, mediante cromatografía de penetración en gel.

Los grupos alquilenoxi se pueden disponer en forma aleatoria, alternativa o en bloques, es decir, en dos, tres, cuatro o más bloques.

Preferentemente, los grupos x (alquilen)oxi más altos, y propilenoxi y z etilenoxi se disponen, al menos en parte, en bloques (en términos numéricos, preferentemente, en una medida de al menos 50 %, con mayor preferencia, en una medida de al menos 60 %, aun con mayor preferencia, en una medida de al menos 70 %, con mayor preferencia, en una medida de al menos 80 %, con mayor preferencia, en una medida de al menos 90 %, en especial, por completo).

En el contexto de la presente invención, "dispuestos en bloques" significa que al menos un alquilenoxi tiene un grupo alquilenoxi vecino que es químicamente idéntico, de manera que al menos dos unidades alquilenoxi forman un bloque.

Con mayor preferencia, entonces se produce, en el radical R¹-O en la Fórmula (I) o (II), un bloque (alquilen)oxi más alto con grupos x (alquilen)oxi más altos, y luego un bloque propilenoxi con grupos y propilenoxi y, por último, un bloque etilenoxi con grupos z etilenoxi.

Preferentemente, x es un entero de 0 a 10 (preferentemente, de 0 a 7, con mayor preferencia, de 0 a 1 y, con máxima preferencia, el número 0; x también puede ser un entero de 1 a 10) y/o y es un entero de 0 a 50 (preferentemente, de 0 a 40, con mayor preferencia, de 3 a 25, con especial preferencia, de 3 a 10 o de 5 a 15 y, aun con mayor preferencia, de 5 a 9) y/o z es un entero de 1 a 35 (preferentemente, de 1 a 30 o de 3 a 30, con mayor preferencia, de 1 a 25, con especial preferencia, de 3 a 24 y, aun con mayor preferencia, de 4 a 15 y, en especial, de 5 a 15), en donde la suma total de x + y + z es un número de 3 a 80, preferentemente, de 3 a 49 y, con especial preferencia, de 7 a 24, en donde la suma total de x + y es un número > 0 si R¹ es un radical hidrocarbilo alifático primario lineal, saturado o insaturado, que tiene de 10 a 36 átomos de carbono.

En otra forma de realización particular de la invención,

R¹ es un radical hidrocarbilo alifático primario lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 10 a 36 átomos de carbono; y

x es el número 0; e

y es un número de 3 a 25 (con mayor preferencia, de 3 a 10); y

z es un número de 3 a 30 (con mayor preferencia, de 4 a 15);

y la suma total de x + y + z es un número de 6 a 55 (con mayor preferencia, de 7 a

25).

En otra forma de realización particular de la invención, la suma total de $x + y + z$ es un número de 7 a 24.

En otra forma de realización de la invención, el método tiene la siguiente característica distintiva:

R^1 es un radical hidrocarbilo alifático primario lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 10 a 36 átomos de carbono; y

R^2 es un radical hidrocarbilo alifático saturado lineal, que tiene de 2 a 14 átomos de carbono (con mayor preferencia, 2); y

M es H, Na, K o NH_4 ; y

x es un número de 1 a 10 (con mayor preferencia, de 1 a 5); e

y es un número de 0 a 50 (con mayor preferencia, de 1 a 9); y

z es un número de 3 a 35;

en donde la suma total de $x + y + z$ es un número de 4 a 80 (con mayor preferencia, de 5 a 35).

En otra forma de realización de la invención, el método tiene la siguiente característica distintiva:

R^1 es un radical hidrocarbilo alifático primario ramificado saturado, que tiene de 10 a 36 átomos de carbono; y

R^2 es un radical hidrocarbilo alifático saturado lineal, que tiene de 10 a 14 átomos de carbono; y

M es H, Na, K o NH_4 ; y

x es el número 1; e

y es un número de 0 a 20; y

z es un número de 3 a 35;

en donde la suma total de $x + y + z$ es un número de 4 a 45.

En otra forma de realización preferida, el método tiene la siguiente característica distintiva:

R^1 es un radical hidrocarbilo alifático primario ramificado saturado, que tiene de 10 a 36 átomos de carbono; y

R^2 es un radical hidrocarbilo alifático saturado lineal, que tiene de 2 a 14 átomos de carbono; y

M es H, Na, K o NH_4 ; y
x es un número de 0 a 10 (preferentemente, 0); e
y es el número 0; y
z es un número de 3 a 35;

en donde la suma total de $x + y + z$ es un número de 3 a 45.

En otra forma de realización de la invención, el método tiene la siguiente característica distintiva:

R^1 es un radical hidrocarbilo alifático primario ramificado saturado, que tiene de 16 a 20 átomos de carbono y que es 2-hexildecilo, 2-octildecilo, 2-hexildodecilo, 2-octildodecilo o una mezcla de los radicales hidrocarbilo mencionados; y
x es el número 0.

En otra forma de realización de la invención, el método tiene la siguiente característica distintiva:

R^1 es un radical hidrocarbilo alifático primario ramificado saturado, que tiene de 24 a 28 átomos de carbono y que es 2-deciltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-decilhexadecilo, 2-dodeciltetradecilo o una mezcla de los radicales hidrocarbilo mencionados; y
x es el número 0.

En otra forma de realización de particular preferencia de la invención, el método tiene la siguiente característica distintiva:

R^1 es un radical hidrocarbilo alifático primario lineal saturado, que tiene 16 o 18 átomos de carbono; y
 R^2 es un radical hidrocarbilo alifático saturado lineal, que tiene de 10 a 14 átomos de carbono; y
M es H, Na, K o NH_4 ; y
x es el número 0; e
y es un número de 3 a 15 (preferentemente, de 3 a 10, con mayor preferencia, de 5 a 9); y
z es un número de 3 a 35 (preferentemente, de 3 a 25, con mayor preferencia, de 8 a 20);

en donde la suma total de $x + y + z$ es un número de 6 a 45.

En la Fórmula (I) anterior, M^+ también puede ser un catión seleccionado del grupo de Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , H^+ , $\frac{1}{2} Mg^{2+}$ y $\frac{1}{2} Ca^{2+}$. Sin embargo, la forma de realización preferida para M^+ es Na^+ , K^+ o NH_4^+ .

Es una característica distintiva de la invención que una relación 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 esté presente en la mezcla de tensioactivos o en el concentrado en la inyección, y el tensioactivo no iónico (B) actúe como material de inicio para el tensioactivo aniónico (A). En una ejecución preferida de la invención, la relación es de 60:40 a 92:8, con mayor preferencia, de 70:30 a 92:8, con especial preferencia, de 70:30 a 89:11 y, con muy especial preferencia, de 71:29 a 85:15.

En el contexto del proceso de acuerdo con la invención para la producción terciaria de aceite mineral, el uso de la mezcla de tensioactivos de la invención reduce la tensión interfacial entre el petróleo y el agua a valores de $< 0,1$ mN/m, preferentemente, a $< 0,05$ mN/m, con mayor preferencia, a $< 0,01$ mN/m. Por lo tanto, la tensión interfacial entre el petróleo y el agua se reduce a valores en el rango de 0,1 mN/m a 0,0001 mN/m, preferentemente, a valores en el rango de 0,05 mN/m a 0,0001 mN/m, con mayor preferencia, a valores en el rango de 0,01 mN/m a 0,0001 mN/m. Los valores mencionados se refieren a la temperatura de depósito prevaleciente.

Una ejecución de particular preferencia es la operación para la inyección de microemulsión Winsor tipo III.

En otra ejecución preferida de la invención, se agrega un polímero de espesamiento del grupo de biopolímeros o del grupo de copolímeros basados en acrilamida a la formulación de tensioactivo acuosa. El copolímero puede consistir en, por ejemplo, las siguientes unidades:

- acrilamida y sal de sodio del ácido acrílico
- acrilamida, sal de sodio del ácido acrílico y N-vinilpirrolidona
- acrilamida, sal de sodio del ácido acrílico y AMPS (sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico)
- acrilamida, sal de sodio del ácido acrílico, AMPS (sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico) y N-vinilpirrolidona.

El copolímero también puede comprender grupos asociativos. Los copolímeros preferidos se describen en EP 2432807 o en WO 2014095621. Otros copolímeros

preferidos se describen en US 7700702.

Una ejecución de particular preferencia es la operación para la inyección de microemulsión Winsor tipo III/polímero.

En una ejecución preferida de la invención, es una característica distintiva del proceso que la producción de aceite mineral de depósitos subterráneos de aceite mineral sea un método de inyección de tensioactivo o un método de inyección de tensioactivo/polímero, y no un método de inyección de álcali/tensioactivo/polímero ni un método de inyección en donde también se inyecta Na_2CO_3 .

En una ejecución de particular preferencia de la invención, es una característica distintiva del proceso que la producción de aceite mineral de depósitos subterráneos de aceite mineral sea un método de inyección de microemulsión Winsor tipo III o un método de inyección de microemulsión Winsor tipo III/polímero, y no un método de inyección de álcali/microemulsión Winsor tipo III/polímero ni un método de inyección en donde también se inyecta Na_2CO_3 .

La roca de depósito puede ser arenisca o carbonato.

En una forma de realización preferida de la invención, el depósito es un depósito de arenisca, en donde más de 70 % en peso de arena (cuarzo y/o feldespato) está presente y hasta 25 % en peso de otros minerales seleccionados de caolinita, esmectita, illita, clorito y/o pirita puede estar presente. Se prefiere que más de 75 % en peso de arena (cuarzo y/o feldespato) esté presente y hasta 20 % en peso de otros minerales seleccionados de caolinita, esmectita, illita, clorito y/o pirita pueda estar presente. En especial, se prefiere que más de 80 % en peso de arena (cuarzo y/o feldespato) esté presente y hasta 15 % en peso de otros minerales seleccionados de caolinita, esmectita, illita, clorito y/o pirita pueda estar presente.

La gravedad API (gravedad del American Petroleum Institute) es una unidad de densidad convencional usada comúnmente en EE.UU. para el petróleo crudo. Se usa globalmente para la caracterización y como un estándar de calidad para el petróleo crudo. La gravedad API se calcula de la densidad relativa p_{rel} del petróleo crudo a 60 °F (15,56 °C), en función del agua, usando

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

De acuerdo con la invención, el petróleo crudo del depósito debería tener al menos 20° API ($0,93 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$). Se prefieren al menos 22° API ($0,92 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$). En particular,

se prefieren al menos 25° API ($0,90 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$). Muy en particular, se prefieren al menos 30° API ($0,87 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$).

De acuerdo con la invención, la temperatura de depósito en el depósito de aceite mineral, en donde se emplea el método de la invención, es de 55 a 150 °C, en especial, de 55 °C a 140 °C, preferentemente, de 60 °C a 130 °C, con mayor preferencia, de 60 °C a 120 °C y, por ejemplo, de 65 °C a 110 °C.

En especial, las sales en el agua de depósito pueden ser sales de metal alcali y sales de metal alcalinotérreo. Los ejemplos de cationes típicos incluyen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y/o Ca^{2+} , y los ejemplos de aniones típicos incluyen cloruro, bromuro, hidrogencarbonato, sulfato o borato. De acuerdo con la invención, el agua de depósito debería incluir al menos 100 ppm de cationes divalentes. La cantidad de iones de metal alcalinotérreo puede ser, preferentemente, de 100 a 53 000 ppm, con mayor preferencia, de 120 ppm a 20 000 ppm y, aun con mayor preferencia, de 150 a 6000 ppm.

En general, al menos uno o más de un ion de metal alcali está presente, en especial, al menos Na^+ . Además, los iones de metal alcalinotérreo también pueden estar presentes, en cuyo caso la relación en peso de iones de metal alcali / iones de metal alcalinotérreo es, en general, ≥ 2 , preferentemente, ≥ 3 . Los aniones que están presentes son, en general, al menos uno o más de un ion de haluro, en especial, al menos Cl^- . En general, la cantidad de Cl^- es de al menos 50 % en peso, preferentemente, al menos 80 % en peso, en función de la suma total de todos los aniones.

La cantidad total de todas las sales en el depósito de agua puede ser de hasta 350 000 ppm (partes en peso) en función de la suma total de todos los componentes en la formulación, por ejemplo, 2000 ppm a 350 000 ppm, en especial, 5000 ppm a 250 000 ppm. Si se usa agua de mar para la inyección, el contenido de sal puede ser de 2000 ppm a 40 000 ppm, y si se usa el agua de formación, el contenido de sal puede ser de 5000 ppm a 250 000 ppm, por ejemplo, de 10 000 ppm a 200 000 ppm.

La concentración de todos los tensioactivos juntos es de 0,05 % a 0,49 % en peso, en función de la cantidad total de formulación acuosa inyectada. La concentración de tensioactivo total es, preferentemente, de 0,06 % a 0,39 % en peso, con mayor preferencia, de 0,08 % a 0,29 % en peso.

En otra forma de realización preferida de la invención, se puede agregar al menos un cosolvente orgánico a la mezcla de tensioactivos reivindicada. Estos son,

preferentemente, solventes completamente miscibles con agua, pero también es posible usar solventes que solo tengan una miscibilidad con agua parcial. En general, la solubilidad debería ser de al menos 50 g/l, preferentemente, al menos 100 g/l. Los ejemplos incluyen alcoholes C3 a C8 alifáticos, preferentemente, alcoholes C4 a C6, con mayor preferencia, alcoholes C3 a C6, que se pueden sustituir con 1 a 5, preferentemente, 1 a 3, unidades de etilenoxi para lograr una hidrosolubilidad suficiente. Otros ejemplos incluyen dioles alifáticos que tienen 2 a 8 átomos de carbono, que pueden tener opcionalmente sustitución adicional. Por ejemplo, el cosolvente puede ser al menos uno seleccionado del grupo de 2-butanol, 2-metil-1-propanol, butiletilenglicol, butildietilenglicol o butiltrietilenglicol.

En consecuencia, se prefiere que la formulación de tensioactivo salina acuosa comprenda, además del tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II), un cosolvente seleccionado del grupo de alcoholes alifáticos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono o del grupo de alquilmonoetilenglicoles, alquildietilenglicoles o alquiltrietilenglicoles, en donde el radical alquilo es un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 3 a 6 átomos de carbono.

En particular, se prefiere un método en donde la mezcla de tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se proporciona en forma de un concentrado que comprende 20 % en peso a 70 % en peso de la mezcla de tensioactivos, 10 % en peso a 40 % en peso de agua y 10 % en peso a 40 % en peso de un cosolvente, en función de la cantidad total de concentrado, en donde el cosolvente se selecciona del grupo de alcoholes alifáticos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono o del grupo de alquilmonoetilenglicoles, alquildietilenglicoles o alquiltrietilenglicoles, en donde el radical alquilo es un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, y el concentrado es de flujo libre a 20 °C y tiene una viscosidad a 40 °C de < 1500 mPas a 200 Hz.

También se prefiere que el concentrado comprenda 0,5 % a 20 % en peso (preferentemente, 1 % a 15 %, con mayor preferencia, 2 % a 10 % en peso) de una mezcla que comprende NaCl y sal disódica del ácido diglicólico, en donde NaCl está presente en exceso en comparación con la sal disódica del ácido diglicólico.

Con máxima preferencia, el concentrado comprende butildietilenglicol como cosolvente.

Otra ejecución de la invención es un método en donde la formulación de tensioactivo salina acuosa comprende, además del tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II), otros tensioactivos (C) que no son idénticos a los tensioactivos (A) o (B), y

- pertenecen al grupo de alquilbencensulfonatos, alfa-olefinsulfonatos, olefinsulfonatos internos, parafinsulfonatos, en donde los tensioactivos tienen de 14 a 28 átomos de carbono; y/o
- se seleccionan del grupo de alquilos etoxilados y poliglucósidos de alquilo, en donde el radical alquilo particular tiene de 8 a 18 átomos de carbono.

Para los tensioactivos (C), se prefieren, en particular, los poliglucósidos de alquilo que se formaron de alcoholes grasos primarios lineales que tienen de 8 a 14 átomos de carbono y tienen un nivel de glicosidación de 1 a 2, y alquilos etoxilados que se formaron de alcoholes primarios que tienen de 10 a 18 átomos de carbono y tienen un nivel de etoxilación de 3 a 25.

Los tensioactivos no iónicos (B) de la Fórmula general (II) se pueden formar de la siguiente manera. En primer lugar, requiere la preparación de un alcohol correspondiente que se puede preparar, por ejemplo, de la siguiente manera:

- los alcoholes alifáticos primarios lineales se preparan mediante la hidrogenación de ácidos grasos (preparados de grasas y aceites vegetales naturales o animales) o mediante la hidrogenación de metilésteres de ácidos grasos. De manera alternativa, se pueden preparar mediante el proceso Ziegler oligomerizando etileno sobre un catalizador de aluminio y luego liberando el alcohol al añadir agua.
- los alcoholes alifáticos primarios ramificados se pueden preparar mediante hidroformilación (reacción con monóxido de carbono e hidrógeno) de alquenos (alcoholes del proceso oxo). Los alquenos pueden ser oligómeros de etileno, propileno y/o butileno. La oligomerización puede producir alfa-olefinas, y también olefinas con un enlace doble interno. Otras variaciones son posibles mediante la metátesis olefínica de los alquenos. Otra vía de acceso a los alquenos es la deshidrogenación de alcanos y parafinas.
- los alcoholes alifáticos primarios ramificados se pueden preparar mediante la reacción de Guerbet (dimerización de alcoholes con eliminación de agua en presencia de una base y a temperatura elevada) de alcoholes primarios (alcoholes

de Guerbet). Se pueden encontrar más detalles, por ejemplo, en WO2013060670.

A continuación, los alcoholes R^1OH primarios se alcoxilan para obtener los tensioactivos no iónicos (B) de la Fórmula general (II) correspondientes. El rendimiento de tales alcoxilaciones es conocido, en principio, por las personas del oficio de nivel medio. También es conocido por las personas del oficio de nivel medio que las condiciones de reacción, en especial, la selección del catalizador, pueden influir en la distribución del peso molecular de los alcoxilatos.

Los tensioactivos de acuerdo con la Fórmula general se pueden preparar, preferentemente, mediante alcoxilación catalizada por base. En este caso, el alcohol R^1OH se puede mezclar en un reactor a presión con hidróxidos de metal alcali (por ejemplo, NaOH, KOH, CsOH), preferentemente, hidróxido de potasio, o con alcóxidos de metal alcali, por ejemplo, metóxido de sodio o metóxido de potasio. El agua (o MeOH) todavía presente en la mezcla se puede drenar a presión reducida (por ejemplo < 100 mbar (10000 Pa)) y/o aumentando la temperatura (30 a 150 °C). Luego, el alcohol se presenta en forma del alcóxido correspondiente. Luego se realiza la inertización con gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) y la adición en etapas de los óxidos de alquileo a temperaturas de 60 a 180 °C hasta alcanzar una presión de hasta 20 bar (2000000 Pa) (preferentemente, de hasta 10 bar (1000000 Pa)). En una forma de realización preferida, el óxido de alquileo se mide inicialmente a 120 °C. En el curso de la reacción, el calor de reacción liberado hace que la temperatura aumente a 170 °C. En otra forma de realización preferida de la invención, el óxido de alquileo más alto (por ejemplo, óxido de butileno u óxido de hexadeceno) se agrega en primer lugar a una temperatura en el rango de 100 a 145 °C, luego se agrega el óxido de propileno a una temperatura en el rango de 100 a 145 °C, y luego, se agrega el óxido de etileno a una temperatura en el rango de 120 a 165 °C. Al final de la reacción, el catalizador puede, por ejemplo, neutralizarse agregando un ácido (por ejemplo, ácido acético o ácido fosfórico) y filtrarse, de ser necesario. No obstante, el material también puede permanecer sin neutralizar.

La alcoxilación de los alcoholes R^1OH también se puede llevar a cabo mediante otros métodos, por ejemplo, mediante alcoxilación catalizada por un ácido. Asimismo, es posible usar, por ejemplo, arcillas de hidróxido doble, como se describe en DE 4325237 A1, o es posible usar catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC). Los catalizadores DMC se describen, por ejemplo, en DE 10243361 A1, en especial, en los

párrafos [0029] a [0041], y en la literatura citada en la presente. Por ejemplo, es posible usar catalizadores del tipo Zn-Co. Para realizar la reacción, el alcohol R'OH se puede mezclar con el catalizador, y a la mezcla se le retira el agua como se describió anteriormente y se la hace reaccionar con los óxidos de alquileo como se describió. Generalmente, se usa no más de 1000 ppm de catalizador a base de la mezcla, y el catalizador puede permanecer en el producto gracias a esta pequeña cantidad. En general, la cantidad de catalizador puede ser menor a 1000 ppm, por ejemplo, 250 ppm o menos.

Los tensioactivos aniónicos (A) de la Fórmula general (I) se pueden preparar de tensioactivos no iónicos (B) de la Fórmula general (II).

En este caso, la invención se refiere, preferentemente, a un método en donde el tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) se prepara haciendo reaccionar el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II), mientras se agita, con ácido cloroacético o sal de sodio del ácido cloroacético, en presencia de hidróxido de metal alcali o hidróxido de metal alcali acuoso, con una eliminación del agua de reacción tal que el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % (preferentemente, 0,3 % a 1,5 %) durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno. En particular, se prefiere el método para tensioactivos que comprenden unidades de propilenoxi. Se prefiere aun más cuando los tensioactivos son aquellos que se basan en alcohol graso C16C18 lineal.

Otra forma de realización preferida de la invención se refiere a un método en donde,

en la carboximetilación, se usan NaOH acuoso (preferentemente, 40-80 % de resistencia, con mayor preferencia, 45-55 % de resistencia), como hidróxido de metal alcali, y ácido cloroacético acuoso (preferentemente, 75-85 % de resistencia), en donde se usa NaOH con respecto al ácido cloroacético en una relación de 2 eq (equivalente molar):1 eq a 2,2 eq:1 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación) usando KOH, NaOH o CsOH, o mediante una alcoxilación usando un catalizador de cianuro de metal doble, y el catalizador de alcoxilación no se neutralizó ni se

retiró una vez que terminó la alcoxilación;

y

el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se carga inicialmente en el reactor durante la carboximetilación, y el hidróxido de sodio y el ácido cloroacético se miden paralelamente a una temperatura de 60-110 °C (preferentemente, 70-100 °C) durante un período de 1-7 h (preferentemente, 1-6 h), en donde la adición medida durante todo el período se realiza de manera continua o en porciones iguales cada hora, y en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto al ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq, con mayor preferencia, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,35 eq);

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene principalmente en un valor promedio de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno.

Otra forma de realización preferida de la invención se refiere a un método en donde,

en la carboximetilación, se usan NaOH, como hidróxido de metal alcali, y sal de sodio del ácido cloroacético, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq (equivalente molar):1 eq a 1 eq:1,9 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación catalizada por base (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación), usando KOH, NaOH o CsOH, y se usa, preferentemente, en forma no neutralizada en la carboximetilación;

y

el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se carga inicialmente en el reactor durante la carboximetilación junto con NaOH o NaOH acuoso (preferentemente, 40-80 % de resistencia), en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a NaOH es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,35 eq), se establece

una temperatura de 60-110 °C, y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se convierte en la sal de sodio correspondiente $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Na$ aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno y, a una temperatura de 60-110 °C, la sal de sodio del ácido cloroacético se mide completamente o, preferentemente, durante un período de 4-12 h, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq), y en donde la adición medida durante todo el período se realiza de manera continua o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno.

Otra forma de realización preferida de la invención se refiere a un método en donde,

en la carboximetilación, Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal álcali, y sal de sodio del ácido cloroacético, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq (equivalente molar):1 eq a 1,1 eq:1 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación catalizada por base, usando KOH, NaOH o CsOH, y luego se neutralizó con ácido acético, y se usa en la carboximetilación inicialmente junto con 0,5-1,5 % de agua;

y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se cargan inicialmente juntos en el reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq, con especial preferencia, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,35 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de

manera continua durante todo el período o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % (preferentemente, 0,3 % a 1,5 %) durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno;

Otra forma de realización preferida de la invención se refiere a un método en donde

Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal álcali, y sal de sodio del ácido cloroacético en la carboximetilación, en donde se usa NaOH o, en el caso de un alcoxilado básico, la suma total 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 total, en el caso de un alcoxilado 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 alcoxilado básico, la suma total de NaOH y $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-Cs$, con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético, en una relación de 1,1 eq (equivalente molar):1 eq a 1 eq:1,5 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1,1 eq:1 eq), en donde la relación tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II):NaOH es 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq;

y

el tensioactivo no iónico (B) se preparó mediante una alcoxilación catalizada por base, usando KOH, NaOH, CsOH o una mezcla de NaOH y KOH, y se usa en la carboximetilación en forma neutralizada y filtrada (es decir, libre de sal) o en forma de alcoxilado básico no neutralizado (preferentemente, < 5 % molar de base como catalizador de alcoxilación);

y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se cargan inicialmente juntos en el reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq, con especial preferencia, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,35 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C (preferentemente, 40 a 60 °C) durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de manera continua durante todo el período o en

porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % (preferentemente, 0,3 % a 1,5 %) durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno;

Otra forma de realización preferida de la invención se refiere a un método en donde,

en la carboximetilación, Se usan NaOH sólido, como hidróxido de metal álcali, y sal de sodio del ácido cloroacético, en donde se usa NaOH con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético en una relación de 1 eq (equivalente molar):1 eq a 1,1 eq:1 eq;

y

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

y

la sal de sodio del ácido cloroacético y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se cargan inicialmente juntos en el reactor durante la carboximetilación, en donde la relación estequiométrica del tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) con respecto a la sal de sodio del ácido cloroacético es de 1 eq:1 eq a 1 eq:1,9 eq (preferentemente, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,5 eq, con especial preferencia, 1 eq:1 eq a 1 eq:1,35 eq), y el hidróxido de sodio se mide a una temperatura de 20-70 °C durante un período de 4-12 h, en donde la adición medida se realiza de manera continua durante todo el período o en porciones iguales cada hora;

y

el contenido de agua en el reactor se mantiene en un valor de 0,2 % a 1,7 % (preferentemente, 0,3 % a 1,5 %) durante la carboximetilación aplicando presión reducida y/o haciendo pasar nitrógeno;

Una forma de realización preferida de la invención es un método de producción de acuerdo con las ejecuciones para la producción especificadas anteriormente, a fin de preparar una mezcla de tensioactivos de tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II), en donde una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51:49 a 92:8

(preferentemente, 70:30 a 89:11) está presente en la mezcla de tensioactivos al final de la reacción.

Con mayor preferencia, los métodos de la invención para la producción de aceite mineral comprenden las etapas de los métodos de producción de la invención aguas arriba de la etapa de inyección.

Una forma de realización de particular preferencia de la invención es un método de producción de acuerdo con las ejecuciones para la producción especificadas anteriormente, a fin de preparar una mezcla de tensioactivos de tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II), en donde una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51:49 a 92:8 (preferentemente, 70:30 a 89:11) está presente en la mezcla de tensioactivos al final de la reacción, y los tensioactivos comprenden unidades de propilenoxi. Se prefiere aun más cuando los tensioactivos son aquellos que se basan en alcohol graso C16C18 lineal.

De acuerdo con la invención, también se presenta un concentrado como se especificó anteriormente, compuesto de tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II), en donde una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 51:49 a 92:8 (preferentemente, 70:30 a 89:11) está presente en el concentrado.

Método de producción de aceite mineral

El método para la producción de aceite mineral descrito anteriormente, con la ayuda de la mezcla de tensioactivos reivindicada de tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II), se puede realizar opcionalmente junto con otros métodos. Por ejemplo, es posible agregar, opcionalmente, un polímero o una espuma para el control de la movilidad. El polímero se puede inyectar opcionalmente en el depósito junto con la formulación de tensioactivo, antes de la formulación de tensioactivo. También se puede inyectar solo con la formulación de tensioactivo o solo después de la formulación de tensioactivo. Los polímeros pueden ser copolímeros basados en acrilamida o un biopolímero. El copolímero puede consistir en, por ejemplo, las siguientes unidades:

- acrilamida y sal de sodio del ácido acrílico
- acrilamida, sal de sodio del ácido acrílico y N-vinilpirrolidona

- acrilamida, sal de sodio del ácido acrílico y AMPS (sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico)
- acrilamida, sal de sodio del ácido acrílico, AMPS (sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) y N-vinilpirrolidona.

El copolímero también puede comprender grupos asociativos. Los copolímeros utilizables se describen en EP 2432807 o en WO 2014095621. Otros copolímeros utilizables se describen en US 7700702.

Los polímeros se pueden estabilizar mediante la adición de otros aditivos, tales como biocidas, estabilizantes, barredores libres de radicales e inhibidores.

La espuma se puede producir en la superficie de depósito o *in situ* en el depósito mediante la inyección de gases, tales como nitrógeno, o hidrocarburos gaseosos, tales como metano, etano o propano. La espuma se puede producir y estabilizar agregando la mezcla de tensioactivos reivindicada u otros tensioactivos.

De manera opcional, también es posible agregar una base, tal como hidróxido de metal alcali o carbonato de metal alcali a la formulación de tensioactivo, en cuyo caso se combina con agentes formadores de complejos o poliacrilatos a fin de evitar la precipitación como resultado de la presencia de cationes polivalentes. Asimismo, también es posible agregar un cosolvente a la formulación.

Esto produce los siguientes métodos (combinados):

- inyección de tensioactivo
- inyección de microemulsión Winsor tipo III
- inyección de tensioactivo/polímero
- inyección de microemulsión Winsor tipo III/polímero
- inyección de alcali/tensioactivo/polímero
- inyección de alcali/microemulsión Winsor tipo III/polímero
- inyección de tensioactivo/espuma
- inyección de microemulsión Winsor tipo III/espuma
- inyección de alcali/tensioactivo/espuma
- inyección de alcali/microemulsión Winsor tipo III/espuma

En una forma de realización preferida de la invención, se emplea uno de los primeros cuatro métodos (inyección de tensioactivo, inyección de microemulsión Winsor tipo III, inyección de tensioactivo/polímero o inyección de microemulsión Winsor tipo

III/polímero). En particular, se prefiere la inyección de microemulsión Winsor tipo III/polímero.

En la primera etapa de la inyección de microemulsión Winsor tipo III/polímero, se inyecta una formulación de tensioactivo con o sin polímero. La formulación de tensioactivo, en contacto con el petróleo crudo, da como resultado la formación de una microemulsión Winsor tipo III. En la segunda etapa, solo se inyecta polímero. En la primera etapa, en cada caso, es posible usar formulaciones acuosas con una mayor salinidad que en la segunda etapa. De manera alternativa, ambas etapas también se pueden realizar con agua de igual salinidad.

En una forma de realización, los métodos también se pueden combinar con la inyección de agua. En el caso de la inyección de agua, el agua se inyecta en el depósito de aceite mineral a través de al menos un pozo de inyección, y el petróleo crudo se retira del depósito a través de al menos un pozo de producción. El agua puede ser agua dulce o agua salina, tal como agua de mar o agua de depósito. Después de la inyección de agua, se puede emplear el método de acuerdo con la invención.

Para ejecutar el método de acuerdo con la invención, al menos un pozo de producción y al menos un pozo de inyección se hunden en el depósito de aceite mineral. En general, se proporciona un depósito con varios pozos de inyección y con varios pozos de producción. Una formulación acuosa de los componentes hidrosolubles descritos se inyecta a través de al menos un pozo de inyección en el depósito de aceite mineral, y el petróleo crudo se retira del depósito a través de al menos un pozo de producción. Como resultado de la presión generada por la formulación acuosa inyectada, denominada "inyección", el aceite mineral fluye en dirección al pozo de producción y se produce a través del pozo de producción. La expresión "aceite mineral", en este contexto, no solo significa petróleo de fase simple sino que la expresión también comprende las emulsiones petróleo crudo-agua habituales. Será evidente para la persona del oficio de nivel medio que un depósito de aceite mineral también puede tener una distribución de temperatura determinada. Tal temperatura de depósito se basa en la región del depósito entre los pozos de inyección y producción, que se encuentra cubierta por la inyección con soluciones acuosas. Los métodos para determinar la distribución de temperatura de un depósito de aceite mineral son conocidos en principio por las personas del oficio de nivel medio. En general, la distribución de temperatura se determina mediante las mediciones

de temperatura en sitios particulares en la formación, en combinación con los cálculos de simulación; los cálculos de simulación también toman en cuenta la cantidad de calor que se introduce en la formación y la cantidad de calor que se retira de la formación.

El método de acuerdo con la invención se puede emplear, en especial, en depósitos de aceite mineral que tienen una porosidad promedio de 5 mD a 4 D, preferentemente, 50 mD a 2 D y, con mayor preferencia, 200 mD a 1 D. La persona del oficio de nivel medio informa la permeabilidad de una formación de aceite mineral en la unidad "darcy" (que se abrevia "D", o "mD" para "milidarcy"), y se puede determinar de la velocidad de flujo de una fase líquida en la formación de aceite mineral como una función del diferencial de presión aplicado. La velocidad de flujo se puede determinar en pruebas de inyección de núcleo con núcleos de perforación que se retiraron de la formación. Se pueden encontrar detalles sobre esto, por ejemplo, en K. Weggen, G. Pusch, H. Rischmüller en *"Oil and Gas", páginas 37 ff., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea, Wiley-VCH, Weinheim 2010*. Será evidente para la persona del oficio de nivel medio que la permeabilidad en un depósito de aceite mineral no necesita ser homogénea, sino que, en general, tiene una determinada distribución, y la permeabilidad informada de un depósito de aceite mineral es, en consecuencia, una permeabilidad promedio.

Para ejecutar el método, se usa una formulación acuosa, que comprende, además de agua, al menos la mezcla de tensioactivos descrita de tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) y tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II).

La formulación está compuesta por agua que comprende sales. Por supuesto, también puede haber mezclas de diferentes sales. Por ejemplo, es posible usar agua de mar para producir la formulación acuosa, o es posible usar agua de formación producida, que se reutiliza de esta forma. En el caso de las plataformas marítimas de producción, la formulación está compuesta, en general, de agua de mar. En el caso de las instalaciones terrestres de producción, el polímero, en primer lugar, se puede disolver ventajosamente en agua dulce, y la solución que se obtiene se puede diluir con el agua de formación hasta obtener la concentración de uso deseada. El agua de depósito o el agua de mar deberían incluir al menos 100 ppm de cationes divalentes.

En especial, las sales pueden ser sales de metal alcali y sales de metal alcalinotérreo. Los ejemplos de aniones típicos incluyen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y/o Ca^{2+} , y los

ejemplos de cationes típicos incluyen cloruro, bromuro, hidrogencarbonato, sulfato o borato.

En general, al menos uno o más de un ion de metal álcali está presente, en especial, al menos Na^+ . Además, los iones de metal alcalinotérreo también están presentes, en cuyo caso la relación en peso de iones de metal álcali/iones de metal alcalinotérreo es, en general, ≥ 2 , preferentemente, ≥ 3 . Los aniones que están presentes son, en general, al menos uno o más de un ion de haluro, en especial, al menos Cl^- . En general, la cantidad de Cl^- es de al menos 50 % en peso, preferentemente, al menos 80 % en peso, en función de la suma total de todos los aniones.

La cantidad total de todas las sales en la formulación acuosa puede ser de hasta 350 000 ppm (partes en peso), en función de la suma total de todos los componentes en la formulación, por ejemplo, 2000 ppm a 350 000 ppm, en especial, 5000 ppm a 250 000 ppm. Si se usa agua de mar para hacer la formulación, el contenido de sal puede ser de 2000 ppm a 40 000 ppm, y si se usa el agua de formación, el contenido de sal puede ser de 5000 ppm a 250 000 ppm, por ejemplo, 10 000 ppm a 200 000 ppm. La cantidad de iones de metal alcalinotérreo puede ser, preferentemente, de 100 a 53 000 ppm, con mayor preferencia, de 120 ppm a 20 000 ppm y, aun con mayor preferencia, de 150 a 6000 ppm.

Los aditivos se pueden usar, por ejemplo, para prevenir efectos secundarios no deseados, por ejemplo, la precipitación no deseada de sales, o para estabilizar el polímero usado. Las formulaciones que contienen polímero que se inyectan en la formación en el proceso de inyección fluyen solo muy gradualmente en dirección al pozo de producción, lo que significa que permanecen en condiciones de formación dentro de la formación por un período prolongado. La degradación del polímero produce una reducción en la viscosidad. Esto se tiene que tomar en cuenta mediante el uso de una mayor cantidad de polímero, o se tiene que aceptar que la eficacia del método empeorará. En cada caso, la viabilidad económica del método empeora. Una multitud de mecanismos pueden ser responsables de la degradación del polímero. Mediante aditivos adecuados, se puede evitar o al menos retrasar la degradación del polímero según las condiciones.

En una forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un barredor de oxígeno. Los barredores de oxígeno reaccionan con oxígeno que puede estar presente posiblemente en la formulación acuosa, y así evitar

que el oxígeno pueda atacar al polímero o a los grupos poliéter. Los ejemplos de barredores de oxígeno comprenden sulfitos, por ejemplo, Na_2SO_3 , bisulfitos, fosfitos, hipofosfitos o ditionitos.

En otra forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un barredor libre de radicales. Los barredores libres de radicales se pueden usar para contrarrestar la degradación del polímero mediante radicales libres. Los compuestos de este tipo pueden formar compuestos estables con radicales libres. Los barredores libres de radicales son conocidos en principio por las personas del oficio de nivel medio. Por ejemplo, pueden ser estabilizantes seleccionados del grupo de compuestos de azufre, aminas secundarias, aminas con impedimento estérico, N-óxidos, compuestos nitroso, compuestos hidróxilo aromáticos o cetonas. Los ejemplos de compuestos de azufre incluyen tiourea, tioureas sustituidas, tales como N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N,N'-difeniltiourea, tiocianatos, por ejemplo, tiocianato de amonio o tiocianato de potasio, disulfuro de tetrametiltiuram, y mercaptanos, tales como 2-mercaptobenzotiazol o 2-mercaptobenzimidazol o sales de aquellos, por ejemplo, sales de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, 2,2'-ditiobis(benzotiazol), 4,4'-tiobis(6-t-butil-m-cresol). Otros ejemplos incluyen fenoxazina, sales de fenoxazina carboxilada, fenoxazina carboxilada, azul de metileno, diciandiamida, guanidina, cianamida, parametoxifenol, sal de sodio de parametoxifenol, 2-metilhidroquinona, sales de 2-metilhidroquinona, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, butilhidroxianisol, 8-hidroxiquinolina, 2,5-di(t-amil)-hidroquinona, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona, 2,5-di(t-amil)hidroquinona, dimedona, 3,4,5-trihidroxibenzoato de propilo, N-nitrosifenilhidroxilamina de amonio, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametiloxipiperidina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina y 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol. Se prefieren las aminas con impedimento estérico, tales como 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol, y los compuestos de azufre, los compuestos de mercapto, en especial, 2-mercaptobenzotiazol o 2-mercaptobencimidazol o las sales de aquellos, por ejemplo, sales de sodio, y se prefieren, en particular, 2-mercaptobenzotiazol o las sales de este.

En otra forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un reactivo de sacrificio. Los reactivos de sacrificio pueden reaccionar con radicales libre y, por ende, los torna inofensivos. Los ejemplos incluyen, en especial, alcoholes. Los alcoholes se pueden oxidar mediante radicales libres, por ejemplo, cetonas. Los ejemplos incluyen monoalcoholes y polialcoholes, por ejemplo, 1-

propanol, 2-propanol, propilenglicol, glicerol, butandiol o pentaeritritol.

En otra forma de realización de la invención, la formulación acuosa usada comprende al menos un agente formador de complejos. Por supuesto, es posible usar mezclas de diversos agentes formadores de complejos. En general, los agentes formadores de complejos son compuestos aniónicos que pueden formar un complejo, en especial, iones de metal divalentes y con mayor valencia, por ejemplo, Mg^{2+} o Ca^{2+} . De esta forma, es posible, por ejemplo, prevenir cualquier precipitación no deseada. Además, es posible prevenir cualquier ion de metal polivalente presente de la reticulación del polímero mediante grupos ácidos presentes, en especial, grupo COOH. Los agentes formadores de complejos pueden ser, en especial, derivados de ácido carboxílico o ácido fosfónico. Los ejemplos de agentes formadores de complejos incluyen ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido etilendiaminsuccínico (EDDS), ácido dietilentriaminpentametilénfosfónico (DTPMP), ácido metilglicindiacético (MGDA) y ácido nitrilotriacético (NTA). Por supuesto, las sales correspondientes de cada uno también se pueden incluir, por ejemplo, las sales de sodio correspondientes. En una forma de realización de particular preferencia de la invención, MGDA se usa como agente formador de complejos.

Además de los agentes quelantes antes mencionados o como una alternativa a estos, también es posible usar poliacrilatos.

En otra forma de realización de la invención, la formulación comprende al menos un cosolvente orgánico. Estos son, preferentemente, solventes completamente miscibles con agua, pero también es posible usar solventes que solo tengan una miscibilidad con agua parcial. En general, la solubilidad debería ser de al menos 50 g/l, preferentemente, al menos 100 g/l. Los ejemplos incluyen alcoholes C_4 a C_8 alifáticos, preferentemente, alcoholes C_4 a C_6 , que se pueden sustituir con 1 a 5, preferentemente, 1 a 3, unidades de etilenoxi para obtener una hidrosolubilidad suficiente. Otros ejemplos incluyen dioles alifáticos que tienen 2 a 8 átomos de carbono, que pueden tener opcionalmente sustitución adicional. Por ejemplo, el cosolvente puede ser al menos uno seleccionado del grupo de 2-butanol, 2 metil-1-propanol, butilglicol, butildiglicol y butiltriglicol.

La concentración del polímero en la formulación acuosa se fija de manera que la formulación acuosa tenga la viscosidad deseada para el uso final. La viscosidad de la formulación debería ser, en general, de al menos 5 mPas (medida a 25 °C y una

velocidad de cizallamiento de 7 s^{-1}), preferentemente, al menos 10 mPas.

De acuerdo con la invención, la concentración del polímero en la formulación es de 0,02 % a 2 % en peso, en función de la suma total de todos los componentes de la formulación acuosa. La cantidad es, preferentemente, de 0,05 % a 0,5 % en peso, con mayor preferencia, 0,1 % a 0,3 % en peso y, por ejemplo, 0,1 % a 0,2 % en peso.

La formulación acuosa que comprende polímero se puede preparar cargando inicialmente el agua, dispersando el polímero como un polvo y mezclándolo con el agua. El equipo para disolver polímeros e inyectar las soluciones acuosas en formaciones subterráneas es conocido en principio por las personas del oficio de nivel medio.

La inyección de la formulación acuosa se puede iniciar mediante equipos habituales. La formulación se puede inyectar en uno o más pozos de inyección mediante bombas habituales. En general, los pozos de inyección se recubren con tubos de acero cementados, y los tubos de acero se perforan en el punto deseado. La formulación ingresa a la formación de aceite mineral desde el pozo de inyección a través de la perforación. La presión aplicada mediante las bombas, en una forma conocida en principio, se usa para fijar la velocidad de flujo de la formulación y, por ende, también la tensión de cizallamiento con el cual la formulación acuosa ingresa a la formación. La persona del oficio de nivel medio puede calcular la tensión de cizallamiento al ingresar a la formación, en una forma conocida en principio, sobre la base de la ley de Hagen-Poiseuille, usando el área a través del cual el flujo pasa al ingresar a la formación, el radio medio de poro y la velocidad de flujo volumétrico. La permeabilidad promedio de la formación se puede determinar como se describe en una forma conocida en principio. De manera natural, cuanto mayor sea la velocidad de flujo volumétrico de la formulación acuosa de polímero inyectada en la formación, mayor será la tensión de cizallamiento.

La velocidad de inyección se puede fijar por la persona del oficio de nivel medio de acuerdo con las condiciones en la formación. Preferentemente, la velocidad de cizallamiento al ingresar la formulación de polímero acuoso a la formación es de al menos $30\,000 \text{ s}^{-1}$, preferentemente, al menos $60\,000 \text{ s}^{-1}$, y con mayor preferencia, al menos $90\,000 \text{ s}^{-1}$.

En una forma de realización de la invención, el método de acuerdo con la invención es un método de inyección en el cual se usa una base y, en general, un agente formador de complejos o un poliacrilato. En general, tal es el caso cuando la proporción

de cationes polivalentes en el agua de depósito es baja (100-400 ppm). Una excepción es el metaborato de sodio, que se puede usar como una base en presencia de cantidades significativas de cationes polivalentes incluso sin un agente formador de complejos.

El pH de la formulación acuosa es, en general, de al menos 8, preferentemente, al menos 9, en especial, 9 a 13, preferentemente, 10 a 12 y, por ejemplo, 10,5 a 11.

En principio, es posible usar cualquier tipo de base con la que se pueda alcanzar el pH deseado, y la persona del oficio de nivel medio realizará una selección adecuada. Los ejemplos de bases adecuadas incluyen hidróxidos de metal alcali, por ejemplo, NaOH o KOH, o carbonatos de metal alcali, por ejemplo, Na_2CO_3 . Además, las bases pueden ser sales básicas, por ejemplo, sales de metal alcali de ácidos carboxílicos, ácido fosfórico o, en especial, agentes formadores de complejos que comprenden grupos ácidos en forma de base, tal como EDTANa_4 .

En general, el aceite mineral también comprende diversos ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácidos nafténicos, que se convierten en las sales correspondientes mediante la formulación básica. Las sales actúan como tensioactivos naturales y, por ende, respaldan el proceso de separación del petróleo.

Con los agentes formadores de complejos, es ventajosamente posible prevenir la precipitación no deseada de sales poco solubles, en especial, sales de Ca y Mg, cuando la formulación acuosa alcalina entra en contacto con los iones de metal correspondientes y/o se usan las formulaciones acuosas para el proceso que comprenden las sales. La cantidad de agentes formadores de complejos se selecciona por la persona del oficio de nivel medio. Por ejemplo, puede ser de 0,1 % a 4 % en peso, en función de la suma total de todos los componentes de la formulación acuosa.

No obstante, en una forma de realización de particular preferencia de la invención, se emplea un método para la producción de aceite mineral en el que no se usa ninguna base (por ejemplo, hidróxidos de metal alcali o carbonatos de metal alcali).

Los siguientes ejemplos tienen por objeto ilustrar la invención y sus ventajas en detalle:

Preparación de los alcoholes de alquiléter (B):

Abreviaturas usadas:

EO	etilenoxi
PO	propilenoxi

BuO 1,2-butilenoxi

Para la síntesis, se usaron los siguientes alcoholes:

Alcohol	Descripción
C ₁₆ C ₁₈	Mezcla de alcohol graso de sebo disponible en el comercio que consiste en C ₁₆ H ₃₃ -OH y C ₁₈ H ₃₇ -OH primarios saturados lineales
C ₁₆ C ₁₈ C ₂₀ de Guerbet	Mezcla de alcoholes obtenidos de una reacción de Guerbet de n-octanol y n-decanol: 2-hexildecán-1-ol, 2-octildecán-1-ol, 2-hexildodecán-1-ol o 2-octildodecán-1-ol
2PH	Alcohol de Guerbet 2-propilheptán-1-ol, C ₁₀ H ₂₁ -OH disponible en el comercio

Alcohol de alquiléter 1: C₁₆C₁₈ – 3 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, desalinizado

Corresponde a un tensioactivo de la Fórmula general (II) R₁-O-(CH₂C(R₂)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z-H con R₁ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 0, y = 3 y z = 10

Una autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 384 g (1,5 mol) de alcohol C₁₆C₁₈, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 5,2 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,046 mol de KOH, 2,6 g de KOH), se aplicó una presión reducida de 25 mbar (2500 Pa), y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 120 min para destilar el agua. La mezcla se purgó tres veces con N₂. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar la retención de presión, se calibró a 1,0 bar (1000000 Pa) (2,0 bar absoluto (2000000 Pa)), la mezcla se calentó a 130 °C, y luego la presión se ajustó a 2,0 bar (2000000 Pa) absoluto. A 150 revoluciones por minuto, se midieron 262 g (4,5 mol) de óxido de propileno a 130 °C durante 2 h; p_{max} fue de 4,0 bar (4000000 Pa) absoluto. La mezcla se agitó a 130 °C durante 2 h más. Se midieron 661 g (15 mol) de óxido de etileno a 130 °C durante 5 h; p_{max} fue de 6,0 bar absoluto (6000000 Pa). La mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, se enfrió a 100°C y se descomprimió a 1,0 bar (1000000 Pa) absoluto. Se aplicó un vacío de < 10 mbar (1000 Pa), y el óxido residual se drenó durante 2 h. El vacío se rompió con N₂, y el producto se decantó a 80 °C en N₂. Se agregó 3 % en peso de Ambosol (silicato para neutralización), y la mezcla se agitó a 100 °C y < 10 mbar (1000 Pa) durante 3 h. El vacío se rompió con N₂, y la mezcla de reacción se filtró por presión a través de un filtro Seitz K900. El análisis (espectro de masa, GPC, ¹H RMN en CDCl₃, ¹H RMN en MeOD) confirmó la composición media de C₁₆C₁₈ – 3 PO – 10 EO – H.

Alcohol de alquiléter 2: C₁₆C₁₈ – 3 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH,

neutralizado con ácido acético

Una autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 384 g (1,5 mol) de alcohol C16C18, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 5,2 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,046 mol de KOH, 2,6 g de KOH), se aplicó una presión reducida de 25 mbar (2500 Pa), y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 120 min para destilar el agua. La mezcla se purgó tres veces con N₂. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar la retención de presión, se calibró a 1,0 bar (1000000 Pa) (2,0 bar absoluto (2000000 Pa)), la mezcla se calentó a 130 °C, y luego la presión se ajustó a 2,0 bar (2000000 Pa) absoluto. A 150 revoluciones por minuto, se midieron 262 g (4,5 mol) de óxido de propileno a 130 °C durante 2 h; p_{max} fue de 4,0 bar (4000000 Pa) absoluto. La mezcla se agitó a 130 °C durante 2 h más. Se midieron 661 g (15 mol) de óxido de etileno a 130 °C durante 5 h; p_{max} fue de 6,0 bar (6000000 Pa) absoluto. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, se enfrió a 100°C y se descomprimió a 1,0 bar (1000000 Pa) absoluto. Se aplicó un vacío de < 10 mbar (1000 Pa), y el óxido residual se drenó durante 2 h. El vacío se rompió con N₂, el producto se enfrió a 80 °C, y se agregaron 2,8 g de ácido acético (0,046 mol). Luego, el producto se decantó a 80 °C en N₂. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H RMN en CDCl₃, 1H RMN en MeOD) confirmó la composición media de C16C18 – 3 PO – 10 EO – H.

Alcohol de alquiléter 3: C16C18 – 3 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, básico

Una autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 384 g (1,5 mol) de alcohol C16C18, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 5,2 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,046 mol de KOH, 2,6 g de KOH), se aplicó una presión reducida de 25 mbar (2500 Pa), y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 120 min para destilar el agua. La mezcla se purgó tres veces con N₂. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar la retención de presión, se calibró a 1,0 bar (1000000 Pa) (2,0 bar absoluto (2000000 Pa)), la mezcla se calentó a 130°C, y luego la presión se ajustó a 2,0 bar (2000000 Pa) absoluto. A 150 revoluciones por minuto, se midieron 262 g (4,5 mol) de óxido de propileno a 130 °C durante 2 h; p_{max} fue de 4,0 bar (4000000 Pa) absoluto. La mezcla se agitó a 130 °C durante 2 h más. Se midieron 661 g (15 mol) de óxido de etileno a 130 °C durante 5 h; p_{max} fue de 6,0 bar

(6000000 Pa) absoluto. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, se enfrió a 100°C y se descomprimió a 1,0 bar (1000000 Pa) absoluto. Se aplicó un vacío de < 10 mbar (1000 Pa), y el óxido residual se drenó durante 2 h. El vacío se rompió con N₂, y el producto se decantó a 80 °C en N₂. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H RMN en CDCl₃, 1H RMN en MeOD) confirmó la composición media de C16C18 – 3 PO – 10 EO – H.

Alcohol de alquiléter 4: C16C18 – 3 PO – 10 EO – H mediante catálisis con NaOH, básico

Una autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 384 g (1,5 mol) de alcohol C16C18, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 5,2 g de solución acuosa de NaOH al 50 % (0,065 mol de NaOH, 2,6 g de NaOH), se aplicó una presión reducida de 25 mbar (2500 Pa), y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 120 min para destilar el agua. La mezcla se purgó tres veces con N₂. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar la retención de presión, se calibró a 1,0 bar (1000000 Pa) (2,0 bar (2000000 Pa) absoluto), la mezcla se calentó a 130°C, y luego la presión se ajustó a 2,0 bar (2000000 Pa) absoluto. A 150 revoluciones por minuto, se midieron 262 g (4,5 mol) de óxido de propileno a 130 °C durante 2 h; p_{max} fue de 5,0 bar (5000000 Pa) absoluto. La mezcla se agitó a 130 °C durante 2 h más. Se midieron 661 g (15 mol) de óxido de etileno a 130 °C durante 5 h; p_{max} fue de 6,0 bar (6000000 Pa) absoluto. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, se enfrió a 100°C y se descomprimió a 1,0 bar (1000000 Pa) absoluto. Se aplicó un vacío de < 10 mbar (1000 Pa), y el óxido residual se drenó durante 2 h. El vacío se rompió con N₂, y el producto se decantó a 80 °C en N₂. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H RMN en CDCl₃, 1H RMN en MeOD) confirmó la composición media de C16C18 – 3 PO – 10 EO – H.

Alcohol de alquiléter 5: C16C18 – 7 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, desalinizado

Corresponde al tensioactivo de la Fórmula general (II) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z-H con R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 0, y = 7 y z = 10

Una autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 256 g (1,0 mol) de alcohol C16C18, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 2,2 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,020 mol de KOH, 1,1 g de KOH),

se aplicó una presión reducida de 25 mbar (2500 Pa), y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 120 min para destilar el agua. La mezcla se purgó tres veces con N₂. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar la retención de presión, se calibró a 1,0 bar (1000000 Pa) (2,0 bar (2000000 Pa) absoluto), la mezcla se calentó a 140 °C, y luego la presión se ajustó a 2,0 bar (2000000 Pa) absoluto. A 150 revoluciones por minuto, se midieron 407 g (7 mol) de óxido de propileno a 140 °C durante 5 h; p_{max} fue de 6,0 bar (6000000 Pa) absoluto. La mezcla se agitó a 140 °C durante 2 h más. Se midieron 441 g (10 mol) de óxido de etileno a 140 °C durante 10 h; p_{max} fue de 5,0 bar (5000000 Pa) absoluto. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, se enfrió a 100 °C y se descomprimió a 1,0 bar (1000000 Pa) absoluto. Se aplicó un vacío de < 10 mbar (1000 Pa), y el óxido residual se drenó durante 2 h. El vacío se rompió con N₂, y el producto se decantó a 80 °C en N₂. Se agregó 3 % en peso de Ambosol (silicato para neutralización), y la mezcla se agitó a 100 °C y < 10 mbar (1000 Pa) durante 3 h. El vacío se rompió con N₂, y la mezcla de reacción se filtró por presión a través de un filtro Seitz K900. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H RMN en CDCl₃, 1H RMN en MeOD) confirmó la composición media de C16C18 – 7 PO – 10 EO – H.

Alcohol de alquiléter 6: C16C18 – 7 PO – 4 EO – H mediante catálisis con KOH, desalinizado

Corresponde al tensioactivo de la Fórmula general (II) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z-H con R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 0, y = 7 y z = 4

Una autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 308,7 g (1,21 mol) de alcohol C16C18, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 4,0 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,046 mol de KOH, 2,0 g de KOH), se aplicó una presión reducida de 25 mbar (2500 Pa), y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 120 min para destilar el agua. La mezcla se purgó tres veces con N₂. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar la retención de presión, se calibró a 1,0 bar (1000000 Pa) (2,0 bar (2000000 Pa) absoluto), la mezcla se calentó a 130 °C, y luego la presión se ajustó a 2,0 bar (2000000 Pa) absoluto. A 150 revoluciones por minuto, se midieron 487 g (8,44 mol) de óxido de propileno a 130 °C durante 6 h; p_{max} fue de 6,0 bar (6000000 Pa) absoluto. La mezcla se agitó a 130 °C durante 2 h más. Se midieron 211 g (4,8 mol) de óxido de etileno a 130 °C durante 4 h; p_{max} fue de 5,0 bar (5000000 Pa) absoluto. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue

constante, se enfrió a 100°C y se descomprimió a 1,0 bar (1000000 Pa) absoluto. Se aplicó un vacío de < 10 mbar (1000 Pa), y el óxido residual se drenó durante 2 h. El vacío se rompió con N₂, y el producto se decantó a 80 °C en N₂. Se agregó 3 % en peso de Ambosol (silicato para neutralización), y la mezcla se agitó a 100 °C y < 10 mbar (1000 Pa) durante 3 h. El vacío se rompió con N₂, y la mezcla de reacción se filtró por presión a través de un filtro Seitz K900. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H RMN en CDCl₃, 1H RMN en MeOD) confirmó la composición media de C16C18 – 7 PO – 4 EO – H.

Alcohol de alquiléter 7: C16C18C20 Guerbet – 18 EO – H mediante catálisis con KOH, desalinizado

Corresponde al tensioactivo de la Fórmula general (II) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z-H con R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇/C₂₀H₄₁, x = 0, y = 0 y z = 18

Una autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 261 g (1,01 mol) de alcohol de Guerbet C16C18C20, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 4,2 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,038 mol de KOH, 2,1 g de KOH), se aplicó una presión reducida de 25 mbar (2500 Pa), y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 120 min para destilar el agua. La mezcla se purgó tres veces con N₂. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar la retención de presión, se calibró a 1,0 bar (1000000 Pa) (2,0 bar (2000000 Pa) absoluto), la mezcla se calentó a 130°C, y luego la presión se ajustó a 2,0 bar (2000000 Pa) absoluto. A 150 revoluciones por minuto, se midieron 799 g (18,2 mol) de óxido de etileno a 130 °C durante 14 h; p_{max} fue de 5,0 bar (5000000 Pa) absoluto. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, se enfrió a 100°C y se descomprimió a 1,0 bar (1000000 Pa) absoluto. Se aplicó un vacío de < 10 mbar (1000 Pa), y el óxido residual se drenó durante 2 h. El vacío se rompió con N₂, y el producto se decantó a 80 °C en N₂. Se agregó 3 % en peso de Ambosol (silicato para neutralización), y la mezcla se agitó a 100 °C y < 10 mbar (1000 Pa) durante 3 h. El vacío se rompió con N₂, y la mezcla de reacción se filtró por presión a través de un filtro Seitz K900. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H RMN en CDCl₃, 1H RMN en MeOD) confirmó la composición media de C16C18C20 Guerbet – 18 EO – H.

Alcohol de alquiléter 8: C16C18C20 Guerbet – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, desalinizado

Corresponde al tensioactivo de la Fórmula general (II) R¹-O-(CH₂C(R²)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 $\text{R}^1 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}/\text{C}_{20}\text{H}_{41}$, $x = 0$, $y = 0$ y $z = 10$

Una autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 396 g (1,53 mol) de alcohol de Guerbet C16C18C20, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 4,17 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,037 mol de KOH, 2,1 g de KOH), se aplicó una presión reducida de 25 mbar (2500 Pa), y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 120 min para destilar el agua. La mezcla se purgó tres veces con N_2 . A continuación, el recipiente se evaluó para detectar la retención de presión, se calibró a 1,0 bar (1000000 Pa) (2,0 bar (2000000 Pa) absoluto), la mezcla se calentó a 140 °C, y luego la presión se ajustó a 2,0 bar (2000000 Pa) absoluto. A 150 revoluciones por minuto, se midieron 675 g (15,3 mol) de óxido de etileno a 140 °C durante 14 h; p_{max} fue de 5,0 bar (5000000 Pa) absoluto. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, se enfrió a 100 °C y se descomprimió a 1,0 bar (1000000 Pa) absoluto. Se aplicó un vacío de < 10 mbar (1000 Pa), y el óxido residual se drenó durante 2 h. El vacío se rompió con N_2 , y el producto se decantó a 80 °C en N_2 . Se agregó 3 % en peso de Ambosol (silicato para neutralización), y la mezcla se agitó a 100 °C y < 10 mbar (1000 Pa) durante 3 h. El vacío se rompió con N_2 , y la mezcla de reacción se filtró por presión a través de un filtro Seitz K900. El análisis (espectro de masa, GPC, ^1H RMN en CDCl_3 , ^1H RMN en MeOD) confirmó la composición media de C16C18C20 Guerbet – 10 EO – H.

Alcohol de alquileter 9: 2PH – 14 EO – H mediante catálisis con KOH, desalinizado

Corresponde al tensioactivo de la Fórmula general (II) $\text{R}^1\text{-O}-(\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^2)\text{HO})_x-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_y-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z-\text{H}$ con $\text{R}^1 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $x = 0$, $y = 0$ y $z = 14$

Una autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 234 g (1,5 mol) de 2-propilheptanol, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 4,6 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,041 mol de KOH, 2,3 g de KOH), se aplicó una presión reducida de 25 mbar (2500 Pa), y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 120 min para destilar el agua. La mezcla se purgó tres veces con N_2 . A continuación, el recipiente se evaluó para detectar la retención de presión, se calibró a 1,0 bar (1000000 Pa) (2,0 bar absoluto (2000000 Pa)), la mezcla se calentó a 130 °C, y luego la presión se ajustó a 2,0 bar (2000000 Pa) absoluto. A 150 revoluciones por minuto, se midieron 924 g (21 mol) de óxido de etileno a 130 °C durante 16 h; p_{max} fue de 6,0 bar (6000000 Pa) absoluto. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la

presión fue constante, se enfrió a 100°C y se descomprimió a 1,0 bar (1000000 Pa) absoluto. Se aplicó un vacío de < 10 mbar (1000 Pa), y el óxido residual se drenó durante 2 h. El vacío se rompió con N₂, y el producto se decantó a 80 °C en N₂. Se agregó 3 % en peso de Ambosol (silicato para neutralización), y la mezcla se agitó a 100 °C y < 10 mbar (1000 Pa) durante 3 h. El vacío se rompió con N₂, y la mezcla de reacción se filtró por presión a través de un filtro Seitz K900. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H RMN en CDCl₃, 1H RMN en MeOD) confirmó la composición media de 2PH – 14 EO – H.

Alcohol de alquiléter 10: C16C18 – 7 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, básico

Corresponde al tensioactivo de la Fórmula general (II) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z-H con R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 0, y = 7 y z = 10

Una autoclave de presión de 2 l con un agitador de áncora se cargó inicialmente con 304 g (1,19 mol) de alcohol C16C18, y el agitador se encendió. A continuación, se agregaron 4,13 g de solución acuosa de KOH al 50 % (0,037 mol de KOH, 2,07 g de KOH), se aplicó una presión reducida de 25 mbar (2500 Pa), y la mezcla se calentó a 100 °C y se mantuvo allí durante 120 min para destilar el agua. La mezcla se purgó tres veces con N₂. A continuación, el recipiente se evaluó para detectar la retención de presión, se calibró a 1,0 bar (1000000 Pa) (2,0 bar (2000000 Pa) absoluto), la mezcla se calentó a 130°C, y luego la presión se ajustó a 2,0 bar (2000000 Pa) absoluto. A 150 revoluciones por minuto, se midieron 482 g (8,31 mol) de óxido de propileno a 130 °C durante 6 h; p_{max} fue de 6,0 bar (6000000 Pa) absoluto. La mezcla se agitó a 130 °C durante 2 h más. Se midieron 522 g (11,9 mol) de óxido de etileno a 130 °C durante 10 h; p_{max} fue de 5,0 bar (5000000 Pa) absoluto. La mezcla se hizo reaccionar durante 1 h hasta que la presión fue constante, se enfrió a 100°C y se descomprimió a 1,0 bar (1000000 Pa) absoluto. Se aplicó un vacío de < 10 mbar (1000 Pa), y el óxido residual se drenó durante 2 h. El vacío se rompió con N₂, y el producto se decantó a 80 °C en N₂. El análisis (espectro de masa, GPC, 1H RMN en CDCl₃, 1H RMN en MeOD) confirmó la composición media de C16C18 – 7 PO – 10 EO – H.

Preparación de las mezclas carboxilato de alquiléter (A)/alcohol de alquiléter (B):

Abreviaturas usadas:

EO	etilenoxi
PO	propilenoxi

BuO 1,2-butilenoxi

Mezcla 1 a) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18-3PO-10EO-CH₂CO₂Na / C16C18 – 3 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, desalinizado

Corresponde a la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la Fórmula general (I) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -CH₂CO₂M y el tensioactivo de la Fórmula general (II) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -H con R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 0, y = 3 y z = 10, M = Na.

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 152,3 g (0,175 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 3 PO - 10 EO - H (del Ejemplo de preparación 1 de alquilo alcoxlado, catalizado por KOH, desalinizado) y 22,9 g (0,193 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 60 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 0,96 g (0,0240 mol, 0,1375 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 7,7 g (0,193 mol, 1,1 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 60 °C y 30 mbar (3000 Pa) durante 4 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era blanco amarillento y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 8,0. El contenido de agua fue de 0,9 % al final de la reacción (durante la reacción, el contenido de agua fue de: 0,8 % antes de la segunda adición de NaOH, 0,9 % antes de la tercera adición de NaOH, 1,3 % antes de la cuarta adición de NaOH, 1,1 % antes de la quinta adición de NaOH, 0,7 % antes de la sexta adición de NaOH y 0,9 % antes de la séptima adición de NaOH). El contenido de NaCl se determinó mediante análisis de cloruro o ¹H RMN con respecto a la velocidad de conversión de la sal de sodio del ácido cloroacético. Mediante ¹H RMN en MeOD, se determina la proporción molar de la sal de sodio del ácido cloroacético (usando la señal aislada de 3,92 a 3,94 ppm). Esta corresponde a alrededor de 0,01 eq de sal de sodio del ácido cloroacético. La proporción de NaCl es de alrededor de 6,1 % en peso (correspondiente a ~ 99 % molar de conversión de cloro orgánicamente unido en cloruro inorgánico). Mediante la

espectroscopía de RMN (^1H y ^{13}C), se confirmó la presencia de la mezcla de tensioactivos deseada, y se determinó la proporción de compuestos secundarios. Lamentablemente, la determinación directa del nivel de carboximetilación de ^1H RMN en MeOD no es inequívocamente posible dado que la señal del carboxilato de alquiléter a alrededor de 3,65-3,80 ppm se superpone con la señal de la sal disódica del ácido diglicólico (los protones en el átomo de carbono están directamente adyacentes al grupo carboxilato y al átomo de oxígeno en la función éter). Por lo tanto, el nivel de carboximetilación se determinó de la siguiente manera. Mediante ^1H RMN en MeOD, se determina la proporción molar de la sal de sodio del ácido glicólico (usando la señal aislada de 3,82 a 3,84 ppm: los protones en el átomo de carbono están directamente adyacentes al grupo carboxilato y al átomo de oxígeno en la función éter o la función alcohol). Esta corresponde a alrededor de 0,05 eq de sal de sodio del ácido glicólico. En la próxima etapa, se determina el número de OH de la mezcla de reacción. Este es 15,4 mg de KOH/g. La proporción como resultado del grupo OH en la sal de sodio del ácido glicólico se tiene que sustraer de este (alrededor de 2,7 mg de KOH/g). Por lo tanto, el número de OH corregido es 12,7 mg de KOH/g. Si el alquilo alcoxilado estuviera todavía presente en una medida de 100 %, el número de OH corregido sería 54,8 mg de KOH/g (el alquilo alcoxilado – si no se hubiera agotado – tendría una proporción en peso de 85 % en la mezcla de reacción). 12,7 es aproximadamente el 23 % de 54,8. Por lo tanto, la proporción molar de C16C18-3PO-10EO-H es de alrededor de 23 % molar (y la proporción de carboxilato de alquiléter es de alrededor de 77 % molar). Por lo tanto, el nivel de carboximetilación es de alrededor de 77 %. Esto se confirma adicionalmente mediante ^{13}C RMN en MeOD. Las señales de la sal disódica del ácido diglicólico y del carboxilato de alquiléter están separadas entre sí (señales de los átomos de carbono de los grupos carboxilato a 177-178 ppm – las señales se pueden distinguir entre sí mediante experimentos de adición). La determinación de la proporción de C16C18-3PO-10EO-H mediante ^1H TAI RMN en CDCl_3 (TAI es un reactivo de desplazamiento y significa isocianato de tricloroacetilo) es posible solo hasta un cierto punto, dado que el carboxilato de alquiléter aniónico tiene una solubilidad más pobre en CDCl_3 que el alquilo alcoxilado no iónico.

Mezcla 1 b) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18-3PO-10EO- $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ / C16C18 – 3 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, desalinizado

Un método de preparación alternativo con respecto al Ejemplo 1a) es el uso de un agitador de disco dentado de un nivel en lugar de un agitador de haz de tres niveles y el uso de un vacío de alrededor de 150 mbar (15000 Pa) en combinación con un flujo de nitrógeno (en lugar de un vacío de 30 mbar (3000 Pa)). De lo contrario, la reacción se realiza de manera análoga a la manera descrita en 1a). Se lograron un nivel de carboximetilación de alrededor de 80 % y un espectro de componentes secundarios muy similar.

Mezcla 2 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18-3PO-10EO-CH₂CO₂Na / C16C18 – 3 PO – 10 EO – H que comprendía acetato de potasio y agua

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 174,0 g (0,20 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 3 PO - 10 EO - H mezclado con 0,35 g de acetato de potasio, 2,0 g de agua y 26,2 g (0,220 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 60 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 1,1 g (0,0275 mol, 0,1375 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 8,8 g (0,220 mol, 1,1 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 60 °C y 30 mbar (3000 Pa) durante 4 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era blanco amarillento y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 8,5. El contenido de agua fue de 1,2 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior. La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 2 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 6,1 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 21,0 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 5 % molar. El nivel de carboximetilación es de 72 %.

Mezcla 3 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18-3PO-10EO-CH₂CO₂Na / C16C18 – 3 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, básico

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 112,8 g (0,13 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 3 PO - 10 EO – H que comprendía 0,004 mol

de C16C18 - 3 PO - 10 EO – K (del Ejemplo de preparación 3 de alcohol de alquiléter, catalizado por KOH, básico) y 17 g (0,143 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 60 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 0,70 g (0,0174 mol, 0,1338 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 5,56 g (0,139 mol, 1,07 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 60 °C y 30 mbar (3000 Pa) durante 4 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era blanco amarillento y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 7. El contenido de agua fue de 1,0 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior. La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 1 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 6,1 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 16,7 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 4 % molar. El nivel de carboximetilación es de 74 %.

Mezcla 4 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18-3PO-10EO-CH₂CO₂Na / C16C18 – 3 PO – 10 EO – H mediante catálisis con NaOH, básico

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 161,8 g (0,186 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 3 PO - 10 EO – H que comprendía 0,008 mol de C16C18 - 3 PO - 10 EO – Na (del Ejemplo de preparación 4 de alquilo alcoxilado, catalizado por NaOH, básico) y 24,4 g (0,205 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 60 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 0,99 g (0,0246 mol, 0,1324 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 7,88 g (0,197 mol, 1,06 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 60 °C y 30 mbar (3000 Pa)

durante 4 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era blanco amarillento y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 7. El contenido de agua fue de 0,9 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior. La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 1 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 6,1 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 15,4 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 3 % molar. El nivel de carboximetilación es de 75 %.

Mezcla 5 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18-7PO-10EO-CH₂CO₂Na / C16C18 – 7 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, desalinizado

Corresponde a la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la Fórmula general (I) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -CH₂CO₂M y el tensioactivo de la Fórmula general (II) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -H con R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 143,3 g (0,130 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 7 PO - 10 EO - H (del Ejemplo de preparación 5 de alquilo alcoxilado, catalizado por KOH, desalinizado) y 17,0 g (0,143 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 45 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 0,72 g (0,0179 mol, 0,1375 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 5,72 g (0,143 mol, 1,1 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 45°C y 30 mbar (3000 Pa) durante 4 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era blanco amarillento y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 8,5. El contenido de agua fue de 1,5 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior (si se tiene en cuenta un peso molecular mayor, a una conversión de 0 %, habría un número de OH de 44,6 mg KOH/g para la mezcla de reacción). La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 5

% molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 4,8 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 16,2 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 5 % molar. El nivel de carboximetilación es de 70 %.

Mezcla 6 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18-7PO-4EO-CH₂CO₂Na / C16C18 – 7 PO – 4 EO – H mediante catálisis con KOH, desalinizado

Corresponde a la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la Fórmula general (I) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -CH₂CO₂M y el tensioactivo de la Fórmula general (II) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -H con R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 0, y = 7 y z = 4, M = Na.

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 127,5 g (0,15 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 7 PO - 4 EO - H (del Ejemplo de preparación 6 de alquilo alcoxilado, catalizado por KOH, desalinizado) y 19,6 g (0,165 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 60 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 0,83 g (0,0206 mol, 0,1375 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 6,6 g (0,165 mol, 1,1 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 60 °C y 30 mbar (3000 Pa) durante 4 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era blanco amarillento y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 8,5. El contenido de agua fue de 0,9 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior (si se tiene en cuenta un peso molecular mayor, a una conversión de 0 %, habría un número de OH de 56,5 mg KOH/g para la mezcla de reacción). La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 1 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 6,4 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 23,2 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 2 % molar. El nivel de carboximetilación es de 61 %.

Mezcla 7 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18C20-Guerbet-18EO-CH₂CO₂Na / C16C18C20-Guerbet - 18 EO – H mediante catálisis con KOH, básico

Corresponde a la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y el tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}/C_{20}H_{41}$, $x = 0$, $y = 0$ y $z = 18$, $M = Na$.

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 159,3 g (0,150 mol, 1,0 eq) de C16C18C20-Guerbet - 18 EO – H que comprendía 0,006 mol de C16C18C20-Guerbet - 18 EO – K (análogo al Ejemplo de preparación 7 de alquilo alcoxlado, excepto que no se realizó la desalinización y el alcoxlado permaneció básico) y 19,6 g (0,165 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 45 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 0,80 g (0,0199 mol, 0,1325 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N_2 . Se agregó un total de 6,36 g (0,159 mol, 1,06 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 45°C y 30 mbar (3000 Pa) durante 4 h. El vacío se rompió con N_2 , y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un sólido que era blanco amarillento a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 7. El contenido de agua fue de 1,4 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior (si se tiene en cuenta un peso molecular mayor, a una conversión de 0 %, habría un número de OH de 46,2 mg KOH/g para la mezcla de reacción). La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 5 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 5,1 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 10,2 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 8 % molar. El nivel de carboximetilación es de 87 %.

Mezcla 8 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18C20-Guerbet-10EO- CH_2CO_2Na / C16C18C20-Guerbet - 10 EO – H mediante catálisis con KOH, básico

Corresponde a la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y el tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}/C_{20}H_{41}$, $x = 0$, $y = 0$ y $z = 10$, $M = Na$.

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 142,0 g (0,200 mol, 1,0 eq) de C16C18C20-Guerbet - 10 EO – H (del Ejemplo de preparación 8 de alquilo alcoxilado) y 26,2 g (0,22 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 45 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 1,1 g (0,0275 mol, 0,1375 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 8,8 g (0,22 mol, 1,1 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 45°C y 30 mbar (3000 Pa) durante 4 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un sólido que era blanco amarillento a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 7. El contenido de agua fue de 1,5 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior (si se tiene en cuenta un peso molecular mayor, a una conversión de 0 %, habría un número de OH de 64,9 mg KOH/g para la mezcla de reacción). La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 2 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 7,3 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 10,8 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 2 % molar. El nivel de carboximetilación es de 85 %.

Mezcla 9 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: 2PH-14EO-CH₂CO₂Na / 2PH - 14 EO – H mediante catálisis con KOH, básico

Corresponde a la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y el tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{10}H_{21}$, $x = 0$, $y = 0$ y $z = 14$, $M = Na$.

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 160,9 g (0,208 mol, 1,0 eq) de 2PH - 14 EO – H que comprendía 0,006 mol de 2PH - 14 EO – K (análogo al Ejemplo de preparación 9 de alquilo alcoxilado, excepto que no se realizó la desalinización y el alcoxilado permaneció básico) y 27,2 g (0,229 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 60 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se

realizó ocho veces: Se introdujeron 1,12 g (0,0279 mol, 0,1340 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 8,92 g (0,223 mol, 1,07 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 60 °C y 30 mbar (3000 Pa) durante 4 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era blanco amarillento y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 7. El contenido de agua fue de 1,1 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior (si se tiene en cuenta un peso molecular menor, a una conversión de 0 %, habría un número de OH de 60,5 mg KOH/g para la mezcla de reacción). La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 1 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 6,8 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 19,2 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 12 % molar. El nivel de carboximetilación es de 79 %.

Mezcla comparativa C10 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter (ajena a la invención, relación molar entre (A) y (B) demasiado baja): C16C18-3PO-10EO-CH₂CO₂Na / C16C18 – 3 PO – 10 EO – H que comprendía acetato de potasio en una relación de 30 % molar:70 % molar

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 130,2 g (0,15 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 3 PO - 10 EO - H mezclado con 0,26 g de acetato de potasio y 19,6 g (0,165 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 60 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 0,83 g (0,0206 mol, 0,1375 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 6,6 g (0,165 mol, 1,1 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 60 °C y 30 mbar (3000 Pa) durante 4 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era amarronado y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 11. El contenido de agua fue de 0,9 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior. La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 38 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 4,4 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 52,6 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 2 % molar. El nivel de carboximetilación es de 30 %.

Mezcla comparativa C11 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter (ajena a la invención, relación molar entre (A) y (B) demasiado alta): C16C18-3PO-10EO-CH₂CO₂Na:C16C18 – 3 PO – 10 EO – H en una relación de 95 % molar:5 % molar

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 173,6 g (0,20 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 3 PO - 10 EO - H (del Ejemplo de preparación 1 de alquilo alcoxilado, catalizado por KOH, desalinizado) y 47,5 g (0,40 mol, 2,0 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 50 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 2 g (0,05 mol, 0,25 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 16 g (0,40 mol, 2 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 50 °C y 30 mbar (3000 Pa) durante 10 h. El vacío se rompió con N₂, y todo el experimento se transfirió a un matraz de cuello redondo de 1000 ml.

A 70 °C, se agregaron 350 ml de agua y 150 g de 1-pentanol mientras se agitaba. El pH se ajustó de pH = 12 a pH = 2 mediante 41,3 g de solución acuosa de HCl al 32 %. La mezcla se calentó a 90 °C y se agitó durante 1 h más. Posteriormente, la mezcla se transfirió de manera inmediata a un embudo de separación, y las fases calientes se separaron entre sí. Se descartó la fase acuosa que comprendía NaCl y otros subproductos. La fase orgánica (que comprendía ácido carboxílico de alquiléter y alquilo alcoxilado) se retiró, y el 1-pentanol se retiró a 100 °C y < 10 mbar (1000 Pa). En un matraz de cuello redondo de 500 ml, la mezcla de ácido carboxílico de alquiléter/alcohol de alquiléter se mezcló a 75 °C con solución acuosa de NaOH al 50 % mientras se

agitaba, de manera que produjo un pH de pH = 7.

De acuerdo con ^1H RMN en MeOD y ^1H TAI RMN en CDCl_3 , el nivel de carboximetilación es de alrededor de 89 % y, por lo tanto, se encuentra presente 11 % molar de alquilo alcoxilado. Esta mezcla se sometió a una carboximetilación adicional.

En un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles, se agitaron 75 g (que comprendían 0,1 mol de alquilo alcoxilado, 1,0 eq) de la mezcla de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter (que comprendía 11 % molar de alcohol de alquiléter) a 50 °C y 30 mbar (3000 Pa) durante 30 min. Después de que el vacío se rompió con nitrógeno, se agregaron 2,33 g (0,02 mol, 2,0 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético, y la mezcla se agitó a 50 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 0,1 g (0,0025 mol, 0,25 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N_2 . Se agregó un total de 0,8 g (0,02 mol, 2 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 50 °C y 30 mbar (3000 Pa) durante 10 h. El vacío se rompió con N_2 , y todo el experimento se transfirió a un matraz de cuello redondo de 500 ml.

A 60 °C, se agregaron 110 g de agua y 110 g de 1-pentanol mientras se agitaba. El pH se ajustó de pH = 11 a pH = 3 mediante solución acuosa de HCl al 32 %. La mezcla se calentó a 90 °C y se agitó durante 1 h más. Posteriormente, la mezcla se transfirió de manera inmediata a un embudo de separación, y las fases calientes se separaron entre sí. Se descartó la fase acuosa que comprendía NaCl y otros subproductos. La fase orgánica (que comprendía ácido carboxílico de alquiléter y alcohol de alquiléter) se retiró, y el 1-pentanol se retiró a 100 °C y < 10 mbar (1000 Pa). En un matraz de cuello redondo de 250 ml, la mezcla de ácido carboxílico de alquiléter/alcohol de alquiléter se mezcló a 60 °C con solución acuosa de NaOH al 50 % mientras se agitaba, de manera que produjo un pH de pH = 7.

De acuerdo con ^1H RMN en MeOD y ^1H TAI RMN en CDCl_3 , el nivel de carboximetilación fue de alrededor de 95 %.

Mezcla 12 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18-7PO-10EO-

CH₂CO₂Na / C16C18 – 7 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, básico

Corresponde a la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la Fórmula general (I) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -CH₂CO₂M y el tensioactivo de la Fórmula general (II) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -H con R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 165,3 g (0,150 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 7 PO - 10 EO – H que comprendía 0,005 mol de C16C18 - 7 PO - 10 EO – K (del Ejemplo de preparación 10 de alquilo alcoxlado, catalizado por KOH, básico) y 19,6 g (0,165 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético (98 % de pureza), y la mezcla se agitó a 45 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 0,83 g (0,0206 mol, 0,1375 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 6,6 g (0,165 mol, 1,1 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 45°C y 30 mbar (3000 Pa) durante 4 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era blanco amarillento y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 7,5. El contenido de agua fue de 1,3 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior (si se tiene en cuenta un peso molecular mayor, a una conversión de 0 %, habría un número de OH de 44,6 mg KOH/g para la mezcla de reacción). La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 2 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 4,8 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 10,4 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 5 % molar. El nivel de carboximetilación es de 81 %.

Mezcla 13 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18-7PO-10EO-CH₂CO₂Na / C16C18 – 7 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, básico

Corresponde a la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la Fórmula general (I) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -CH₂CO₂M y el tensioactivo de la Fórmula general (II) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -H con R¹ =

$C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 10$, $M = Na$.

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 165,3 g (0,150 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 7 PO - 10 EO – H que comprendía 0,005 mol de C16C18 - 7 PO - 10 EO – K (del Ejemplo de preparación 10 de alquilo alcoxlado, catalizado por KOH, básico) y 19,6 g (0,165 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético (98 % de pureza), y la mezcla se agitó a 45 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 0,83 g (0,0206 mol, 0,1375 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicaron un suave flujo de N₂ y un vacío de ~ 100 mbar (10000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 6,6 g (0,165 mol, 1,1 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 45 °C y a ~ 100 mbar (10000 Pa) con un suave flujo de N₂ durante 3 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era blanco amarillento y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 11,2. El contenido de agua fue de 1,3 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior (si se tiene en cuenta un peso molecular mayor, a una conversión de 0 %, habría un número de OH de 44,6 mg KOH/g para la mezcla de reacción). La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 3 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 4,8 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 12,4 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 2 % molar. El nivel de carboximetilación es de 73 %.

Para las pruebas de uso adicionales, el pH se ajustó a un rango de 6-8 mediante la adición de un poco de ácido clorhídrico acuoso.

Mezcla 14 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18-7PO-10EO-CH₂CO₂Na / C16C18 – 7 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, básico

Corresponde a la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y el tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 10$, $M = Na$.

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó

con 165,3 g (0,150 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 7 PO - 10 EO – H que comprendía 0,005 mol de C16C18 - 7 PO - 10 EO – K (del Ejemplo de preparación 10 de alquilo alcoxlado, catalizado por KOH, básico) y 24,1 g (0,203 mol, 1,35 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético (98 % de pureza), y la mezcla se agitó a 45 °C bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto durante 15 min. A continuación, el siguiente procedimiento se realizó ocho veces: Se introdujeron 1,02 g (0,0253 mol, 0,1688 eq) de microesferas de NaOH (0,5-1,5 mm de diámetro), se aplicó un vacío de 30 mbar (3000 Pa) para retirar el agua de la reacción, la mezcla se agitó durante 50 min, y luego el vacío se rompió con N₂. Se agregó un total de 8,1 g (0,203 mol, 1,35 eq) de microesferas de NaOH durante alrededor de 6,5 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. Luego, la agitación continuó a 45 °C y a 30 mbar (3000 Pa) durante 3 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era blanco amarillento y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 7,5. El contenido de agua fue de 1,5 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior (si se tiene en cuenta un peso molecular mayor, a una conversión de 0 %, habría un número de OH de 43,4 mg KOH/g para la mezcla de reacción). La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 2 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 6,0 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 8,0 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 3 % molar. El nivel de carboximetilación es de 85 %.

Mezcla 15 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter: C16C18-7PO-10EO-CH₂CO₂Na / C16C18 – 7 PO – 10 EO – H mediante catálisis con KOH, básico

Corresponde a la mezcla de tensioactivos del tensioactivo de la Fórmula general (I) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -CH₂CO₂M y el tensioactivo de la Fórmula general (II) R¹-O-(CH₂C(R²)HO)_x-(CH₂C(CH₃)HO)_y-(CH₂CH₂O)_z -H con R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.

Un reactor con bridas de 250 ml con un agitador de haz de tres niveles se cargó con 165,3 g (0,150 mol, 1,0 eq) de C16C18 - 7 PO - 10 EO – H que comprendía 0,005 mol de C16C18 - 7 PO - 10 EO – K (del Ejemplo de preparación 10 de alquilo alcoxlado, catalizado por KOH, básico) y 12 g (0,150 mol, 1,0 eq) de NaOH acuoso al 50 %, y la mezcla se agitó bajo presión estándar a 400 revoluciones por minuto. La mezcla se

calentó a 80 °C, y el agua de la reacción se retiró a 30 mbar (3000 Pa) y 1,5 l de N₂/h durante 8 h. Durante la primera hora de este período, la velocidad de rotación aumentó a alrededor de 1000 revoluciones por minuto. El contenido de agua fue de 0,35 %.

Luego se agregaron en porciones 19,6 g (0,165 mol, 1,1 eq) de sal de sodio del ácido cloroacético (98 % de pureza) a 80 °C, 30 mbar (3000 Pa) y 1,5 l de N₂/h durante 7 h. A continuación, la agitación continuó a 80 °C y a 30 mbar (3000 Pa) y 1,5 l de N₂/h durante 4 h. El vacío se rompió con N₂, y el experimento se decantó (rendimiento > 95 %).

Esto produjo un líquido que era blanco amarillento y viscoso a 20 °C. El pH (5 % en agua) fue de 9,6. El contenido de agua fue de 0,2 %. El análisis se realizó de manera análoga al ejemplo anterior (si se tiene en cuenta un peso molecular mayor, a una conversión de 0 %, habría un número de OH de 44,6 mg KOH/g para la mezcla de reacción). La proporción molar de sal de sodio del ácido cloroacético es de alrededor de 1 % molar. El contenido de NaCl es de alrededor de 4,8 % en peso. El número de OH de la mezcla de reacción es 13,3 mg KOH/g. La proporción molar de sal de sodio del ácido glicólico es de alrededor de 12 % molar. El nivel de carboximetilación es de 83 %.

De ser necesario, después de la dilución con butildietilenglicol y agua, fue posible ajustar el pH a pH = 7,75 con la ayuda del ácido clorhídrico acuoso.

Comentario sobre la preparación de las mezclas de carboxilato de alquiléter (A)/alcohol de alquiléter (B):

Como se puede observar en los ejemplos de mezclas 1 a 15 anteriores (sin incluir C10 y C11) del nivel de carboximetilación respectivo, dado un uso eficaz de un reactivo de carboximetilación (por ejemplo, < 1,3 eq de ClCH₂CO₂Na; de lo contrario, se produce una gran cantidad de componentes secundarios que no son beneficiosos para uso posterior), es más difícil lograr niveles de carboximetilación de > 84 % con una mayor cantidad de unidades de propilenoxi presentes en el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II), dado el mismo nivel de etoxilación: por ejemplo, nivel de carboximetilación de 85 % en la mezcla 8 (en función de C16C18C20-Guerbet-10EO) en comparación con el nivel de carboximetilación de 75 % en la mezcla 4 (en función de C16C18-3PO-10EO) en comparación con el nivel de carboximetilación de 70 % en la mezcla 5 (en función de C16C18-7PO-10EO). Esto fue inesperado.

Por ejemplo, los niveles de carboximetilación muy altos de 95 % fueron posibles solo mediante una reacción llevada a cabo dos veces (que es, por lo tanto, costosa y poco

práctica) (véase la mezcla comparativa C11). De manera adicional, fue necesario usar excesos muy altos de sal de sodio del ácido cloroacético (por ejemplo, 2,0 eq). En este caso, el tensioactivo se basó nuevamente en C16C18-3PO-10EO.

De manera sorprendente, se descubrió que la presencia de un catalizador de alcoxilación neutralizado, por ejemplo KOAc, interrumpe la carboximetilación (véase la mezcla comparativa C10). A pesar de otras condiciones de reacción similares, el nivel de carboximetilación fue de solo 30 % (C10), mientras que fue de 77 % en la mezcla 1a) (cada tensioactivo se basó en C16C18-3PO-10EO).

Se demuestra un enfoque inesperado a una solución en presencia de KOAc (que solo se puede retirar con dificultad) en la mezcla 2. En ese caso, se agregó un poco de agua al comienzo de la carboximetilación y, como resultado, se logró nuevamente un mejor nivel de carboximetilación de 72 %.

Un enfoque mucho más simple y novedoso (porque evita la etapa de neutralización o la eliminación de sales al final de cada alcoxilación) es el uso de un alcoxlado básico en la carboximetilación. Las mezclas 3 y 4 muestran los niveles de carboximetilación de 74 % y 75 %, respectivamente. En este caso, el tensioactivo se basó nuevamente en C16C18-3PO-10EO. La cantidad de base introducida mediante el alcoxlado se incluyó en el cálculo, y la cantidad de microesferas de NaOH se redujo de manera correspondiente. Cuando se usó el material desalinizado, el nivel de carboximetilación fue de 77 % (mezcla 1a)).

La mezcla 1b) muestra la influencia sorprendentemente positiva de un agitador de disco dentado; de esta manera, fue posible aumentar el nivel de carboximetilación de 77 % a alrededor de 80 % en comparación con la mezcla 1a). Como se observa de manera sorprendente para la mezcla 12 o 13 de carboxilato de alquileter/alcohol de alquileter en comparación con la mezcla 5 de carboxilato de alquileter/alcohol de alquileter, un pequeño exceso de base (suma total de alcoxlado básico y microesferas de NaOH) en comparación con la sal de sodio del ácido cloroacético es ventajoso, dado que un mayor valor para el nivel de carboximetilación a 81 % (mezcla 12) o 73 % (mezcla 13) se puede lograr con respecto a la mezcla 5 (nivel de carboximetilación a 70 %). Las diferencias entre las mezclas 12 y 13 con respecto al nivel de carboximetilación se deben a una reducción menor en la presión durante la reacción. Sin embargo, en un proceso a escala industrial, solo se pueden lograr presiones muy bajas de < 20 mbar (2000 Pa) con un nivel

muy alto de costos e inconvenientes (por ejemplo, con una bomba de mayor rendimiento y, por lo tanto, con mayor consumo de energía o más costosa). Por lo tanto, el nivel de carboximetilación de 73 % en comparación con 70 % constituye una mejora porque es adicionalmente más fácil lograrlo en un proceso a escala industrial. Un aumento en el nivel de carboximetilación a 85 % al aumentar el equivalente de sal de sodio del ácido cloroacético y NaOH se muestra en la mezcla 14. La mezcla 15 muestra un método alternativo para producir la mezcla de tensioactivos deseada, en donde el agua de la reacción que se forma se agota antes de que la sal de sodio del ácido cloroacético se agregue para reducir la hidrólisis del reactivo de carboximetilación.

En las pruebas siguientes (por ejemplo, Tabla 1), se demuestra otra ventaja del método. No se necesita la eliminación costosa y poco práctica de NaCl de las mezclas anteriores. Por lo tanto, no se necesitan las etapas adicionales de la literatura, tales como la acidificación, la separación de fases y la reneutralización del ácido carboxílico de alquiléter.

Pruebas para las mezclas de carboxilato de alquiléter (A)/alcohol de alquiléter (B):
Métodos de prueba:

Determinación de la estabilidad

La estabilidad de los concentrados de las mezclas de carboxilato de alquiléter (A)/alcohol de alquiléter (B) se determinó mediante la evaluación visual después del almacenamiento a temperaturas adecuadas durante 2 semanas. Los concentrados comprendían agua y butildietilenglicol, y también las mezclas de carboxilato de alquiléter (A)/alcohol de alquiléter (B) descritas en los ejemplos de preparación (de ser necesario, el pH se ajustó a un rango de 6,5 a 8 mediante la adición de ácido clorhídrico acuoso). Se observó si los concentrados permanecían homogéneos o si surgían separaciones de fases significativas que prevenían las muestras homogéneas. De manera adicional, los concentrados (en la medida de lo posible) se congelaron a -18 °C y se descongelaron nuevamente a 20 °C, y se observó si surgía una separación de fases irreversible.

Determinación de la viscosidad

Las viscosidades dinámicas de los concentrados de las mezclas de carboxilato de alquiléter (A)/alcohol de alquiléter (B) se determinaron con un viscosímetro RheolabQC de Anton Parr. Los concentrados comprendían agua y butildietilenglicol (BDG), y también las mezclas de carboxilato de alquiléter (A)/alcohol de alquiléter (B) descritas en los ejemplos

de preparación. Las viscosidades se realizaron a velocidades de cizallamiento de 10, 100, 250 y (opcionalmente) 1000 s⁻¹ y a temperaturas de (opcionalmente 5) 20 y 50 °C.

Determinación de la solubilidad

Los tensioactivos de la concentración que se debe examinar, en cada caso en agua salina con la composición de sal en particular, se agitaron a 20-30 °C durante 30 min (de manera alternativa, el tensioactivo se disolvió en agua, el pH se ajustó, de ser necesario, a un rango de 6,5 a 8 mediante la adición de ácido clorhídrico acuoso, y las cantidades adecuadas de la sal en particular se disolvieron a 20 °C). A continuación, la mezcla se calentó en etapas hasta que se produjo la turbidez o la separación de fases. Luego se llevó a cabo un enfriamiento cuidadoso, y se notó el punto en el cual la solución se tornó transparente o la dispersión volvió a ser leve. Esto se registró como la temperatura de opacidad.

A temperaturas fijas particulares, se notó la apariencia de la solución de tensioactivos en agua salina. Las soluciones transparentes o las soluciones que tienen una leve dispersión y se tornan nuevamente de color algo más claro mediante el cizallamiento suave (pero que no hacen espuma con el tiempo) se consideran aceptables. Estas soluciones de tensioactivos con una leve dispersión se filtraron a través de un filtro que tenía un tamaño de poro de 2 µm. No se encontró ninguna eliminación.

Determinación de la tensión interfacial

Las tensiones interfaciales de petróleo crudo con respecto a agua salina se determinaron en presencia de la solución de tensioactivos a una temperatura mediante el método de gota giratoria en un SVT20 de DataPhysics. Para este fin, se inyectó una gota de petróleo en un capilar relleno con solución salina de tensioactivos a temperatura, se observó la expansión de la gota a aproximadamente 4500 revoluciones por minuto, y se notó la evolución de la tensión interfacial con el tiempo. La tensión interfacial (IFT o s_{II}) se calcula - como describe Hans-Dieter Dörfler en "Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme" [Interfaces y sistemas coloidalmente dispersos], Springer Verlag Berlin Heidelberg 2002 - mediante la siguiente fórmula del diámetro de cilindro d_z , la velocidad de rotación w y la diferencial de densidad:

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

La gravedad API (gravedad del American Petroleum Institute) es una unidad de densidad convencional usada comúnmente en EE.UU. para el petróleo crudo. Se usa

globalmente para la caracterización y como un estándar de calidad para el petróleo crudo. La gravedad API se calcula de la densidad relativa p_{rel} del petróleo crudo a 60 °F (15,56 °C), en función del agua, usando

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

Resultados de prueba:

Se lograron los siguientes resultados de prueba:

Los resultados de la prueba para la estabilidad y la viscosidad de los concentrados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 *Concentrados de mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter*

Ejemplo	Concentrado de tensioactivos	Viscosidad a 20 °C y diferentes velocidades de cizallamiento	Viscosidad a 50 °C y diferentes velocidades de cizallamiento	Apariencia después del almacenamiento a 20 °C durante dos semanas	Apariencia después del congelamiento y posterior descongelamiento a 20 °C
1	40 % en peso de la mezcla 1 b) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter [que comprendía la mezcla de tensioactivos de C16C18-3PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-3PO-10EO-H (80 % molar:20 % molar)] ^{a)} , 30 % en peso de BDG, 30 % en peso de agua	65 (JAIP = 100 Hz).	25 (JAIP = 100 Hz).	Líquido con una cantidad muy pequeña de cristales homogéneamente distribuidos, que se disuelven después de calentarse a 50 °C (adición medida homogénea del concentrado en solución de sal a 20 °C y disolución completa en solución de sal con una salinidad total de 30 000 ppm)	Líquido con una cantidad pequeña de cristales homogéneamente distribuidos, que se disuelven después de calentarse a 50 °C (adición medida homogénea del concentrado en solución de sal a 20 °C y disolución completa en solución de sal con una salinidad total de 30 000 ppm)
2	60 % en peso de la mezcla 5 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter [que comprendía la mezcla de tensioactivos de C16C18-7PO-10EO-	~340 mPas (10 Hz) 340 (JAIP = 100 Hz). 310 (JAIP = 1000 Hz).	~110 mPas (10 Hz) ~100 mPas (100 Hz) ~100 mPas (1000 Hz)	Líquido con una cantidad pequeña de cristales homogéneamente distribuidos, que se disuelven	Líquido con una cantidad pequeña de cristales homogéneamente distribuidos, que se disuelven después de calentarse a 50

Ejemplo	Concentrado de tensioactivos	Viscosidad a 20 °C y diferentes velocidades de cizallamiento	Viscosidad a 50 °C y diferentes velocidades de cizallamiento	Apariencia después del almacenamiento a 20 °C durante dos semanas	Apariencia después del congelamiento y posterior descongelamiento a 20 °C
	CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-7PO-10EO-H (70 % molar:30 % molar)] ^{b)} , 20 % en peso de BDG, 20 % en peso de agua			después de calentarse a 50 °C (adición medida homogénea del concentrado en solución de sal a 20 °C y disolución completa en solución de sal con una salinidad total de 30 000 ppm)	después de °C (adición medida homogénea del concentrado en solución de sal a 20 °C y disolución completa en solución de sal con una salinidad total de 30 000 ppm)
3	40 % en peso de la mezcla 6 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter [que comprendía la mezcla de tensioactivos de C16C18-7PO-4EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-4PO-10EO-H (61 % molar:39 % molar)] ^{c)} , 30 % en peso de BDG, 30 % en peso de agua	55 (JAIP = 100 Hz).	25 (JAIP = 100 Hz).	Líquido con una cantidad pequeña de cristales homogéneamente distribuidos, que se disuelven después de calentarse a 50 °C (adición medida homogénea del concentrado en solución de sal a 20 °C y disolución completa en solución de sal con una salinidad total de 30 000 ppm)	Líquido con una cantidad pequeña de cristales homogéneamente distribuidos, que se disuelven después de calentarse a 50 °C (adición medida homogénea del concentrado en solución de sal a 20 °C y disolución completa en solución de sal con una salinidad total de 30 000 ppm)
4	60 % en peso de la mezcla 7 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter [que comprendía la mezcla de tensioactivos de C16C18C20-Guerbet-18EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18C	~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 transparente (adición medida homogénea del concentrado en solución de sal a 20 °C y disolución completa en solución de sal	Líquido transparente (adición medida homogénea del concentrado en solución de sal a 20 °C y disolución completa en solución de sal con una salinidad

Ejemplo	Concentrado de tensioactivos	Viscosidad a 20 °C y diferentes velocidades de cizallamiento	Viscosidad a 50 °C y diferentes velocidades de cizallamiento	Apariencia después del almacenamiento a 20 °C durante dos semanas	Apariencia después del congelamiento y posterior descongelamiento a 20 °C
	20-Guerbet-18EO-H (87 % molar:13 % molar)] ^{e)} , 20 % en peso de BDG, 20 % en peso de agua			con una salinidad total de 30 000 ppm)	total de 30 000 ppm)
5	40 % en peso de la mezcla 7 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter [que comprendía la mezcla de tensioactivos de C16C18C20-Guerbet-18EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18C20-Guerbet-18EO-H (87 % molar:13 % molar)] ^{e)} , 30 % en peso de BDG, 30 % en peso de agua	70 (JAIP = 100 Hz).	~30 mPas (100 Hz)	Líquido transparente (adición medida homogénea del concentrado en solución de sal a 20 °C y disolución completa en solución de sal con una salinidad total de 30 000 ppm)	Congelamiento no posible a -18 °C; un líquido transparente aun después del almacenamiento a 18 °C durante 2 semanas

- a) mezcla 1 b) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 80 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 20 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 3$ y $z = 10$, $M = Na$.
- b) mezcla 5) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 70 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 30 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 10$, $M = Na$.
- c) mezcla 6) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 61 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 39 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 4$, $M = Na$.
- d) mezcla 8) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la

mezcla de tensioactivos de 85 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 15 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}/C_{20}H_{41}$, $x = 0$, $y = 0$ y $z = 10$, $M = Na$.

- e) mezcla 7) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 87 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 13 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}/C_{20}H_{41}$, $x = 0$, $y = 0$ y $z = 18$, $M = Na$.

Como se puede observar en la Tabla 1 de los ejemplos 1 a 4, es posible obtener concentrados con un contenido activo de alrededor de 55 % (mezcla de tensioactivos) que permanecen estables a pesar de la presencia de ≥ 3 % en peso de NaCl (de la mezcla de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter): no ocurre la separación de fases debido a la presencia de electrolitos. Como resultado, no hay necesidad de realizar la etapa de eliminación compleja de NaCl mediante la separación de fases (por ejemplo, acidificación, calentamiento a 90 °C, separación de fases opcionalmente con solvente, neutralización de la fase orgánica nuevamente; véase también la mezcla 11 de carboxilato de alquiléter/alquilo alcoxilado) en la preparación de carboxilato de alquiléter. Esto significa que se logra una producción más rápida, un menor consumo de sustancias químicas, un menor gasto de energía y menores costos. Asimismo, el agua residual con alto contenido de sal no se envía al agua de superficie (mediante una planta de tratamiento de agua). En su lugar, el NaCl de la preparación también se bombea en el depósito de aceite mineral. En el depósito, este presenta agua de formación salada que tiene un exceso desmedido de NaCl con respecto al volumen bombeado.

El transporte de estos concentrados (del sitio de fabricación al depósito) produce menos contaminación en el medio ambiente, dado que la proporción de agua innecesariamente transportada es baja (no es de 70 % en peso de agua como en muchas soluciones de tensioactivos aniónicos sino que solamente es de, por ejemplo, 20-30 % en peso) y, por lo tanto, se consume menos espacio y energía. Debido a los grandes volúmenes (por ejemplo, 10 000 to de tensioactivo por año) durante el desarrollo de un campo durante 10 años, el gasto en aislamiento de recipientes o calentamiento moderado también vale la pena para mantener el concentrado a alrededor de 15-20 °C,

dado que se ahorra una gran cantidad de energía en transporte (menor consumo de diésel en buques y camiones).

Como se muestra en el Ejemplo 5, el concentrado del Ejemplo 4 se puede diluir mediante la adición de cantidades iguales de BDG y agua para lograr concentrados que tengan muy buena estabilidad en frío (a 18 °C, el concentrado del Ejemplo 5 es todavía líquido) y se puedan manipular con mayor facilidad en el depósito (medidas de calentamiento menos intensas; las medidas de dilución en el sitio son posibles debido a que el agua y el BDG se pueden proporcionar por separado o se encuentran disponibles).

Los concentrados de los Ejemplos 1 a 5 son fáciles de manejar en el campo debido a que sus viscosidades son inferiores a 1000 mPas a 50 °C (incluso en velocidades de cizallamiento bajas de 10 Hz) y, por lo tanto, no presentan ninguna dificultad en las bombas que se usan.

Incluso las cantidades relativamente pequeñas de cristales homogéneamente distribuidos observadas en algunos concentrados no representan un problema ya que se disuelven como resultado de un breve calentamiento a 50 °C. De manera alternativa, el concentrado se puede bombear de manera homogénea en el agua de inyección junto con los cristales, y esto produce que el concentrado y los cristales se disuelvan de manera inmediata.

Los resultados de la prueba para la solubilidad y la tensión interfacial después de 3 h se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Tensiones interfaciales con mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter

Ejemplo	Formulación de tensioactivos	Solución de sal	Petróleo crudo [°API]	IFT a temperatura	Solubilidad de tensioactivos en la solución de sal a temperatura
1	0,11 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-3PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-3PO-10EO-H (80 % molar:20 % molar) ^{a)}	Contenido de sal ~ 148 200 ppm con 585 ppm de cationes divalentes (14,4 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 0,15 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0,15 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,15 % de Na ₂ SO ₄)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,079 mN/m a 60 °C	Dispersión leve a 60 °C
C2	0,1 % de sal de sodio de dodecilbencensulfonato ^{b)}	Contenido de sal ~ 103 130 ppm con 3513 ppm de cationes divalentes (8,98 % de NaCl, 0,11 % de KCl, 0,90 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0,90 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,11 % de Na ₂ SO ₄)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	> 1 mN/m a 60 °C	Insoluble a 60 °C
C3	0,1 % de sal de sodio de dodecilbencensulfonato ^{b)}	Contenido de sal ~ 103 130 ppm con 3513 ppm de cationes divalentes (8,98 % de NaCl, 0,11 % de KCl, 0,90 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0,90 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,11 % de Na ₂ SO ₄)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	> 1 mN/m a 80 °C	Insoluble a 80 °C
4	0,22 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-7PO-4EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-7PO-4EO-H (61 % molar:39 % molar) ^{c)}	Contenido de sal ~ 29 910 ppm con 117 ppm de cationes divalentes (2,88 % de NaCl, 0,03 % de KCl, 0,03 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0,03 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,03 % de Na ₂ SO ₄)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,089 mN/m a 60 °C	Transparente a 60 °C

Ejemplo	Formulación de tensioactivos	Solución de sal	Petróleo crudo [°API]	IFT temperatura	Solubilidad de tensioactivos en la solución de sal a temperatura
5	0,22 % de mezcla de tensioactivos de C16C18C20-Guerbet-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18C20-Guerbet-10EO-H (85 % molar:15 % molar) ^{d)}	Contenido de sal ~ 69 580 ppm con 273 ppm de cationes divalentes (6,72 % de NaCl, 0,07 % de KCl, 0,07 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0,07 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,07 % de Na ₂ SO ₄)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,072 mN/m a 100 °C	Dispersión leve a 100 °C
6	0,22 % de mezcla de tensioactivos de C16C18C20-Guerbet-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18C20-Guerbet-10EO-H (85 % molar:15 % molar) ^{d)}	Contenido de sal ~ 65 670 ppm con 2236 ppm de cationes divalentes (5,71 % de NaCl, 0,07 % de KCl, 0,57 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0,57 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,07 % de Na ₂ SO ₄)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,021 mN/m a 100 °C	Dispersión leve a 100 °C
C7	0,11 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-3PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-3PO-10EO-H (25 % molar:75 % molar) ^{e)}	Contenido de sal ~ 69 580 ppm con 273 ppm de cationes divalentes (6,72 % de NaCl, 0,07 % de KCl, 0,07 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0,07 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,07 % de Na ₂ SO ₄)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,332 mN/m a 60 °C	Transparente a 60 °C
C8	0,22 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-7PO-4EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-7PO-4EO-H (40 % molar:60 % molar) ^{f)}	Contenido de sal ~ 29 910 ppm con 117 ppm de cationes divalentes (2,88 % de NaCl, 0,03 % de KCl, 0,03 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0,03 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,03 % de Na ₂ SO ₄)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,536 mN/m a 60 °C	Transparente a 60 °C
9	0,11 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-3PO-10EO-	Contenido de sal ~ 140 700 ppm con 4957 ppm de	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,007 mN/m a 60 °C	Dispersión leve a 60 °C

Ejemplo	Formulación de tensioactivos	Solución de sal	Petróleo crudo [°API]	IFT temperatura	Solubilidad de tensioactivos en la solución de sal a temperatura
	CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-3PO-10EO-H (80 % molar:20 % molar) ^{a)}	cationes divalentes (12,2 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 1,27 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 1,27 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,15 % de Na ₂ SO ₄)			
10	0,22 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-7PO-10EO-H (70 % molar:30 % molar) ^{g)}	Contenido de sal ~ 30 780 ppm con 155 ppm de cationes divalentes	38 (0,83.10 ³ Kg/m ³)	0,003 mN/m a 92 °C	Dispersión leve a 92 °C

- a) Deriva de la mezcla 1 b) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 80 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 20 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 3$ y $z = 10$, $M = Na$.
- b) Sal de sodio de dodecylbencensulfonato (Lutensit A-LBN, contenido activo de 50 %).
- c) Deriva de la mezcla 6 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 61 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 39 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 4$, $M = Na$.
- d) Deriva de la mezcla 8) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 85 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 15 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}/C_{20}H_{41}$, x

= 0, y = 0 y z = 10, M = Na.

- e) Se produce de la mezcla de 0,0625 % de alcohol de alquiléter 1, que corresponde al tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 3$ y $z = 10$, y 0,0375 % de la mezcla 1 b) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter, que corresponde a la mezcla de tensioactivos de 80 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 20 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 3$ y $z = 10$, M = Na.
- f) Se produce de la mezcla de 0,052 % de alcohol de alquiléter 6, que corresponde al tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 4$, y 0,148 % de la mezcla 6 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter, que corresponde a la mezcla de tensioactivos de 61 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 39 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 4$, M = Na.
- g) Deriva de la mezcla 5 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 70 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 30 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 10$, M = Na.

Como se puede observar en la Tabla 2, las mezclas de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter en la relación molar reivindicada, en función de los radicales alquilo diferentes y con diferentes niveles de alcoxilación, producen tensiones interfaciales de $< 0,1 \text{ mN/m}$ a $> 55^\circ\text{C}$ y una concentración total de tensioactivos de $< 0,5 \%$ de tensioactivo. Sorprendentemente, esto sucede si, entre otros, un determinado nivel de carboximetilación se encuentra presente en la mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter. Los Ejemplos comparativos C7 y C8 muestran que un nivel de carboximetilación de 25 % o 40 % es inadecuado para

reducir la tensión interfacial a $< 0,1$ mN/m. Sin embargo, si el Ejemplo 4 se compara con el Ejemplo comparativo C8, es evidente que, en condiciones idénticas, la tensión interfacial se redujo a 0,089 mN/m (Ejemplo 4) mediante el aumento del nivel de carboximetilación de 40 % a 61 %. La mezcla usada de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter se basa en un alcohol graso C16C18 primario lineal que se hace reaccionar con 7 eq de óxido de propileno y 4 eq de óxido de etileno y el carboxilato correspondiente.

Los Ejemplos 5 y 6 muestran una mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter en función de un alcohol de Guerbet C16C18C20 primario (y, por lo tanto, un alcohol ramificado) que se hace reaccionar con 10 eq de óxido de etileno y el carboxilato correspondiente. El nivel de carboximetilación es de 85 %. A pesar de las condiciones de prueba desafiantes (temperatura alta de 100 °C, petróleo moderado con 25,9° API ($0,90 \cdot 10^3$ Kg/m³) y salinidad moderada con contenidos de sal de alrededor de 6,5-6,9 %), se lograron las tensiones interfaciales de 0,072 mN/m (Ejemplo 5) y 0,021 mN/m (Ejemplo 6). Sorprendentemente, a pesar de que la concentración de cationes divalentes es muchas veces mayor (2236 ppm con respecto a 273 ppm), la tensión interfacial en el Ejemplo 6 es menor (0,021 mN/m) que en el Ejemplo 5 (0,072 mN/m). Es igualmente sorprendente la buena tolerancia a la dureza, dado que ninguna diferencia en la solubilidad es evidente a pesar de la presencia de cationes divalentes. Los sulfonatos orgánicos usados generalmente en la producción terciaria de aceite mineral, por ejemplo, dodecibencensulfonato (Ejemplos comparativos C2 y C3) tienen estabilidad hidrolítica pero son insolubles por sí solos en las condiciones elegidas (contenido de sal de 10,3 % con 3513 ppm de cationes divalentes a 60 °C y 80 °C en los Ejemplos comparativos C2 y C3, respectivamente).

Se muestran descubrimientos similarmente sorprendentes mediante la comparación del Ejemplo 1 con el Ejemplo 9. La mezcla usada de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter se basa en un alcohol graso C16C18 primario lineal que se hace reaccionar con 3 eq de óxido de propileno y 10 eq de óxido de etileno y el carboxilato correspondiente. El nivel de carboximetilación fue de 80 %. En contenidos de sal de alrededor de 15 % y alrededor de 14 %, en el caso de 4957 ppm de cationes divalentes, fue incluso posible lograr tensiones interfaciales ultrabajas: 0,007 mN/m en el Ejemplo 9. En el caso de una menor dureza del agua (585 ppm de cationes

divalentes en el Ejemplo 1) pero en otras condiciones análogas, la tensión interfacial en el Ejemplo 1 fue mayor pero aun $< 0,1$ mN/m. Sorprendentemente, se lograron tensiones interfaciales ultrabajas de 0,003 mN/m con un petróleo crudo liviano (38° API ($0,83 \cdot 10^3$ Kg/m³)) a temperatura alta (92° C) en el Ejemplo 10 con la ayuda de una mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter. La mezcla usada de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter se basa en un alcohol graso C16C18 primario lineal que se hace reaccionar con 7 eq de óxido de propileno y 4 eq de óxido de etileno y el carboxilato correspondiente. El nivel de carboximetilación es de 70 %. La tensión interfacial después de 3 h, como se describió, fue de 0,003 mN/m. Después de 30 min, la tensión interfacial ya era de 0,007 mN/m.

Tabla 3 Tensiones interfaciales con mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter y cosolvente

Ejemplo	Formulación de tensioactivos	Solución de sal	Petróleo crudo [$^\circ$ API]	IFT a temperatura	Solubilidad de tensioactivos en la solución de sal a temperatura
1	0,11 % de mezcla de tensioactivos de C16C18-3PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-3PO-10EO-H (80 % molar:20 % molar) ^{a)}	Contenido de sal ~148 200 ppm con 585 ppm de cationes divalentes (14,4 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 0,15 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0,15 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,15 % de Na ₂ SO ₄)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,079 mN/m a 60 °C	Dispersión leve a 60 °C
2	0,11 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-3PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-3PO-10EO-H (80 % molar:20 % molar) ^{a)}) y 0,03 % de de butildietilenglicol	Contenido de sal ~148 200 ppm con 585 ppm de cationes divalentes (14,4 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 0,15 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0,15 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,15 % de Na ₂ SO ₄)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,035 mN/m a 60 °C	Transparente a 60 °C
3	0,22 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-3PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-3PO-10EO-H (80 % molar:20 % molar) ^{a)}) y	Contenido de sal ~ 140 700 ppm con 4957 ppm de cationes divalentes (12,2 % de NaCl, 0,15 %	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,019 mN/m a 60 °C	Dispersión leve a 60 °C

Ejemplo	Formulación de tensioactivos	Solución de sal	Petróleo crudo [° API]	IFT a temperatura	Solubilidad de tensioactivos en la solución de sal a temperatura
	0,06 % de butildietilenglicol	de KCl, 1,27 % de $MgCl_2 \times 6 H_2O$, 1,27 % de $CaCl_2 \times 2 H_2O$, 0,15 % de Na_2SO_4)			
C4	0,2 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-3PO-10EO- CH_2CO_2Na :C16C18-3PO-10EO-H (95 % molar:5 % molar) ^{b)}) y 0,06 % de butildietilenglicol	Contenido de sal ~ 140 700 ppm con 4957 ppm de cationes divalentes (12,2 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 1,27 % de $MgCl_2 \times 6 H_2O$, 1,27 % de $CaCl_2 \times 2 H_2O$, 0,15 % de Na_2SO_4)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,109 mN/m a 60 °C	Dispersión leve a 60 °C
5	0,22 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO- CH_2CO_2Na :C16C18-7PO-10EO-H (81 % molar:19 % molar) ^{c)}) y 0,073 % de butildietilenglicol	Contenido de sal ~ 30 780 ppm con 155 ppm de cationes divalentes	38 (0,83.10 ³ Kg/m ³)	0,002 mN/m a 92 °C	Dispersión leve a 92 °C
6	0,22 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO- CH_2CO_2Na :C16C18-7PO-10EO-H (73 % molar:27 % molar) ^{d)}) y 0,073 % de butildietilenglicol	Contenido de sal ~ 30 780 ppm con 155 ppm de cationes divalentes	38 (0,83.10 ³ Kg/m ³)	0,001 mN/m a 92 °C	Dispersión leve a 92 °C
7	0,11 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18C20-Guerbet-18EO- CH_2CO_2Na :C16C18C20-Guerbet-18EO-H (87 % molar:13 % molar) ^{e)}) y 0,082 % de butildietilenglicol	Contenido de sal ~148 200 ppm con 585 ppm de cationes divalentes (14,4 % de NaCl, 0,15 % de KCl, 0,15 % de $MgCl_2 \times 6 H_2O$, 0,15 % de $CaCl_2 \times 2 H_2O$, 0,15 % de Na_2SO_4)	25,9 (0,89.10 ³ Kg/m ³)	0,041 mN/m a 100 °C	Dispersión leve a 100 °C

a) Deriva de la mezcla 1 b) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 80 % molar del tensioactivo de la

Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 20 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 3$ y $z = 10$, $M = Na$.

- b) Deriva de la mezcla comparativa C11 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 95 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 5 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 3$ y $z = 10$, $M = Na$.
- c) Deriva de la mezcla 12 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 81 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 19 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 10$, $M = Na$.
- d) Deriva de la mezcla 13 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 73 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 27 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 10$, $M = Na$.
- e) Deriva de la mezcla 7 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 87 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 13 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}/C_{20}H_{41}$, $x = 0$, $y = 0$ y $z = 18$, $M = Na$.

Como se puede inferir de la Tabla 3, las mezclas de tensioactivos reivindicadas de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter, incluso en presencia de un cosolvente (butildietilenglicol BDG), produjeron tensiones interfaciales de $< 0,1$ mN/m a > 55 °C y una concentración total de tensioactivos de $< 0,5$ % de tensioactivo. La comparación entre los

Ejemplos 1 y 2 muestra la contribución de butildietilenglicol como cosolvente (condiciones idénticas: Ejemplo 1 sin BDG, Ejemplo 2 con BDG). Fue posible reducir la tensión interfacial aún más de 0,079 a 0,035 mN/m. En referencia al Ejemplo 3 y el Ejemplo comparativo C4, se descubrió que, sorprendentemente, un nivel muy alto de carboximetilación no es necesariamente ventajoso. En condiciones salinas rigurosas con contenido de sal de alrededor de 14,1 % y aproximadamente 5000 ppm de cationes divalentes (dureza del agua), una mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter en función de un alcohol graso C16C18 primario lineal que se hace reaccionar con 3 eq de óxido de propileno y 10 eq de óxido de etileno, con un nivel de carboximetilación de 80 % (Ejemplo 3), en presencia de BDG, produce una tensión interfacial de 0,019 mN/m con un petróleo crudo moderado (25,9° API, $(0,89 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3)$) a 60 °C (Ejemplo 3), mientras que, en condiciones análogas, una mezcla correspondiente de tensioactivos que tiene un nivel de carboximetilación de 95 %, que no es de acuerdo con la invención, solo produce una tensión interfacial de 0,109 mN/m.

Las tensiones interfaciales ultrabajas se pueden lograr mediante las formulaciones de tensioactivos reivindicadas, como se muestra en los Ejemplos 5 y 6. Las mezclas de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter en función de un alcohol graso C16C18 primario lineal que se hace reaccionar con 7 eq de óxido de propileno y 10 eq de óxido de etileno y el carboxilato correspondiente, mezcladas con butildietilenglicol, producen 0,001 mN/m (Ejemplo 5) y 0,002 mN/m (Ejemplo 6) – es decir, hasta alcanzar tensiones interfaciales ultrabajas. Estos son valores sorprendentemente bajos si se tiene en cuenta que el nivel de carboximetilación de la mezcla de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter es solo de 81 % (Ejemplo 5) o incluso solo de 73 % (Ejemplo 6). Asimismo, las condiciones rigurosas están presentes, dado que las temperaturas son altas (92 °C – debido a la fluctuación elevada de la interfaz petróleo-agua a esta temperatura, es difícil lograr tensiones interfaciales bajas con solo un tensioactivo o dos tensioactivos muy similares) y el uso de álcali no es aconsejable debido a la dureza del agua (la precipitación produciría el bloqueo de la formación).

El Ejemplo 7 muestra una mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter en función de un alcohol de Guerbet C16C18C20 primario (y, por lo tanto, un alcohol ramificado) que se hace reaccionar con 18 eq de óxido de etileno y el carboxilato correspondiente. El nivel de carboximetilación es de 87 %. A pesar

de las condiciones de prueba desafiantes (temperatura alta de 100 °C, petróleo moderado con 25,9° API ($0,89 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$) y salinidad alta con contenidos de sal de alrededor de 14,8 %), en presencia de butildietilenglicol, se logró una tensión interfacial de 0,041 mN/m.

Tabla 4 Tensiones interfaciales con mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter y cotensioactivo (y, opcionalmente, con cosolvente)

Ejemplo	Formulación de tensioactivos	Solución de sal	Petróleo crudo [° API]	IFT a temperatura	Solubilidad de tensioactivos en la solución de sal a temperatura
1	0,11 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-7PO-10EO-H (73 % molar:27 % molar) ^{a)} y 0,037 % de butildietilenglicol y 0,146 % de Glucopon 225DK ^{b)})	Contenido de sal ~ 129 000 ppm con 10 820 ppm de cationes divalentes	29,6 (0,87.10 ³ Kg/m ³)	0,009 mN/m a 67 °C	Transparente a 67 °C
2	0,11 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-7PO-10EO-H (81 % molar:19 % molar) ^{c)} y 0,037 % de butildietilenglicol y 0,146 % de Glucopon 225DK ^{b)})	Contenido de sal ~ 30 780 ppm con 155 ppm de cationes divalentes	38 (0,83.10 ³ Kg/m ³)	0,007 mN/m a 92 °C	Transparente a 92 °C
3	0,11 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-3PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-3PO-10EO-H (80 % molar:20 % molar) ^{d)} y 0,146 % de Hostapur SAS 30 ^{e)})	Contenido de sal ~103 130 ppm con 3513 ppm de cationes divalentes (8,98 % de NaCl, 0,11 % de KCl, 0,90 % de MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0,90 % de CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0,11 % de Na ₂ SO ₄)	29,6 (0,87.10 ³ Kg/m ³)	0,045 mN/m a 80 °C	Transparente a 80 °C

- a) Deriva de la mezcla 13 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 73 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1\text{-O}-(\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^2)\text{HO})_x-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_y-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ y 27 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1\text{-O}-(\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^2)\text{HO})_x-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_y-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z - \text{H}$ con $R^1 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $x = 0$, y

= 7 y z = 10, M = Na.

- b) Poliglucósido de alquilo (en función de un radical alquilo que tiene de 8 a 10 átomos de carbono) con un contenido de ingrediente activo de 68,3 %.
- c) Deriva de la mezcla 12 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 81 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z - CH_2CO_2M$ y 19 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z -H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, x = 0, y = 7 y z = 10, M = Na.
- d) Deriva de la mezcla 1 b) de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 80 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z -CH_2CO_2M$ y 20 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z -H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, x = 0, y = 3 y z = 10, M = Na.
- e) Sal de sodio de alcansulfonato secundario que tiene de 14 a 17 átomos de carbono y que tiene un contenido de ingrediente activo de 32,3 %

Como se puede observar en la Tabla 4, las mezclas de tensioactivos reivindicadas de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter, incluso en presencia de cotensioactivos (opcionalmente, también en presencia adicional de un cosolvente), producen tensiones interfaciales de < 0,1 mN/m a > 55 °C y una concentración total de tensioactivos de < 0,5 % de tensioactivo. Como se muestra en los Ejemplos 1 y 2, las mezclas de tensioactivos reivindicadas de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter en función de un alcohol graso C16C18 primario lineal que se hace reaccionar con 7 eq de óxido de propileno y 10 eq de óxido de etileno y el carboxilato correspondiente, en presencia de butildietilenglicol y un poliglucósido de alquilo a base de C8C10 (Glucopon DK 225), incluso producen tensiones interfaciales ultrabajas de 0,009 y 0,007 mN/m, respectivamente. Como se puede observar, hay diferencias acentuadas en las condiciones. En el Ejemplo 1, hay salinidad alta (contenido de sal de alrededor de 12,9 %) con dureza muy alta (> 10 000 ppm de cationes divalentes), petróleo crudo moderado (29,6° API (0,87.10³ Kg/m³)) y temperatura elevada (67 °C). En el Ejemplo 2, por el contrario, la salinidad y la dureza del

agua son moderadas para aplicaciones de EOR (30 780 ppm de TDS y 155 ppm de cationes divalentes), el petróleo crudo es liviano (30° API ($0,87 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$)), pero la temperatura es alta (92 °C). Asimismo, la relación entre carboxilato de alquiléter y alcohol de alquiléter varía (73:27 y 81:19 % molar). Si el Ejemplo 2 en la Tabla 4 se compara con el Ejemplo 5 en la Tabla 3, se puede observar que las condiciones son muy similares, sin embargo, la presencia de GlucoPON 225 DK produce soluciones de tensioactivos acuosas transparentes. Por otra parte, la tensión interfacial es algo mayor pero se mantiene todavía en el rango ultrabajo.

El Ejemplo 3 en la Tabla 4 indica que es posible también usar sulfonatos orgánicos, por ejemplo, el parafinsulfonato C14C17 secundario (Hostapur SAS 30) como cotensioactivo. Sin embargo, como se compara con los Ejemplos 1 y 2, se usó una mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter que tiene un menor nivel de propoxilación (3 en lugar de 7 unidades de propoxi) y no tiene cosolvente. La tensión interfacial, a 0,045 mN/m, es inferior a 0,1 mN/m.

Tabla 5 Tensiones interfaciales con mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter y cosolvente durante un rango amplio de temperatura

Ejemplo	Formulación de tensioactivos	Solución de sal	Petróleo crudo [° API]	IFT a temperatura	Solubilidad de tensioactivos en la solución de sal a temperatura
1	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-7PO-10EO-H (73 % molar:27 % molar) ^{a)}) y 0,05 % de butildietilenglicol	Contenido de sal ~ 79 450 ppm con ~ 310 ppm de cationes divalentes	~ 38 (0,83.10 ³ Kg/m ³)	0,004 mN/m a 60 °C	Transparente a 60 °C
2	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-7PO-10EO-H (73 % molar:27 % molar) ^{a)}) y 0,05 % de butildietilenglicol	Contenido de sal ~ 79 450 ppm con ~ 310 ppm de cationes divalentes	~ 38 (0,83.10 ³ Kg/m ³)	0,006 mN/m a 90 °C	Dispersión leve a 90 °C
3	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-7PO-10EO-H (73 % molar:27 % molar) ^{a)}) y 0,05 % de butildietilenglicol	Contenido de sal ~ 49 670 ppm con ~ 195 ppm de cationes divalentes	~ 29 (0,88.10 ³ Kg/m ³)	0,005 mN/m a 90 °C	Dispersión leve a 90 °C
4	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na:C16C18-7PO-10EO-H (73 % molar:27 % molar) ^{a)}) y 0,05 % de butildietilenglicol	Contenido de sal ~ 49 670 ppm con ~ 195 ppm de cationes divalentes	~ 29 (0,88.10 ³ Kg/m ³)	0,006 mN/m a 110 °C	Dispersión leve a 110 °C

- a) Deriva de la mezcla 13 de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 73 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z - CH_2CO_2M$ y 27 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z -H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 10$, $M = Na$.

Como se puede observar en la Tabla 5, las mezclas de tensioactivos reivindicadas de carboxilato de alquiléter/alcohol de alquiléter, mezcladas con butildietilenglicol, producen tensiones interfaciales ultrabajas de $< 0,01$ mN/m durante un rango amplio de temperatura. Por ejemplo, la misma mezcla de tensioactivos en el mismo tipo de agua salada a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ produce una tensión interfacial de $0,004$ mN/m (Ejemplo 1) y, a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, una tensión interfacial de $0,006$ mN/m (Ejemplo 2). En un tipo de agua salada diferente y en comparación con un petróleo crudo diferente, la misma mezcla de tensioactivos a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ produce una tensión interfacial de $0,005$ mN/m (Ejemplo 3) y, a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, una tensión interfacial de $0,006$ mN/m (Ejemplo 4).

Los resultados continuados de la prueba para la solubilidad y la tensión interfacial después de 3 - 8 h se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Tensiones interfaciales con mezcla de tensioactivos de carboxilato de alquiléter - alcohol de alquiléter y cosolvente sobre un rango amplio de petróleo y salinidad

Ejemplo	Formulación de tensioactivos	Solución de sal	Petróleo crudo [$^{\circ}$ API]	IFT a temperatura	Solubilidad de tensioactivos en la solución de sal a temperatura
1	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % molar : 27 % molar) ^{a)}) y 0,05 % de butildietilenglicol	~49670 ppm de contenido de sal con ~195 ppm de cationes divalentes	38 (0,83.10 ³ Kg/m ³)	0,007 mN/m a 110 $^{\circ}\text{C}$	Dispersión leve a 110 $^{\circ}\text{C}$
2	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % molar : 27 % molar) ^{a)}) y 0,05 % de butildietilenglicol	~46830 ppm de contenido de sal con ~1600 ppm de cationes divalentes	38 (0,83.10 ³ Kg/m ³)	0,009 mN/m a 110 $^{\circ}\text{C}$	Dispersión leve a 110 $^{\circ}\text{C}$
3	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na : C16C18-7PO-	~49670 ppm de contenido de sal con ~195 ppm de cationes divalentes	29 (0,88.10 ³ Kg/m ³)	0,003 mN/m a 100 $^{\circ}\text{C}$	Dispersión leve a 100 $^{\circ}\text{C}$

Ejemplo	Formulación de tensioactivos	Solución de sal	Petróleo crudo [° API]	IFT a temperatura	Solubilidad de tensioactivos en la solución de sal a temperatura
	10EO-H (73 % molar : 27 % molar ^{a)}) y 0,05 % de butildietilenglicol				
4	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % molar : 27 % molar ^{a)}) y 0,05 % de butildietilenglicol	~79450 ppm de contenido de sal con ~310 ppm de cationes divalentes	38 (0,83.10 ³ Kg/m ³)	0,001 mN/m a 80 °C	Transparente a 80 °C
5	0,15 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % molar : 27 % molar ^{a)}) y 0,05 % de butildietilenglicol	~64560 ppm de contenido de sal con ~250 ppm de cationes divalentes	38 (0,83.10 ³ Kg/m ³)	0,008 mN/m a 80 °C	Transparente a 80 °C
6	0,20 % de mezcla de tensioactivos (de C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 % molar : 27 % molar ^{a)}) y 0,07 % de butildietilenglicol	~29780 ppm de contenido de sal con ~1500 ppm de cationes divalentes	38 (0,83.10 ³ Kg/m ³)	0,002 mN/m a 90 °C	Transparente a 90 °C

- a) Deriva de la mezcla 13 de carboxilato de alquiléter-alcohol de alquiléter; corresponde a la mezcla de tensioactivos de 73 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ y 27 % molar del tensioactivo de la Fórmula general (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ con $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ y $z = 10$, $M = Na$.

Como se puede observar en la Tabla 6, las mezclas de tensioactivos reivindicadas de carboxilato de alquiléter-alcohol de alquiléter, mezcladas con butildietilenglicol, producen tensiones interfaciales ultrabajas de $<0,01$ mN/m en un rango amplio de petróleo y salinidad. Por ejemplo, la misma mezcla de tensioactivos, en cada caso, a 110°C y con el mismo petróleo, produce una tensión interfacial de $0,007$ mN/m (Ejemplo 1) y una tensión interfacial de $0,009$ mN/m (Ejemplo 2), respectivamente, en dos tipos de agua salada. Las salinidades de ambos tipos de agua salada son comparables (~ 49670 ppm en comparación con 46830 ppm de contenido de sal), sin embargo, la proporción de cationes divalentes en el Ejemplo 2 es ocho veces mayor que en el Ejemplo 1 (~ 195 ppm en comparación con 1600 ppm). El Ejemplo 6 muestra que la misma mezcla de tensioactivos también con contenidos de sal bajos (~ 29780 ppm de contenido de sal), con una alta proporción de cationes divalentes (~ 1500 ppm), da como resultado una tensión interfacial baja de $0,002$ mN/m. Esto es muy sorprendente, dado que los tensioactivos aniónicos son, en general, muy sensibles a cationes multivalentes.

El Ejemplo 3, en comparación con el Ejemplo 1, muestra que la misma mezcla de tensioactivos en el mismo tipo de agua salada a temperaturas comparables también da como resultado, con petróleos diferentes (29° API ($0,88 \cdot 10^3$ Kg/m³) en el Ejemplo 3, 38° API ($0,83 \cdot 10^3$ Kg/m³) en todos los otros Ejemplos), tensiones interfaciales más bajas: $0,003$ mN/m (Ejemplo 3).

La misma mezcla de tensioactivos da como resultado otro tipo de agua salada y, con otro petróleo crudo a 90°C , una tensión interfacial de $0,005$ mN/m (Ejemplo 3) y a 110°C , una tensión interfacial de $0,006$ mN/m (Ejemplo 4).

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

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Christian Bittner

Application No.: 15/527,249

Confirmation No.: 8269

Filed: May 16, 2017

Art Unit: 3674

For: METHOD OF MINERAL OIL
PRODUCTION

Examiner: Andrew B. Sue-Ako

RULE 1.132 DECLARATION OF Dr. Christian Bittner

MS Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

I, Christian Bittner, am a citizen of Germany and reside at at Niederwaldstrasse 50, 64625 Bensheim, hereby declare and say as follows:

1. I am a fully trained chemist, having studied Chemistry at the Georg August University of Göttingen University in Germany (Tammanstrasse 2, 37077 Göttingen, Germany). I was graduated as chemist (Diplom-Chemiker) at university in 1998. I was awarded my doctoral degree (PhD degree) in Organic Chemistry by Georg August University of Göttingen University (Tammanstrasse 2, 37077 Göttingen, Germany) in 2002. In addition, I am well acquainted with technical English.
2. I have been employed by BASF at Ludwigshafen as a researcher since 2003, and I have worked and performed research and development in the field of interfacial active compounds since 2003 and in the field of chemical enhanced oil recovery since 2006.
3. In the field of chemical enhanced oil recovery, I am an inventor on more than 30 U.S. patents and patent applications and an author of more than 10 publications and lectures.

4. I have read and understand the disclosure of U.S. Application Serial No. 15/527,249.
5. The following additional experiments were carried out under my direct supervision in accordance with the general methods described in U.S. Application Serial No. 15/527,249.
6. Further results are provided in Table 7 (the numbering continues the numbering in the Application) regarding solubility and interfacial tension:

7. **Table 7** *Interfacial tensions (IFT) with surfactant mixture alkyl ether carboxylate – alkyl ether alcohol and cosolvent*

Ex.	Surfactant formulation	Saline solution	Crude oil [$^{\circ}$ API]	IFT at temperature	Solubility of surfactants in saline solution at temperature
1	0.22% surfactant mixture (of C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na : C16C18-7PO-10EO-H (81 mol% : 19 mol%) ^{d)}) and 0.073% cosolvent butyl diethylene glycole	~30780 ppm salt content comprising 155 ppm bivalent cations	38	0.002 mN/m at 92°C	Slightly scattering at 92°C
2	0.22% surfactant mixture (of C16C18-7PO-10EO-CH ₂ CO ₂ Na : C16C18-7PO-10EO-H (73 mol% : 27 mol%) ^{d)}) and 0.073% cosolvent butyl diethylene glycole	~30780 ppm salt content comprising 155 ppm bivalent cations	38	0.001 mN/m at 92°C	Slightly scattering at 92°C
3	0.11% surfactant mixture (of C16C18C20-Guerbet-18EO-CH ₂ CO ₂ Na : C16C18C20-Guerbet-18EO-H (87 mol% : 13 mol%) ^{e)}) and 0.082% cosolvent butyl diethylene glycole	~148200 ppm salt content comprising 585 ppm bivalent cations (14.4% NaCl, 0.15% KCl, 0.15% MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0.15% CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0.15% Na ₂ SO ₄)	25.9	0.041 mN/m at 100°C	Slightly scattering at 100°C
C4	0.10% surfactant mixture (of C16C18C20-Guerbet-18EO-CH ₂ CO ₂ Na : C16C18C20-Guerbet-18EO-H (95 mol% : 5 mol%) ^{h)}) and 0.01% C13-7EO-H ⁱ⁾ [this results in 0.11% of alkyl ether carboxylate - alkyl ether alcohol - mixture, with 77.8 mol% alkyl ether	~148200 ppm salt content comprising 585 ppm bivalent cations (14.4% NaCl, 0.15% KCl, 0.15% MgCl ₂ x 6 H ₂ O, 0.15% CaCl ₂ x 2 H ₂ O, 0.15% Na ₂ SO ₄)	25.9	0.116 mN/m at 100°C	Cloudy at 100°C

carboxylate and 22.2 mol% alkyl ether alcohol] and 0.082% cosolvent butyl diethylene glycole				
--	--	--	--	--

- c) Derived from alkyl ether carboxylate – alkyl ether alcohol - mixture 12; equals surfactant mixture of 81 mol% surfactant of general formula (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ and 19 mol surfactant of general formula (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ with $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ and $z = 10$, $M = Na$.
- d) Derived from alkyl ether carboxylate – alkyl ether alcohol - mixture 13; equals surfactant mixture of 73 mol% surfactant of general formula (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ and 27 mol% surfactant of general formula (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ with $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 0$, $y = 7$ and $z = 10$, $M = Na$.
- e) Derived from alkyl ether carboxylate – alkyl ether alcohol - mixture 7; equals surfactant mixture of 87 mol% surfactant of general formula (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ and 13 mol% surfactant of general formula (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ with $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}/C_{20}H_{41}$, $x = 0$, $y = 0$ and $z = 18$, $M = Na$.
- h) Derived from comparative – alkyl ether carboxylate – alkyl ether alcohol - mixture V16; equals surfactants mixture comprising 95 mol% surfactant of general formula (I) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-CH_2CO_2M$ and 5 mol% surfactant of general formula (II) $R^1-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ with $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}/C_{20}H_{41}$, $x = 0$, $y = 0$ and $z = 18$, $M = Na$.
- i) Equals to surfactant of formula $R^3-O-(CH_2C(R^2)HO)_x-(CH_2C(CH_3)HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ with $R^3 = C_{13}H_{25}$, $x = 0$, $y = 0$ and $z = 7$, $M = Na$.

8. As shown in table 7, lead the claimed surfactant mixture from example 1 to 3 to interfacial tensions of <0.1 mN/m. In example 1 and 2 even ultralow interfacial tensions of 0.002 or 0.001 mN/m were achieved with very preferred surfactant mixtures. The molar ratio of alkyl ether carboxylate to alkyl ether alcohol is 81 : 19 or 73 : 27. The comparison of example 3 with comparison example C4 clearly shows, that not only the molar ratio of alkyl ether carboxylate to alkyl ether alcohol but also the chemical structure of the alkyl ether alcohol plays a role. Example 3 comprises the alkyl ether carboxylate of general formula (I) and the alkyl ether alcohol of general formula (II), whereby the alkyl moiety, the alkoxy unit and the alkoxylation pattern in both structures are identical. The molar ratio of alkyl ether carboxylate to alkyl ether alcohol is 87 : 13. An interfacial tension of 0.041 mN/m is reached. Significantly, worse values - an interfacial tension of 0.116 mN/m - is given in comparison example C4. In this case, an alkyl ether carboxylate of general formula (I) and the alkyl ether alcohol of general formula (II), whereby the alkyl moiety, the alkoxy unit and the alkoxylation pattern in both structures are identical, were combined with an additional alkyl ether alcohol, whereby this additional

alkyl ether alcohol shows a different alkyl moiety and a different alkoxylation degree. The molar ratio of alkyl ether carboxylate C16C18C20Guerbet-18EO-CH₂CO₂Na to alkyl ether alcohol C16C18C20Guerbet-18EO-H to alkyl ether alcohol C13-7EO-H is 77.8 : 3.7 : 18.5 (or molar 77.8 : 22.2 with respect to ratio of alkyl ether carboxylate to sum of both alkyl ether alcohols). The obtained interfacial tension for such a non-inventive mixture is above the desired values of <0.1 mN/m.

9. I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Ludwigshafen, 5.10.2018

Ludwigshafen, Oct. 5th 2018

Dr. Christian Bittner

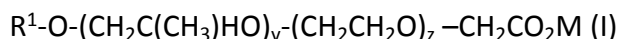
Dr. Christian Bittner

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

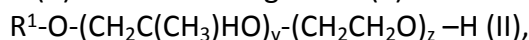
1. Un método para producir aceite mineral de depósitos subterráneos de aceite mineral, **caracterizado** porque comprende inyectar una formulación de tensioactivos acuosa, que comprende una mezcla de tensioactivos, a través de un pozo de inyección en un depósito de aceite mineral, y retirar el petróleo crudo a través de un pozo de producción del depósito, en donde:

a) el depósito de aceite mineral tiene una temperatura de depósito de 55° C a 150° C, un petróleo crudo teniendo menos que 933,08 kg/m³ a 15,56° C y el agua de depósito teniendo más de 100 ppm de Mg²⁺ y/o Ca²⁺;

b) la mezcla de tensioactivos comprende un tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I)



y un tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II)



en donde una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 70:30 a 92:8 está presente en la mezcla de tensioactivos en la inyección, y R¹, y, z, M en la fórmula (II) tienen el mismo significado que en la fórmula (I),

en donde

R¹ es 1-hexadecilo, 2-hexildecilo, 1-octadecilo, 2-octildecilo, 2-hexildodecilo, 2-octildodecilo; y

M es H, Na, K o NH₄; y

y es un número de 0 a 25; y

z es un número de 5 a 15;

en donde la suma total de y + z es un número de 5 a 40, y los grupos alcoxilados y+z se disponen en bloques; y

c) la concentración de todos los tensioactivos juntos es de 0,05% a 0,49% en peso, en función de la cantidad total de la formulación de tensioactivo acuosa.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la etapa de inyección la formulación de tensioactivo acuosa comprende además una acrilamida.
3. El método de acuerdo con reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque en la etapa de inyección la mezcla del tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I) y el tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II) se proporciona en forma de un concentrado que comprende 20% en peso a 70% en peso de la mezcla de tensioactivos, 10% en peso a 40% en peso de agua y 10% en peso a 40% en peso de un cosolvente, en función de la cantidad total del concentrado, en donde el cosolvente es butil dietilen glicol.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque en la etapa de inyección el concentrado comprende 0,5% a 15% en peso de una mezcla que comprende

NaCl y sal disódica del ácido diglicólico, en donde NaCl está presente en exceso en comparación con la sal disódica del ácido diglicólico.

5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque en la etapa de inyección el depósito es un depósito de arenisca, y en donde más de 70% en peso de arena (cuarzo y/o feldespatos) está presente y hasta 25% en peso de otros minerales seleccionados de caolinita, esmectita, illita, clorito y/o pirita puede estar presente.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque en la etapa de inyección la producción de aceite mineral de depósitos subterráneos de aceite mineral es un método de inyección de tensioactivo o un método de inyección de tensioactivo/polímero, y no un método de inyección de álcali/tensioactivo/polímero ni un método de inyección en donde también se inyecta Na_2CO_3 .
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque en la etapa de inyección la producción de aceite mineral de depósitos subterráneos de aceite mineral es una operación para la inyección de microemulsión Winsor tipo III.
8. Un concentrado con una mezcla de tensioactivos, **caracterizado** porque comprende un tensioactivo aniónico (A) de la Fórmula general (I)
$$\text{R}^1\text{-O-(CH}_2\text{C(CH}_3\text{)HO)}_y\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{M (I)}$$
y un tensioactivo no iónico (B) de la Fórmula general (II)
$$\text{R}^1\text{-O-(CH}_2\text{C(CH}_3\text{)HO)}_y\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-H (II)},$$
en donde una relación molar de tensioactivo aniónico (A) con respecto a tensioactivo no iónico (B) de 70:30 a 92:8 está presente en la mezcla de tensioactivos en la inyección, y R^1 , y, z, M en la fórmula (II) tienen el mismo significado que en la fórmula (I), en donde
 R^1 es 1-hexadecilo, 2-hexildecilo, 1-octadecilo, 2-octildecilo, 2-hexildodecilo, 2-octildodecilo; y
M es H, Na, K o NH_4 ; y
y es un número de 0 a 25; y
z es un número de 5 a 15;
en donde la suma total de y + z es un número de 5 a 40, y los grupos alcoxilados y+z se disponen en bloques; y
en donde el concentrado comprende 20% en peso a 70% en peso de la mezcla de tensioactivos, 10% en peso a 40% en peso de agua y 10% en peso a 40% en peso de un cosolvente, en función de la cantidad total del concentrado, en donde el cosolvente es butil dietilén glicol.
9. El concentrado de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque el concentrado

comprende 0,5% a 15% en peso de una mezcla que comprende NaCl y sal disódica del ácido diglicólico, en donde NaCl está presente en exceso en comparación con la sal disódica del ácido diglicólico.