

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 994**

51 Int. Cl.:

C09K 8/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2006** **E 06837753 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013** **EP 1951840**

54 Título: **Composiciones de éteres de hidratos de carbono catiónicos viscoelásticas**

30 Prioridad:

14.11.2005 US 736562 P

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

22.11.2013

73 Titular/es:

**STEPAN COMPANY (100.0%)
22 WEST FRONTAGE ROAD
NORTHFIELD, ILLINOIS 60093, US**

72 Inventor/es:

**KNOX, PAUL W. y
PERREAULT, NICOLE F.**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 430 994 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de éteres de hidratos de carbono catiónicos viscoelásticas.

5 Campo de la invención

La tecnología descrita en la presente invención se refiere de forma general a composiciones viscoelásticas que comprenden derivados de compuestos de amonio cuaternario de hidratos de carbono, y a sus aplicaciones. Más específicamente, los derivados de hidratos de carbono son éteres de hidratos de carbono catiónicos que comprenden uno o más fragmentos catiónicos con grupos amonio cuaternario, uno o más fragmentos de hidratos de carbono, y uno o más fragmentos conectores, en los que al menos alguno de los fragmentos de hidratos de carbono están conectados a los fragmentos conectores a través de grupos éter. Los éteres de hidratos de carbono catiónicos descritos en la presente memoria también se pueden denominar como compuestos de amonio cuaternario de hidratos de carbono.

Se ha descubierto que uno o más éteres de hidratos de carbono catiónicos preferidos imparten una o más propiedades reológicas distintivas y útiles a disoluciones acuosas a concentraciones relativamente bajas de principios activos. Las propiedades reológicas útiles proporcionadas por una o más composiciones preferidas de la presente tecnología incluyen, por ejemplo, viscoelasticidad, mayor viscosidad, comportamiento pseudoplástico, y reducción de la resistencia al avance en líquidos que se mueven. El intervalo potencial de aplicaciones para composiciones de éteres de hidratos de carbono catiónicos de la presente tecnología es amplio. Los ejemplos de aplicaciones incluyen, pero no se limitan a, formulaciones agrícolas, aditivos para la colada, formulaciones para el cuidado personal, limpiadores industriales e institucionales, eliminadores e inhibidores de la incrustación, inhibidores de la corrosión, fluidos hidráulicos, desemulsionantes, espumantes, arcillas orgánicas, espesantes, biocidas, y líquidos de campos de petróleo. El foco particular de la tecnología descrita actualmente se refiere a las capacidades de las composiciones de la presente tecnología para alterar la reología de la disolución, por ejemplo para espesar, gelificar o formar disoluciones viscoelásticas, especialmente en condiciones duras tales como temperatura elevada, presión elevada, intervalos de pH diferentes.

30 Antecedentes de la invención

Se han estudiado y documentado algunos ejemplos de compuestos de amonio bis-cuaternario o cuaternario policatiónico. Por ejemplo, la patente US nº 4.734.277, de Login, presentada el 29 de marzo de 1988, describe la preparación de determinados compuestos bis-cuaternarios al hacer reaccionar aminas terciarias con un epóxido adecuado, tal como epiclorhidrina, y da a conocer que los compuestos de amonio bis-cuaternario resultantes tienen utilidad como aditivos en aplicaciones cosméticas, tales como acondicionadores del cabello, lociones para la piel, etc.

Adicionalmente, la publicación de solicitud de patente US 2004/0067855, de Hughes et al, publicada el 8 de abril de 2004, describe algunos compuestos de amonio bis-cuaternarios o compuestos de amonio cuaternario catiónicos oligoméricos útiles en un líquido viscoelástico de tratamiento de perforaciones de pozos para controlar la viscoelasticidad de dicho líquido.

Los hidrocarburos, tales como el petróleo, gas natural, etc., se obtienen a partir de una formación geológica subterránea mediante la perforación de un pozo que penetra en dicha formación que contiene hidrocarburos. Dicha perforación proporciona una ruta de flujo parcial para que el hidrocarburo, generalmente petróleo, alcance la superficie. Para que el petróleo se desplace desde la formación hasta la perforación de pozo (y finalmente hasta la superficie), debe existir una ruta de flujo suficientemente libre de obstáculos a través de la formación rocosa (por ejemplo, arenisca, carbonatos), lo que generalmente ocurre cuando la roca presenta poros de tamaño y número suficientes.

Un obstáculo habitual en la producción de petróleo son los "daños" ocasionados a la formación, que obstruyen los poros de la roca e impiden el flujo del crudo. Además, el agotamiento de las zonas más próximas a la perforación del pozo provoca una disminución progresiva de la producción. Habitualmente, las técnicas utilizadas para aumentar la permeabilidad de la formación y proporcionar conductos prolongados en la perforación del pozo se conocen como "estimulación". A menudo, en diferentes procesos de estimulación de pozos se utilizan geles acuosos.

Por ejemplo, en un proceso de fractura, que es un tipo de técnica de estimulación de pozos, se generan grietas o fisuras (fracturas) en las formaciones subterráneas. En dichos procesos de fractura se utilizan geles como medios para transferir energía desde el exterior de la formación subterránea a lugares específicos del interior de la misma con el fin de generar las fracturas deseadas. La energía necesaria para generar las fracturas se transfiere principalmente en forma de presión contra la formación, bombeando el líquido de fractura al interior de la perforación del pozo, donde se dirige hacia las partes deseadas de la formación subterránea. Los geles son líquidos relativamente incompresibles, y la presión se ejerce contra la formación subterránea hasta que la fuerza resulta suficiente para fracturar la formación. Una vez creada la fractura, el gel de elevada viscosidad fluye hacia las grietas y fisuras recién formadas. A medida que el líquido de fractura discurre hacia el interior de la fractura, proporciona un

agente de sostén (por ejemplo, pequeñas partículas de arena, cerámica u otro material duro). Una vez que se retira la fuerza de bombeo del líquido de fractura, el agente de sostén permanece en las fracturas, lo que evita que se cierren. A continuación, se extrae el líquido de fractura de la perforación del pozo, y el mismo se prepara para la extracción de cantidades adicionales de hidrocarburos.

5

La tecnología más antigua utiliza polímeros de polisacáridos para formar los geles acuosos utilizados como líquidos de fractura. A menudo, dichos geles de polisacáridos se reticular utilizando aditivos tales como titanatos, circonatos o boratos. Normalmente, una vez completado el proceso de fractura, estos geles requieren un proceso independiente para eliminarlos de la perforación del pozo, lo que suele requerir una cantidad significativa de tiempo y sustancias químicas de tratamiento de pozos adicionales. Además, rara vez se consigue la eliminación completa del gel polimérico, y el polímero que permanece dentro de la perforación de pozo puede obstruir los poros de la formación rocosa, impidiendo que los hidrocarburos fluyan a través de los poros y desde los mismos.

10

Los polisacáridos modificados se han estudiado en diferentes campos de aplicaciones. Por ejemplo, la patente US nº 4.663.159, de Union Carbide Corporation, describe polisacáridos de amonio cuaternario solubles en agua que tienen de 50 a 20.000 unidades que se repiten y sustitución hidrófoba. Presuntamente, los polisacáridos catiónicos de la patente US nº 4.663.159 tienen mayor viscosidad, espumación y preferiblemente propiedades de superficie mejoradas, y poseen utilidad en el cuidado personal, en emulsiones y en limpiadores.

15

Para otro ejemplo, la patente US nº 5.384.334, de Amerchol Corporation, describe alquilglucósidos alcoxilados que tienen sustituyentes de éter que contienen nitrógeno cuaternario, que presuntamente poseen utilidad catiónica combinada con suavidad extrema para la piel y el cabello, y son presuntamente adecuados para composiciones estables y procesos para el cuidado personal.

20

La patente US nº 5.387.675, de Rhone-Poulenc Specialty Chemicals Co., se refiere a composiciones espesantes catiónicas hidrófobas modificadas, que presuntamente tienen múltiples usos como espesantes, y son particularmente adecuadas para uso en productos para el cuidado personal y en la recuperación del petróleo. Describe éteres de alquilamonio cuaternario solubles en agua de polisacáridos o polioles (por ejemplo polialcohol vinílico, polietilenglicol, y glicerol), en los que el grado de sustitución de los éteres es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,5.

25

30

Un problema asociado con al menos algunos de los polisacáridos catiónicos modificados de la técnica anterior es que los hidroxilos glucosídicos o los alquilglucósidos en estos polisacáridos catiónicos son grupos químicamente lábiles, sujetos a hidrólisis. Las velocidades de hidrólisis son específicamente pronunciadas en condiciones acuosas, aumentando la velocidad de hidrólisis a medida que disminuye el pH. Puesto que muchos de los usos de las composiciones viscoelásticas son en condiciones acuosas, y algunas aplicaciones de campos petrolíferos están en condiciones acuosas muy ácidas, los grupos glucosídicos y los polisacáridos catiónicos de la técnica anterior no son estables, y de este modo son desventajosos.

35

Los gelificantes no poliméricos (NPG) constituyen desarrollos tecnológicos más recientes que ofrecen alternativas a los geles de polisacáridos. Los NPG son tensioactivos, y por lo general son compuestos de amonio cuaternario (catiónicos) o compuestos anfóteros. Los NPG particularmente deseados son tensioactivos viscoelásticos (VES) que forman disoluciones viscoelásticas, ya que ciertas propiedades de los viscoelásticos se han revelado útiles en los procesos de estimulación de pozos. Una de estas propiedades es la capacidad de una disolución viscoelástica para transportar agente de sostén a viscosidades menores que una disolución polimérica. Otra propiedad útil es la reducción de la fricción entre el líquido en movimiento y las superficies en contacto con el mismo. Una característica especialmente útil de los geles viscoelásticos consiste en que, al entrar en contacto con los hidrocarburos, se rompen y experimentan una disminución brusca de la viscosidad. A menor viscosidad, la extracción del fluido de fractura desde la perforación del pozo no requiere sustancias químicas de tratamiento de pozos adicionales, y conlleva menos tiempo y equipo que los gelificantes poliméricos. Los geles tensioactivos NPG también se pueden romper por otros medios. Además, a diferencia de los gelificantes de polisacáridos, los NPG tienen una tendencia significativamente menor a obstruir los poros productores de hidrocarburos en la formación subterránea.

40

45

50

Los NPG también son útiles en otras aplicaciones de tratamiento de pozos. Por ejemplo, pueden reducir la pérdida de líquido de fractura en las formaciones subterráneas; reducir la producción de agua de los pozos; formar geles para la limpieza de la perforación de pozo; y reducir la fricción entre las disoluciones.

55

La aplicación de tensioactivos viscoelásticos en líquidos espumados y no espumados utilizados para fracturar formaciones subterráneas ha sido descrita en diversas patentes, por ejemplo en el documento EP 0 835 983 B1, de Brown et al, presentada el 17 de diciembre de 2003; la patente US nº 5.258.137, de Bonekamp et al, presentada el 2 de noviembre de 1993; la patente US nº 5.551.516, de Norman et al, presentada el 3 de septiembre de 1996; la patente US nº 5.964.295, de Brown et al, presentada el 12 de octubre de 1999; y la patente US nº 5.979.557, de Card et al, presentada el 16 junio 1999.

60

La utilización de tensioactivos viscoelásticos para tratamientos de cierre de agua y acidificación selectiva se describe en la solicitud de patente británica GB 2332224 A, de Jones et al, publicada el 16 de junio de 1999; y en Chang F.

65

F., Love T., Affeld C. J., Blevins J. B., Thomas R. L. y Fu D. K., "Case study of a novel acid diversion technique in carbonate reservoirs", Society of Petroleum Engineers, 56529, (1999).

Se pueden encontrar desarrollos más recientes en este campo en la publicación de solicitud de patente US 2004/0102330 A1, de Zhou et al, publicada el 27 de mayo de 2004, que describe tensioactivos viscoelásticos monoméricos escindibles; y la publicación de solicitud de patente US 2004/0067855 A1, de Hughes et al, publicada el 8 de abril de 2004, que describe tensioactivos viscoelásticos aniónicos o catiónicos oligoméricos (incluidas formas diméricas y triméricas).

Los NPG catiónicos convencionales utilizados en el campo de la extracción de hidrocarburos utilizan alquilaminas con una única cadena de carbonos hidrófoba. Para que sean útiles en aplicaciones de fractura, las cadenas hidrófobas de NPG catiónicos convencionales tienen preferente y predominantemente una longitud de 18 átomos de carbono, y más preferentemente mayor de 18. Un ejemplo de un material de este tipo disponible comercialmente es ClearFRAC®, disponible comercialmente a través de Schlumberger-Doll Research ("Schlumberger", Ridgefield, Connecticut, US), es decir, cloruro de erucil-N,N-di-(2-hidroxietil)-N-metilamonio (EHMAC), del que se afirma que proporciona buen rendimiento a las temperaturas más elevadas de aplicación (aproximadamente hasta 250°F (aproximadamente 121°C)) de cualquier líquido viscoelástico de fractura actualmente disponible en el mercado. Según se afirma, este producto contiene menos del 3% de cadenas de carbono hidrófobas de 18 carbonos o menos. Dado que el producto intermedio utilizado para preparar el EHMAC se tiene que purificar a fin de eliminar los componentes con cadenas alquílicas de 18 carbonos o menos, el EHMAC tiene una producción significativamente más costosa que otros materiales alquilamínicos catiónicos. El elevado coste del EHMAC limita el número de procesos de estimulación en los que se utiliza de manera repetida.

Una alternativa a ClearFRAC® disponible comercialmente es el líquido tensioactivo de fractura AquaClear®, disponible comercialmente a través de BJ Services Company ("BJ Services", Huston, Texas, US). Dicho producto utiliza también una alquilamina cuaternaria, pero resulta menos costoso debido a que no es necesario un producto intermedio muy purificado. Sin embargo, la temperatura máxima de aplicación del AquaClear® es de aproximadamente 170°F (aproximadamente 76,7°C), significativamente menor que los 250°F (aproximadamente 121°C) del ClearFRAC®.

Aunque presentan algunas ventajas evidentes con respecto a los geles de polisacáridos, los geles NPG convencionales también presentan algunas desventajas. Una es la limitación de temperatura de los geles tensioactivos NPG convencionales. Generalmente, a medida que aumenta la profundidad del pozo, aumenta también la temperatura del orificio de perforación del pozo, y a menudo puede ser superior a 250°F (aproximadamente 121°C). Actualmente, la tecnología convencional de tensioactivos NPG falla en estas condiciones, mientras que los geles de polisacáridos continúan funcionando. Otra desventaja es de tipo económico, ya que el coste material de los geles de polisacáridos es significativamente menor que el de los geles tensioactivos NPG.

Otra desventaja adicional de los tensioactivos NPG convencionales es su toxicidad para el medio ambiente y su escasa biodegradabilidad. Puesto que las alquilaminas catiónicas no se descomponen fácilmente en el medio ambiente, tienden a acumularse. Los compuestos de alquilamina cuaternaria también son tóxicos para muchas formas de vida, de modo que pueden tener un impacto destructivo, especialmente en los entornos en los que se acumulan. En algunas zonas del mundo se han impuesto restricciones normativas sobre la utilización de determinadas sustancias químicas basándose en su peligrosidad para el medio ambiente. Por ejemplo, en el mar del Norte se ha limitado o prohibido completamente el uso de sustancias químicas tales como las alquilaminas catiónicas.

Todavía otra desventaja de los tensioactivos NPG convencionales es su mala solubilidad, mala estabilidad de las sales, y/o mala solubilidad en ácidos en disoluciones salinas muy concentradas, tales como aquellas con salmueras de densidad elevada usadas en líquidos de servicio para la perforación del pozo.

En consecuencia, existe la necesidad de encontrar gelificantes, particularmente gelificantes viscoelásticos, que puedan proporcionar todas o la mayoría de las ventajas de la tecnología convencional de NPG y que (1) puedan proporcionar propiedades viscoelásticas a mayores temperaturas (superiores a 80°C o 176°F, y preferentemente superiores a 110°C o 230°F); (2) sean más respetuosos con el medio ambiente; y/o (3) sean más económicos; (4) tengan una mayor solubilidad en disoluciones salinas muy concentradas; y/o (5) puedan proporcionar estabilidad mejorada de sales y/o solubilidad en ácidos. La tecnología descrita en la presente memoria responde a estas necesidades.

Breve resumen de la invención

Sorprendentemente, se ha descubierto que uno o más éteres de hidratos de carbono catiónicos (CCE) como se describen en la presente memoria, que presentan uno o más fragmentos catiónicos y uno o más fragmentos de hidratos de carbono unidos a través de uno o más fragmentos conectores, se pueden utilizar como principios activos para formar composiciones viscoelásticas con propiedades específicas y útiles.

En un aspecto, la presente tecnología descrita proporciona una composición viscoelástica que comprende agua y por lo menos un éter de hidrato de carbono catiónico a fin de controlar la viscoelasticidad de la composición, en la que dicho al menos un éter de hidrato de carbono catiónico comprende uno o más fragmentos catiónicos y uno o más fragmentos de hidrato de carbono conectados a través de uno o más fragmentos conectores, en la que hidrato de carbono se refiere a un monosacárido, oligosacárido o su derivado que tiene un peso molecular medio ponderal igual o menor que 3000 Daltons; cada fragmento conector es un elemento seleccionado del grupo que consiste en grupos hidrocarbilo que tienen de 2 a 30 átomos de carbono y grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono; cada fragmento catiónico comprende uno o más grupos amonio cuaternario; al menos algunos de los fragmentos de hidrato de carbono están conectados a los fragmentos conectores a través de grupos éter; y el éter de hidrato de carbono catiónico comprende al menos un hidrófobo, en el que el hidrófobo está enlazado químicamente a un sustituyente en el fragmento catiónico o el fragmento conector a través de un grupo funcional éster, carboxamida, o carboxamidina, siendo la cantidad de dicho éter de hidrato de carbono catiónico en la composición menor que 15% en peso basada en el peso total de la composición. Cada uno de los hidrófobos puede comprender, por ejemplo, un grupo hidrocarbilo que tiene de 13 a 40 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 13 a 40 átomos de carbono. Preferiblemente, cada uno de los fragmentos de hidrato de carbono contiene tres o más grupos hidroxilo, grupos hidroxilo alcoxlados, grupos hidroxilo alquilados, o sus combinaciones. Los ejemplos de compuestos de hidratos de carbono apropiados para la incorporación en los éteres de hidratos de carbono catiónicos incluyen, pero no se limitan a, azúcares (por ejemplo, fructosa, glucosa, lactosa, manosa, sacarosa), azúcares reducidos (por ejemplo, manitol, sorbitol, glicerol), o sus derivados.

El contraíón o contraiones negativos del uno o más sitios catiónicos en el éter de hidrato de carbono catiónico pueden ser iones inorgánicos cargados negativamente, grupos funcionales cargados negativamente de moléculas orgánicas, y/o grupos funcionales cargados negativamente que son parte del éter de hidrato de carbono catiónico.

En un aspecto adicional, la tecnología descrita en la presente memoria proporciona un procedimiento para tratar una perforación de pozo para mejorar la recuperación de hidrocarburos, que comprende aplicar a la perforación de pozo un líquido de tratamiento de la perforación de pozo para procesos de estimulación de recuperación de hidrocarburos, que comprende agua y una cantidad suficiente de al menos un éter de hidrato de carbono catiónico, en el que el al menos un éter de hidrato de carbono catiónico comprende uno o más fragmentos catiónicos y uno o más fragmentos de hidrato de carbono conectados a través de uno o más fragmentos conectores, en el que hidrato de carbono se refiere a un monosacárido, oligosacárido o derivado del mismo que tiene un peso molecular medio ponderal igual o menor que 3000 Daltons; cada fragmento conector es un elemento seleccionado del grupo que consiste en grupos hidrocarbilo que tienen de 2 a 30 átomos de carbono y grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono; cada fragmento catiónico comprende uno o más grupos de amonio cuaternario; al menos algunos de los fragmentos de hidrato de carbono están conectados a los fragmentos conectores a través de grupos éter; y el éter de hidrato de carbono catiónico comprende al menos un hidrófobo, en el que el hidrófobo está enlazado químicamente a un sustituyente en el fragmento catiónico o el fragmento conector a través de un grupo funcional éster, carboxamida, o carboxamidina.

En comparación con los tensioactivos viscoelásticos convencionales, una ventaja de al menos algunas formas de realización de los éteres de hidratos de carbono catiónicos (CCE) es que tales CCE se pueden producir con un coste sustancialmente menor, y utilizan materias primas o materiales de partida que están fácilmente disponibles. Por ejemplo, en al menos algunas formas de realización, el uno o más bloques de hidrófobo en el CCE puede derivar de un ácido carboxílico derivado de una fuente de aceite animal o vegetal de materia prima normal, mientras que los grupos de hidrato de carbono pueden derivar, por ejemplo, de azúcares de materias primas normales tales como sacarosa o fructosa.

En comparación con tensioactivos viscoelásticos convencionales, otra ventaja de al menos algunas formas de realización de los éteres de hidrato de carbono catiónicos es que tales composiciones muestran una mayor solubilidad en disoluciones salinas muy concentradas, incluyendo salmueras de densidad elevada usadas en líquidos de servicio de la perforación de pozos. Por ejemplo, en al menos algunas formas de realización, una salmuera de densidad elevada que contiene tanto como 20% o más, alternativamente 50% o más, alternativamente 70% o más, en peso de sal o sales se puede obtener en un gel viscoelástico transparente o una disolución espesada transparente con éteres de hidratos de carbono catiónicos. Para otro ejemplo, en al menos algunas formas de realización, una disolución viscoelástica hecha de los éteres de hidratos de carbono catiónicos y que contiene 7% en peso o más de cloruro potásico (KCl) no precipita por encima de la temperatura a la que la disolución ya no es viscoelástica.

Se cree que algunas disoluciones viscoelásticas de éteres de hidratos de carbono catiónicos de la tecnología descrita en la presente memoria también imparten una estabilidad salina mejorada y/o solubilidad en ácidos a otros tensioactivos viscoelásticos catiónicos secundarios. Por ejemplo, las combinaciones de algunas formas de realización de los éteres de hidratos de carbono catiónicos descritos en la presente memoria con compuestos de amonio biscuaternarios o compuestos cuaternarios de amonio monocuaternario (por ejemplo, cloruro de erucil-N,N-di-(2-hidroxietil)-N-metilamonio) se pueden convertir en disoluciones viscoelásticas transparentes a concentraciones de cloruro de potasio mayores que las que se pueden usar con cualquiera de los tensioactivos secundarios solos.

Una formulación que comprende una combinación de al menos una composición de CCE con al menos un tensioactivo viscoelástico catiónico secundario es una de las formas de realización preferidas de la tecnología descrita en la presente memoria. La relación de la composición de CCE al tensioactivo viscoelástico catiónico secundario en tales formulaciones de combinación se puede variar, por ejemplo, para efectuar un control sobre las relaciones entre viscosidad, temperatura, y velocidad de cizallamiento a lo largo de un intervalo amplio de concentraciones salinas.

En comparación con tensioactivos viscoelásticos convencionales, uno o más éteres de hidrato de carbono catiónicos preferidos también muestran mayores viscosidades a mayores temperaturas y mayores concentraciones salinas. Preferiblemente, la viscoelasticidad de una composición de CCE de la tecnología de la presente memoria se puede mantener a una temperatura mayor que 80°C, más preferentemente a una temperatura mayor que 100°C, todavía más preferentemente a una temperatura mayor que 110°C. Por lo tanto, por ejemplo, se pueden incrementar las temperaturas de trabajo útiles de líquidos de tratamiento de perforaciones de pozos basados en la presente tecnología.

Además, otra ventaja notable en una o más formas de realización preferidas de la presente tecnología es la facilidad de degradación de los éteres de hidrato de carbono catiónicos (CCE) tras su uso o desecho. Al menos algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos son más susceptibles que los compuestos catiónicos alquilamínicos convencionales a procesos de degradación química naturales tales como hidrólisis u oxidación. Como resultado, una o más de las composiciones de CCE de la presente tecnología se puede degradar en el medio ambiente de forma más rápida que los compuestos catiónicos alquilamínicos convencionales. El agrupamiento hidrato de carbono-éter ofrece múltiples rutas para la degradación oxidativa, y exige menos demanda de oxígeno para la degradación que lo que lo hacen, por ejemplo, grupos hidrocarbonados, que están en un nivel inicial de oxidación menor que los grupos hidrato de carbono. En los casos cuando los CCE comprenden un grupo hidrófobo con carácter hidrocarbonado sustancial, resultan preferidos los grupos derivados de ácidos grasos de origen natural o sus derivados, especialmente éster aminas o amidoaminas.

Con respecto a, por ejemplo, alquilaminas, las amidoaminas grasas o éster aminas grasas se degradan más fácilmente debido a que pueden sufrir escisión hidrolítica del grupo amina a partir del hidrófobo hidrocarbonado. Por lo tanto, se espera que algunas formas de realización de los compuestos químicos sean menos dañinos desde el punto de vista medioambiental y se acumulen menos en el medio ambiente que los compuestos catiónicos alquilamínicos convencionales.

La cantidad de éteres de hidratos de carbono catiónicos (CCE) en una composición viscoelástica debería ser suficiente para proporcionar la viscoelasticidad necesaria para la composición y aplicación deseadas. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la cantidad de CCE, preferiblemente la cantidad de todos los compuestos de amonio cuaternario es menor que 15%, alternativamente de 0,1% a 3%, alternativamente de 3% a 4%, en peso basada en el peso total de la composición viscoelástica. Los sistemas comerciales actuales tienden a usar 3% en peso a 4% en peso de tensioactivos viscoelásticos catiónicos convencionales, y ciertas formas de realización preferidas de la presente tecnología ofrecen así la ventaja de requerir menores cantidades de tensioactivos viscoelásticos catiónicos para lograr viscosidades de la composición comparables o notablemente mayores.

Ciertas composiciones viscoelásticas de la presente tecnología se pueden usar, por ejemplo, en líquidos de tratamiento de perforaciones de pozo, líquidos de perforación, espesantes, líquidos de terminación, líquidos de diversión, y muchas otras aplicaciones en las que se desean composiciones acuosas espesadas o gelificadas. Un ejemplo de aplicaciones de ciertos éteres de hidratos de carbono catiónicos es un gelante en líquidos de fractura hidráulicos usados en procesos de estimulación de recuperación de hidrocarburos. En esta aplicación, la capacidad del líquido para transportar agente de sostén (partículas sólidas) es una característica esencial relacionada con las propiedades reológicas impartidas al líquido por el gelante.

Otro proceso de estimulación de la recuperación de hidrocarburos para el cual ciertas composiciones de éteres de hidratos de carbono catiónicos (CCE) de la presente tecnología son adecuadas es la acidificación – esencialmente el proceso de disolver porciones de una formación subterránea para proporcionar mayor acceso o un acceso mejorado a la perforación del pozo a porciones de la formación productoras de hidrocarburos. Tales composiciones de CCE de la presente tecnología pueden espesar disoluciones ácidas, y también reducir la velocidad de pérdida de líquido ácido en la formación subterránea para incrementar la eficiencia del proceso de acidificación. En algunas formas de realización de acidificación de la presente tecnología que utilizan una composición que comprende un CCE, el CCE puede realizar múltiples funciones, sirviendo no sólo para espesar el ácido, sino también para evitar la corrosión de tuberías de acero y tubos usados en una perforación de pozo.

Todavía otra aplicación del líquido de servicio de la perforación de pozo para la que son adecuadas ciertas composiciones que comprenden un CCE de la presente tecnología es en líquidos de terminación de salmuera transparente. Los líquidos de terminación de salmuera transparente se usan en el proceso de transición de una perforación de pozo desde un proceso de perforación, retrabajado o estimulación. La capacidad de los CCE para espesar o gelificar las almohadas especiales usadas en estos procesos puede conferir ventajas tales como eficiencia mejorada, pérdida reducida de líquido y mayor recuperación de sales metálicas costosas y algunas veces

tóxicas. En comparación con espesantes de polisacáridos, tales como guar o hidroxipropilguar, se espera que los CCE muestren propiedades similares a aquellas de otros gelantes viscoelásticos de tensioactivos catiónicos, tales como facilidad de eliminación de la perforación de pozo y daño reducido a la formación.

Las composiciones de la presente tecnología que comprenden ciertos CCE se pueden usar como espesantes en aplicaciones que no sean de campos petrolíferos, incluyendo, pero sin limitarse a, lavandería (suavizante de tejidos), cuidado personal (acondicionadores del cabello, exfoliantes, o cuidados de la piel), o limpiadores industriales. Por ejemplo, al menos una composición de la presente tecnología que comprende un CCE se puede usar como un eliminador de incrustaciones, en el que el CCE puede formar un gel que resiste su eliminación cuando se aplica a una superficie vertical e incrementa la eficiencia de disolución de sales de calcio y magnesio encontradas típicamente en incrustaciones.

Otras composiciones de CCE de la presente tecnología se pueden usar para aplicaciones en las que son deseables grandes cantidades de espumas de larga duración. Nuevamente, las aplicaciones de cuidado personal y de limpiadores industriales son ejemplos en los que los CCE pueden conferir ventajas.

Breve descripción de varias vistas de los dibujos

La Figura 1 es una representación esquemática de un éter de hidrato de carbono monocatiónico ("mono-cuat", un éter de hidrato de carbono biscatiónico ("bis-cuat"), y un éter de hidrato de carbono catiónico oligomérico ("cuat oligomérico") que tiene tres fragmentos catiónicos según algunas formas de realización de la presente tecnología. Los dos o más fragmentos catiónicos o los dos o más fragmentos de hidratos de carbono en el bis-cuat o cuat oligomérico son iguales o diferentes.

La Figura 2 es una representación esquemática de un bis-cuat ejemplificativo de la tecnología descrita en la presente memoria, en la que una amidoamina derivada de dimetilaminopropilamina (DMAPA) y un aceite vegetal proporcionan los fragmentos catiónicos, la epíclorohidrina proporciona los fragmentos conectores, y la sacarosa proporciona el fragmento de hidrato de carbono.

Las Figuras 3-15 muestran gráficas para experimentos de cizallamiento escalonado para disoluciones de CCE obtenidas a partir de composiciones de CCE preparadas en los ejemplos 1, 3, 4, 7, y 12. Los experimentos se realizaron a tres temperaturas, -50°C, 70°C y 90°C.

La Figura 16 muestra gráficas para experimentos de rampa de cizallamiento continuo a 70 y 90°C para una formulación de CCE (Formulación 1) obtenida a partir de la composición de CCE preparada en el ejemplo 1 y un compuesto de amonio cuaternario Gemini.

La Figura 17 muestra gráficas para experimentos de cizallamiento escalonado para una formulación de CCE (Formulación 2) obtenida a partir de la composición de CCE del ejemplo 12 y cloruro de erucil-N,N-di-(2-hidroxietil)-N-metilamonio (EHMAC). Los experimentos se realizaron a tres temperaturas -50°C, 70°C y 90°C.

La Figura 18 muestra gráficas para experimentos de cizallamiento escalonado para una formulación de CCE (Formulación 3) obtenida a partir de las composiciones de CCE de los ejemplos 11 y 12. Los experimentos se realizaron a tres temperaturas -50°C, 70°C y 90°C.

Descripción detallada de la invención

Abreviaturas, definiciones y convenciones

Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "hidrato de carbono" se refiere a monosacáridos y oligosacáridos así como a sustancias derivadas de monosacáridos mediante reducción del grupo carbonilo (alditales), mediante oxidación de uno o más grupos terminales hasta ácidos carboxílicos, o mediante sustitución de uno o más grupos hidroxilo por un átomo de hidrógeno, un grupo amino, un grupo tiol o grupos heteroatómicos similares. También incluye derivados de estos compuestos. Como se utiliza en la presente memoria la expresión "hidrato de carbono", no incluye almidón, celulosa y guar, u otros polisacáridos con pesos moleculares medios ponderales elevados. Como se define por la presente solicitud, "pesos moleculares medios ponderales elevados" son aquellos que superan 3000 Daltons. Los ejemplos de hidratos de carbono como se definen por la presente solicitud incluyen, pero no se limitan a, azúcares, azúcares reducidos, sus derivados, y sus combinaciones.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "sacárido" se refiere a compuestos químicos con la fórmula $(CH_2O)_n$ que contienen un grupo aldehído o cetona (o sus derivados, tales como acetal, hemiacetal, cetal o hemiacetal).

Como se utiliza en la presente memoria, el término "polisacárido" se refiere a cadenas poliméricas de sacáridos unidas mediante enlaces glucosídicos con peso molecular medio ponderal mayor que 3000 Daltons.

Como se utiliza en la presente memoria, el término “oligosacárido” se refiere a cadenas de 2 o más sacáridos unidas mediante enlaces glucosídicos con peso molecular medio ponderal menor que 3000 Daltons.

5 Como se utiliza en la presente memoria, el término “azúcar” se refiere a monosacáridos, disacáridos y otros oligosacáridos inferiores. Los sacáridos en azúcares están unidos mediante enlazamientos glucosídicos. Los azúcares también se pueden definir como aldehídos o cetonas polihidroxilados con tres o más átomos de carbono. Los azúcares más simples son así gliceraldehído y dihidroxiacetona.

10 Como se utiliza en la presente memoria, la expresión “azúcar reducido” se refiere a un hidrato de carbono en el que el aldehído o cetona está formalmente reducido, típicamente hasta un grupo hidroxilo alcohólico adicional. Por ejemplo, glicerol es el azúcar reducido de gliceraldehído y dihidroxiacetona, y sorbitol es un azúcar reducido de glucosa. Los azúcares reducidos se denominan también “alcoholes de azúcares”.

15 Como se utiliza en la presente memoria, el término “glucósido” se refiere a acetales o cetales mixtos que surgen formalmente por eliminación de agua entre el grupo hidroxilo de hemiacetales o de hemicetales de un azúcar y un grupo hidroxilo de un segundo compuesto. El enlace entre los dos componentes se denomina un enlace glucosídico. Como se utiliza en la presente memoria, los enlaces glucosídicos no son enlaces de éter, y un grupo glucosídico no comprende un grupo éter.

20 Como se utiliza en la presente memoria, el término “alquilglucósido” se refiere a un glucósido en el que el segundo grupo anterior es un alcohol con un grupo alquilo de 1 a 30 átomos de carbono.

25 Como se utiliza en la presente memoria, el término “glucano” se refiere a un homopolímero de sacárido, o polisacárido, con enlazamientos de azúcares glucosídicos formando la cadena polimérica. Los glucanos se nombran sustituyendo la terminación “-osa” del sacárido monomérico por la terminación “-ano”. Por ejemplo, un polisacárido de glucosa es un glucano. Se puede añadir información adicional al nombre para proporcionar más detalle, tal como la configuración del azúcar, por ejemplo alfa o beta, y la notación para los enlaces glucosídicos.

30 Como se utiliza en la presente memoria, el término “almidón” se refiere a una mezcla de dos homopolímeros de α -glucosa de origen natural, amilasa y amilopectina. La amilosa es α -1,4-glucano. Amilopectina es una forma modificada de amilasa en la que la cadena de polisacárido está ramificada cada 24 a 30 unidades monoméricas de glucosa por un enlace α -1,6. La fórmula general para un almidón típico es $(C_6H_{10}O_5)_n$.

35 Como se utiliza en la presente memoria, el término “celulosa” se refiere a un β -1,4-glucano, un homopolímero de β -glucosa con enlaces 1,4-glucosídicos, y tiene la fórmula general $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Como se utiliza en la presente memoria, el término “APDMA” se refiere a un derivado de amidopropildimetilamina de 3-N,N-dimetilaminopropil amina y un ácido carboxílico.

40 Como se utiliza en la presente memoria, el término “DMAPA” se refiere a 3-N,N-dimetilaminopropil amina.

45 Como se utiliza en la presente memoria, el término “HERAPDMA” se refiere a APDMA con alto contenido en ácido erúrico derivada de aceite de colza seleccionada de variedades conocidas para producir ácidos grasos con 40% o más (% en peso) de ácido erúrico, un ácido graso de 22 átomos de carbono con un enlace doble carbono-carbono.

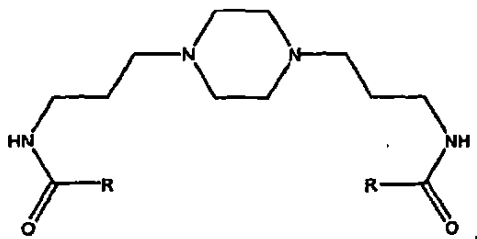
Como se utiliza en la presente memoria, el término “BAPDMA” se refiere a behenil APDMA, derivada de una composición de ácido graso con ácidos grasos de 22 átomos de carbono predominantemente saturados sin dobles enlaces carbono-carbono.

50 Como se utiliza en la presente memoria, el término “SoyAPDMA” se refiere a APDMA derivada de aceite de soja.

55 Como se utiliza en la presente memoria, el término “SAPDMA” se refiere a APDMA derivada de una composición de ácido graso con ácidos grasos de 18 átomos de carbono predominantemente saturados sin ningún enlace doble carbono-carbono.

Como se utiliza en la presente memoria, el término “C-65APDMA” se refiere a APDMA derivada de ácidos grasos de soja fraccionados que comprenden aproximadamente 44% de cadenas de ácido graso palmítico y aproximadamente 56% de cadenas de ácido graso oleico.

60 Como se utiliza en la presente memoria, el término “HERBAPP” se refiere a bis-aminopropilpiperazina con alto contenido en ácido erúrico, con una estructura general mostrada a continuación.



en la que R representa cadenas hidrocarbúlicas alifáticas encontradas en ácidos grasos derivados de aceite de colza con alto contenido en ácido erúico. Se ha encontrado que la HERBAPP es resistente a cuaternización por epiclorohidrina y halohidrininas. Sin estar vinculados a ninguna teoría particular, se piensa que esta resistencia resulta de los átomos de nitrógeno de amina terciaria que forman parte del anillo de piperazina, lo que hace la nucleofilia efectiva de las aminas mucho menor que la de los grupos dimetilamina en las APDMA.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "alifático" se refiere a compuestos de carbono que no son aromáticos. Los compuestos alifáticos incluyen compuestos cíclicos y compuestos acíclicos. Los compuestos alifáticos pueden incluir elementos distintos de carbono e hidrógeno, por ejemplo boro, nitrógeno, oxígeno, flúor, silicio, fósforo, azufre, cloro, selenio, bromo, telurio o yodo.

Tal como se utiliza aquí, el término "aromático" se refiere a compuestos insaturados con al menos un anillo cerrado que presenta al menos 5 átomos, siendo todos los átomos de anulares coplanares o prácticamente coplanares y estando unidos covalentemente, y formando parte todos los átomos del anillo de un sistema mesomérico. Tal como se utiliza aquí, cuando el sustituyente "aromático" es monocíclico, contiene preferentemente 5 o 6 átomos anulares, y cuando es policíclico, contiene preferentemente 9 o 10 átomos anulares contenidos en anillos condensados.

Tal como se utiliza aquí, el término "hidrocarbilo" se refiere a un grupo o compuesto que presenta únicamente átomos de carbono e hidrógeno, es decir, un hidrocarburo.

Tal como se utiliza aquí, el término "hidrófobo" se refiere a segmentos hidrófobos de átomos en las moléculas que incluyen una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada de cinco o más átomos de carbono.

Tal como se utiliza aquí, el término "policatiónico" se refiere a moléculas que tienen dos o más átomos con una carga eléctrica positiva, preferentemente a todos los pH.

Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "compuesto de amonio cuaternario Gemini" o "GQ" se refiere a un compuesto de amonio bis-cuaternario en el que cada uno de los dos fragmentos catiónicos en la molécula comprende al menos un hidrófobo.

Como se utiliza en la presente memoria, una composición "viscoelástica" (por ejemplo, disolución, líquido, o gel) es aquella que muestra "retroceso de burbuja". El "ensayo de retroceso de burbuja", conocido por los expertos en la materia, se describe, por ejemplo, en la patente U.S. nº 6.258.859 de Rhodia Inc., presentada el 10 de julio de 2001, que proporciona en la col. 2, líneas 55-60, "un ensayo que se ha encontrado que es útil a la hora de determinar la viscoelasticidad de una disolución acuosa que consiste en hacer girar en remolino a la disolución y observar visualmente si las burbujas creadas por el remolino retroceden después de que se detiene el remolino. Cualquier retroceso de las burbujas indica viscoelasticidad". Las descripciones relevantes en la patente U.S. nº 6.258.859 se incorporan expresamente aquí como referencia. Otro ensayo útil es medir el módulo de elasticidad (o almacenamiento) (G') y el módulo de pérdida (G'') a una temperatura dada. Si el módulo elástico (o de almacenamiento) G' de una composición es igual o mayor que el módulo de pérdida G'' , según se mide usando un reómetro de cizallamiento oscilante (tal como Bohlin CVO 50 o TA Instruments AR2000) a al menos una frecuencia entre 0,0001 Hz y 1 Hz a una temperatura dada, por ejemplo a 20°C, la composición se considera típicamente viscoelástica a esa temperatura dada. La medida de estos módulos se describe en An Introduction to Rheology, por H. A. Barnes, J. F. Hutton, y K. Walters, Elsevier, Amsterdam (1997), que se incorpora aquí como referencia.

Una vez que se ha determinado que una composición es viscoelástica (por ejemplo, ya sea mediante el ensayo de retroceso de burbuja o de criterio de módulos), el criterio de comportamiento de la composición referido a la capacidad para transportar un agente de sostén, por ejemplo, es una viscosidad mínima de 0,1 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} . Un experto en la materia apreciará que la viscosidad de 0,1 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} es un umbral para una composición para transportar agente de sostén. La temperatura a la que la viscosidad de una composición cae por debajo de este punto umbral es la temperatura de trabajo permisible máxima para la composición si se usa para transportar agente de sostén, puesto que por debajo de ese punto la composición ya no puede transportar eficientemente el agente de sostén. En el Ejemplo 13 se puede encontrar más discusión sobre este punto de viscosidad umbral.

Además, una disolución espesada que no es viscoelástica se puede distinguir de una disolución viscoelástica. La viscosidad se puede dividir en dos componentes, un componente elástico (relacionado con el módulo de almacenamiento, G') y un componente viscoso (relacionado con el módulo de pérdida, G''). En términos en cierto modo simplificados, el componente viscoso representa la respuesta newtoniana al comportamiento de esfuerzo de cizallamiento de una disolución, mientras que el componente elástico representa la tendencia de la disolución a comportarse como un sólido elástico en respuesta al esfuerzo de cizallamiento. En cierto grado, las disoluciones viscoelásticas son un subconjunto de disoluciones espesadas. Para una disolución viscoelástica, la contribución del componente elástico a la respuesta de esfuerzo de cizallamiento es sustancial. En una "disolución espesada" o "disolución viscosa" que no es "viscoelástica", la respuesta de estrés de cizallamiento es principalmente una función del componente viscoso, y la contribución del componente elástico es relativamente insustancial. Generalmente, los dos tipos de disoluciones con mayor viscosidad se pueden distinguir fácilmente por el "ensayo de retroceso de burbuja". Las disoluciones viscoelásticas muestran retroceso de burbuja, pero las "disoluciones espesadas" no viscoelásticas no lo presentan. En general, una disolución viscoelástica puede transportar un agente de sostén a una viscosidad de la disolución menor que una "disolución viscosa" que no es viscoelástica.

Descripción de la invención

La tecnología descrita en la presente memoria se refiere generalmente a la preparación, a composiciones, y a usos de hidratos de carbono eterificados en uno o más de los grupos hidroxilo no glucosídicos y enlazados a grupos amonio cuaternario. Los hidroxilos glucosídicos y los alquilglucósidos son grupos químicamente lábiles, sujetos a hidrólisis. Las velocidades de hidrólisis son especialmente pronunciadas en condiciones acuosas, aumentando la velocidad de hidrólisis a medida que disminuye el pH. Puesto que muchos de los usos de los éteres de hidratos de carbono catiónicos (CCE) son en condiciones acuosas, y algunas aplicaciones preferidas están en condiciones acuosas ácidas rigurosas, los grupos glucosídicos no son estables, y de este modo son desventajosos. Los éteres de hidratos de carbono como se describen aquí comprenden éteres que pueden ser alifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos, formados entre hidroxilos de hidratos de carbono alcohólicos y átomos de carbono en sustratos conectores. Al menos una porción de los sustratos conectores también está conectada a grupos amonio cuaternario, que preferiblemente son catiónicos a todos los pHs acuosos.

En un aspecto, la tecnología descrita en la presente memoria se refiere a composiciones viscoelásticas que contienen éteres de hidratos de carbono catiónicos que tienen uno o más fragmentos catiónicos y uno o más fragmentos de hidratos de carbono conectados a través de uno o más fragmentos conectores, en las que al menos algunos de los fragmentos de hidratos de carbono están conectados a los fragmentos conectores a través de grupos éter. Los fragmentos conectores preferidos son derivados de hidratos de carbono cuando el conector es hidrófilo. Los sitios catiónicos en los fragmentos catiónicos de los éteres de hidratos de carbono catiónicos son grupos funcionales químicos de amonio cuaternario. Preferiblemente, al menos algunos de los fragmentos conectores están conectados a los fragmentos catiónicos en los sitios catiónicos a través de enlaces C-N formados mediante reacciones de sustitución. Preferiblemente, al menos uno de los fragmentos catiónicos del éter de hidrato de carbono catiónico comprende uno o más hidrófobos. Las moléculas de los éteres de hidratos de carbono catiónicos también pueden tener otros grupos funcionales químicos.

Las moléculas del éter de hidrato de carbono catiónico pueden ser monocatiónicas o policatiónicas, tales como bis-cuats o cuats oligoméricos. Por ejemplo, la Figura 1 muestra una representación esquemática de un mono-cuat (compuesto A), un bis-cuat (compuesto B), y un cuat oligomérico que tiene tres fragmentos catiónicos según algunas formas de realización de la presente tecnología (compuesto C). Como se muestra en la Figura 1, según algunas formas de realización de la tecnología descrita en la presente memoria, cada fragmento catiónico está conectado a un fragmento de hidrato de carbono mediante un fragmento conector. El enlazamiento entre el fragmento de hidrato de carbono y el fragmento conector es un grupo éter. Si hay dos o más fragmentos de hidrato de carbono en la molécula como se muestra en el compuesto C de la Figura 1, un fragmento de hidrato de carbono puede estar asimismo conectado al otro a través de un fragmento conector.

El contraión o contraiones negativos del uno o más sitios catiónicos en el éter de hidrato de carbono catiónico pueden ser iones orgánicos cargados negativamente, grupos funcionales cargados negativamente de moléculas orgánicas, y/o grupos funcionales cargados negativamente que son parte del éter de hidrato de carbono catiónico. Pueden proceder de cualquier fuente o en cualquier combinación como es conocido por los expertos en la materia.

Cuando el éter de hidrato de carbono catiónico es policatiónico, los dos o más fragmentos catiónicos, los dos o más fragmentos de hidratos de carbono, y los dos o más fragmentos conectores en la molécula pueden ser iguales o diferentes, y pueden unirse en diferentes órdenes. Por ejemplo, según algunas formas de realización de la presente tecnología, las moléculas de los éteres de hidratos de carbono de amonio bis-cuaternario pueden ser simétricas; en algunas otras formas de realización de la presente tecnología, pueden ser asimétricas. La Figura 2 muestra una representación esquemática de un éter de hidrato de carbono bis-catiónico simétrico ejemplificativo, en el que una DMAPA amidoamina con un hidrófobo de aceite vegetal forma los dos fragmentos catiónicos, la epiclorohidrina proporciona los dos fragmentos conectores, y la sacarosa proporciona un fragmento de hidrato de carbono. Los fragmentos conectores representados en la Figura 2 son derivados de hidratos de carbono hidrófilos, formados a partir de glicerol con un hidroxilo primario sustituido por el átomo de nitrógeno del grupo amonio cuaternario, y

participando el átomo de oxígeno del otro hidroxilo primario en un enlace de éter a sacarosa.

Un experto en la materia apreciará que, en la producción real, el éter de hidrato de carbono catiónico generalmente no comprende un único compuesto químico, sino que en su lugar comprende una disolución de compuestos químicos similares con uno o más de cada uno de los fragmentos. La distribución final de los fragmentos en la composición es una función de la relación de los fragmentos en las materias primas usadas para preparar el éter de hidrato de carbono catiónico (estequiometría), y también es función del procedimiento usado para preparar el éter de hidrato de carbono catiónico. Las variaciones composicionales se efectúan mediante la combinación de estequiometría y procedimiento con el fin de controlar el comportamiento de las composiciones en disoluciones acuosas. Las propiedades de la disolución de las composiciones que comprenden éteres de hidratos de carbono catiónicos pueden cubrir, por ejemplo, un amplio intervalo de solubilidades o viscosidades a lo largo de un amplio intervalo de salinidad o pH.

Los fragmentos de hidratos de carbono en los CCE comprenden cadenas polihidroxiladas o cadenas polihidroxiladas sustituidas (lineales o ramificadas) y/o anillos. Preferiblemente, el fragmento de hidrato de carbono contiene dos o más, más preferentemente tres o más grupos hidroxilo, grupos hidroxilo alcoxilados, grupos hidroxilo alquilados, o una combinación de los mismos, y pueden derivar de cualesquiera hidratos de carbono. Los ejemplos de hidratos de carbono incluyen, pero no se limitan a, sacarosa, glucosa, fructosa, lactosa, maltosa, gliceraldehído, dihidroxiacetona, eritrosa, ribosa, ribulosa, xilosa, xilulosa, galactosa, manosa, pseudoheptulosa, ácido neuramínico, dextrina, manitol, sorbitol, ácido glucónico, ácido glucurónico, sus derivados. También se pueden usar otros hidratos de carbono tales como glicerol (por ejemplo, glicerol, diglicerol, triglicerol, así como cualquier mezcla de poliglicerol), derivados de los mismos, y combinaciones de los mismos.

En una forma de realización preferida de la presente tecnología, al menos uno de los fragmentos conectores en el éter de hidrato de carbono catiónico está enlazado a más de un fragmento de hidrato de carbono a través de grupos éter. Un fragmento conector que enlaza dos fragmentos de hidratos de carbono diferentes no necesita poseer un grupo de amonio cuaternario y conectarse a un fragmento catiónico, en tanto que al menos un fragmento conector en cualquiera de los fragmentos de hidratos de carbono enlazados no se conecte a un grupo amonio cuaternario en un fragmento catiónico. Por ejemplo, en el compuesto C de la 1, el fragmento conector que conecta los dos fragmentos de hidratos de carbono no está conectado a un fragmento catiónico. Además, es inherente a los procedimientos usados para preparar éteres de hidratos de carbono catiónicos (CCE) que algunos grupos de hidratos de carbono enlazados mediante éter pueden no tener sustituyentes catiónicos, y de este modo siguen siendo no iónicos. Es un objetivo de los procedimientos usados en esta tecnología minimizar la formación de componentes no iónicos en las composiciones de CCE.

Un beneficio del enlace de éter de hidrato de carbono es su estabilidad química. Los éteres son grupos químicos relativamente estables que no están sometidos a hidrólisis o reacciones de sustitución en las condiciones de uso. Debido a la no reactividad relativa del enlace éter, se pueden usar éteres simples tales como éter dietílico, metil t-butil éter, o éter difenílico como disolventes en síntesis químicas en las que se requieren disolventes inertes.

Otra ventaja de las composiciones de CCE de la presente tecnología es su solubilidad en disolventes orgánicos normales, tales como metanol, etanol, o alcohol isopropílico. Los azúcares, tales como glucosa o sacarosa, tienen una solubilidad muy baja o esencialmente nula en estos disolventes. Los polisacáridos tales como almidón, celulosa o guar son esencialmente insolubles en los disolventes.

Los fragmentos de hidratos de carbono de la composición de CCE también pueden estar enlazados a través de fragmentos conectores que están sustituidos con aminas. Por ejemplo, se puede usar como sustrato conector hidrófilo una molécula de amina que tiene más de un grupo funcional químico que puede formar un enlace de éter con un hidrato de carbono, para unir múltiples fragmentos de hidratos de carbono. Otro ejemplo de conectores hidrófilos son conectores de poliaminas. Los grupos amina en los fragmentos conectores no son necesariamente cuaternarios.

Debido a la pluralidad de los grupos hidroxilo en hidratos de carbono, se pueden formar cadenas de hidratos de carbono enlazadas mediante éter, y las cadenas pueden estar ramificadas con grupos hidratos de carbono adicionales. Estas cadenas son muy diferentes de los polisacáridos, debido a que los enlaces que forman las cadenas y los puntos de ramificación no son glucosídicos, sino son enlaces de éter. Los éteres de hidratos de carbono catiónicos poliméricos y oligoméricos tienen típicamente pesos moleculares mucho menores que, por ejemplo, los polisacáridos tales como almidones y celulosa. Se espera que al menos un orden de magnitud diferencie el peso molecular de los éteres de hidratos de carbono catiónicos del peso molecular típico de polisacáridos tales como celulosa, guar, o almidón. Se espera que una composición de CCE de la presente tecnología tenga un peso molecular medio ponderal hasta del orden de 10^3 Daltons, mientras que los polisacáridos mencionados tienen típicamente pesos moleculares medios en el intervalo de 1×10^4 a alrededor de 1×10^6 Daltons. Los pesos moleculares inferiores de éteres de hidratos de carbono catiónicos pueden evitar al menos algunas desventajas de los polisacáridos, tales como las dificultades en la manipulación y uso, que incluye, por ejemplo, la dificultad de disolución y eliminación.

En algunas formas de realización preferidas de la presente tecnología, una composición de CCE puede comprender hidratos de carbono sustituidos poliméricos u oligoméricos (o mezclas de polímeros y oligómeros). Esto puede ocurrir, por ejemplo, cuando se usa epiclorohidrina para enlazar grupos de azúcar mediante la formación de éteres de azúcares diglicéricos. El glicerol es el alcohol de azúcar más simple, de este modo el polímero u oligómero es un policarbohidrato. Un CCE que comprende tales cadenas oligoméricas o poliméricas también puede estar sustituido con uno o más fragmentos catiónicos con grupos amonio cuaternario colgando de cada cadena.

Cuando un éter de hidrato de carbono catiónico (CCE) comprende grupos que son esencialmente hidrófobos (es decir, hidrófobos), el CCE puede tener actividad superficial en disoluciones acuosas. De este modo, el CCE es un tensioactivo. Preferiblemente, la naturaleza de la actividad superficial puede controlarse variando el grado de hidrofobia del CCE, principalmente a través de la estequiometría y composición de los reactivos. La actividad superficial incluye, por ejemplo, reducción de la tensión superficial, humectación, espumación, emulsiónamiento, desemulsiónamiento, y detergencia. La tensión superficial también se puede controlar mediante el grado de enlace de hidrato de carbono a éter de hidrato de carbono, puesto que esto incrementa el tamaño molecular, que afecta a la actividad superficial.

Según algunas formas de realización de la presente tecnología, al menos uno del uno o más fragmentos catiónicos en el éter de hidrato de carbono catiónico de la tecnología descrita en la presente memoria contiene uno o más hidrófobos. Según al menos algunas formas de realización de la tecnología descrita en la presente memoria, al menos una porción de los hidrófobos en la molécula de éter de hidrato de carbono catiónico, preferiblemente al menos una porción de los hidrófobos en el fragmento o fragmentos catiónicos, comprende un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 13 a 40 átomos de carbono. En al menos una realización preferida, al menos un hidrófobo en el éter de hidrato de carbono catiónico de la presente tecnología deriva de un ácido carboxílico. Los ácidos carboxílicos preferidos para uso con la presente tecnología tienen de 13 a 40 átomos de carbono, y más preferentemente tienen de 16 a 22 átomos de carbono.

En al menos una forma de realización preferida, el ácido carboxílico deriva de un ácido graso, tal como un aceite animal o vegetal. Los ácidos carboxílicos derivados de ácidos grasos contienen de 8 a 24 átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos (y sus derivados, incluyendo aunque sin limitarse a ésteres, carboxamidas, carboxamidinas, anhídridos, cloruros de acilo y nitrilos) también pueden proceder de otras fuentes. Los ácidos carboxílicos procedentes de otras fuentes ofrecen una variedad más amplia de estructuras que los que se encuentran en los ácidos grasos habituales (en su mayoría con cadenas lineales), tales como compuestos cíclicos, aromáticos y polifuncionales. Los ácidos carboxílicos no derivados de ácidos grasos se pueden utilizar en la presente tecnología cuando sus características estructurales proporcionan propiedades útiles a las composiciones viscoelásticas. Los ejemplos de características estructurales útiles incluyen anillos aromáticos, que son rígidos y aproximadamente planos.

Preferentemente, al menos un hidrófobo está enlazado covalentemente a un sustituyente en el átomo de nitrógeno catiónico de un fragmento catiónico a través de un grupo funcional éster, carboxamida o carboxamidina. Los hidrófobos también pueden estar enlazados a los fragmentos conectores de las moléculas de éter de hidrato de carbono catiónico a través de grupos funcionales éster, carboxamida o carboxamidina. Sin vincularse a ninguna teoría particular, se cree que los tensioactivos en los que los hidrófobos están unidos a través de estos grupos funcionales se biodegradan con mayor facilidad que aquellos en los que los hidrófobos están unidos como grupos funcionales hidrocarbilo, debido a que pueden sufrir una escisión hidrolítica del grupo amina del hidrófobo hidrocarbonado.

Además, el agrupamiento hidrato de carbono-éter ofrece múltiples rutas para la degradación oxidativa y presenta menos demanda de oxígeno para la degradación que, por ejemplo, los grupos hidrocarbonados, que están en un nivel inicial de oxidación menor que los grupos hidrato de carbono. Por lo tanto, al menos algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos son más susceptibles que los compuestos catiónicos alquilamínicos convencionales a los procesos de degradación química naturales tales como hidrólisis u oxidación. Como resultado, una o más de las composiciones de CCE de la presente tecnología se pueden degradar en el medio ambiente de forma más rápida que los compuestos catiónicos alquilamínicos convencionales. Por lo tanto, otra ventaja notable en una o más formas de realización preferidas de la presente tecnología es la facilidad de degradación de éteres de hidratos de carbono catiónicos (CCE) tras su uso o desecho. Y por lo tanto, se espera que algunas formas de realización de los compuestos químicos descritos en la presente memoria sean menos dañinas medioambientalmente y se acumulen menos en el medio ambiente que los compuestos catiónicos alquilamínicos convencionales.

Los fragmentos catiónicos en los éteres de hidrato de carbono catiónicos pueden derivar de cualesquiera aminas o poliaminas, preferiblemente aminas terciarias o aminas secundarias, en las que se pueden formar sitios de amonio cuaternario. Tales aminas pueden incluir, pero no se limitan a, amidoaminas, éster aminas, alquilaminas, o alcanolaminas. Las aminas preferidas están sustituidas con uno (1) a cuatro (4) grupos alifáticos, cicloalifáticos, o aromáticos. Más preferentemente, al menos uno de los grupos alifáticos, cicloalifáticos, o aromáticos comprende un grupo hidrocarbilo o grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 13 a 40 átomos de carbono. Los grupos amino cuaternario deben de estar sustituidos con cuatro grupos alifáticos o aromáticos, en cualquier combinación.

Los ejemplos de aminas adecuadas para obtener los éteres de hidrato de carbono catiónicos incluyen, pero no se limitan a, amidopropildimetilaminas derivadas de ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico, ácido oleico) y 3-dimetilaminopropil-1-amina (DMAPA), éster aminas derivadas de ácido carboxílico de C₈₋₂₄ y trietanolamina, 1-hidroxi-2-heptadecenil-2-imidazolina, bis-hidroxi-2-alkilaminas, derivados amínicos etoxilados de sebo, erucil-dihidroxi-2-alkilamina derivada de aceite de colza con alto contenido en ácido erúico (HEAR), amidoaminas de soja derivadas de aceite de soja, diamidoaminas derivadas de dietilentriamina y un ácido graso o su equivalente, dimetil oleilamina, aminas primarias de sebo, etilendiamina, dimetilalkilaminas, monometilalkilaminas, bis-dimetilaminopropilurea, sus derivados, y sus combinaciones.

En la mayoría de los casos, cada fragmento conector en las moléculas de éter de hidrato de carbono catiónico (CCE) deriva de una molécula que es capaz de sufrir dos o más reacciones de sustitución. En formas de realización de la presente tecnología, el fragmento conector puede derivar de diversas fuentes. Por ejemplo, cualquier molécula que tiene dos grupos salientes adecuados puede servir como sustrato para formar el fragmento conector en la molécula de CCE.

El conector puede ser hidrófilo, hidrófobo o esencialmente ninguno de los dos. La presencia de átomos tanto eléctricamente cargados y/o polares (que son hidrófilos) como hidrófobo o hidrófobos en el conector promueve la actividad superficial de la molécula. En algunas formas de realización, los conectores preferidos son hidrófilos, por cuanto tienen átomos capaces de formar enlaces de hidrógeno con agua u otras moléculas polares. En algunas otras formas de realización, los conectores preferidos pueden ser, por ejemplo, grupos planos rígidos hidrófobos, tales como anillos aromáticos.

Según al menos algunas formas de realización de la presente tecnología, el conector comprende grupos hidrocarbilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, o grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen de 3 a 8 átomos de carbono. En formas de realización preferidas de este tipo, el conector tiene una configuración lineal. Como otro ejemplo, en algunas formas de realización de la presente tecnología, el conector comprende grupos hidrocarbilo que tienen de 9 a 21 átomos de carbono, o grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen de 9 a 21 átomos de carbono. En formas de realización preferidas de este tipo, el conector tiene una configuración que comprende una estructura anular.

En algunas formas de realización de la presente tecnología en las que cualquiera de los conectores es un grupo hidrocarbilo sustituido, el grupo hidrocarbilo puede tener uno o más sustituyentes seleccionados de hidroxilo (-OH), alcoxi, ariloxi, éster de carbonato, carbamato, sulfonato, fosfinato, fosfito, fosfato, fosfonato, o sus combinaciones. En algunas de tales formas de realización, los sustituyentes alcoxi o ariloxi tienen la fórmula general -OR, en la que R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

El conector puede derivar, por ejemplo, de un éster de ácido disulfónico con un diol primario, un diol secundario, un derivado de los mismos, o una combinación de los mismos. Como otro ejemplo, el conector puede derivar de una epihalohidrina o un derivado de la misma (por ejemplo, 3-cloro-2-hidroxil-propanosulfonato). Además, el conector puede derivar de un bis-glicidil éter (por ejemplo, resorcinol diglicidil éter). En general, se pueden usar éteres poliglicídicos, o compuestos capaces de formar éteres poliglicídicos.

En al menos algunas formas de realización, el conector puede derivar de un hidrocarburo dihaloalquílico que contiene de 2 a 18 átomos de carbono en el que los dos átomos de halógeno están unidos a diferentes átomos de carbono saturados primarios o secundarios. En algunas de tales formas de realización, preferiblemente, los dos átomos de halógeno son diferentes. En algunas de tales formas de realización, el hidrocarburo dihaloalquílico puede estar sustituido con uno o más sustituyentes hidroxílicos adicionales (-OH), alcoxídicos o ariloxídicos (-OR, en el que R es un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 24 átomos de carbono), y preferiblemente, los sustituyentes adicionales no están unidos a uno de los átomos de carbono que poseen halógeno. En algunas formas de realización preferidas, el hidrocarburo dihaloalquílico se selecciona de dicloroetano, 1,3-dicloro-2-propanol, 1,4-dibromobutano, di-(clorometil)bencenos o sus derivados. Además, en algunas otras formas de realización preferidas, el hidrocarburo dihaloalquílico puede tener un grupo bromoalquílico primario y un grupo cloroalquílico secundario.

Los precursores conectores más preferidos incluyen, por ejemplo, epiclorohidrina, 1,3-dicloro-2-propanol, bis-3-cloro-2-hidroxil éter, éter diglicídico de bisfenol A, y sus combinaciones. Otros precursores conectores preferidos incluyen, por ejemplo, éter diglicídico de resorcinol, éter diglicídico de glicerol, éter diglicídico de etilenglicol, éter diglicídico de etilenglicol, y sus combinaciones. Los aminoprecursores preferidos que pueden derivar de los precursores conectores y aminas (que son precursores para los fragmentos catiónicos) incluyen, por ejemplo, haluros de 3-cloro-2-hidroxil amonio cuaternario, haluros de glicidil amonio cuaternario, di-(3-cloro-2-hidroxipropil)aminas, y sus combinaciones.

Las reacciones químicas que se pueden usar para formar éteres de hidratos de carbono catiónicos pueden ser similares a aquellas para formar otros compuestos de éteres catiónicos como se describe en muchas referencias. Son aceptables cualesquiera procesos o materiales que pueden lograr las composiciones deseadas.

La formación de un enlace de éter de hidrato de carbono se puede efectuar, por ejemplo, sustituyendo un átomo de

hidrógeno en un hidroxilo de hidrato de carbono alcohólico por un átomo de carbono en el sustrato conector. Generalmente, el nuevo enlace de éter se forma a expensas de, por ejemplo, un enlace carbono-oxígeno (C-O) (por ejemplo, en el caso de compuestos glicídicos), o a expensas de un enlace carbono-halógeno (por ejemplo, en el caso de epiclorohidrina). En al menos algunas formas de realización preferidas de la presente tecnología, de esta manera la formación de enlaces de éter está sujeta a la condición de que el átomo de carbono que sustituye al átomo de hidrógeno para formar el enlace de éter no puede estar enlazado covalentemente a ningún átomo distinto del un oxígeno del fragmento de hidrato de carbono, hidrógeno, y carbono en el producto de reacción final. Específicamente, si el átomo de carbono específico está enlazado a otro átomo de oxígeno, azufre, halógeno o nitrógeno, entonces el grupo recientemente formado no es, de hecho, un éter, sino más bien un acetal, cetel, o uno de sus derivados que son convertibles en aldehídos o cetonas en la hidrólisis.

La cuaternización de aminas terciarias se puede efectuar mediante reacción de compuestos de haluros alifáticos con aminas terciarias, formando una sal de haluro de amonio cuaternario. Los ésteres de sulfatos alifáticos y sulfonatos alifáticos también pueden cuaternizar aminas terciarias, para formar sulfatos de amonio cuaternario o sales de sulfonatos de amonio cuaternario.

Los reactivos en un procedimiento preferido para obtener una composición de CCE incluyen una amina terciaria (o una mezcla de aminas terciarias), epiclorohidrina, y un hidrato de carbono (o una mezcla de hidratos de carbono). El procedimiento se puede llevar a cabo de manera que la alquilación de los hidroxilos del hidrato de carbono y la cuaternización de los átomos de nitrógeno de la amina terciaria sean concurrentes durante al menos una parte del procedimiento. Un ejemplo del procedimiento preferido es una adición por tiempos de epiclorohidrina a una disolución de hidrato de carbono y amina terciaria. El entorno reactivo es rico tanto en hidroxilos procedentes del hidrato de carbono como en átomos de nitrógeno procedentes de la amina terciaria. La amina terciaria actúa como un catalizador básico para promover la alcoxilación vía el grupo epóxido de epiclorohidrina, que forma los éteres 3-cloro-2-hidroxipropílicos del hidrato de carbono. Se puede producir una reacción concurrente entre el grupo clorometilo de epiclorohidrina o de éteres 3-cloro-2-hidroxipropílicos y la amina terciaria para cuaternizar los grupos amina terciaria. La epiclorohidrina se puede añadir gradualmente de manera que, durante al menos una parte sustancial de la reacción, el hidrato de carbono y la amina terciaria estén presentes en gran exceso con respecto a la epiclorohidrina.

Puesto que la formación de sales de amino cuaternario produce aniones haluro, el anión haluro puede competir con el proceso de alcoxilación mediante reacción con grupos epóxido, formando, por ejemplo, 1,3-dicloro-2-propanol (DCP) a partir de epiclorohidrina. De este modo, un equivalente de DCP puede reaccionar con dos equivalentes de amina terciaria para producir un compuesto de amonio cuaternario Gemini (GQ). La cromatografía de líquidos de alta presión de mezclas de reacción de CCE ha indicado la presencia de compuestos con aproximadamente los mismos tiempos de retención y distribuciones que GQ obtenidos de las mismas aminas terciarias.

La cuaternización de aminas terciarias no es la única reacción que se puede producir entre grupos haluro de alquilo y aminas terciarias. Por ejemplo, también se puede producir la deshidrohalogenación. Con grupos haluro de alquilo primario, tales como grupos clorometilo, se espera que la deshidrohalogenación esté menos favorecida con respecto a la alquilación de la amina terciaria, excepto en el caso en el que el haluro de alquilo primario forme una halohidrina. Esto es, el átomo de carbono adyacente al átomo de carbono del grupo haluro de alquilo primario está sustituido por un grupo hidroxilo. Se cree que este es el caso con éteres 3-cloro-2-hidroxipropílicos. En el caso de halohidrinas, la deshidrohalogenación puede ser una ruta de reacción significativa con aminas terciarias, especialmente cuando las aminas terciarias están estéricamente impedidas de manera que son malos nucleófilos. Como es conocido por los expertos en la materia, las aminas terciarias estéricamente impedidas pueden ser un reactivo de elección en reacciones de deshidrohalogenación. Los productos de deshidrohalogenación de una halohidrina y aminas terciarias son un epóxido y la sal de hidrocloreto de la amina terciaria. En el caso de DCP, la deshidrohalogenación da como resultado la reformación de epiclorohidrina, que puede continuar para producir grupos amino cuaternario o grupos éter de hidrato de carbono, o ambos. En el caso de éteres 3-cloro-2-hidroxipropílicos de hidratos de carbono, el producto es un éter glicídico de hidrato de carbono. Un éter glicídico de hidrato de carbono puede reaccionar con un segundo grupo de hidrato de carbono para enlazar dos grupos de hidratos de carbono diferentes a través de grupos éter hidrolíticamente estables. Tal grupo se puede denominar como un éter de bis-hidrato de carbono. Los grupos glicídicos de hidratos de carbono también pueden reaccionar con aniones haluro para formar éteres 3-cloro-2-hidroxipropílicos, reacción la cual es la inversa de la reacción de deshidrohalogenación y también regenera un equivalente de amina terciaria a partir de la sal de hidrocloreto de la amina.

Durante este procedimiento pueden producirse otras reacciones. Las reacciones entre grupos epóxido y el disolvente pueden crear rutas de reacción adicionales. Por ejemplo, el agua usada para disolver azúcar puede reaccionar con epiclorohidrina para obtener 3-cloro-1,2-propanodiol. Con su hidroxilo primario, 3-cloro-1,2-propanodiol es relativamente reactivo a la apertura de anillos epoxídicos, de manera que puede continuar reaccionando con epiclorohidrina para formar éter bis-3-cloro-2-hidroxipropílico. Puesto que la concentración molar de agua es sustancial con respecto a los otros reactivos en algunas formas de realización preferidas, esta ruta de reacción es significativa a la hora de determinar la composición final de CCE. A través de las rutas de reacción descritas previamente, por ejemplo deshidrohalogenación y cuaternización de aminas, el éter bis-3-cloro-2-

hidroxipropílico puede continuar reaccionando con hidratos de carbono para formar éteres de bis-hidratos de carbono, reaccionando con aminas terciarias para formar éteres de bis-hidratos de carbono catiónicos, o reaccionando con amina terciaria e hidrato de carbono para formar otros éteres de hidratos de carbono catiónicos.

Otro procedimiento para preparar una composición de CCE puede comenzar, por ejemplo, con la reacción entre aminas y precursores conectores. Por ejemplo, la sal de hidrocloreuro de la amina terciaria puede reaccionar con epiclorohidrina para obtener sales de haluro de 3-cloro-2-hidroxipropil amonio cuaternario (halohidrinas de amonio cuaternario). Este material se puede mezclar entonces con un hidrato de carbono, y la eterificación se puede efectuar mediante deshidrohalogenación de las halohidrinas de amonio cuaternario para formar compuestos glicídicos de amonio cuaternario, que entonces pueden alcoxilar un hidrato de carbono para formar un CCE. En este procedimiento, preferiblemente, se utiliza al menos un equivalente completo de base para efectuar la deshidrohalogenación de los éteres 3-cloro-2-hidroxipropílicos, y de este modo se puede formar en el procedimiento un equivalente completo de la sal de haluro de la base. Son adecuadas bases habituales que pueden alcalinizar a las disoluciones acuosas, que incluyen, por ejemplo, hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos, óxidos o hidróxidos de metales alcalino-térreos, y sus mezclas. Este es un procedimiento bien documentado en la preparación de almidones catiónicos, con numerosas variaciones del procedimiento.

En otra forma de realización, como precursores conectores se pueden usar polifenoles o bisfenoles para formar enlaces de éter con hidratos de carbono. Por ejemplo, el éter bisglicídico de resorcinol o el éter diglicídico de bisfenol A pueden reaccionar con hidroxilos de hidratos de carbono para formar éteres de bis-fenil-hidratos de carbono. Como alternativa, los éteres 3-cloro-2-hidroxipropílicos de hidratos de carbono se pueden hacer reaccionar con fenoles (a través de intermediarios glicídicos formados a partir de deshidrohalogenación) para formar derivados de éteres de fenil-hidratos de carbono.

Según algunas formas de realización de la presente tecnología, los polifenoles pueden reaccionar con polihalohidrinas de hidratos de carbono o éteres poliglicídicos de hidrato de carbono en condiciones alcalinas para formar polihidratos de carbono enlazados mediante éteres fenílicos. Por ejemplo, las sales sódicas de resorcinol pueden reaccionar con un poliéter sustituido dihalohidrina de una mezcla de glucosa y sacarosa. El beneficio de estas formas de realización es que usan un conector rígido que también es plano. Cuando los polihidratos de carbono enlazados mediante éteres fenílicos se combinan con fragmentos catiónicos a través de reacción subsiguiente, se espera que algunos de los éteres de hidratos de carbono catiónicos resultantes tengan beneficios, por ejemplo, como inhibidores de la corrosión.

En otra realización, un grupo amino en el fragmento catiónico se puede enlazar a más de un fragmento de hidrato de carbono a través de fragmentos conectores. Por ejemplo, una amina primaria puede reaccionar con dos equivalentes de epiclorohidrina para formar una amina terciaria bis-3-cloro-2-hidroxipropílica. Puesto que este producto intermedio tiene dos grupos 3-cloro-2-hidroxipropílicos que se pueden convertir en grupos glicídicos, puede formar enlaces con múltiples grupos de hidratos de carbono. La amina terciaria se puede cuaternizar entonces con, por ejemplo, un haluro de alquilo adicional o grupo similar. Cuando las aminas terciarias están llenas de múltiples grupos voluminosos grandes, la cuaternización sólo se puede efectuar algunas veces con agentes alquilantes muy reactivos, tales como cloruro de metilo o sulfato de dimetilo.

En otra realización, los hidratos de carbono alcoxilados se pueden usar como precursores para los fragmentos de hidratos de carbono. Según esta forma de realización, algunos o todos los grupos hidroxilo de un hidrato de carbono se pueden alcoxilar para formar alcoxi, hidroxialcoxi, ariloxi. Por ejemplo, una mezcla de sacarosa y glicerol se puede propoxilar para obtener un material que es un líquido transparente a temperatura ambiente. Los ejemplos de hidratos de carbono alcoxilados adecuados son Carpol GSP-280 y Carpol GSP-355 disponibles de Carpenter Co., Richmond, VA.

En una realización preferida, la epiclorohidrina se usa en una cantidad molar que excede la cantidad molar combinada de hidratos de carbono y aminas terciarias. Esto puede lograr la cuaternización de los grupos amino terciario a una velocidad más rápida que cuando las relaciones molares están próximas a la igualdad, y proporcionan exceso de grupos glicídicos o grupos 3-cloro-3-hidroxipropílicos que entonces pueden formar enlaces de éteres de hidratos de carbono adicionales.

Aún otra realización preferida de la tecnología descrita en la presente memoria utiliza un procedimiento en el que la alcoxilación y la cuaternización de amina no son concurrentes. Por ejemplo, en este procedimiento, una composición de hidrato de carbono se puede alcoxilar para formar éteres de hidratos de carbono. Esto se puede efectuar mediante reacción de precursores conectores tales como epiclorohidrina con los hidratos de carbono en catálisis de ácido de Lewis, de manera que los grupos clorometílicos no reaccionan como lo hacen típicamente cuando la alcoxilación se realiza en catálisis básica. Las variaciones de la alcoxilación obtenibles con catálisis tanto ácida como básica son conocidas por los expertos en la materia. La alcoxilación de hidratos de carbono mediante epiclorohidrina también se puede efectuar en catálisis básica, pero las halohidrinas formadas típicamente continúan reaccionando con la base en una deshidrohalogenación como se describe previamente. La reacción de deshidrohalogenación consume la base, de manera que se necesita un equivalente completo de base o más para la alcoxilación completa por epiclorohidrina. Por alcoxilación completa se quiere decir que un equivalente de

epiclorohidrina forma dos enlaces de éter. Esto puede ser un efecto deseable, puesto que da como resultado la formación de éteres de bishidratos de carbono. Cuando en esta etapa no permanecen sin reaccionar grupos clorometílicos, los enlaces de éter catiónico se pueden crear en una etapa adicional usando uno de los procedimientos descritos previamente, por ejemplo alcoxilación y cuaternización de amina concurrentes con epiclorohidrina adicional.

Las composiciones de hidratos de carbono también se pueden alcoxilar con otros compuestos epoxídicos, tales como epóxidos de etileno, propileno, butileno, o estireno. Estos otros epóxidos se pueden hacer reaccionar con composiciones de hidratos de carbono concurrentemente con epiclorohidrina para formar cadenas de poliéteres con grupos colgantes clorometílicos mezclados aleatoriamente en la cadena de poliéter, o el epóxido se puede hacer reaccionar secuencialmente de manera que se formen bloques de poliéteres esencialmente homogéneos. Los procedimientos para obtener poliéteres al azar y en bloques a partir de combinaciones de epóxidos están documentados y son conocidos por los expertos en la materia.

Un aspecto de al menos algunos procedimientos que implican epiclorohidrina, halohidrinas, o dihalohidrinas es la terminación de la reacción de todos los grupos haluro de alquilo. La terminación de la reacción de estos grupos se puede determinar, por ejemplo, mediante valoración potenciométrica con AgNO_3 , una técnica conocida por los expertos en la materia. Para lograr la terminación de la reacción, se pueden añadir a las composiciones pequeñas cantidades de material alcalino para efectuar la deshidrohalogenación de halohidrinas hasta que esencialmente todos los átomos de cloruro sean la causa de la forma de cloruro aniónica. Sin estar vinculados a ninguna teoría particular, se cree que esto puede eliminar componentes potencialmente peligrosos de la composición, y también puede promover enlaces de éter adicionales con los hidratos de carbono.

La conversión de cantidades residuales de grupos haloalquilo (es decir, haluro de alquilo) se puede efectuar usando, por ejemplo, un ligero exceso de base, tal como hidróxidos de sodio, de potasio o de calcio. Igualmente, el amoníaco, las aminas primarias, y las aminas secundarias pueden reducir los grupos haloalquilo residuales. Las aminas preferidas para este fin son amoníaco, y aminas primarias o secundarias con sustituyentes que no estén impidiendo estéricamente, típicamente grupos de 1-4 átomos de carbono, opcionalmente con sustituyentes hidroxílicos. La conversión de grupos haloalquilo residuales en haluro también se puede efectuar usando sales de sulfito, preferiblemente sulfito de sodio. Esta reacción sustituye el átomo de halógeno de los grupos haloalquilo por un grupo aniónico sulfonato. Esta reacción se puede denominar "sulfitación", y se puede usar para convertir porciones más grandes de grupos haloalquilo en grupos aniónicos sulfonato para formar composiciones bipolares de éteres de hidratos de carbono.

Otra medida que se puede usar para medir la terminación de la reacción es el grado de cuaternización. Los tensioactivos de amonio cuaternario se pueden determinar mediante valoración potenciométrica con una disolución de laurilsulfato de sodio (SLS), como se conoce por los expertos en la materia. Otro procedimiento para determinar el contenido de amonio cuaternario es mediante valoración de la composición de CCE en una disolución de acetato mercúrico en ácido acético, usando como agente de valoración ácido perclórico. Este último procedimiento, conocido por los expertos en la materia, puede ser particularmente útil para éteres de hidratos de carbono catiónicos que no contienen grupos hidrófobos y no pueden formar complejos con SLS.

En otra realización de la tecnología descrita en la presente memoria, los éteres de hidratos de carbono catiónicos se pueden preparar de tal manera que las moléculas del producto resultantes tengan al menos dos o más grupos funcionales hidroxílicos libres. Sin estar vinculados a ninguna teoría particular, se cree que al hacer esto, se puede lograr un espesamiento y/o viscoelasticidad potenciados con composiciones que comprenden tales compuestos mediante la adición de agentes que pueden reticular los grupos hidroxilo.

Los ejemplos de agentes de reticulación que pueden ser útiles en la tecnología descrita en la presente memoria incluyen, por ejemplo, ácido bórico (y sus sales), tetraalcoxi titanatos (y sus derivados), o tetraalcoxi circonatos (y sus derivados). Mediante la reticulación, se pueden formar estructuras con muchas redes que pueden proporcionar un espesamiento similar al obtenido con polisacáridos tales como guar o almidón. Sin embargo, a diferencia de tales compuestos de polisacáridos, los éteres de hidratos de carbono catiónicos tienden a degradarse más fácilmente en compuestos de menores pesos moleculares, tal como, por ejemplo, mediante reacciones de hidrólisis de los enlaces amídicos. Como compuestos usados en la ruptura de la tecnología descrita en la presente memoria a través de tales reacciones, se cree que su viscosidad disminuye, facilitando además de ese modo su mejor eliminación en diversas aplicaciones tales como la perforación de pozos de petróleo.

En todavía otra realización de la tecnología descrita en la presente memoria, los éteres de hidratos de carbono catiónicos con grupos funcionales hidroxílicos libres se pueden tratar adicionalmente con reactivos adecuados para sustituir los grupos hidroxilo por otros grupos funcionales o sustituyentes. Por ejemplo, los grupos hidroxilo libres se pueden alcoxilar para formar alcoxi, hidroxialcoxi, ariloxi.

Además, los éteres de hidratos de carbono catiónicos también pueden incluir sustituyentes aniónicos, incluyendo, pero sin limitarse a, sustituyentes aniónicos sulfonato, carboxilato, fosfato, fosfonato o fosfinato.

Según algunas formas de realización de la presente tecnología, se pueden producir éteres de hidratos de carbono catiónicos bipolares. Esto se puede efectuar fácilmente, por ejemplo, haciendo reaccionar al menos uno de los grupos haloalquilo en un sustrato conector con amina terciaria para obtener grupos amonio cuaternario, y haciendo reaccionar el resto de los grupos haloalquilo con sales de sulfito (por ejemplo, sulfito de sodio). El resultado es una composición de CCE en la que al menos algunas de las moléculas tienen uno o más de cada uno de un grupo sulfonato aniónico y un grupo amonio cuaternario catiónico. Estas se pueden pensar como un tipo de "sal interna", y también se denominan sulfobetainas o hidroxisultaínas. Los éteres de hidratos de carbono catiónicos de este tipo se pueden obtener, por ejemplo, a partir de: (1) hidratos de carbono para los fragmentos de hidratos de carbono; (2) alquilaminas o amidoaminas terciarias para los fragmentos catiónicos; y (3) sales de 3-cloro-2-hidroxi-sulfonato (típicamente, sodio), que es el producto de reacción de epíclorohidrina y sulfito de sodio y/o bisulfito de sodio, para los fragmentos conectores.

Las composiciones viscoelásticas de la presente tecnología, tales como disoluciones viscoelásticas o geles viscoelásticos, se pueden preparar mediante la combinación de éteres de hidratos de carbono catiónicos con agua, y opcionalmente con otros aditivos, tales como sales inorgánicas, hidrótrofos o tensioactivos aniónicos, otros tensioactivos viscoelásticos, u otros compuestos orgánicos útiles (tales como ácidos carboxílicos o policarboxílicos). El orden de la mezcla no es particularmente importante para obtener una composición viscoelástica.

Típicamente, las disoluciones viscoelásticas se preparan por disolución de compuestos gelificantes en disoluciones de base. Cualesquier medios mecánicos adecuados para obtener una disolución homogénea es aceptable. Normalmente, las disoluciones de base proporcionan la mayor parte de las disoluciones o geles viscoelásticos, típicamente en una proporción de hasta el 90% en peso o mayor. Las disoluciones de base pueden contener agua. Además, pueden contener una sal o sales, en una proporción de hasta el 65% en peso, como alternativa hasta el 75%, como alternativa hasta el 80% en peso de sal. Muy habitualmente se utilizan sales de haluros metálicos (o de amonio), aunque también se pueden utilizar otras sales de ácidos inorgánicos minerales. Alternativamente, la disolución de base puede ser un compuesto orgánico polar disuelto en agua. Una lista no exhaustiva de ejemplos de compuestos de este tipo incluye el ácido salicílico (o sus sales), ácidos ftálicos (o sus sales), o ácidos sulfónicos orgánicos (o sus sales).

En la preparación de geles viscoelásticos, a menudo en los geles quedan atrapadas burbujas que se deben eliminar antes de realizar mediciones precisas de viscosidad. Se puede aplicar centrifugación, ultrasonidos en baños de agua caliente y calefacción en horno a una temperatura comprendida entre 70°C y 80°C durante una noche, a fin de obtener geles sin burbujas.

En al menos algunas formas de realización, los éteres de hidratos de carbono catiónicos se pueden presentar en forma de disolución concentrada en un disolvente orgánico (por ejemplo, alcoholes, cetonas o éteres de glicol) antes de mezclarse con agua para obtener una composición viscoelástica acuosa para una aplicación específica. Por ejemplo, cuando se utilizan como agente gelificante, los éteres de hidratos de carbono catiónicos se pueden disolver en primer lugar en un alcohol, tal como alcohol isopropílico, preferentemente con un poco de agua, a fin de obtener una disolución concentrada en la que la concentración del principio activo puede ser lo más elevada posible mientras se mantienen sus propiedades de manipulación deseables, tal como la fluidez. Las concentraciones adecuadas de los éteres de hidratos de carbono catiónicos pueden estar comprendidas entre el 20% y el 60%, o más, en peso. A continuación, la disolución concentrada de éteres de hidratos de carbono catiónicos se puede añadir a agua o a una disolución acuosa de sal, ácidos orgánicos, etc., con agitación, a fin de obtener una composición viscoelástica (tal como una disolución o gel) que contiene una cantidad efectiva del éter de hidrato de carbono catiónico adecuada para su utilización en una o más aplicaciones en campos de extracción de petróleo.

Según algunas formas de realización, los éteres de hidratos de carbono catiónicos se pueden usar en combinación con otros tensioactivos viscoelásticos catiónicos, que son normalmente compuestos de amonio cuaternario viscoelásticos. Se cree que al menos algunas de las disoluciones viscoelásticas de éteres de hidratos de carbono catiónicos de la tecnología descrita en la presente memoria también imparten una estabilidad salina mejorada y/o solubilidad en ácidos a otros tensioactivos viscoelásticos catiónicos secundarios. Por ejemplo, se pueden obtener combinaciones de algunas formas de realización de los éteres de hidratos de carbono catiónicos descritos en la presente memoria con compuestos de amonio biscuaternario o cloruro de erucil-N,N-di-(2-hidroxietil)-N-metilamonio en disoluciones viscoelásticas transparentes a concentraciones de cloruro de potasio mayores que las que se pueden usar con los tensioactivos secundarios solos. La formulación de una combinación de al menos una composición de CCE con al menos un tensioactivo viscoelástico catiónico secundario es una de las formas de realización preferidas de la tecnología descrita en la presente memoria. La relación de la composición de CCE a tensioactivo viscoelástico catiónico secundario en cualquiera de tales formulaciones de combinación puede variar, por ejemplo, para efectuar un control sobre las relaciones entre viscosidad, temperatura, y relaciones de velocidad de cizallamiento a lo largo de un intervalo amplio de concentraciones de sal.

Cuando se utilizan como líquidos para perforaciones de pozos, las composiciones viscoelásticas de la tecnología descrita en la presente memoria son generalmente composiciones acuosas espesadas que comprenden preferiblemente menos del 10% en peso de éteres de hidratos de carbono catiónicos (CCE). Cuando los CCE de la tecnología descrita en la presente se utilizan en combinación con otros compuestos de amonio cuaternario

viscoelásticos, la cantidad total de todos los compuestos de amonio cuaternario viscoelásticos es preferiblemente menor que 15%, más preferentemente menor que 10% en peso, basado en el peso total de la composición viscoelástica. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las composiciones viscoelásticas pueden comprender entre 5% en peso y 8% en peso de CCE, alternativamente de 5% en peso a 8% en peso de todas las composiciones de amonio cuaternario viscoelásticas. En algunas otras formas de realización, las composiciones viscoelásticas pueden comprender entre 0,05% en peso y 5% en peso de CCE, alternativamente de 0,05% a 5% en peso de todas las composiciones de amonio cuaternario viscoelásticas.

Más específicamente, las composiciones viscoelásticas de la presente tecnología comprenden cualquier cantidad de éteres de hidratos de carbono catiónicos menor del 15% en peso, tal como alrededor de 10% en peso, 8% en peso, alrededor de 6% en peso, alrededor de 5% en peso, alrededor de 4% en peso, alrededor de 3% en peso, alrededor de 2,5% en peso, alrededor de 2% en peso, alrededor de 1,5% en peso o alrededor de 1% en peso. En algunas formas de realización, las composiciones viscoelásticas de la presente tecnología comprenden menos del 1% en peso de éteres de hidratos de carbono catiónicos, tal como alrededor de 0,75% en peso, alrededor de 0,5% en peso, alrededor de 0,25% en peso, alrededor de 0,1% en peso, alrededor de 0,08% en peso, o alrededor de 0,05% en peso. Algunas composiciones viscoelásticas de la presente tecnología comprenden de 0,05% en peso a 5% en peso, de 0,25% en peso a 4% en peso, o de 0,25% en peso a 3% en peso, de éteres de hidratos de carbono catiónicos.

Se pueden añadir aditivos, tales como sales inorgánicas (electrolitos), ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos, poliácidos, sales de poliácidos, diácidos, sales de diácidos, tensioactivos aniónicos, hidrótrofos aniónicos, otros tensioactivos viscoelásticos, o combinaciones de los mismos, a las composiciones viscoelásticas de la presente tecnología en función de las necesidades de la aplicación concreta. Algunos aditivos pueden proporcionar una mayor viscosidad a las disoluciones viscoelásticas a temperaturas elevadas en comparación con los mismos sistemas sin dichos aditivos. Sin embargo, estos aditivos no son necesarios en todas las aplicaciones y composiciones de la presente tecnología.

Entre las sales inorgánicas que pueden resultar útiles como aditivos en las composiciones viscoelásticas se incluyen, por ejemplo, sales de haluros (principalmente bromuros y cloruros) de metales alcalinos (tales como sodio, potasio, cesio) o de metales alcalino-térreos (tales como calcio y magnesio). Algunas sales inorgánicas preferidas para su utilización en las disoluciones viscoelásticas de la presente tecnología, aunque no se limitan a las mismas, son el cloruro de sodio (NaCl), el cloruro de potasio (KCl), el cloruro de amonio (NH_4Cl), el cloruro de calcio (CaCl_2), el bromuro de sodio (NaBr), el bromuro de calcio (CaBr_2) y el bromuro de cinc (ZnBr_2), el formiato de potasio (KHCOO), el cloruro de cesio (CsCl), el bromuro de cesio (CsBr), o combinaciones de las mismas.

Entre los ejemplos de otros aditivos se pueden incluir ácidos orgánicos (por ejemplo, ácidos carboxílicos o sulfónicos), diácidos, poliácidos y sales de los mismos. Se pueden utilizar moléculas orgánicas con carga o cargas negativas, generalmente derivadas de ácidos orgánicos, para proporcionar contraiones orgánicos. Por ejemplo, se pueden preparar sales de orto-ftalato mezclando anhídrido o-ftálico en agua con bases, tales como hidróxidos de metales alcalinos (NaOH o KOH) o aminas terciarias (por ejemplo, trietilamina).

Los hidrótrofos también resultan útiles en ciertas circunstancias. Entre los ejemplos de hidrótrofos adecuados se incluyen el xilenosulfonato de sodio (SXS), el cumenosulfonato de sodio (SCS) y el xilenosulfonato de amonio (AXS). Los tensioactivos aniónicos también pueden proporcionar propiedades deseables combinados con ciertos éteres de hidratos de carbono catiónicos utilizados como principios activos.

En algunas formas de realización preferidas de la presente tecnología para uso como líquidos viscoelásticos de tratamiento de pozos en campos petroleros, tales líquidos contienen las composiciones viscoelásticas como se describen anteriormente, tales como composiciones de agua y al menos un éter de hidrato de carbono catiónico para controlar la viscoelasticidad de la composición. En algunas de estas formas de realización, los líquidos de tratamiento de pozos de la presente tecnología comprenden además un agente de sostén. Los agentes de sostén adecuados para su utilización en la presente tecnología pueden ser, pero no se limitan a, pequeñas partículas de arena, materiales cerámicos u otros materiales duros.

Los éteres de hidratos de carbono catiónicos tienden a tener mayores viscosidades a mayores temperaturas y mayores concentraciones de sal en comparación con los NPG convencionales. Preferiblemente, la viscoelasticidad de una o más composiciones que contienen una cantidad eficaz de polihidroxil cuats se puede mantener a una temperatura mayor que 80°C, más preferentemente a una temperatura mayor que 100°C, todavía más preferentemente a una temperatura mayor que 110°C.

Se ha encontrado sorprendentemente que los éteres de hidratos de carbono catiónicos muestran algunas propiedades adicionales particularmente útiles e inesperadas. Por ejemplo, al menos algunos de los éteres de hidratos de carbono catiónicos tienen la capacidad para formar geles viscoelásticos a lo largo de un amplio intervalo de concentraciones de sal, tal como hasta 80% en peso de sal o sales, alternativamente hasta 70% en peso de sal o sales, alternativamente de 5% a 60% de sal o sales. Las disoluciones salinas (salmueras) con concentraciones salinas por encima de 20% tienen densidades sustancialmente mayores que las del agua, y se usan en fluidos de servicio

de la perforación del pozo por las ventajas de la mayor densidad o concentraciones salinas que confieren. En al menos algunas formas de realización de la presente tecnología, una salmuera de densidad elevada que contiene tanto como 20% o más, alternativamente 50% o más, alternativamente 70% o más, en peso de sal o sales se puede convertir en un gel viscoelástico transparente o una disolución espesada transparente con éteres de hidratos de carbono catiónicos. Para otro ejemplo, en al menos algunas formas de realización, una disolución viscoelástica obtenida a partir de los éteres de hidratos de carbono catiónicos y que contiene 7% en peso o más, alternativamente 10% en peso o más, alternativamente 15% en peso o más, alternativamente 20% en peso o más, de cloruro potásico (KCl) no precipita por encima de la temperatura a la que la disolución ya no es viscoelástica. Sin estar vinculados a ninguna teoría particular, se cree que la pluralidad de hidroxilos hidrófilos en los éteres de hidratos de carbono catiónicos promueve la hidrofilia de los éteres de hidratos de carbono catiónicos, y de este modo mejora la solubilidad de los éteres de hidratos de carbono catiónicos. Esto puede mejorar a su vez la estabilidad de las sales y/o solubilidad en ácidos de las disoluciones viscoelásticas de la presente tecnología que comprenden los éteres de hidratos de carbono catiónicos.

Aplicaciones ejemplificativas de composiciones de CCE

Los éteres de hidratos de carbono catiónicos (CCE) son adecuados para una amplia variedad de aplicaciones en las que se desean composiciones acuosas espesadas o gelificadas, incluyendo en agricultura, limpiadores, cuidado personal, desinfectantes, transferencia génica.

Por ejemplo, los plaguicidas pulverizados utilizan algunas veces aditivos para minimizar el corrimiento de la pulverización. Algunas composiciones de CCE de la presente tecnología se pueden usar como agentes de control del corrimiento para reducir el corrimiento de la pulverización.

Para otro ejemplo, los genes formados a partir de éteres de hidratos de carbono catiónicos se pueden usar para suspender plaguicidas granulares, y otros agentes insolubles en agua. Se sabe que ciertos plaguicidas se pueden usar en forma ácida o sal de ácido, tal como el herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Un plaguicida ácido se puede incorporar en un procedimiento para preparar composiciones de CCE de la presente tecnología, de manera que el ácido plaguicida proporciona al menos una porción de los contraiones a los sitios catiónicos. Tales composiciones tienen múltiples fines, por cuanto el gel viscoso se pegará a las hojas de las plantas dianas para suministrar el componente herbicida de forma más eficiente. Tales composiciones también se pueden formular con menos compuestos orgánicos volátiles y otros ingredientes inertes (que son liberados al medio ambiente) que los que se usan en productos comerciales actuales.

Algunas composiciones de CCE de la presente tecnología se pueden usar en limpiadores y geles limpiadores para mejorar el contacto sobre superficies verticales. Por ejemplo, los éteres de hidratos de carbono catiónicos pueden sustituir a los polisacáridos en geles limpiadores, como los descritos en la solicitud de patente U.S. nº 2004/0097385, de Chen, et al., publicada el 20 de mayo de 2004, o se pueden usar para obtener composiciones limpiadoras viscoelásticas estables a las fases, como las descritas en la patente U.S. nº 5.833.764, de Rader, et al., presentada el 10 de noviembre de 1998, para abrir desagües.

Algunas composiciones de CCE de la presente tecnología se pueden usar en composiciones para el cuidado personal, tales como jabones en gel, champús y acondicionadores. Algunas formas de realización de las composiciones de CCE de la presente tecnología pueden formar disoluciones viscoelásticas acuosas estables en agua. En algunas formas de realización, tales disoluciones viscoelásticas son transparentes, en lugar de turbias, opacas, o perlescentes, lo que puede dar como resultado propiedades estéticas mejoradas en composiciones para el cuidado personal. Algunas formas de realización de las composiciones de CCE de la presente tecnología pueden proporcionar o mejorar las propiedades acondicionadoras en composiciones para el cuidado personal para piel y/o cabello, tal como capacidad de enjuague, capacidad para ser peinado (en cabello húmedo y/o seco), sensación (en la piel y/o cabello), desenmarañamiento, y control estático.

Con respecto a composiciones para el cuidado personal específicas, algunas formas de realización de las composiciones de CCE de la presente tecnología se pueden usar para sustituir algunos o todos los tensioactivos en disoluciones tensioactivas viscoelásticas acuosas para la limpieza del cabello o de la piel, como las descritas en la patente U.S. nº 5.965.502, de Balzer, presentada el 12 de octubre de 1999.

La capacidad de las disoluciones viscoelásticas de la presente tecnología que usan éteres de hidratos de carbono catiónicos para formar suspensiones estables que tienen material en partículas suspendido en ellas es también beneficiosa en el área del cuidado personal u otras áreas. Por ejemplo, las partículas tales como agentes anticasca, abrasivos (por ejemplo, nuez triturada o vainas de albaricoque, sílice, celulosa), agentes que bloquean el sol (por ejemplo, óxido de cinc), pigmentos y tintes, brillantinas, y materiales microencapsulados (por ejemplo, vitaminas, minerales, fragancias, perlas poliméricas), se pueden usar para formar suspensiones viscoelásticas en composiciones para el cuidado personal.

Los agentes de blanqueo tales como peróxido de hidrógeno se pueden gelificar usando éteres de hidratos de carbono catiónicos para obtener composiciones de blanqueo acuosas espesadas. Por ejemplo, la patente U.S. nº

4.800.036, presentada el 24 de enero de 1989, y la patente europea nº EP 0298172, presentada el 11 de enero de 1989, ambas de Rose, et al., describen composiciones blanqueantes acuosas espesadas con un tensioactivo viscoelástico. Algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos se pueden usar para tales aplicaciones. Algunos compuestos cuaternarios también tienen propiedades bacterianas.

Además, las propiedades espesantes y viscoelásticas de las composiciones viscoelásticas de la presente tecnología pueden estar relacionadas con la formación de vesículas u otros fenómenos.

Tal como se conoce en la técnica, las micelas demuestran una variedad de formas, tales como barras o de gusano. Una característica clave de las micelas es que las moléculas tensioactivas que las componen están orientadas de tal modo que las partes hidrófilas de dichas moléculas forman la superficie exterior alrededor de una región nuclear interna en la que se alojan las partes hidrófobas de las moléculas. El radio del núcleo es aproximadamente igual a la longitud de la cadena hidrófoba completamente extendida. El número medio de moléculas de tensioactivo presentes en una micela es el número de agregación, y puede variar desde varias moléculas hasta más de un centenar para los tensioactivos catiónicos habituales. Las micelas son estructuras dinámicas que se mantienen en equilibrio con moléculas libres de tensioactivo en disolución. Las moléculas de tensioactivo entran y salen de las micelas con mucha frecuencia. Dado que las micelas son demasiado pequeñas para ser observadas al microscopio óptico, se utiliza un microscopio electrónico.

La formación de vesículas puede proporcionar propiedades útiles adicionales aparte del espesamiento. Las vesículas son autoensamblajes tensioactivos más o menos esféricas. En esencia, una vesícula es una estructura laminar de dos capas en la que los bordes se han curvado hasta unirse entre sí para formar una esfera. Dichas vesículas pueden tener múltiples bicapas, creando esferas concéntricas: El núcleo de una vesícula es un compartimento que contiene el disolvente acuoso utilizado para disolver inicialmente el tensioactivo, pero esencialmente no contiene moléculas tensioactivas. Las vesículas se pueden manipular para utilizar el compartimento interno como vehículo para otras moléculas. El número de moléculas tensioactivas que conforman las vesículas es mucho mayor que en las micelas, habitualmente entre 10 y 1.000 veces mayor. Además, aunque las vesículas también son estructuras dinámicas, la velocidad de los intercambios de las moléculas tensioactivas en las vesículas es mucho menor que en las micelas. Tal como afirma Zana sobre las vesículas en la página 26 de Dynamics of Surfactant Self-Assemblies (2005), "la vida de una vesícula es extremadamente prolongada y probablemente se pueden considerar estructuras "congeladas" en la escala temporal del laboratorio (de semanas a meses o años)". Muchas vesículas son lo suficientemente grandes para ser observadas en un microscopio óptico.

Otra característica clave de las vesículas es que tienen un interior y un exterior. El interior aloja parte de la fase acuosa y, posiblemente, otras moléculas disueltas en el agua. Las vesículas se pueden utilizar para administrar moléculas atrapadas a entornos a los que habitualmente no tienen acceso a causa de la inestabilidad química. En cambio, el interior de una micela se encuentra en un "estado casi líquido", según afirma Zana (véase la página 14).

En el área de transferencia génica, las vesículas son análogos sintéticos de liposomas – vesículas biológicas que se producen esencialmente de forma natural. Las vesículas sintéticas se pueden infundir con, por ejemplo, moléculas farmacéuticas. Las vesículas se pueden usar entonces para suministrar el fármaco como parte de tratamiento. Se ha encontrado que las vesículas catiónicas son útiles en terapia génica para el suministro de material genético. Sin embargo, los compuestos catiónicos alquilamínicos y eteramínicos convencionales muestran toxicidad para muchos organismos, lo que limita su uso *in vivo*, mientras que los compuestos catiónicos derivados de éster aminas son menos tóxicos pero también menos estables. Los éteres de hidratos de carbono catiónicos, por ejemplo, han demostrado formación de vesículas y pueden ser menos tóxicos que los cuats alquilamínicos, pero son más estables que los cuats derivados de éster amina.

Ciertas composiciones viscoelásticas de la presente tecnología se pueden usar, por ejemplo, en fluidos de tratamiento de perforaciones de pozo, fluidos de perforación, espesantes, fluidos de terminación, fluidos de diversión, y muchas otras aplicaciones en las que se desean composiciones acuosas espesadas o gelificadas. Un ejemplo de aplicaciones de ciertos éteres de hidratos de carbono catiónicos es un gelante en fluidos de fracturación hidráulicos usados en procesos de estimulación de recuperación de hidrocarburos. En esta aplicación, la capacidad del fluido para transportar agente de sostén (partículas sólidas) en una característica esencial relacionada con las propiedades de reología impartidas al fluido por el gelante.

Otro proceso de estimulación de la recuperación de hidrocarburos para el que ciertas composiciones de éteres de hidratos de carbono catiónicos (CCE) de la presente tecnología son adecuadas es la acidificación. En campos petrolíferos, la acidificación es un proceso de bombear ácido en un pozo para eliminar el daño a la formación u otros materiales, de modo que se potencia la producción. Un fluido acidificante puede contener, por ejemplo, 5% en peso o más, alternativamente 10% en peso o más, alternativamente 15% en peso o más, alternativamente 20% en peso o más de un ácido (por ejemplo, HCl) o una mezcla de ácidos. En este proceso, son deseables los ácidos espesados debido a que proporcionan una acidificación más eficiente en ciertos tipos de zonas subterráneas, por ejemplo formaciones de poca porosidad. Otras aplicaciones acidificantes usan emulsiones invertidas de ácido acuoso en un aceite, por ejemplo diésel o queroseno. Algunas composiciones de CCE en la tecnología descrita en la presente memoria se pueden usar como espesantes de ácidos o para formar emulsiones invertidas con ácido y aceite. Tales

composiciones de CCE de la presente tecnología pueden espesar disoluciones ácidas y también reducir la velocidad de pérdida de fluido ácido en la formación subterránea para incrementar la eficiencia del proceso de acidificación.

En algunas formas de realización acidificantes que utilizan una composición que comprende un CCE, el CCE puede realizar múltiples funciones, sirviendo no sólo para espesar el ácido, sino también para prevenir la corrosión de tuberías de acero y tubos usados en una perforación de pozo.

En algunas otras formas de realización acidificantes, una o más disoluciones acidificantes que comprenden un CCE se pueden transformar desde una disolución viscosa a una disolución viscoelástica *in situ*. Por ejemplo, se ha encontrado que una disolución que comprende un CCE y 15% en peso de HCl, que es una disolución viscosa, se puede hacer viscoelástica cuando se añaden sales (por ejemplo, CaCl_2 , MgCl_2 , KCl) a la disolución. Durante un proceso de acidificación que utiliza una composición de CCE de la presente tecnología, el ácido (por ejemplo, HCl) disuelve minerales de calcio, magnesio para formar sales de cloruro de los minerales. A medida que aumenta la concentración de las sales de cloruro en la disolución acidificante, la disolución se puede hacer viscoelástica.

Algunas composiciones de CCE de la presente tecnología también se pueden utilizar en líquidos de perforación. La clase especial de líquidos de perforación utilizados para perforar los pozos más profundos se denominan lodos de perforación debido a su consistencia espesa. Generalmente, los lodos de perforación exigen propiedades adicionales más allá de los simples líquidos de perforación para prevenir daños a la formación subterránea, prevenir la corrosión y la fatiga de los tubos de perforación, y permitir la adquisición de información acerca de la formación que se está perforando. Los líquidos y lodos de perforación se pueden subclasificar según una serie de características, tales como la alcalinidad de la fase líquida, la fase acuosa o aceitosa continua. Además de los éteres de hidratos de carbono catiónicos, las composiciones de lodo de perforación pueden incluir los ingredientes convencionales, tales como bactericidas, inhibidores de la corrosión, emulsionantes, agentes de control de la pérdida de líquido y la viscosidad, aditivos de control de esquistos.

Los líquidos de perforación basados en agua utilizan diversos polímeros como espesantes para aumentar su viscosidad y mejorar su capacidad para eliminar los finos de perforación. Algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos se pueden utilizar como espesantes para estos líquidos o lodos de perforación.

Entre los espesantes adecuados para su utilización en líquidos de perforación basados en derivados del petróleo se incluyen las arcillas orgánicas. Tales materiales orgánicos son arcillas tratadas con diversos compuestos a fin de que sean compatibles con los líquidos orgánicos. Cuando se incorporan a un líquido de perforación basado en un derivado del petróleo, espesan el líquido en cuestión y aumentan su capacidad para transportar los finos de perforación a la superficie. Algunas composiciones de CCE de la presente tecnología se pueden utilizar como composiciones de tratamiento para la preparación de arcillas orgánicas.

Algunos líquidos de perforación son emulsiones de agua en aceite. A menudo estas emulsiones incluyen salmueras que pueden ajustar la densidad del líquido de perforación. El control de la densidad del líquido de perforación es importante para evitar daños en la formación y las pérdidas de líquido de perforación. Los líquidos de perforación de alta densidad proporcionan apoyo a la formación circundante que, bajo su propia presión, podría hundirse en el orificio de perforación si se utilizaran líquidos de menor densidad. En este caso, la preparación de la formación y la extracción de los hidrocarburos serían más complejas. La elevada fuerza electrolítica de las salmueras de alta densidad también puede reducir la permeación de los líquidos del pozo hacia la formación (que luego se deben recuperar), y pueden reducir la hidratación del esquistos y la arcilla de la formación. Algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos se pueden utilizar para espesar o emulsionar las salmueras de los líquidos de perforación.

Durante las operaciones de perforación, la formación subterránea y el revestimiento de la perforación de pozo entran en contacto con diversos materiales que pueden tener efectos adversos en las operaciones posteriores o sobre la producción de hidrocarburos. La tubería de revestimiento se debe cementar, y el cemento se debe adherir a la formación, y los diversos materiales utilizados en el líquido de perforación pueden impedirlo. Los líquidos de terminación se utilizan para eliminar estos materiales de la formación. Dado que la densidad de los líquidos de terminación puede afectar a la perforación del pozo de modo parecido a los anteriores líquidos de perforación, se utilizan diversas salmueras u otros materiales. Se hacen circular hidrocarburos, olefinas, para eliminar los lodos a base de derivados del petróleo. Se añaden "pastillas" gelificadas para impulsar estos materiales a través del pozo. Las propiedades de formación de geles de ciertos éteres de hidratos de carbono catiónicos (CCE) pueden proporcionar composiciones para estas aplicaciones. Además, las "pastillas" de gel se impulsan a través del pozo junto con otros líquidos tales como salmueras, que pueden requerir la modificación de su viscosidad. Se ha puesto de manifiesto que algunos CCE proporcionan esta modificación de la viscosidad a una variedad de salmueras y agua.

Otra función del líquido de terminación consiste en eliminar materia particulada y restos de otros materiales utilizados en la operación de perforación de la tubería de recubrimiento, tales como aditivos para tuberías. Los diversos materiales añadidos como aditivos de tubería pueden obstruir la formación y causar daños a las zonas de producción. A medida que estos materiales se extraen de las juntas de la sarta de tuberías de revestimiento, pueden depositarse en la zona de producción. Aumentando la viscosidad del líquido de terminación se puede minimizar este

tipo de depósito. Por otra parte, la "torta de filtración" formada durante la operación de perforación a menudo requiere tratamientos especiales, tales como con enzimas o peróxido de hidrógeno, para alcanzar una eliminación suficiente. Algunas composiciones de CCE de la presente tecnología pueden proporcionar composiciones útiles, nuevas o mejoradas para la formulación de tratamientos de eliminación de la torta de filtración.

Los fluidos de terminación de salmueras transparentes se usan en el proceso de transición de una perforación de pozo a partir de un proceso de perforación, reelaboración o estimulación. Los fluidos de terminación de salmueras pueden contener sales metálicas en la cantidad de, por ejemplo, 10% en peso a 75% en peso, alternativamente de 20% en peso a 75% en peso. Algunos fluidos de terminación, tales como aquellos que usan bromuro de cinc, bromuros/cloruros de cesio, o salmueras de formiato, son muy caros. A fin de obtener la limpieza/eliminación de desechos requerida, se necesitan convencionalmente grandes volúmenes. Algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos se pueden usar como agentes gelantes para estos compuestos caros para disminuir los volúmenes requeridos para hacerlos más eficientes. Además, las salmueras gelificadas, pobremente humectantes, se pueden obtener a partir de algunas composiciones de CCE de la presente tecnología que pueden disminuir la cantidad de salmueras caras que se fugan en la formación subterránea (que portan a menudo partículas que dañan la formación).

Por lo tanto, la capacidad de los CCE para espesar o gelificar las salmueras especiales usadas en fluidos de terminación puede conferir ventajas tales como eficiencia mejorada, pérdida reducida de líquido, y mayor recuperación de sales metálicas costosas y algunas veces tóxicas. En comparación con espesantes de polisacáridos, tales como guar o hidroxipropil guar, se espera que los CCE muestren propiedades similares a aquellas de otros gelantes viscoelásticos de tensioactivos catiónicos, tales como la facilidad de eliminación desde la perforación del pozo y daño reducido a la formación.

Las formaciones subterráneas tienen propiedades diferentes, tales como diferentes permeabilidades, que pueden afectar a la forma en que los materiales fluyen al interior y al exterior de las mismas. Ciertas sustancias químicas pueden alterar la permeabilidad al formar geles que pueden bloquear el transporte de materiales a través de zonas más porosas. En este caso, el transporte de materiales se desvía a otras zonas, de las cuales se pueden extraer hidrocarburos, o a las que se pueden aplicar tratamientos adicionales (por ejemplo, acidificación). Algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos se pueden utilizar como agentes gelificantes en dichos líquidos de desviación.

Ciertas composiciones de CCE de la presente tecnología también se pueden utilizar como aditivos para diversos procesos en la extracción de hidrocarburos, por ejemplo en el control de las pérdidas de líquidos, la inhibición de la corrosión, la inhibición de incrustaciones, la estabilización de arcillas, la reducción de la resistencia al avance, la desemulsión, el control de los hidratos de gas, etc.

A menudo, los aditivos de pérdida de líquido, o los agentes de reducción de filtrado, se utilizan para minimizar la pérdida de líquidos del proceso hacia las formaciones durante diversos procesos, por ejemplo perforación o fractura. Esto ayuda a evitar diversos tipos de daños a la formación, y reduce el gasto de los líquidos de proceso que se pierden, algunos de los cuales son muy caros. Convencionalmente, la prevención de la pérdida de líquidos se puede dividir, por ejemplo, en tres categorías según el mecanismo, en las que (1) las partículas macroscópicas obstruyen los poros de la formación y forman una torta de filtración con una permeabilidad reducida, (2) las partículas microscópicas forman un gel en la capa límite entre los líquidos y la formación porosa, y (3) se inyecta y se cura irreversiblemente una resina química en la formación. Algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos se pueden utilizar como aditivos de pérdida de líquidos que pueden formar un gel en la capa límite para evitar la pérdida de líquidos.

La deposición de corrosión e incrustaciones son dos de los problemas más costosos en la industria del petróleo. La corrosión puede tener lugar no sólo en las operaciones de estimulación y recuperación, sino también en las operaciones de transporte y refinado. Algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos pueden proporcionar composiciones útiles, nuevas o mejoradas para la inhibición de la corrosión durante las diversas operaciones relacionadas con los hidrocarburos.

La deposición de incrustaciones también se da en diversas operaciones en la industria del petróleo. Dichas incrustaciones pueden contener carbonatos de calcio y hierro, sulfatos de bario y estroncio, óxidos y sulfuros de hierro, y sales de magnesio. Los inhibidores de incrustaciones pueden actuar como inhibidores termodinámicos que reaccionan con las sustancias formadoras de incrustaciones o las complejan, de tal modo que se establece un equilibrio químico que elimina el crecimiento de cristales. Las poliaminas, cuaternarios, aminosulfonatos y aminofosfonatos son algunos ejemplos de clases químicas de inhibidores de incrustaciones. Los tensioactivos también pueden actuar como inhibidores de incrustaciones mediante la eliminación de la adhesión de cristales a las superficies metálicas. Algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos proporcionan inhibidores de incrustaciones útiles, nuevos o mejorados en cada una de estas clases.

Es conocido que el hinchamiento debido a la hidratación de la arcilla o el esquisto en las formaciones subterráneas es una de las causas más importantes de inestabilidad del pozo. Las arcillas pueden hincharse como consecuencia de la hidratación de la superficie o por presión osmótica debida a gradientes de concentración de cationes entre la

arcilla y el agua circundante. Algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos proporcionan estabilizadores de arcilla útiles y nuevos que pueden inhibir o reducir la hidratación del esquisto.

En aplicaciones de campos petrolíferos se pueden utilizar aditivos químicos que pueden reducir la resistencia al avance, por ejemplo en las tuberías para el transporte de líquidos, en aplicaciones de perforación, y en la fractura. La resistencia al avance de un líquido a medida que fluye a través de tuberías o desciende por los orificios de perforación limita las presiones que se pueden alcanzar, aumenta la demanda de equipos y costes, e incrementa la demanda de energía. Se sabe que algunos tensioactivos catiónicos son agentes reductores de la resistencia al avance, y la viscoelasticidad también se asocia frecuentemente a su reducción. También se utilizan polímeros como reductores de la resistencia al avance, pero cuando se utilizan, un grave problema en la eficacia de dichos reductores es la degradación mecánica de la cadena de polímeros debido a las tensiones de cizalla del flujo turbulento. Algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos proporcionan reductores de la resistencia al avance que no experimentan degradación mecánica por tensiones de cizalla.

Cuando se produce petróleo crudo, la mayor parte se obtiene emulsionado con agua. Se utilizan desemulsionantes químicos para separar el agua de los hidrocarburos antes de su transporte. En las refinerías, el petróleo crudo a veces se emulsiona en agua nueva y a continuación se desemulsiona para reducir el contenido de sal del petróleo crudo. Algunas composiciones de CCE de la presente tecnología pueden proporcionar composiciones útiles, nuevas o mejoradas que se pueden utilizar como desemulsionantes.

Además, las composiciones de CCE de la presente tecnología también pueden funcionar como inhibidores de los hidratos de gas, ya sea como inhibidores de cristalización o por otros mecanismos. Los hidratos de gas son un tipo de clatratos en los que el agua y los hidrocarburos forman compuestos cristalinos de adición. El compuesto anfitrión, el agua, forma cristales, y el compuesto huésped, un hidrocarburo tal como el metano, queda atrapado en los espacios libres situados entre los cristales de agua. Los hidratos de gas se pueden formar en las tuberías, dando lugar a depósitos sólidos que reducen el diámetro de la tubería o incluso la taponan. Algunos éteres de hidratos de carbono catiónicos pueden inhibir la formación de dichos hidratos de gas.

La presente tecnología se pondrá más claramente de manifiesto haciendo referencia a los ejemplos siguientes. Estos ejemplos se proporcionan para describir las formas de realización específicas de la invención y para demostrar cómo funcionan. Con estos ejemplos concretos, no se pretende limitar el alcance de la presente invención. Los expertos en la materia apreciarán que el alcance total de la misma comprende el objetivo definido por las reivindicaciones adjuntas a la presente descripción y cualquier equivalente de las mismas.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:1,1:1)

En este ejemplo se preparó una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:1,1:1), que se puede denominar Composición 1.

Se disolvió sacarosa (87,8 g) en agua desionizada (87,9 g) en un vaso de precipitados con agitación magnética. Esta disolución se cargó entonces en un reactor de vidrio de 4 bocas con agitación mecánica, un manto de nitrógeno, un embudo de adición, un condensador de reflujo, un termopar y un manto calefactor con control automático de la temperatura. A continuación, se cargaron en la mezcla de reacción HERAPDMA (peso equivalente de amina alrededor de 387 g/equivalente) (99,8 g) y 2-propanol (IPA, 27,7 g). Una medida inicial del pH de la disolución dio como resultado una lectura de alrededor de 9,7. Después de calentar hasta alrededor de 60°C, se añadió gota a gota epiclorohidrina (26,1 g) vía el embudo de adición durante un período de aproximadamente 10 minutos. Al final de la adición de la epiclorohidrina, la reacción exotérmica resultante había provocado que la temperatura aumentase hasta alrededor de 71°C. El producto se puso muy espeso y mostró signos de solidificación, de manera que se cargaron 27,7 g adicionales de IPA al reactor, después de lo cual el producto fue un líquido transparente.

Una medida del pH en este punto dio como resultado una lectura de alrededor de 10,4, indicando que todavía había amina libre sustancial. La disolución se mantuvo a alrededor de 70°C durante aproximadamente dos horas. Una muestra se valoró con AgNO_3 para determinar la cantidad de ion cloruro presente, y se determinaron 0,72 miliequivalentes por gramo (meq/g) de anión cloruro presentes en la disolución del reactor, indicando que todavía permanecía alrededor de 0,09 meq/g de clorohidrina en la disolución del reactor. La valoración de una segunda muestra en ácido acético con ácido perclórico indicó que había alrededor de 0,022 meq/g de amina libre en la disolución del reactor. El calentamiento se retiró del reactor, se añadieron otros 14,5 g de IPA para mantener la fluidez, y la disolución se agitó toda la noche.

Al día siguiente, se cargó NaOH al 50% en peso (0,8 g) a la disolución del reactor a 25°C, y la disolución se calentó entonces hasta 70°C. Después de 2 horas, se valoró nuevamente una muestra para determinar el cloruro aniónico, con un resultado de alrededor de 0,76 meq/g. De este modo, se ha consumido alrededor de 94% de la halohidrina, de manera que se cargaron 0,8 g adicionales de NaOH al 50% en peso a la disolución del reactor, todavía a

alrededor de 70°C. Después de 2 horas adicionales, otra valoración para determinar el cloruro aniónico indicó una reacción esencialmente completa de la clorohidrina, con cloruro aniónico a alrededor de 0,81 meq/g. Entonces se descontinuó el calentamiento, y la disolución del reactor se diluyó con 19,8 g adicionales de agua desionizada antes de que el producto se transfiriese a una botella de almacenamiento. En la Tabla 1 se muestran los análisis finales del producto.

Ejemplo 2: Síntesis de una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (3:2:3)

En este ejemplo se preparó una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (3:2:3), que se puede denominar Composición 2.

Se usó la configuración del reactor usada para la Composición 1. Se cargaron al reactor HERAPDMA (170,8 g), HCl al 37% en peso (4,5 g) e IPA (88,2 g). Entonces se cargó al reactor una disolución de sacarosa (150,6 g) en agua desionizada (150,8 g). El reactor se calentó hasta alrededor de 70°C, y se añadió al reactor epiclorohidrina (43,4 g) vía el embudo de adición durante aproximadamente 20 minutos. Cuando la adición de epiclorohidrina estuvo terminada, el pH fue alrededor de 11,55. La temperatura se mantuvo a alrededor de 70°C. Después de aproximadamente una hora, el pH fue alrededor de 10,8. Después de aproximadamente 2 horas más, la valoración con ácido perclórico (PAT) indicó que había 0,0363 meq/g de amina libre, o alrededor de 1,4% en peso de HERAPDMA. La valoración con AgNO₃ indicó la presencia de alrededor de 0,7 meq/g de cloruro, o alrededor de 100% de la cantidad teórica. Se añadió NaOH al 50% en peso (0,3 g) para asegurar la descomposición total de la clorohidrina, y después de 15 minutos adicionales a alrededor de 70°C, los contenidos del reactor se enfriaron. Tras la dilución con 9,9 g adicionales de IPA y 11,0 g de agua, los contenidos del reactor se transfirieron a una botella de almacenamiento. En la Tabla 1 se muestran los análisis finales del producto.

Ejemplo 3: Síntesis de una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:2:2)

En este ejemplo se preparó una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:2:2), que se puede denominar Composición 3.

Esta composición se preparó usando el mismo procedimiento como se describe anteriormente para la Composición 2, pero siendo la relación molar de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA 1:2:2. En la Tabla 1 se muestran los análisis finales del producto.

Ejemplo 4: Síntesis de una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:3:3)

En este ejemplo se preparó una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:3:3), que se puede denominar Composición 4.

Esta composición se preparó usando el mismo procedimiento como se describe anteriormente para la Composición 2, pero siendo la relación molar de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA 1:3:3. En la Tabla 1 se muestran los análisis finales del producto.

Ejemplo 5: Síntesis de una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:2,5:2,5)

En este ejemplo se preparó una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:2,5:2,5), que se puede denominar Composición 5.

Esta composición se preparó usando el mismo procedimiento como se describe anteriormente para la Composición 2, pero siendo la relación molar de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA 1:2,5:2,5. En la Tabla 1 se muestran los análisis finales del producto.

Ejemplo 6: Síntesis de una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:2,3:1,5)

En este ejemplo se preparó una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:2,3:1,5), que se puede denominar Composición 6.

Una disolución al 70% en peso de sacarosa en agua desionizada (72,9 g) se cargó a un reactor de vidrio de 5 bocas de 500 ml con manto de nitrógeno, agitación mecánica, condensador de reflujo, embudo de adición, sonda de pH, termopar y un manto calefactor con control automático de la temperatura. Se cargaron HERAPDMA (72,9 g) e IPA (48,03 g) al reactor. Se cargó HERBAPP (15 g) al reactor para servir como un catalizador de la alcoxilación. Los contenidos en el reactor se calentaron hasta alrededor de 70°C. Entonces se añadió gota a gota epiclorohidrina (29,4 g) vía el embudo de adición durante un período de aproximadamente treinta minutos, durante cuyo tiempo se observó una reacción exotérmica, y la calefacción se retiró mediante un enfriamiento de aire aplicado para mantener los contenidos del reactor a alrededor de 65°C a alrededor de 80°C. Una vez que la adición de epiclorohidrina estuvo terminada, el reactor se mantuvo a alrededor de 70°C durante aproximadamente 6 horas, después de cuyo tiempo la valoración indicó una conversión de alrededor de 84% molar de HERAPDMA en grupos amonio cuaternario.

La disolución se dejó reposar toda la noche a temperatura ambiente, después se volvió a calentar lentamente hasta alrededor de 70°C la siguiente mañana debido a que la mezcla había formado un gel espeso. Después de aproximadamente 4 horas a alrededor de 70°C, seguido de aproximadamente una hora a alrededor de 80°C, la valoración indicó una conversión alrededor de 87% molar de HERAPDMA en aminas cuaternarias. Tras añadir 42 g adicionales de IPA, la disolución se dejó reposar nuevamente toda la noche a temperatura ambiente. La disolución se calentó entonces hasta alrededor de 70°C la siguiente mañana, y se añadió epiclorohidrina (2,0 g) a la disolución del reactor. La disolución se mantuvo a alrededor de 70°C durante aproximadamente dos horas, después de cuyo tiempo la temperatura de la disolución se redujo hasta alrededor de 50°C, y se añadió al reactor NaOH al 50% (3,0 g). El pH de la disolución se elevó inmediatamente de alrededor de 9,8 a alrededor de 11,5, y permaneció ahí durante aproximadamente una hora. Entonces se añadió HCl al 37% en peso (5 g) al reactor en pequeñas porciones hasta que el pH fue alrededor de 7. El producto se vertió entonces en una botella de almacenamiento. En la Tabla 1 se muestran los análisis finales del producto.

Ejemplo 7: Síntesis de una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:2:1)

En este ejemplo se preparó una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:2:1), que se puede denominar Composición 7.

Se usó la configuración del reactor usada para la Composición 6. La carga de reactivos inicial fue HERAPDMA (185,4 g), sacarosa al 70% en peso en agua desionizada (233,55 g) e IPA (28,1 g). Se añadió epiclorohidrina (44,1 g) vía el embudo de adición durante aproximadamente una hora, partiendo a alrededor de 70°C. Durante los primeros pocos minutos de la adición de epiclorohidrina, se observó una fuerte exotermia, y la temperatura se elevó hasta alrededor de 76°C con enfriamiento de aire. La disolución se puso muy viscosa, de manera que se añadió disolvente adicional – una mezcla 1:1 (peso) de IPA y agua desionizada (80 g en total). Después de terminar la adición de epiclorohidrina, todavía a alrededor de 70°C, la disolución fue un líquido amarillo viscoso transparente. Se añadió agua desionizada (100 g) e IPA (40 g) para obtener una disolución menos viscosa, y esta disolución se mantuvo a alrededor de 70°C durante aproximadamente una hora, después de cuyo tiempo la valoración con AgNO₃ indicó que alrededor de 89% molar de las halohidrinas se habían convertido en cloruro.

Entonces se comenzó una segunda carga de epiclorohidrina (44,6 g), nuevamente gota a gota vía el embudo de adición. Al final de la segunda carga de epiclorohidrina, el pH de la disolución del reactor fue alrededor de 10,14, y aproximadamente 30 minutos más tarde el pH fue alrededor de 9,41 y continuó cayendo. Después de aproximadamente una hora, todavía a alrededor de 70°C, el pH fue alrededor de 9,2, y el cloruro fue alrededor del 50% de la cantidad teórica basado en la carga de epiclorohidrina total y alrededor del 98% basado en el contenido de cloruro de amonio cuaternario teórico. Entonces se añadió NaOH al 50% en peso (37,89 g) a la disolución del reactor a alrededor de 60°C, gota a gota vía el embudo de adición, después de lo cual el pH de la disolución fue alrededor de 11,2. Durante la siguiente hora la temperatura se mantuvo a alrededor de 60°C, y el pH cayó hasta alrededor de 9,9. La calefacción se apagó durante la noche, y la disolución se dejó agitando a temperatura ambiente. Se valoró una muestra con AgNO₃, y se encontró que se había logrado alrededor de 87% molar de conversión de halohidrinas en cloruro.

A la mañana siguiente, la disolución se volvió a muestrear, y la conversión del cloruro había aumentado toda la noche hasta 92% en moles. La disolución se calentó hasta alrededor de 60°C y se mantuvo ahí durante aproximadamente una hora, después se valoró nuevamente para determinar la conversión del cloruro, que entonces se encontró que fue alrededor de 100% en moles de la cantidad teórica basado en la carga de epiclorohidrina total. Se añadió ácido clorhídrico al 20% en peso (12,3 g) al reactor para lograr un pH de alrededor de 5,5, después la disolución se enfrió antes de verterla en una botella de almacenamiento. En la Tabla 1 se muestran los análisis finales del producto.

Ejemplo 8: Síntesis de una composición de sacarosa-epiclorohidrina-C-65APDMA (1:3:3)

En este ejemplo se preparó una composición de sacarosa-epiclorohidrina-C-65APDMA (1:3:3), que se puede denominar Composición 8.

La configuración del reactor fue un reactor de 5 bocas de vidrio de 500 ml con manto de nitrógeno, agitación mecánica, condensador de reflujo, embudo de adición, sonda de pH, termopar y un manto calefactor con control automático de la temperatura. Se cargó C-65APDMA (53 g) al reactor con IPA (113,8 g). Entonces se cargó HCl al 37% en peso (6 g) para lograr un pH de la disolución de alrededor de 6,9 a alrededor de 35°C. Se cargó sacarosa finamente en polvo (37,4 g), y la temperatura se incrementó hasta alrededor de 50°C. Se añadió gota a gota epiclorohidrina (15,2 g) vía el embudo de adición durante aproximadamente 15 minutos. El pH de la mezcla de reacción se incrementó desde el pH inicial de alrededor de 6,9 hasta alrededor de 7,1 cuando se terminó la adición de epiclorohidrina. La temperatura se incrementó hasta alrededor de 70°C, y el pH comenzó a aumentar. Se añadieron varias gotas de HCl al 20% durante la siguiente hora para mantener el pH entre alrededor de 7,0 y alrededor de 8,5.

En este punto, la mezcla estaba turbia y contenía aparentemente sacarosa sin disolver. Se cargó agua desionizada (15 g) al reactor, y la disolución se aclaró casi completamente. La temperatura se mantuvo a alrededor de 70°C durante aproximadamente otra hora. Y después se cargó al reactor C65-APDMA (53 g). A medida que se añadió la amina, el pH de la disolución se elevó desde alrededor de 7 hasta alrededor de 8,5, mientras que la temperatura se mantuvo a alrededor de 70°C. Una vez que se terminó la adición de amina, el pH comenzó inmediatamente a disminuir, y después de aproximadamente 15 minutos el pH fue alrededor de 8. Después de aproximadamente 45 minutos a alrededor de 70°C, el pH estaba estable a alrededor de 8. Se cargó al reactor HCl al 20% en peso (varias gotas) para ajustar el pH a alrededor de 7.

A esta etapa del procedimiento, se había cargado un total de alrededor de 12 g de HCl al 20% en peso, incluyendo la carga inicial y los ajustes del pH. Tras mantener la temperatura de reacción a alrededor de 70°C durante aproximadamente 30 minutos para verificar la estabilidad del pH, se añadió epíclorohidrina (15,2 g) vía el embudo de adición durante aproximadamente 15 minutos. Durante la adición de la epíclorohidrina, se añadieron 3,6 g adicionales de HCl al 20% en peso para mantener un pH de alrededor de 7. La cantidad total de HCl al 20% añadida durante la adición de epíclorohidrina fue alrededor de 15,6 g. La temperatura se mantuvo a alrededor de 70°C tras la adición de epíclorohidrina, y se añadió HCl al 37% en peso (5,3 g) durante la siguiente hora según se necesitase para mantener el pH de la disolución de alrededor de 7. Después de aproximadamente una hora, el pH se había estabilizado a alrededor de 7, y la temperatura se mantuvo a alrededor de 70°C durante 30 minutos adicionales para verificar la estabilidad. La temperatura del reactor se ajustó entonces a alrededor de 60°C en la preparación para la adición de KOH.

Una vez que la temperatura fue estacionaria a alrededor de 60°C, se añadieron peletes de KOH al 87% en peso (2,4 g) al reactor, y el pH se incrementó hasta justo por encima de alrededor de 9 antes de volver a alrededor de 7 casi inmediatamente. Se cargaron al reactor peletes de KOH al 37% en peso (4,3 g). La disolución devino turbia, presumiblemente a partir de la formación de KCl a través de reacciones de deshidrohalogenación. Se cargó agua desionizada (45,7 g) al reactor, y la disolución devino nuevamente transparente. El pH en este punto fue alrededor de 8,4. Se cargó al reactor disolución de KOH al 35% en peso (21,2 g) para lograr un pH estable de alrededor de 11. Los contenidos del reactor se enfriaron hasta 40°C, y el pH fue alrededor de 11,4. Debido a que la disolución se estaba enturbiando nuevamente con KCl, se añadió de nuevo agua desionizada (25 g) para lograr una disolución transparente. Con el pH estable por encima de alrededor de 11, el consumo de KOH a través de reacciones de deshidrohalogenación se ralentizó. Se cargó HCl al 37% en peso (0,5 g) para ajustar el pH por debajo de alrededor de 11. La disolución se dejó agitando a temperatura ambiente durante dos días a un pH de alrededor de 10,5. La disolución se calentó entonces hasta alrededor de 50°C, y el pH de la disolución fue alrededor de 10,7. Se cargó KOH al 87% en peso adicional (1,7 g) al reactor, y el pH todavía estaba cerca de 10,5 tras la estabilización. Durante las siguientes cinco horas, se cargó HCl al 37% en peso (10 g) gradualmente al reactor hasta que se logró un pH de la disolución estable a un pH de alrededor de 5,5. El agua desionizada (35 g) se añadió entonces para aclarar la ligera turbidez que se había formado nuevamente.

El producto se vertió en una botella de almacenamiento. En la Tabla 1 se muestran los análisis finales del producto.

Ejemplo 9: Síntesis de una composición de Carpol GSP-355-epíclorohidrina-HERAPDMA

En este ejemplo se preparó una composición de Carpol GSP-355-epíclorohidrina-HERAPDMA, que se puede denominar Composición 9.

Carpol GSP-355, disponible de Carpenter Co., Richmond, VA, es una mezcla de sacarosa y glicerol que se ha propoxilado hasta un peso equivalente hidroxílico de alrededor de 156 según se determina mediante el índice de hidroxilo. Es un líquido puro transparente, de manera que no se requiere agua en esta reacción, a diferencia de la reacción con sacarosa. La relación de equivalentes usada para esta composición de CCE fue 1:1:1 para equivalentes hidroxílicos de Carpol GSP-355, moles de epíclorohidrina, y moles de HERAPDMA.

La configuración del reactor fue un reactor de 5 bocas de vidrio de 500 ml con manto de nitrógeno, agitación mecánica, condensador de reflujo, embudo de adición, termopar y un manto calefactor con control automático de la temperatura. Se cargaron al reactor Carpol GSP-355 (73,6 g) y HERAPDMA (182,7 g), y se calentó hasta alrededor de 60°C. Se cargó epíclorohidrina (43,7 g) vía el embudo de adición durante aproximadamente 30 minutos. La temperatura del reactor se incrementó hasta alrededor de 70°C. Cuando se cargó aproximadamente la mitad de la epíclorohidrina, una reacción exotérmica aumentó la temperatura del reactor hasta alrededor de 90°C incluso si se aplicó enfriamiento de aire. La reacción exotérmica se aquietó aproximadamente 15 minutos después de terminar la carga de epíclorohidrina. Los contenidos del reactor se mantuvieron entonces a alrededor de 80°C.

Después de aproximadamente 30 minutos, la disolución devino muy viscosa y comenzó a ascender por el eje del agitador. Se añadió alcohol isopropílico (IPA, 60 g) para reducir la viscosidad de la disolución. Después de aproximadamente dos horas a alrededor de 80°C, la valoración para el tensioactivo catiónico con SLS indicó que el 91% en moles de la amina se convirtió en compuestos de amonio cuaternario, y alrededor de 99% en moles de grupos clorometílicos se había convertido en una forma de anión cloruro. Se cargaron alrededor de 5 g adicionales de epíclorohidrina y la disolución se mantuvo a alrededor de 80°C durante aproximadamente tres horas. El reactor se

enfrió entonces, y el producto se transfirió a una botella de almacenamiento. En la Tabla 1 se muestran análisis finales del producto.

Ejemplo 10: Síntesis de una composición de sacarosa hidrolizada epialcoxilada

En este ejemplo se preparó una composición de sacarosa hidrolizada epialcoxilada, que se puede denominar Composición 10.

La configuración del reactor fue un reactor de 4 bocas de vidrio de 500 ml con manto de nitrógeno, agitación mecánica, condensador de reflujo, embudo de adición, termopar y un manto calefactor con control automático de la temperatura. Se cargó agua desionizada (16,7 g) al reactor, y se calentó hasta casi ebullición. Se añadió sacarosa (66,8 g) gradualmente durante alrededor de 1 hora. La temperatura se redujo entonces hasta alrededor de 50°C. La mayoría de la sacarosa se disolvió tras aproximadamente una hora, pero todavía quedaba algo de sacarosa sin disolver. Se añadieron a la disolución tres gotas de ácido acético glacial, disolución la cual se dejó entonces agitando toda la noche (aproximadamente 15 horas) a alrededor de 50°C para efectuar la hidrólisis de la sacarosa en glucosa y fructosa.

Entonces se cargó al reactor un catalizador de ácido de Lewis, complejo de BF_3 -ácido acético (1,8 g). La temperatura de la disolución se incrementó entonces hasta alrededor de 65°C. Se añadió epiclorohidrina (314,5 g) gota a gota vía el embudo de adición durante un período de dos horas. Una vez que comenzó la adición de epiclorohidrina, se retiró el manto calefactor, y la temperatura se mantuvo desde alrededor de 65°C a alrededor de 75°C regulando la velocidad de adición de epiclorohidrina, puesto que la reacción fue muy exotérmica. Ocasionalmente, se aplicó una corriente de aire a la pared del reactor para enfriar los contenidos, una vez que se terminó la carga de epiclorohidrina, el manto calefactor se sustituyó y el reactor se mantuvo a alrededor de 65°C durante aproximadamente dos horas, después de cuyo tiempo los análisis de RMN ^{13}C y ^1H indicaron la ausencia de epiclorohidrina en el producto.

El líquido oscuro viscoso parecía contener sólidos sin disolver. La relación molar de epiclorohidrina a sacarosa a agua fue 17,5:1:4,75. Tras la conversión de la sacarosa en glucosa y fructosa, estas relaciones molares fueron suficientes para convertir todo el agua en éter bis-3-cloro-2-hidroxipropílico y para formar un éter 3-cloro-2-hidroxipropílico con cada hidroxilo tanto en la glucosa como en la fructosa, (incluyendo los hidroxilos glucosídicos). El espectro de RMN ^{13}C de una muestra del producto en acetonitrilo deuterado mostró al menos 13 picos señales diferentes desde 46 hasta alrededor de 47 ppm, en la región en la que se encuentran típicamente los grupos clorometílicos de halohidrininas, y alrededor de 6 picos señal diferentes desde alrededor de 43 hasta 44 ppm, en la región en la que se esperan los grupos clorometílicos no halohidrínicos. La valoración de una muestra con disolución de AgNO_3 no detectó anión cloruro. De este modo, la composición comprende una mezcla de hidratos de carbono muy sustituidos con clorometilos.

El producto se transfirió a una botella de almacenamiento. La Composición 10 se puede denominar "hidrato de carbono epialcoxilado", y es una mezcla de glucosa y fructosa que se ha sustituido de forma importante con grupos éter y clorometilo, tanto con funcionalidad halohidrílica como con funcionalidad haluro de alquilo. Se puede usar para preparar CCE, por ejemplo mediante reacción de aminas terciarias con los grupos organoclorados para formar compuestos de amonio cuaternario.

Ejemplo 11: Síntesis de una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:2,5:2,5)

En este ejemplo se preparó una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:2,5:2,5), que se puede denominar Composición 11.

Esta composición se preparó usando el mismo procedimiento como se describe anteriormente para la Composición 2, pero con la relación molar de sacarosa:epiclorohidrina:HERAPDMA 1:2,5:2,5. En la Tabla 1 se muestran los análisis finales del producto.

Ejemplo 12: Síntesis de una composición de sacarosa-epiclorohidrina-SoyAPDMA/BAPDMA (1:4:3,2)

En este ejemplo se preparó una composición de sacarosa-epiclorohidrina-HERAPDMA (1:4:3,2), que se puede denominar Composición 12.

La configuración del reactor fue un reactor de 5 bocas de vidrio de 1000 ml con manto de nitrógeno, agitación mecánica, condensador de reflujo, embudo de adición, sonda de pH, termopar y un manto calefactor con control automático de la temperatura. Se cargó sacarosa al 70% en peso en agua desionizada (339,8 g) al reactor con 1,4-dimetilpiperazina (12 g). La temperatura se incrementó hasta 80°C. Se añadió epiclorohidrina (257,2 g) gota a gota vía el embudo de adición durante aproximadamente 90 minutos. Cuando alrededor de la mitad de la carga de epiclorohidrina estuvo en el reactor, se añadieron al reactor 2,5 g adicionales de 1,4-dimetilpiperazina, y después se añadieron 2 g adicionales cuando se terminó la carga de epiclorohidrina. El pH de la mezcla de reacción fue alrededor de 8, de manera que se añadieron otros 4,5 g de 1,4-dimetilpiperazina al reactor. La temperatura se

incrementó hasta alrededor de 90°C, y esa temperatura se mantuvo durante alrededor de tres horas y la disolución todavía estaba turbia. Una porción de esta disolución (119,4 g) se transfirió a un reactor de 500 ml equipado idénticamente al reactor de 1000 ml usado en la primera etapa. Se cargó al reactor behenamidopropildimetilamina (BAPDMA, 120,6 g) con alcohol isopropílico (71 g), que entonces se calentó hasta alrededor de 70°C. Después de alrededor de dos horas, la conversión de amina en compuestos de amonio cuaternario fue alrededor de 100% en moles completa, y el contenido de cloruro indicó una conversión de alrededor de 100% en moles de compuestos organoclorados en cloruro. El producto fue una pasta blanda cuando se enfrió.

El producto se vertió en una botella de almacenamiento. En la Tabla 1 se muestran los análisis finales del producto.

Tabla 1

Composición	Activos catiónicos (meq/g)	Material no volátil (NVM) (% en peso)	Relación Sacarosa:Epi:Amina
1	0,67	62,3	1:1,1:1
2	0,63	59,0	3:2:3
3	0,81	57,9	1:2:2
4	0,98	60,5	1:3:3
5	0,92	59,1	1:2,5:2,5
6	0,75	59,5	1:2,3:1,5
7	0,51	55,9	1:2:1
8	0,61	41,2	1:3:3
9	1,2	83,1	*
11	0,92	59,1	1:2,5:2,5
12	1,0	71,9	1:4:3,2

* Para la composición 9, la relación de equivalentes hidroxílicos de hidrato de carbono, moles de epíclorohidrina, y moles de HERAPDMA fue 1:1:1. Esencialmente, se usó un mol de epíclorohidrina y HERAPDMA por cada hidroxilo de sacarosa (8 en total) y por cada hidroxilo de glicerol.

Ejemplo 13: Estudios reológicos de las Composiciones 1, 3, 4, 7, 11 y 12

Las composiciones preparadas en los ejemplos anteriores muestran una sorprendente anchura de propiedades de solubilidad y propiedades de espesamiento. Algunas pueden formar geles en agua sin aditivos, mientras que otras se disuelven en agua sin espesamiento observable, pero espesan las disoluciones o forman geles viscoelásticos después de que se añaden cantidades diferentes de sales. Ciertas composiciones son solubles y se espesan en salmueras de concentración salina extremadamente elevada. Este ejemplo preparó diversas disoluciones de CCE y geles usando las Composiciones 1, 3, 4, 7, 11 y 12 preparadas anteriormente, y se estudió algunas de sus propiedades.

La sal principal usada en las disoluciones de gel fue cloruro de potasio (KCl). Las disoluciones de cada composición se prepararon para contener los miliequivalentes por gramo (meq/g) especificados de compuestos de amonio cuaternario catiónico y el % en peso especificado de KCl, excepto que se usó una sal alternativa. Se preparó una disolución a partir de una disolución madre de cloruro de calcio. La disolución madre de cloruro de calcio se preparó a partir de cristales de cloruro de calcio dihidratado, de manera que la composición final comprendió alrededor de 7% en peso de CaCl_2 y alrededor de 93% en peso de agua. Agua desionizada fue el otro componente de las disoluciones.

Para la fuente de KCl, se usó una disolución madre de KCl al 25% en peso en agua desionizada. La composición de CCE se pesó en una copa amasadora Waring pequeña, se pesó suficiente KCl al 25% en peso en la copa para proporcionar el peso específico de KCl, y el resto de la masa se completó con agua desionizada para alcanzar la composición final. La copa se cubrió entonces y se mezcló en una base amasadora Waring comercial de alta carga durante alrededor de tres a cinco minutos. Las disoluciones, o más bien espumas, contenían un gran volumen de aire atrapado, de manera que se transfirieron a botellas de centrifuga y se centrifugaron a alrededor de 3000 rpm. Generalmente, un tiempo de centrifugación de treinta minutos fue suficiente para eliminar la mayoría de las burbujas de aire, de manera que se pudo retirar una muestra libre de burbujas para los ensayos de viscosidad.

Se realizaron medidas de viscosidad usando un AR 2000 Advanced Rheometer de TA Instruments. La geometría

usada fue un cilindro concéntrico DIN y un husillo, y para cada muestra se usó una muestra de 20 ml. Las Figuras 3-15, 17 y 18 muestran gráficas para experimentos de cizallamiento por escalones de una variedad de disoluciones viscoelásticas obtenidas a partir de la Composición 1, 3, 4, 7, 11 ó 12. Los experimentos se realizaron a tres temperaturas -50°C, 70°C y 90°C. La Figura 16 muestra las gráficas para experimentos de rampa de cizallamiento continuo a 70 y 90°C para una disolución viscoelástica obtenida de la Composición 1.

La Composición 1 se usó para preparar disoluciones con KCl al 7%, 10%, 15%, 20% y 25% (todos en peso). La concentración fue en todos los casos 0,006 meq/g de compuestos de amonio cuaternario. En las Figuras 3 a 6 se muestran las curvas de flujo. La disolución con KCl al 7% estaba ligeramente espesada, pero no fue viscoelástica. La disolución con KCl al 10% fue ligeramente más viscosa, y mostró un comportamiento de flujo relativamente newtoniano. La disolución de KCl al 15% mostró viscoelasticidad, como se evidencia mediante el retroceso de burbuja en una disolución agitada. Su viscosidad mostró poca dependencia del cizallamiento a partir de velocidades de cizallamiento de 0,1 a 100 s⁻¹. A la velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ las viscosidades de los geles viscoelásticos oscilaron desde alrededor de 0,06 Pa.s a 90°C hasta alrededor de 0,3 Pa.s. A KCl al 20%, la 90°C fue relativamente constante, a alrededor de 0,1 Pa.s, a lo largo del intervalo de velocidades de cizallamiento, un incremento sustancial de la viscosidad a 90°C de la disolución de KCl al 10%. Tanto a 70°C como a 50°C, la viscosidad de la disolución de KCl al 20% aumentó con respecto a la viscosidad comparable para la disolución de KCl al 15%. A KCl al 25%, la viscosidad a 90°C cambió poco de aquella de la curva de flujo de KCl al 20% comparable, pero tanto a 50°C como a 70°C la viscosidad había disminuido desde aquella de la disolución de KCl al 20%, y se aproximaron las curvas comparables de la disolución al 15%. De este modo, la Composición 1 mostró buena solubilidad hasta alrededor del punto de saturación de solubilidad de KCl, y mostró buenas propiedades viscoelásticas a KCl al 15% y mayor.

Las Figuras 7 y 8 son gráficas para disoluciones preparadas usando la Composición 3. Al igual que con todas las curvas de flujo de las disoluciones, la concentración de compuesto o compuestos de amonio cuaternario fue 0,006 meq/g. La Composición 3 se obtuvo con alrededor del doble del componente hidrófobo (HERAPDMA) con respecto al azúcar, y también alrededor del doble de la epíclorohidrina. El efecto del cambio de formulación sobre la solubilidad fue drástico, ya que la Composición 3 mostró solubilidad sólo parcial en KCl al 15%. Sin embargo, en KCl tanto al 7% como al 10%, la Composición 3 formó geles viscoelásticos transparentes excelentes, superando la viscosidad a 90°C bastante bien el umbral de 0,1 Pa.s.

Las Figuras 9 y 10 ilustran curvas de flujo para disoluciones preparadas usando la Composición 4. La relación molar de epíclorohidrina y HERAPDMA hidrófoba a azúcar es ahora alrededor del triple de la usada en la Composición 1. El impacto del cambio de formulación sobre la solubilidad es pronunciado – la Composición 4 mostró solubilidad sólo parcial en KCl al 5%, aunque formó un gel viscoelástico excelente a KCl al 4%. Cuando el KCl se disminuyó hasta 2%, la disolución fue viscoelástica desde la temperatura ambiente hasta alrededor de 50°C, pero como muestra la curva de flujo, los geles se rompieron por encima de 50°C y las disoluciones fueron casi muy poco espesas en agua a 90°C.

Las Figuras 11 a 14 muestran curvas de flujo para disoluciones obtenidas a partir de la Composición 7 con KCl al 10%, 15%, 20% y 25% (todos en peso). La relación de componente hidrófobo (HERAPDMA) a azúcar en esta composición fue la misma como en la Composición 1, pero la cantidad de epíclorohidrina se había duplicado en la formulación. Se espera que la mayor cantidad de epíclorohidrina aumente los enlaces de éter de hidrato de carbono a hidrato de carbono, y de este modo incrementa el peso molecular medio de los componentes. El efecto del cambio de formulación sobre la viscosidad es sustancial, como se muestra en las curvas de flujo. Aunque la Composición 1 no fue viscoelástica en disolución con KCl al 10%, la Composición 7 formó un gel viscoelástico excelente a KCl al 10%. En KCl al 15%, la viscosidad de la disolución de la Composición 7 fue alrededor de un orden de magnitud mayor que la de la disolución de la Composición 1 a la misma cantidad de KCl. Sin embargo, a KCl al 20%, en la que la Composición 1 mostró sus viscosidades máximas, los geles con la Composición 7 se rompieron por encima de alrededor de 50°C y la viscosidad cayó por debajo del umbral de 0,1 Pa.s. Los resultados también muestran que en la disolución de KCl al 25%, el comportamiento del gel para la Composición 7 empeoró.

La Figura 15 muestra curvas de flujo para una disolución obtenida a partir de la Composición 12 con CaCl₂ al 7% en peso. La Figura 15 demuestra la capacidad de una composición de CCE de la presente tecnología para formar disoluciones viscoelásticas con una sal metálica divalente, CaCl₂. Lo que es notable sobre el perfil de viscosidad de la disolución obtenida a partir de la Composición 12 incluye: (1) la disolución demuestra menos sensibilidad a la temperatura de la viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ a lo largo de un intervalo de temperatura relativamente grande, por ejemplo de alrededor de 50°C a alrededor de 90°C; y (2) la viscosidad a la velocidad de cizallamiento umbral (100 s⁻¹) es casi un orden de magnitud mayor que el requisito mínimo (0,1 Pa.s).

La Figura 16 demuestra el beneficio de una formulación (Formulación 1) que usa tanto un CCE como un compuesto cuaternario Gemini como se describe en la Solicitud Provisional U.S. Series n^{os} 60/734.465 y 60/736.562, y las solicitudes de patentes de utilidad en trámite junto con la presente que reivindican la prioridad de la Solicitud Provisional U.S. Serie n^o 60/734.465. El cuat Gemini usado en este ejemplo se obtuvo de SoyAPDMA y epíclorohidrina. Se preparó una disolución en KCl al 7% para contener 0,003 meq/g del SoyAPDMA-GQ y 0,003 meq/g del CCE de la Composición 1. De este modo, al igual que con las otras disoluciones, la concentración de los

compuestos de amonio cuaternario fue 0,006 meq/g. Las curvas de flujo en la Figura 16 son para medidas a 70°C y 90°C. Las medidas a 50°C no se pudieron obtener, debido a que el gel ascendió por el eje del husillo en la geometría del reómetro. El beneficio de esta formulación es sustancial, puesto que ningún componente solo puede formar un gel viscoelástico en una disolución de KCl al 7% (el SoyAPDMA-GQ cuando se usa solo no es incluso soluble en KCl por encima de alrededor de 3%). Sin embargo, la combinación de las dos composiciones cuaternarias muestra un comportamiento de gel sustancialmente por encima del umbral de 0,1 Pa.s a 90°C. De este modo, a la temperatura de 90°C y por debajo, se necesita menos gelante para mantener la viscosidad por encima del umbral.

La Figura 17 demuestra el beneficio de una formulación (Formulación 2) que usa tanto un CCE como un compuesto de amonio cuaternario alquilamínico de la técnica anterior, cloruro de erucil-N,N-di-(2-hidroxietil)-N-metilamonio (EHMAC). La Formulación 2 fue una disolución preparada en KCl al 7% para contener 0,003 meq/g de EHMAC y 0,003 meq/g del CCE de la Composición 12. De este modo, al igual que con las otras disoluciones, la concentración total de compuestos de amonio cuaternario fue 0,006 meq/g. El beneficio de esta formulación es sustancial, puesto que reduce el requisito del EHMAC costoso en alrededor de 50% en peso, aunque todavía mantiene la viscosidad a o por encima del nivel umbral. También sorprendentemente, esta formulación da como resultado un perfil anómalo de temperatura de viscosidad, y muestra una mayor viscosidad a 90°C que lo que lo hace a 70°C.

La Figura 18 demuestra el beneficio de una formulación (Formulación 3) que usa dos composiciones de CCE diferentes de la presente tecnología. Se preparó una disolución en KCl al 7% para contener 0,003 meq/g del CCE de la Composición 11 y 0,003 meq/g del CCE de la Composición 12. El margen por el cual la viscosidad de esta composición supera el requisito de viscosidad umbral de 0,1 Pa.s a 100 s⁻¹ sugiere que se pueden usar menores niveles de compuestos de amonio cuaternario para alcanzar y superar el requisito de viscosidad umbral de 0,1 Pa.s a 100 s⁻¹ para una disolución viscoelástica.

REIVINDICACIONES

1. Composición viscoelástica que comprende agua y por lo menos un éter de hidrato de carbono catiónico a fin de controlar la viscoelasticidad de la composición, en la que dicho al menos un éter de hidrato de carbono catiónico comprende uno o más fragmentos catiónicos y uno o más fragmentos de hidrato de carbono conectados a través de uno o más fragmentos conectores, en la que hidrato de carbono se refiere a un monosacárido, oligosacárido o su derivado que presenta un peso molecular medio ponderal igual o inferior a 3.000 Daltons; cada fragmento conector es un elemento seleccionado del grupo que consiste en grupos hidrocarbilo que presentan de 2 a 30 átomos de carbono y grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 2 a 30 átomos de carbono; cada fragmento catiónico comprende uno o más grupos amonio cuaternario; al menos algunos de los fragmentos de hidrato de carbono están conectados a los fragmentos conectores a través de grupos éter; y el éter de hidrato de carbono catiónico comprende al menos un hidrófobo, en la que el hidrófobo está enlazado químicamente a un sustituyente en el fragmento catiónico o el fragmento conector a través de un grupo funcional éster, carboxamida, o carboxamidina, siendo la cantidad de dicho éter de hidrato de carbono catiónico en la composición inferior a 15% en peso basada en el peso total de la composición.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que cada uno de los uno o más fragmentos de hidrato de carbono deriva de un elemento seleccionado del grupo que consiste en azúcares, azúcares reducidos, sus derivados, y sus combinaciones.
3. Composición según la reivindicación 1, en la que cada uno de los uno o más fragmentos de hidrato de carbono deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sacarosa, glucosa, fructosa, lactosa, maltosa, gliceraldehído, dihidroxiacetona, eritrosa, ribosa, ribulosa, xilosa, xilulosa, galactosa, manosa, sedoheptulosa, ácido neuramínico, dextrina, manitol, sorbitol, glicerol, sacarosa, ácido glucónico, ácido glucurónico, sus derivados, y sus mezclas.
4. Composición según la reivindicación 1, en la que cada uno de los uno o más fragmentos de hidratos de carbono comprende tres o más grupos hidroxilo, grupos hidroxilo alcoxilados, grupos hidroxilo alquilados, o una combinación de los mismos.
5. Composición según la reivindicación 1, en la que al menos uno de los uno o más fragmentos catiónicos comprende al menos un hidrófobo.
6. Composición según la reivindicación 1, en la que el hidrófobo deriva de un ácido carboxílico que presenta de 13 a 40 átomos de carbono.
7. Composición según la reivindicación 1, en la que el fragmento conector es hidrófilo.
8. Composición según la reivindicación 1, en la que el fragmento conector comprende grupos hidrocarbilo que presentan de 3 a 8 átomos de carbono, o grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 3 a 8 átomos de carbono.
9. Composición según la reivindicación 8, en la que el fragmento conector presenta una configuración lineal.
10. Composición según la reivindicación 1, en la que el fragmento conector comprende grupos hidrocarbilo que presentan de 9 a 21 átomos de carbono, o grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 9 a 21 átomos de carbono.
11. Composición según la reivindicación 10, en la que el fragmento conector presenta una configuración que comprende un anillo.
12. Composición según la reivindicación 1, en la que los grupos hidrocarbilo sustituidos para el fragmento conector presentan uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, alcoxi, ariloxi, aminas, ácido sulfónico, sulfonato, ácido fosfínico, fosfinato, ácido fosforoso, fosfito, ácido fosfórico, fosfato, fosfonato, sus derivados y sus combinaciones.
13. Composición según la reivindicación 1, en la que el fragmento conector deriva de un derivado de hidrato de carbono.
14. Composición según la reivindicación 13, en la que el fragmento conector deriva de una epihalohidrina.
15. Composición según la reivindicación 1, en la que la cantidad total de todos los compuestos de amonio cuaternario en la composición es inferior a 10% en peso sobre la base del peso total de la composición.
16. Composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en sales inorgánicas, ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos, poliacidos, sales de poliacidos, diácidos, sales de diácidos, tensioactivos aniónicos, hidrotropos aniónicos, sus derivados, y sus combinaciones.

17. Composición según la reivindicación 16, en la que la sal inorgánica se selecciona del grupo que consiste en cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio, cloruro de calcio, bromuro de sodio, bromuro de calcio, bromuro de cinc, formiato de potasio, cloruro de cesio, bromuro de cesio, y sus combinaciones.
18. Composición según la reivindicación 1, que es un líquido de tratamiento de perforación de pozo para procesos de estimulación de recuperación de hidrocarburos.
19. Composición según la reivindicación 18, que es un líquido de terminación de salmuera y comprende además una cantidad suficiente de sales metálicas.
20. Procedimiento para tratar una perforación de pozo para mejorar la recuperación de hidrocarburos, que comprende aplicar a la perforación de pozo un líquido de tratamiento de la perforación de pozo para procesos de estimulación de recuperación de hidrocarburos, que comprende agua y una cantidad suficiente de al menos un éter de hidrato de carbono catiónico, en el que dicho al menos un éter de hidrato de carbono catiónico comprende uno o más fragmentos catiónicos y uno o más fragmentos de hidrato de carbono conectados a través de uno o más fragmentos conectores, en el que hidrato de carbono se refiere a un monosacárido, oligosacárido o derivado del mismo que presenta un peso molecular medio ponderal igual o inferior a 3.000 Daltons; cada fragmento conector es un elemento seleccionado del grupo que consiste en grupos hidrocarbilo que presentan de 2 a 30 átomos de carbono y grupos hidrocarbilo sustituidos que presentan de 2 a 30 átomos de carbono; cada fragmento catiónico comprende uno o más grupos de amonio cuaternario; al menos algunos de los fragmentos de hidrato de carbono están conectados a los fragmentos conectores a través de grupos éter; y el éter de hidrato de carbono catiónico comprende al menos un hidrófobo, en el que el hidrófobo está enlazado químicamente a un sustituyente en el fragmento catiónico o el fragmento conector a través de un grupo funcional éster, carboxamida, o carboxamidina.
21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que el líquido de tratamiento de la perforación de pozo mantiene la viscoelasticidad a una temperatura superior a 110°C.

Figura 1

Bloques de construcción

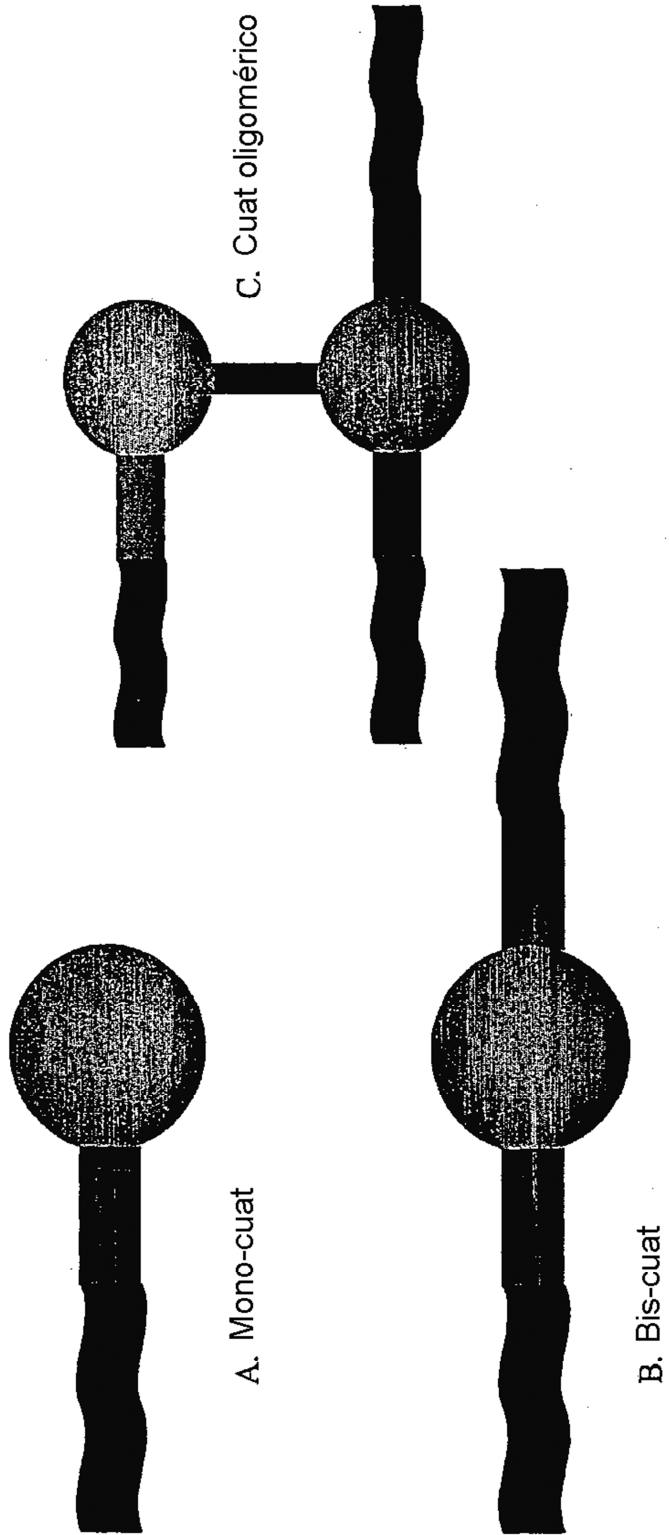
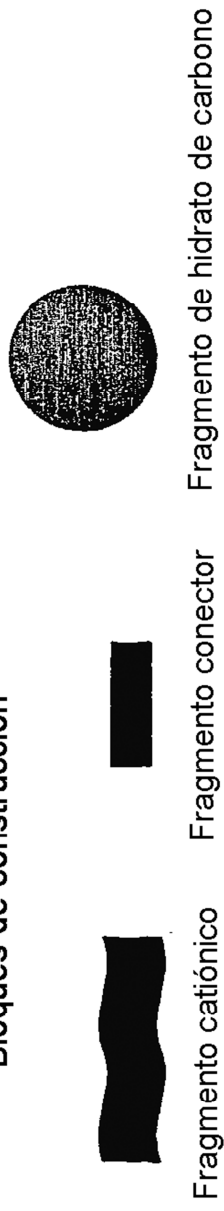


Figura 2

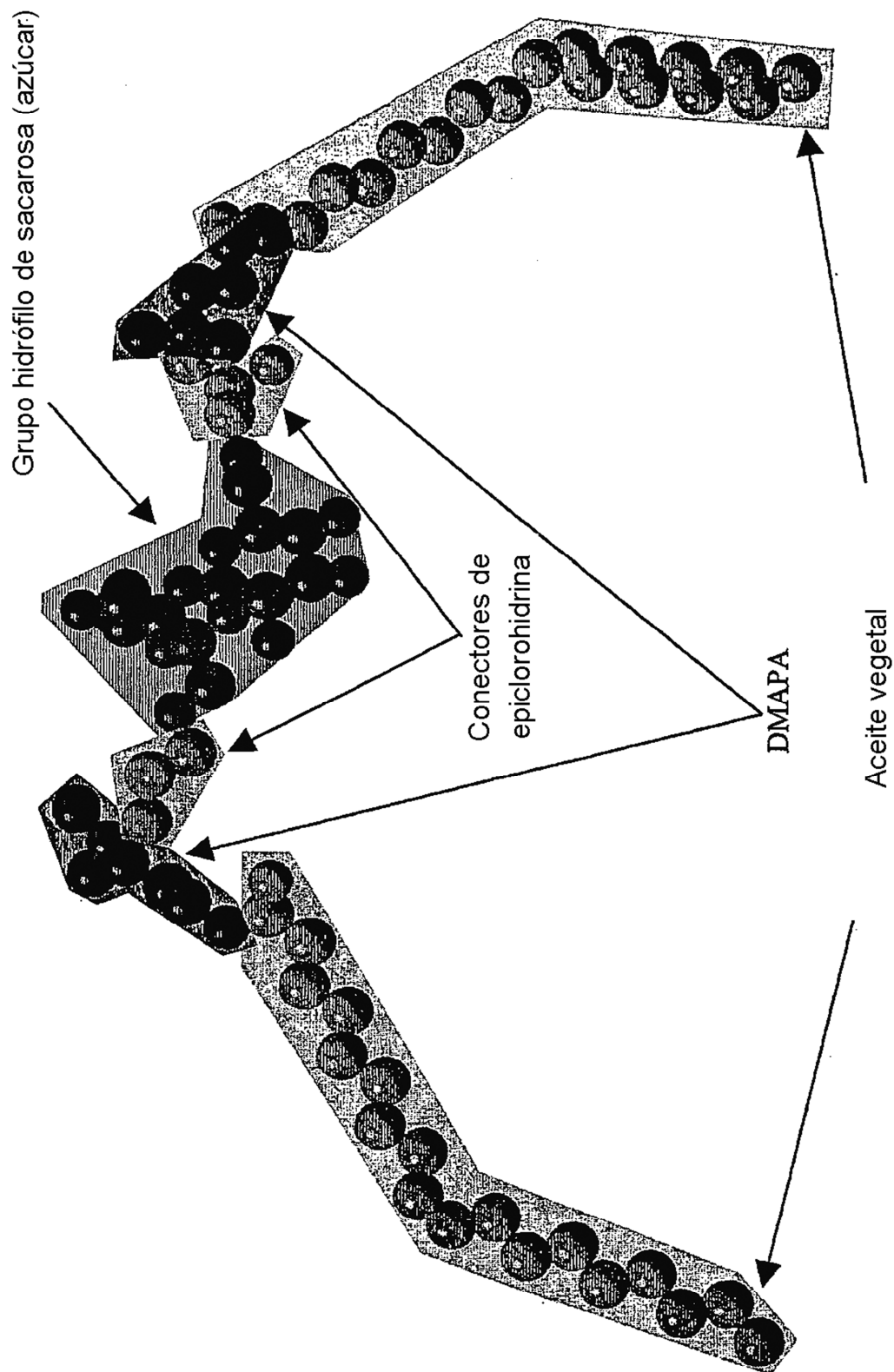


Figura 3

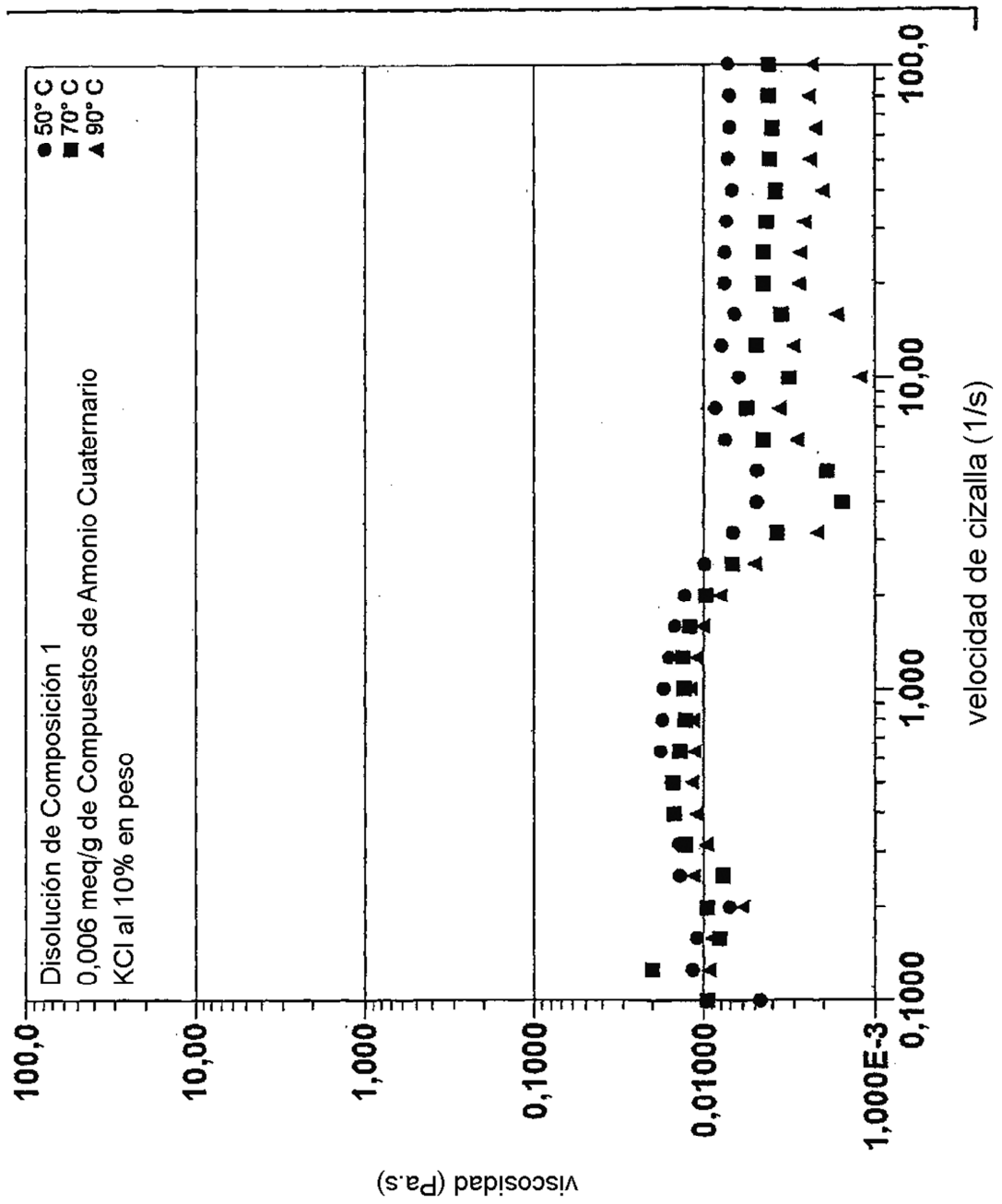


Figura 4

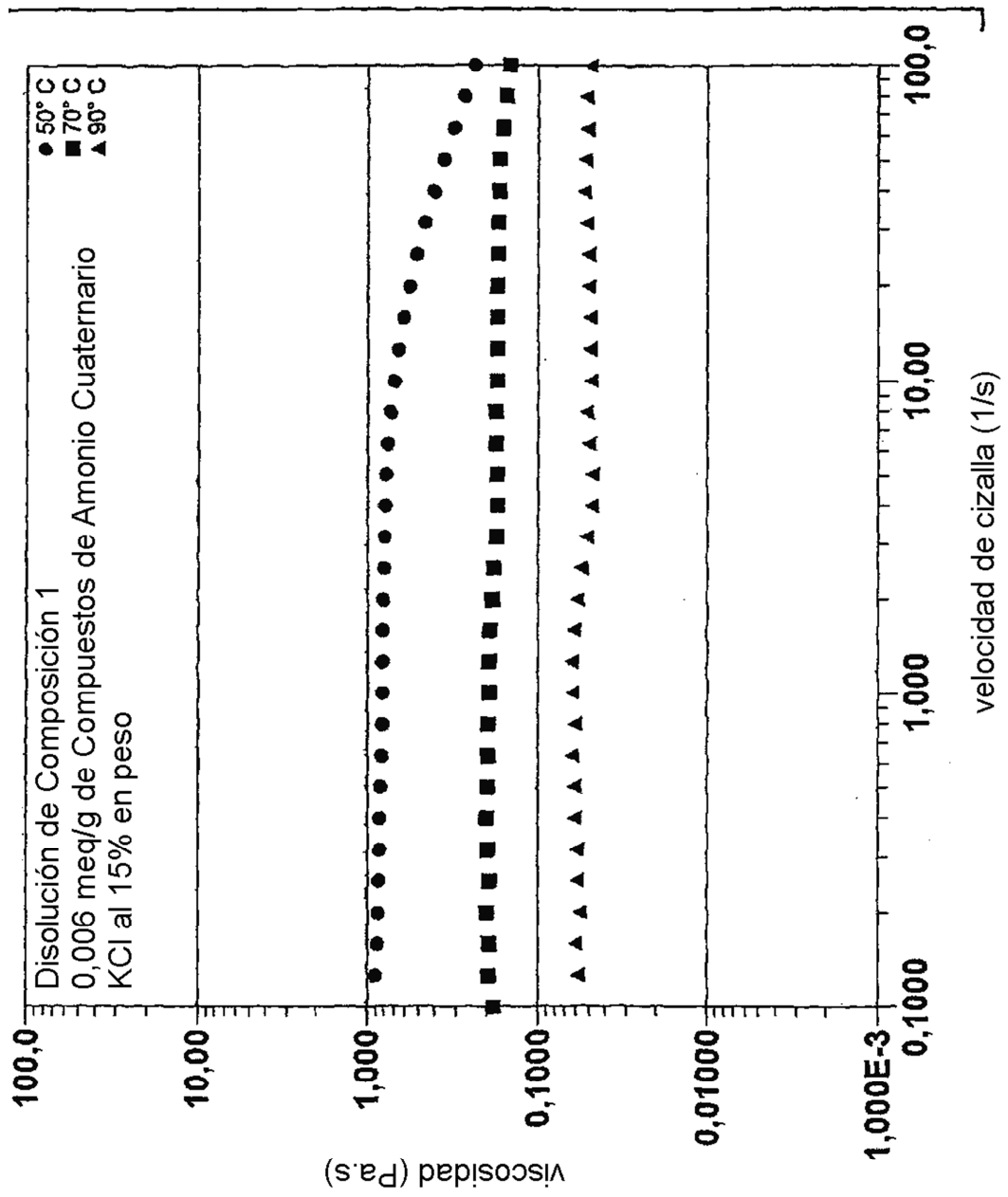


Figura 5

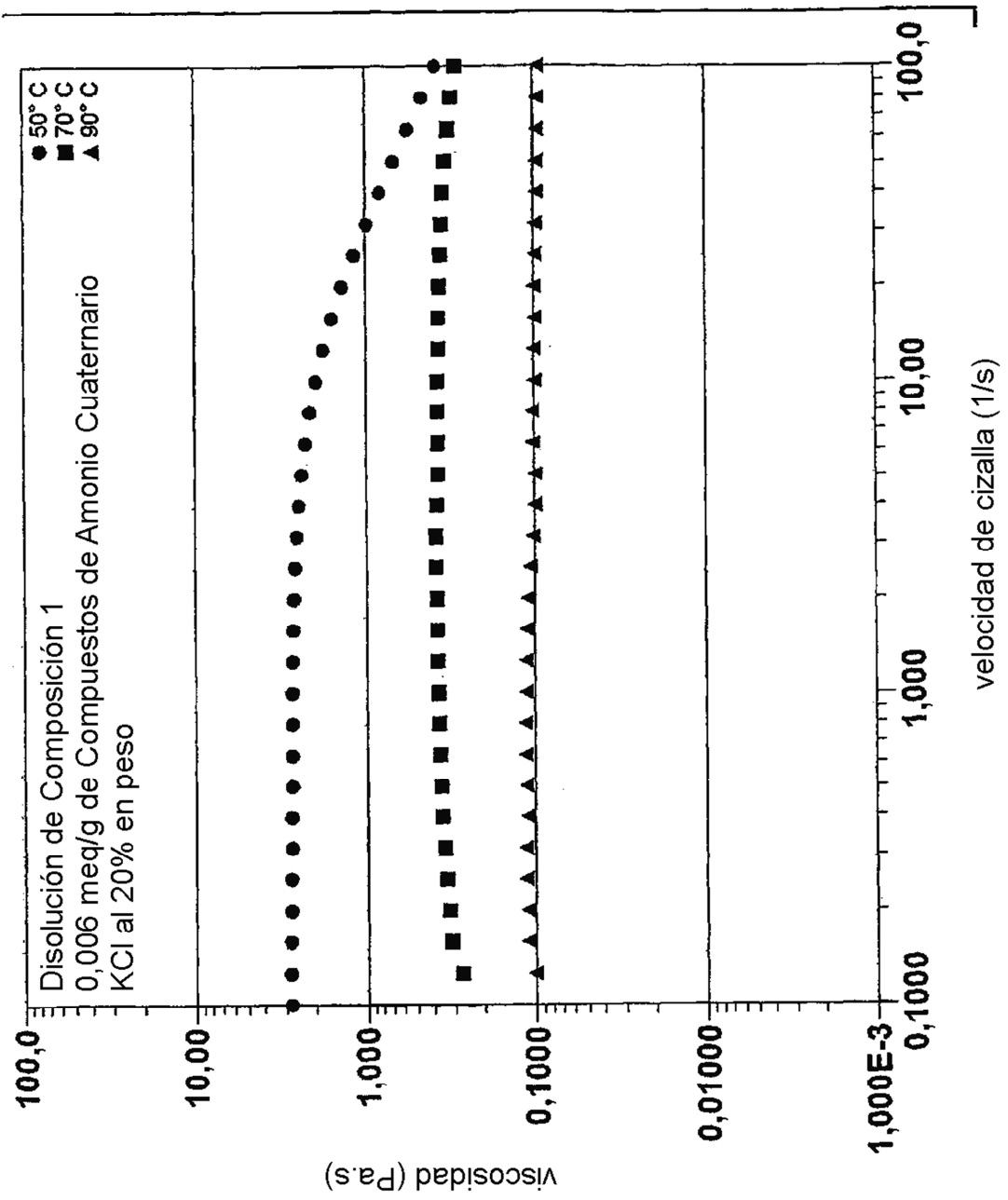


Figura 6

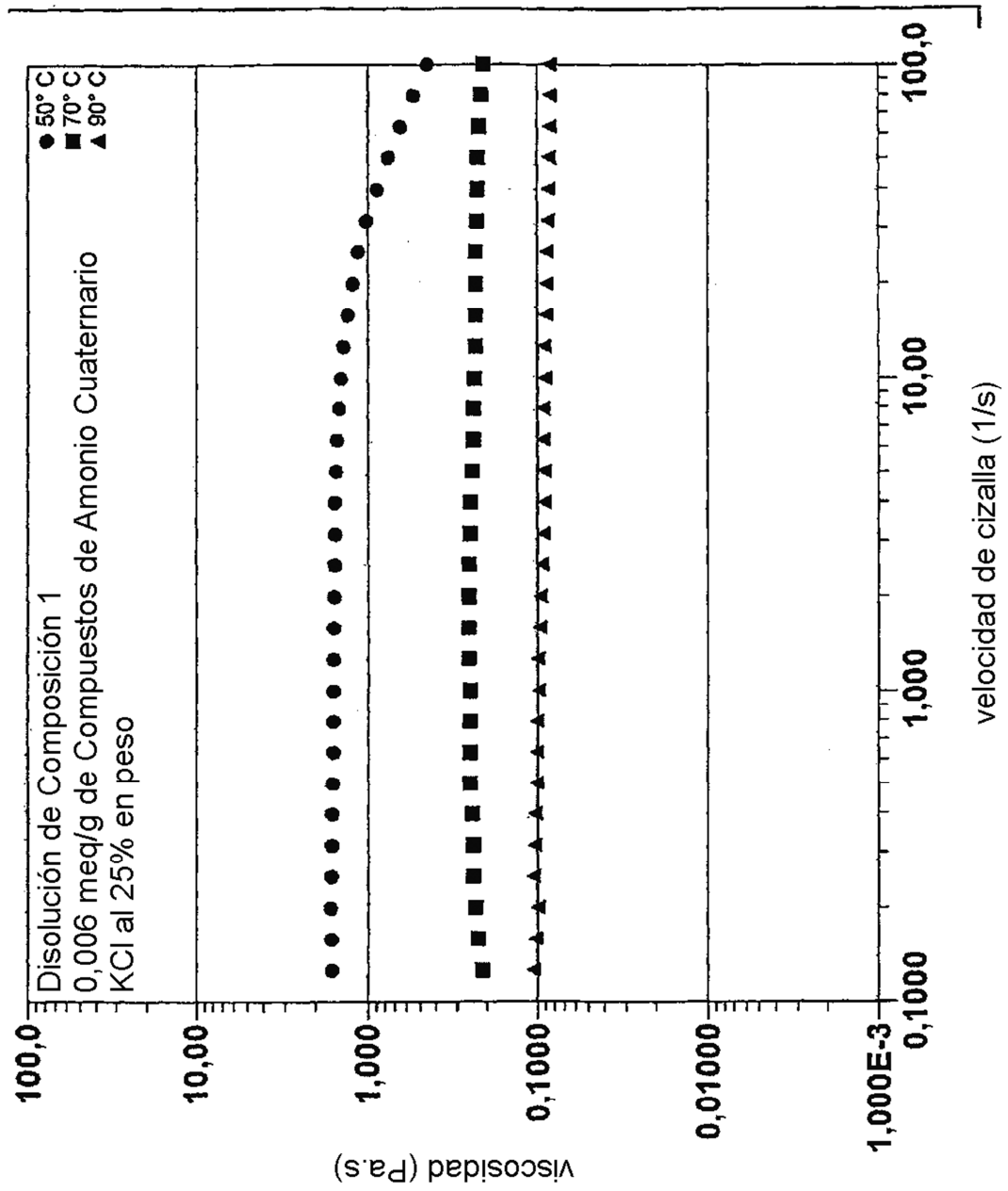


Figura 7

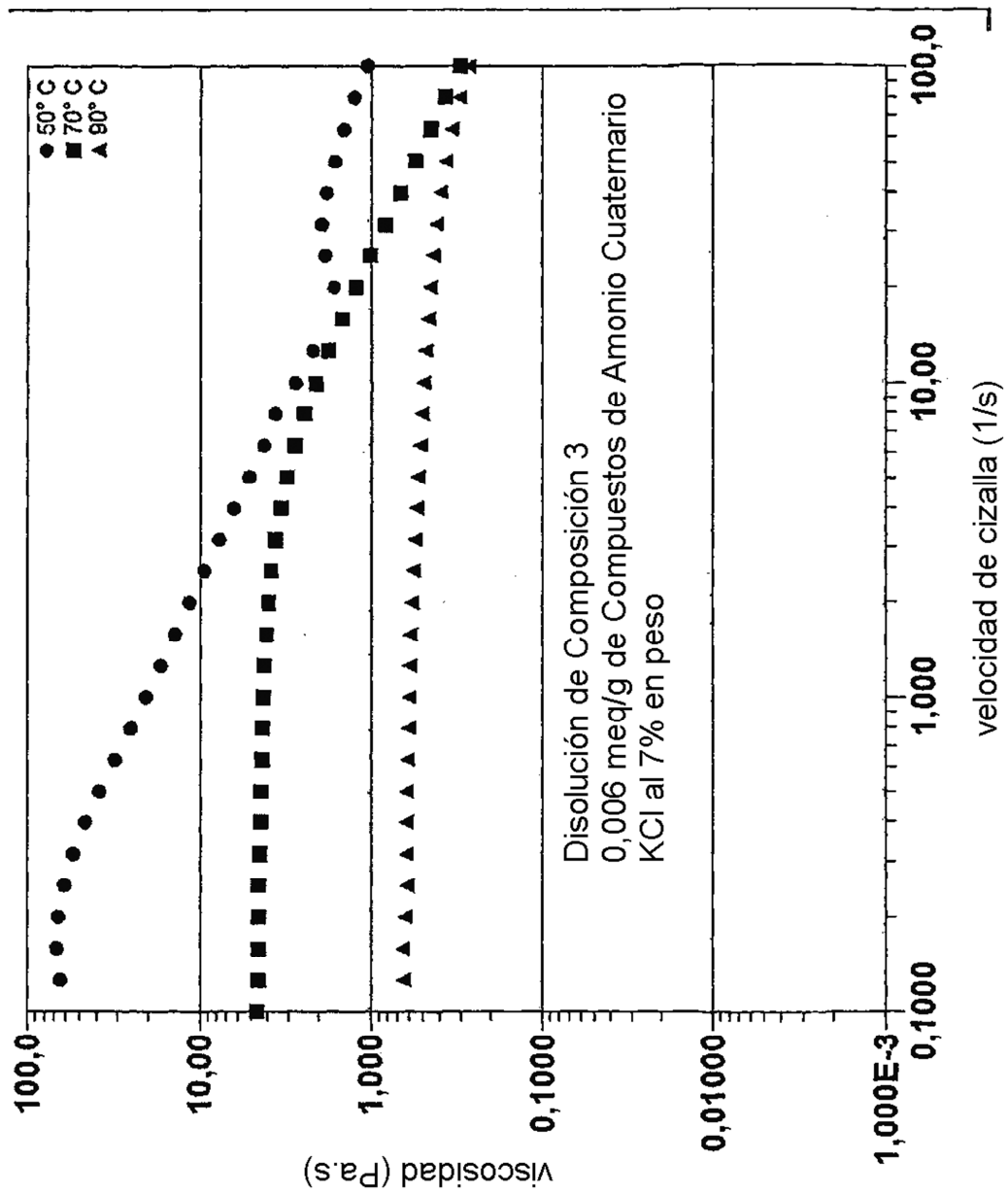


Figura 8

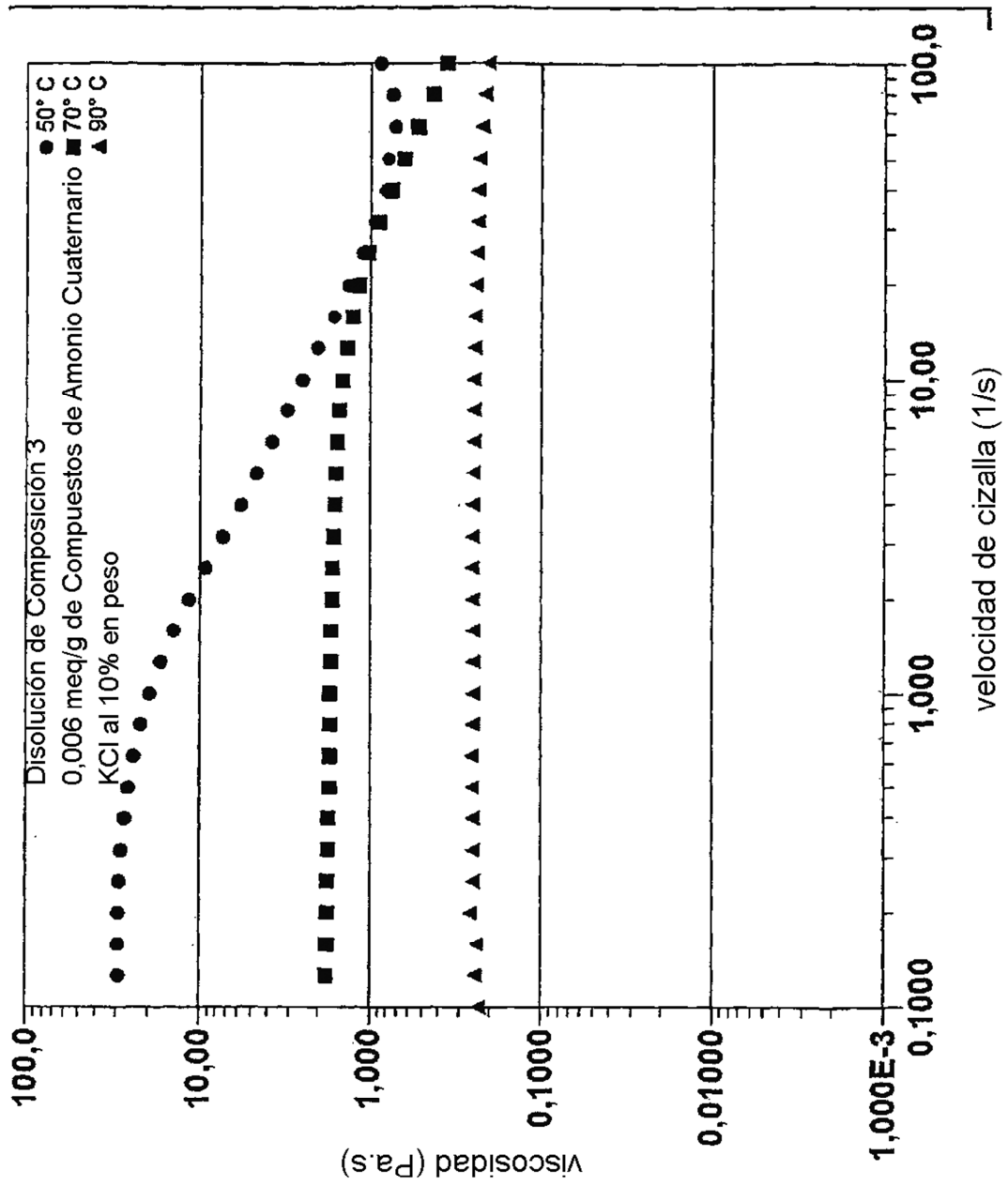


Figura 9

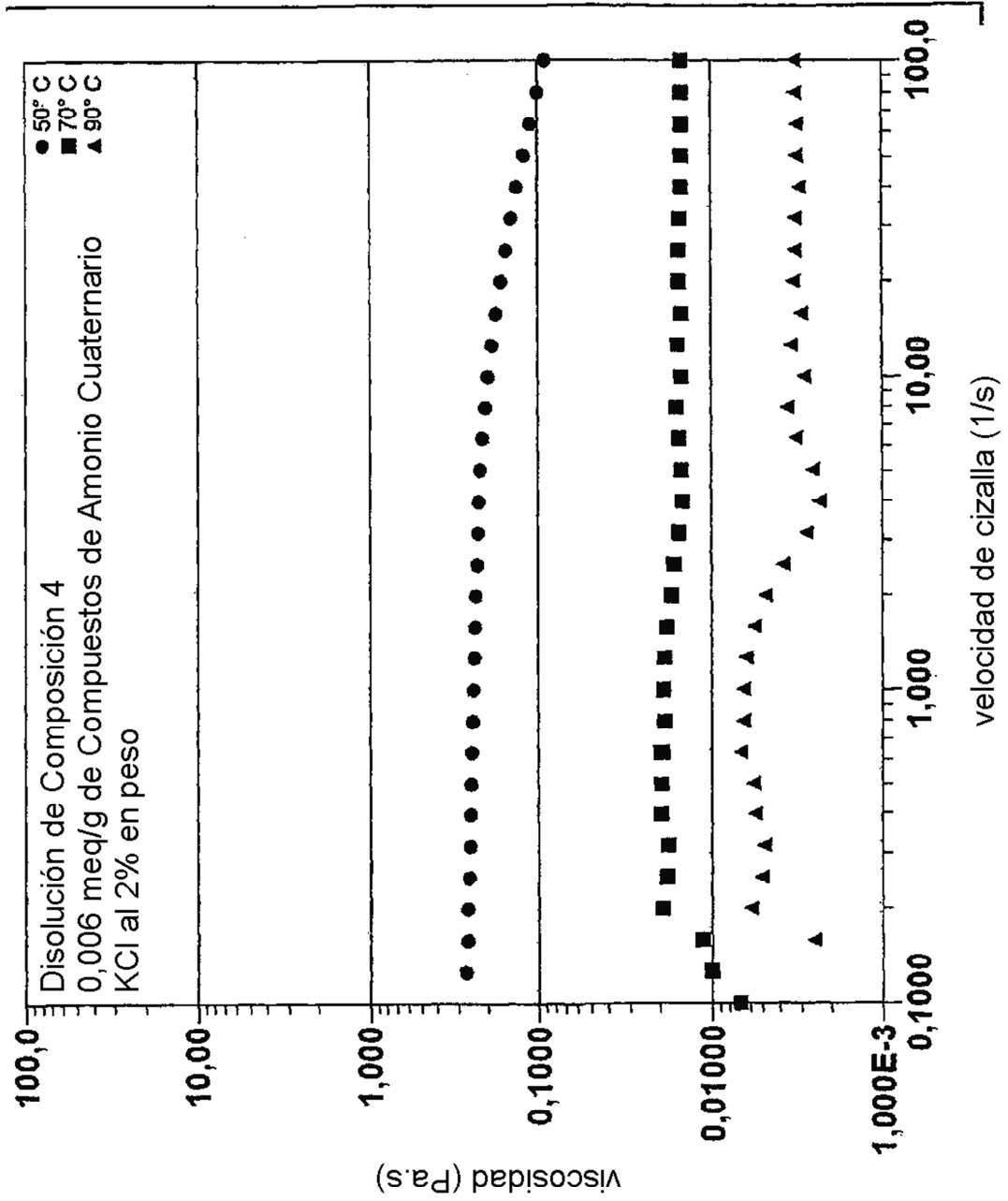


Figura 10

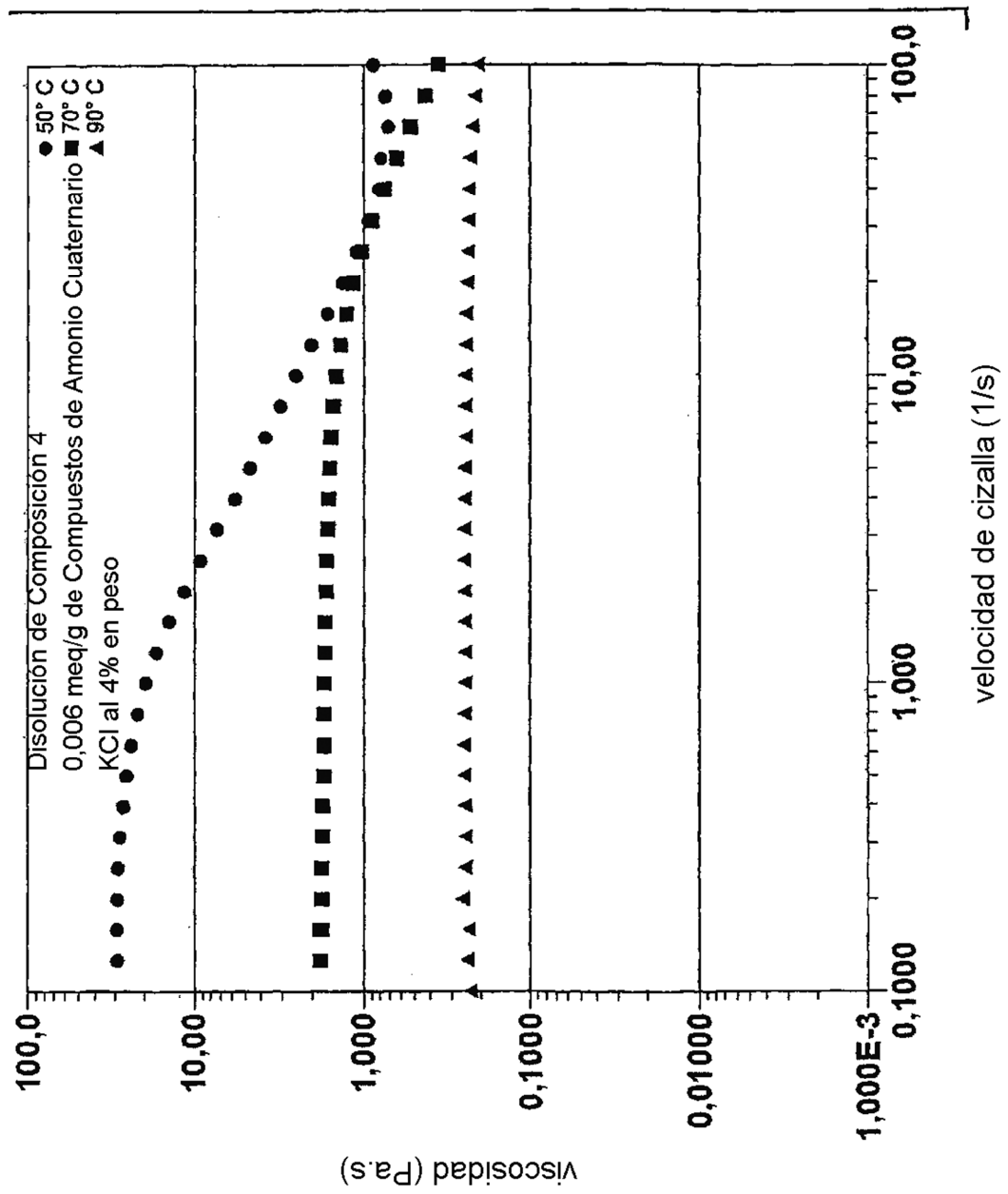


Figura 11

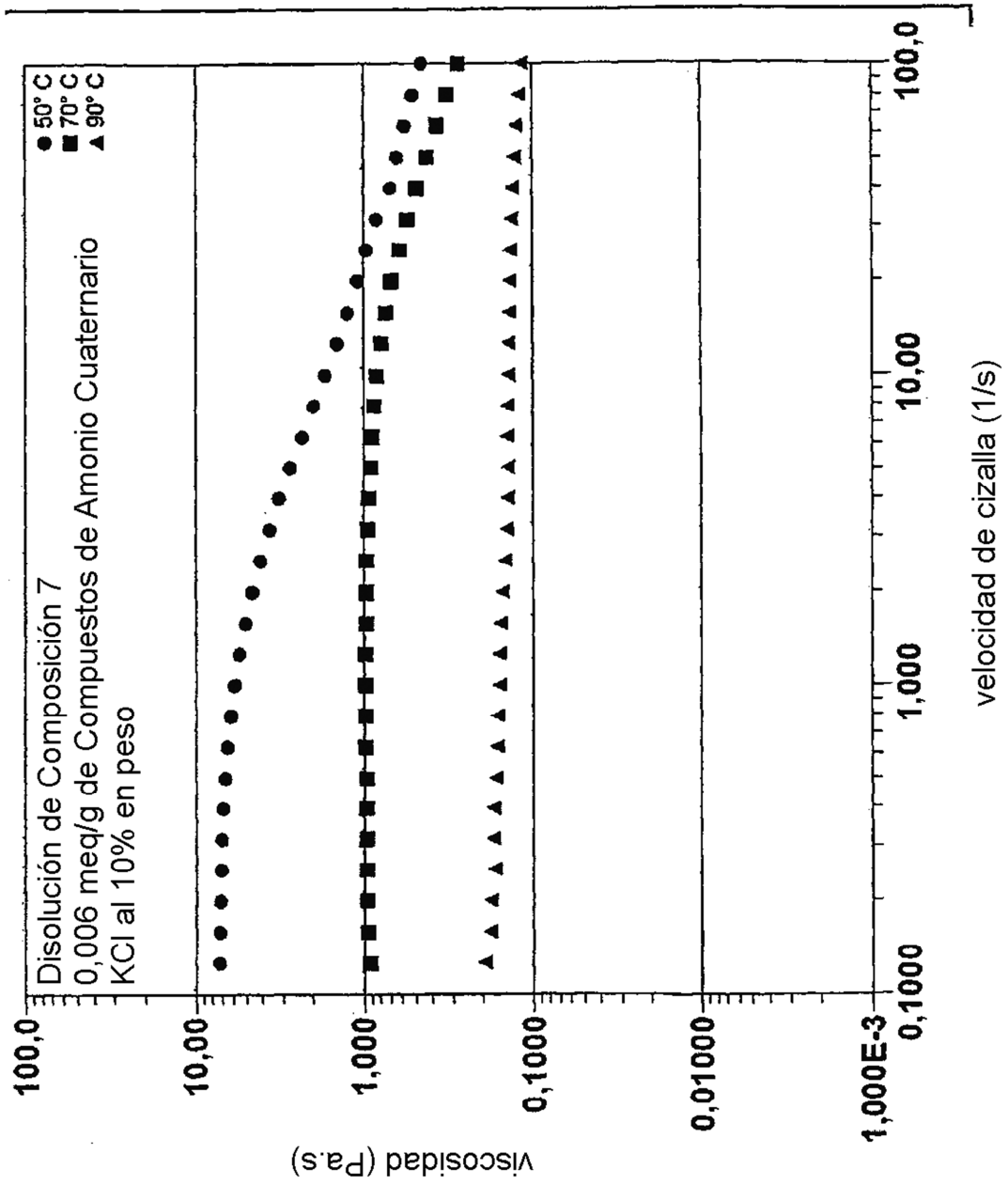


Figura 12

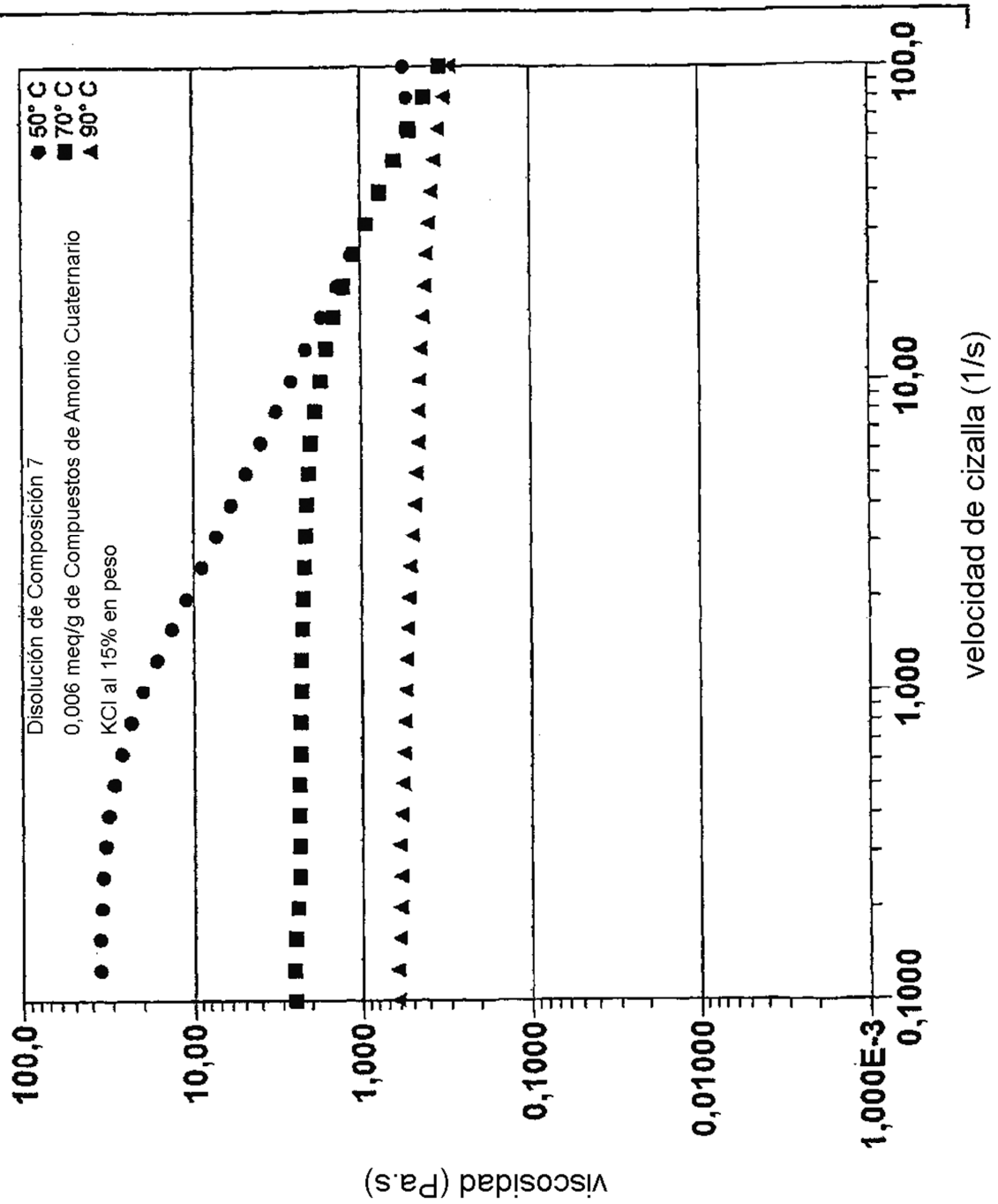


Figura 13

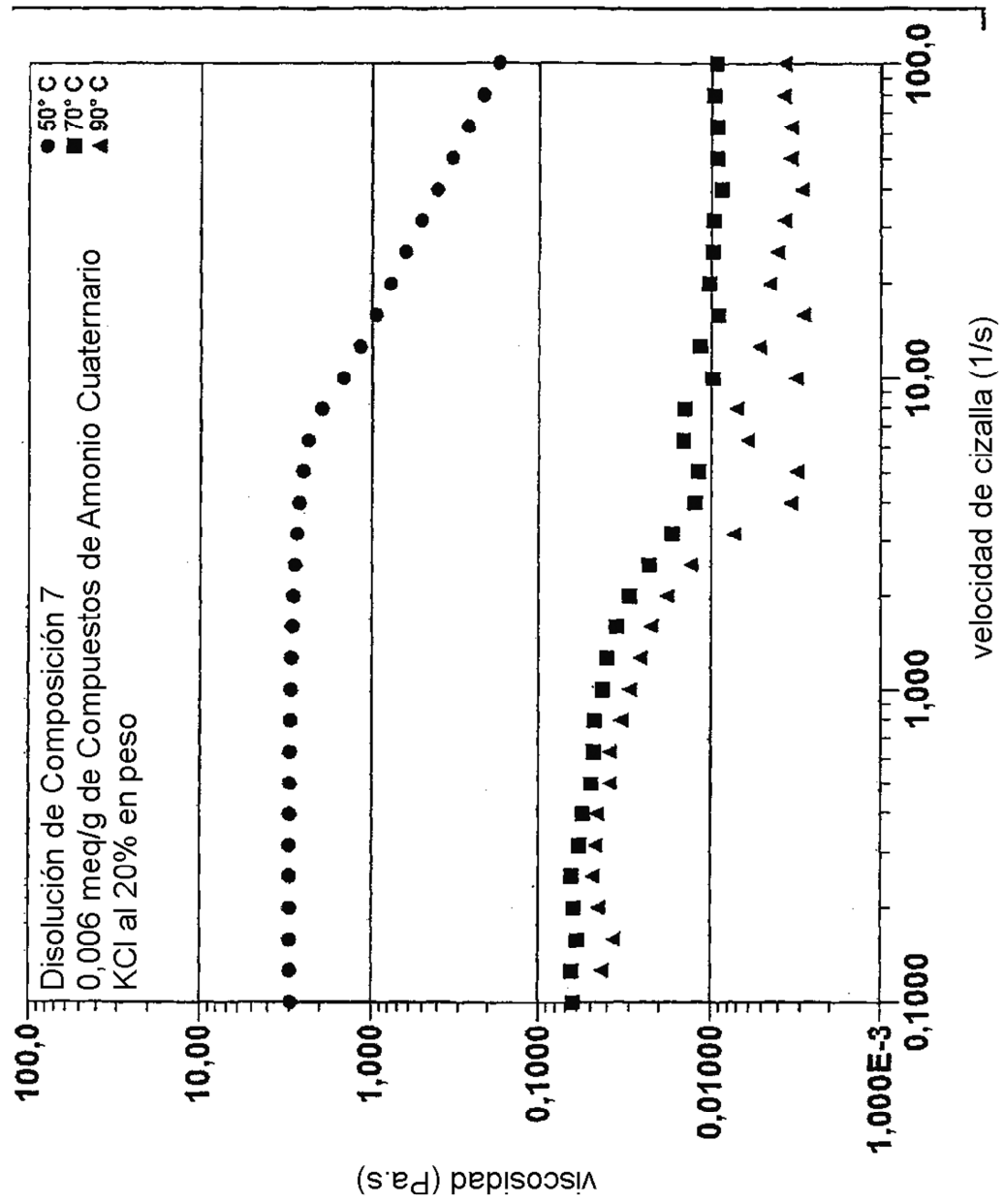


Figura 14

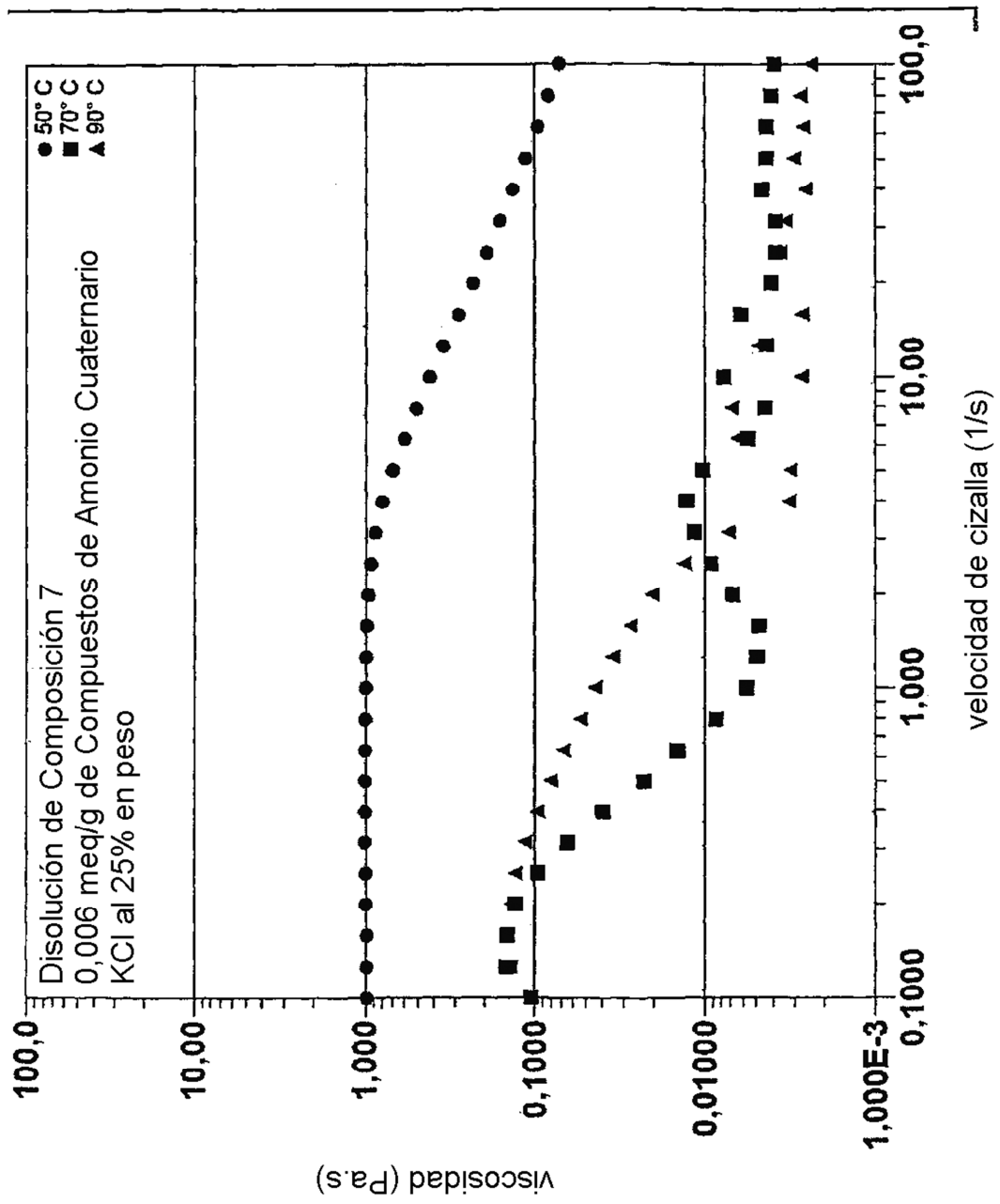


Figura 15

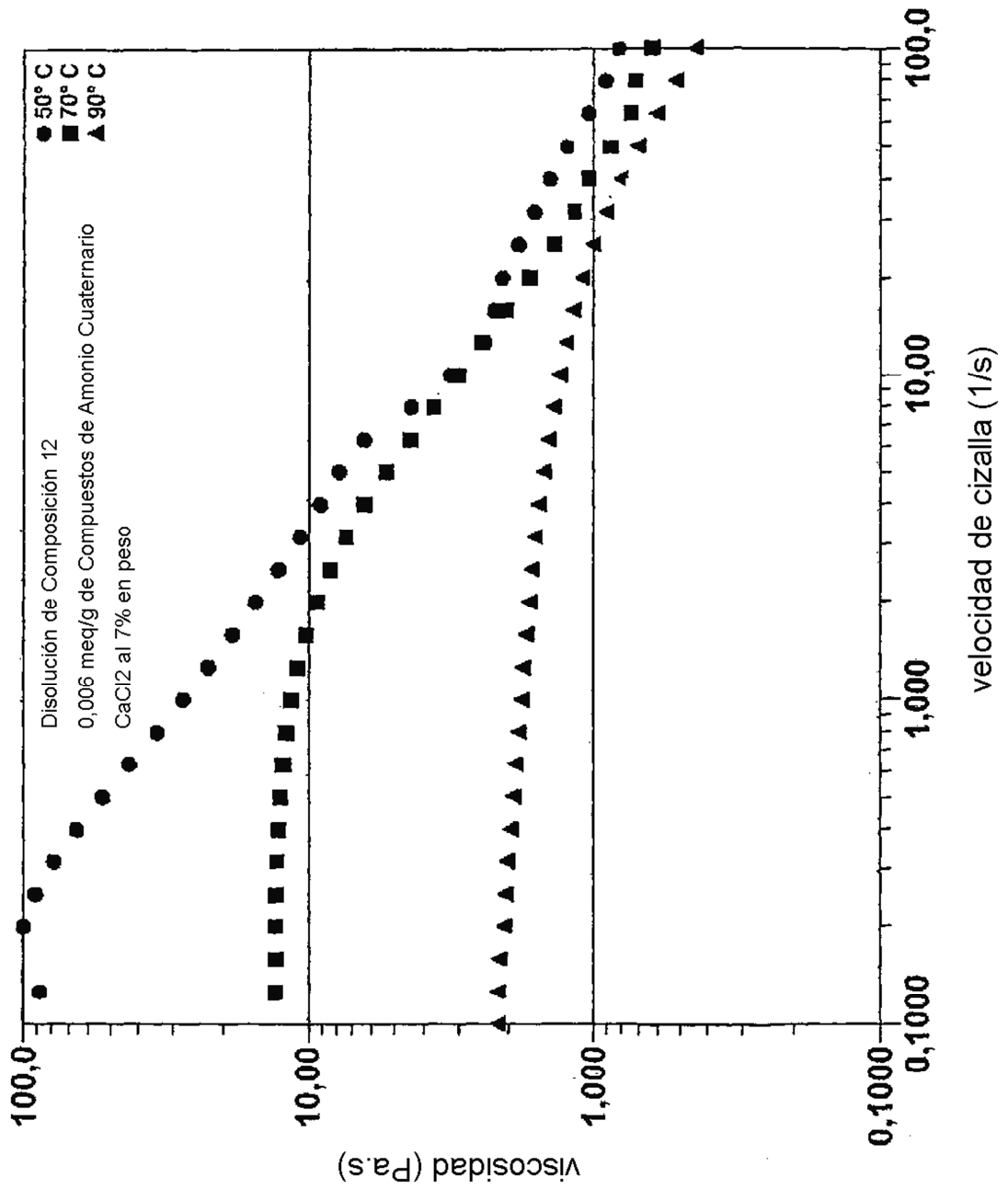


Figura 16

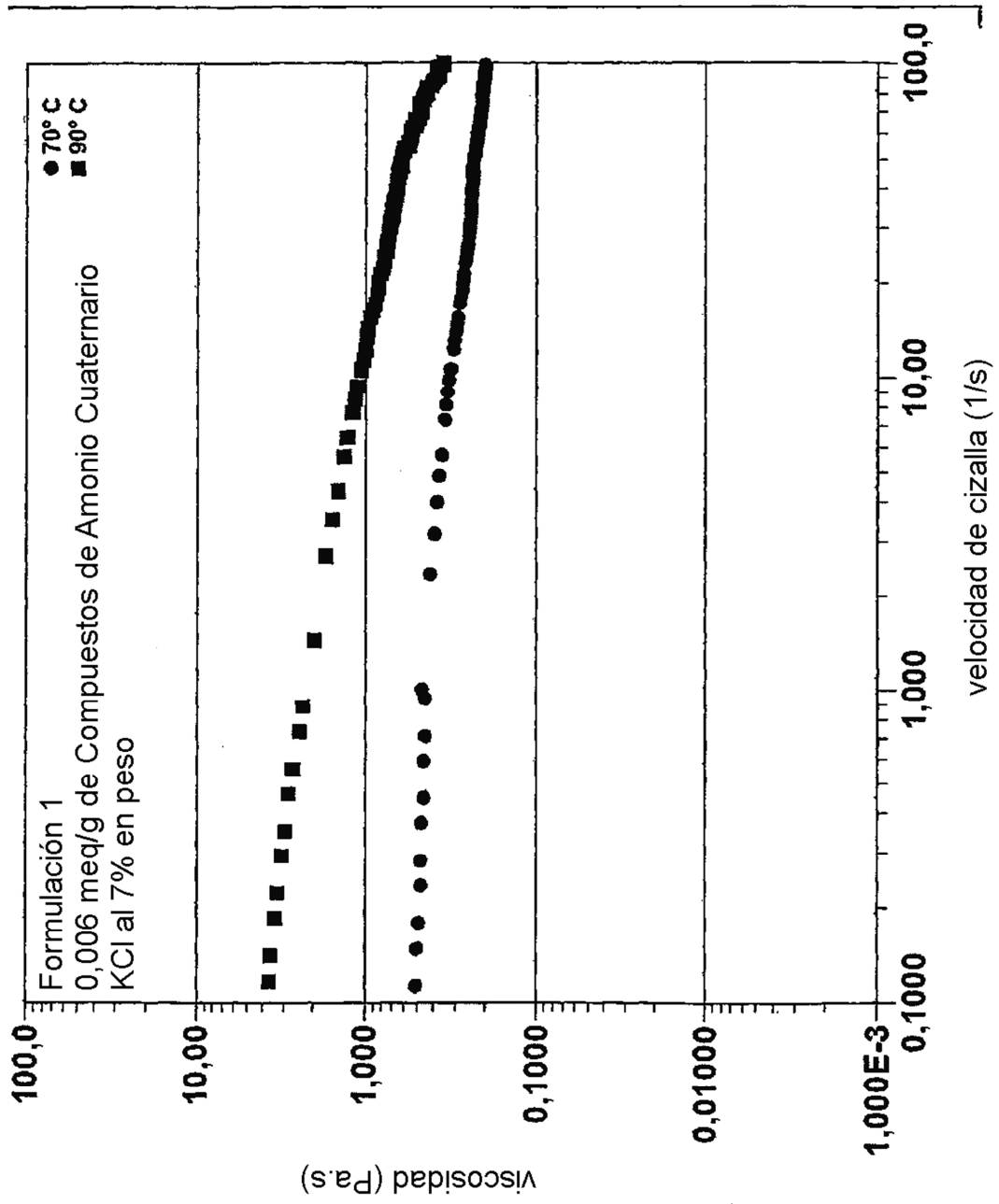


Figura 17

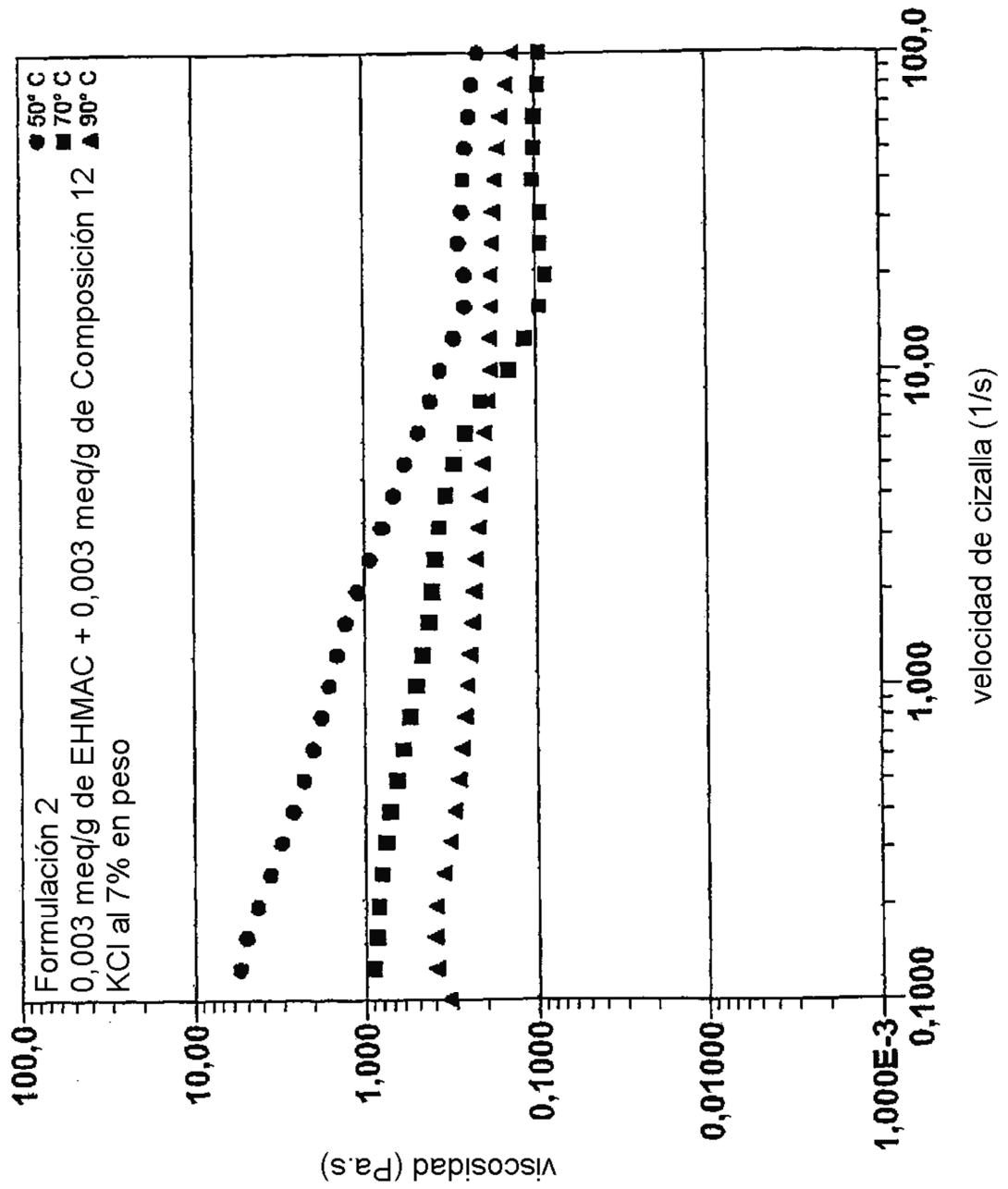


Figura 18

