

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10	ES	11	478908	10	A1
21		22	FECHA DE PRESENTACION		
			23 MAR. 1979		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
INGLATERRA ESTA PRIOR. 23 MAR 1978 N. 1.978		
INGLATERRA ESTA PRIOR		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L 67/08; B01F 17/52	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES SURFACTANTES A BASE DE DOS TIPOS DE POLIESTER.		
71 SOLICITANTE (S)		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.		
72 INVENTOR (ES)		
ALAN STUART BAKER.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

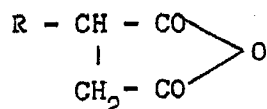
Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevas composiciones de utilidad como surfactantes para la emulsificación de aceites en medios acuosos. Igualmente, se relaciona con la producción de emulsiones del tipo de aceite-en-agua que incorporan dichas nuevas composiciones.

La literatura hasta ahora publicada contiene numerosas referencias al empleo de derivados de ácidos alquil-succínicos o alquenilsuccínicos como materiales detergentes de superficie activa. De este modo, la patente británica No. 1,055.337 describe ésteres obtenidos por reacción de un anhídrido succínico sustituido con hidrocarburo saturado, que contiene al menos 50 átomos de carbono alifáticos en el grupo sustituyente, con un alcohol polihídrico tal como un alquilen-glicol o un polialquilenglicol, así como el empleo de dichos ésteres como aditivos para impartir propiedades detergentes a lubricantes. La patente USA No. 3.255.108 describe emulsiones estables de agua-en-aceite preparadas con la ayuda de ésteres similares. Esteres preferidos para estas aplicaciones parecen ser aquellos en donde el sustituyente hidrocarburo del radical ácido succínico se deriva de un polímero de una mono-olefina que tiene un peso molecular de 750 a 5.000. Otras publicaciones describen ésteres de ácidos succínicos sustituidos en donde los sustituyentes son de cadenas alifáticas mucho más cortas que estos, por ejemplo, grupos alqueniilo conteniendo 12 ó 18 átomos de carbono. La patente USA No. 3.057.890 describe ésteres de dichos ácidos con mezclas de polialquilenglicoles y el empleo de los ésteres como agentes des-emulsionantes para emulsiones de agua-en-aceite.

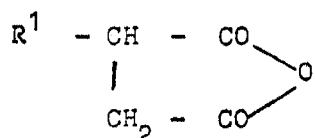
Sin embargo, con anterioridad no se ha sugerido

que en la mezcla de ésteres de ácidos succínicos sustituidos de cadena larga con ésteres de ácidos succínicos sustituidos de cadena corta puede tener un mérito especial. Se ha encontrado ahora que algunas de dichas mezclas muestran sorprendentes propiedades surfactantes sinérgicas que son valiosas para la emulsificación de aceites en medios acuosos.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una composición surfactante, que comprende mezclar sinérgicamente (a) de 5 a 95 % en peso de un poliéster obtenido por condensación de (i) un anhídrido alquil- o alquenil-succínico de fórmula:



en donde R es un sustituyente hidrocarburo saturado o insaturado derivado de un polímero de una monoolefina, conteniendo la cadena de dicho polímero de 40 a 500 átomos de carbono y (ii) un polialquilenglicol que tiene un peso molecular de 400 a 20.000 y es soluble en agua en un grado de por lo menos 5 % en peso a 25°C, conteniendo el poliéster así obtenido de 10 a 80 %, preferiblemente de 20 a 60 %, en peso de residuos del polialquilenglicol (ii); con (b) 95 a 5 % en peso de un poliéster obtenido por condensación de (iii) un anhídrido alquil- ó alquenil-succínico de fórmula:



en la que R¹ es un radical alquilo o alqueno con 8 a 18 átomos de carbono y (iv) un polialquilenglicol que tiene un peso

5 molecular de 200 a 4.000 y es soluble en agua en un grado de por lo menos 5 % en peso a 25°C, conteniendo el poliéster así obtenido de 10 a 80 %, con preferencia de 20 a 60 %, en peso de residuos del polialquilenglicol (iv); estando basados los citados porcentajes en peso de los componentes (a) y (b) respectivamente de la composición en los pesos combinados de aquellos componentes.

10 Los anhídridos alquil- o alquenil-succínicos (i) y (iii) que se utilizan en la producción de los componentes de poliéster (a) y (b) respectivamente, son materiales comerciales conocidos. Mediante una reacción de adición entre una poliolefina que contiene un grupo insaturado terminal o una mono-olefina, tal y como pueda ser el caso, y anhídrido maleico, a una temperatura elevada, normalmente en presencia
15 de un catalizador tal como un halógeno, se obtienen aquellos miembros de la clase en donde el grupo R o R¹ como se muestra en las fórmulas anteriores, retiene un enlace insaturado. Mediante ulterior hidrogenación, estos productos se pueden convertir en aquellos miembros de la clase en donde R ó R¹
20 está saturado. Para la producción de los anhídridos (i), poliolefinas adecuadas incluyen las obtenidas por polimerización de una mono-olefina que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo etileno, propileno, butileno, isobutileno y mezclas de los mismos, conteniendo los polímeros derivados de 40 a
25 500 átomos de carbono en la cadena como ya se ha indicado anteriormente. Para la obtención de los anhídridos (iii), mono-olefinas adecuadas incluyen aquellas que contienen de 8 a 18 átomos de carbono, por ejemplo noneno, deceno, dodeceno y octadeceno.

30 Un anhídrido alquil- ó alquenil-succínico pre-

ferido del tipo (i) es anhídrido (poliisobutenil)succínico que contiene de 50 a 200 átomos de carbono en la cadena alquenoilo.

5 Un anhídrido alquil- o alquenil-succínico preferido del tipo (iii) es anhídrido dodecenilsuccínico.

Los anhídridos alquil- o alquenil-succínicos (i) y (iii) pueden estar constituidos cada uno, si se desea, por una mezcla de dos o más compuestos diferentes que satisfacen respectivamente las definiciones anteriores.

10 Los polialquilenglicoles (ii) y (iv) que se utilizan en la producción de los poliésteres (a) y (b) respectivamente, pueden ser, por ejemplo, polietilenglicoles, poli(etileno-propileno)glicoles mixtos o poli(etileno-butileno)glicoles mixtos, a condición de que satisfagan los requerimientos de peso molecular y solubilidad en agua anteriormente establecidos. Con el fin de que los polialquilenglicoles tengan la solubilidad en agua requerida, los mismos necesitaran normalmente contener al menos una proporción principal de unidades recurrentes de oxietileno. Los polialquilenglicoles son también materiales disponibles en el comercio y puede emplearse uno solo de tales compuestos o bien una mezcla de dos o más metales compuestos de diferente composición y/o peso molecular, en la producción de cada uno de los poliésteres (a) y (b), si así se desea.

25 Polialquilenglicoles preferidos para usarse en la preparación del poliéster (a) y del poliéster (b), son polietilenglicoles con un peso molecular promedio de 400 a 1.000 respectivamente.

Además de los polialquilenglicoles pueden in-

corporarse otros polioles tales como glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol, con el fin de ajustar la funcionalidad global de los componentes y/o aumentar el grado de ramificación de los polímeros.

5 Las proporciones relativas de los constituyentes (i) y (ii), ó (iii) y (iv) según sea el caso, que se utilizan en la producción de los poliésteres (a) y (b) se eligen de acuerdo con los principios ya bien conocidos en la técnica de las resinas de poliéster y resinas alquídicas, consistentes
10 con la satisfacción de los requerimientos anteriormente indicados en relación con el contenido en los poliésteres de los residuos de polialquilenglicol (ii) y (iv) respectivamente. En general, las proporciones se eligen de manera que se alcance un equilibrio estequiométrico entre los grupos carboxilo derivados del anhídrido (i) o (iii) y los grupos hidroxilo
15 suministrados por el glicol (ii) ó (iv), respectivamente. Preferiblemente, este equilibrio y/o el grado en el cual se condensan entre sí los constituyentes, se eligen de manera que el poliéster tenga un índice de acidez inferior a 50 mg
20 KOH/g, con preferencia inferior a 25 mg KOH/g.

Si se desea, puede incluirse también en los constituyentes, a partir de los cuales se prepara el poliéster (a) o el poliéster (b), un ácido graso monobásico tal como ácido caproico, con lo cual las características del poliéster
25 pueden controlarse de forma independiente del grado de condensación de los constituyentes a partir de los cuales se forma. Además, puede incluirse también opcionalmente ácidos polibásicos tales como los ya conocidos en la producción de poliésteres o resinas alquídicas, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subórico, ácido azelaico, ácido
30

ftálico, ácido tereftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido trimelítico o ácido piromelítico (o los correspondientes anhídridos cuando sean aplicables).

5 Los poliésteres pueden producirse por reacción conjunta de los constituyentes anteriormente descritos bajo las condiciones convencionales para la preparación de tales polímeros de condensación. Normalmente, los constituyentes se calientan entre sí a una temperatura de 180 a 260°C, si se desea en presencia de un disolvente y también opcionalmente
10 en presencia de un catalizador de esterificación tal como octoato de zirconio o titanato de tetrabutilo, hasta que el índice de acidez a descendido al nivel deseado.

Si se desea, los poliésteres pueden neutralizarse total o parcialmente después de su preparación por tratamiento de una o más bases orgánicas, tales como dimetiletanol-
15 amina o trietanolamina. De éste modo, la totalidad o parte de los grupos carboxilo residuales del poliéster pueden convertirse a grupos de sal de amina. Igualmente, pueden utilizarse bases inorgánicas para llevar a cabo la neutralización, pero
20 se prefiere las bases orgánicas.

Las composiciones preferidas obtenidas según la invención comprenden de 20 a 95 % en peso del componente de poliéster (a) anterior y de 80 a 5 % en peso del componente de poliéster (b) anterior, estando basados estos porcentajes
25 en los pesos combinados de los componentes (a) y (b).

Las composiciones obtenidas según la invención son de utilidad como surfactantes para la emulsificación de aceites en medios acuosos. Se ha encontrado que las composiciones superiores a este respecto a cualquiera de los compo-
30 nentes de poliéster (a) o (b) cuando se utilizan individual-

mente. En general, los poliésteres del tipo (a), es decir los basados en ácidos alquil- o alquenil-succínicos en donde el grupo sustituyente hidrocarburo es de naturaleza polimérica, son unos estabilizadores de emulsión muy eficaces en el sentido de que las emulsiones del tipo aceite-en-agua preparadas con su ayuda, exhiben un elevado grado de estabilidad de la fase dispersa, pero tienen la desventaja de que con el fin de producir las emulsiones se requiere un elevado suministro de energía de esfuerzo cortante en las fases de aceite y agua. De este modo, en la práctica, las emulsiones solamente pueden producirse con ayuda de emulsionadores mecánicos de alto esfuerzo cortante tal como el emulsionador-mezclador Silverson. Por el contrario, se ha encontrado que los poliésteres del tipo "b", es decir aquellos basados en ácidos alquil- o alquenil-succínicos en donde el grupo sustituyente hidrocarburo es de una longitud de cadena relativamente corta, exhiben una actividad superficial considerable ya que reducen la tensión interfacial de un modo muy significativo en la interfase aceite/agua, pero son emulsionantes ineficaces incluso cuando se utiliza un alto grado de energía, formando solamente emulsiones bastas que se rompen fácilmente al cesar el esfuerzo cortante.

Las composiciones surfactantes obtenidas según la invención, que combinan estos dos tipos de poliéster, permiten la producción de emulsiones del aceite-en-agua bajo condiciones de pequeña energía y, al mismo tiempo, confieren un alto grado de estabilidad en las emulsiones obtenidas. Se ha encontrado que la combinación de los dos tipos de surfactante proporciona, a la misma concentración total de surfactante, una tensión interfacial aceite/agua más pequeña que la proporcionada por cualquiera de los surfactantes por sí solos.

5 Aceites que pueden ser emulsionados por medios acuosos con la ayuda de las composiciones, incluyen líquidos inmiscibles en agua tales como hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos; hidrocarburos clorados; aceites minerales, incluyendo fracciones altamente parafínicas; glicéridos tales como aceites vegetales; aceites de pescado; y ácidos grasos.

10 Los medios acuosos en los cuales pueden emulsionarse los aceites comprenden agua misma, incluyendo agua de mar y, en general, agua que contiene en disolución diversas proporciones de iones solubles tales como aquellos de metales alcalinos, amonio, calcio, magnesio, cloruro o sulfato, así como soluciones acuosas de disolventes no acuosos, inmiscibles en aceite pero miscibles con agua, para los polialquilenglicoles, tales como etilenglicol y glicerol.

15 La elección de las composiciones de los componentes de poliéster (a) y (b), y sus proporciones relativas, que son más adecuadas para un sistema particular de aceite/medio acoso, podrá efectuarse fácilmente por los expertos en la técnica de los surfactantes y emulsiones, haciendo referencia al conocimiento general común de dicha técnica, si es necesario en combinación con una simple experimentación. Sin embargo, y con fines ilustrativos, pueden mencionarse las siguientes composiciones surfactantes según la invención como particularmente útiles para los sistemas ya indicados:

20 (i) 4 partes de un poliéster preparado a partir de 40,2 partes de polietilenglicol peso molecular 600, 46,4 partes de anhídrido (poliisobutenil)succínico con un peso molecular de 1.000 aproximadamente y 13,4 partes de ácidos grasos de tall-oil, en combinación con una parte de un poliéster preparado
30 do a partir de 38 partes de polietilenglicol de peso molecular

400, 5,65 partes de glicerol, 44,6 partes de anhídrido dodecenilsuccínico y 11,75 partes de ácidos grasos de tall-oil; siendo valiosa esta composición para la emulsificación de crudos y una amplia gama de hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

5 (ii) 3 partes de un poliéster preparado a partir de
37,5 partes de polietilenglicol de peso molecular 600 y 62,5
partes de anhídrido (poliisobutenil)succínico con un peso mole-
cular de 1.000 aproximadamente, en combinación con una parte de
un poliéster preparado a partir de 32,1 partes de polietilen-
10 glicol de peso molecular 400, 4,9 partes de glicerol, 24,1 par-
tes de anhídrido dodecenilsuccínico y 38,9 partes de ácidos gra-
sos de tall-oil; esta composición es de utilidad para la emul-
sificación de una amplia gama de aceites minerales y lubricantes.

Mediante el empleo de las composiciones surfactan-
15 tes de la invención, pueden obtenerse emulsiones estables de
aceites en medios acuosos conteniendo cantidades tan elevadas
como 75 % en peso o más de la fase de aceite. La proporción de
la composición surfactante que se incorpora en dicha emulsión
puede variar ampliamente, dependiendo de la naturaleza de las
20 dos fases relacionadas y de la composición particular a emplear,
pero en general las proporciones útiles son del orden de 0,5 a
50 %, con preferencia de 1 a 30 %, en peso de la composición,
basado en el peso de la fase de aceite.

Las emulsiones pueden producirse en general po-
25 niendo en contacto las fases de aceite y acuosa entre sí con
la proporción requerida de la composición surfactante. Aunque
no es esencial, será conveniente en muchos casos introducir
la composición surfactante como una solución en un líquido iner-
te adecuado. Cuando sea posible, la fase de aceite misma es em-
30 pleada ventajosamente como líquido inerte. Para ciertas aplica-
ciones, puede ser suficiente una simple agitación conjunta de

las dos fases en presencia de la composición surfactante, para producir una emulsión estable de fino tamaño de partícula. Como ejemplo se puede citar la dispersión de aceites en el agua de mar o en otras vías fluviales en donde el movimiento natural del agua imparte suficiente energía al sistema para llevar a cabo la emulsificación. Para esta finalidad, la composición surfactante se introduce preferiblemente como una solución en un disolvente líquido como ya se ha mencionado anteriormente; sin embargo, las consideraciones ecológicas requerirán normalmente que el disolvente sea de naturaleza inocua, por ejemplo, un hidrocarburo alifático de alto punto de ebullición tal como queroseno de bajo olor, en lugar de disolver la composición en aceite en bruto similar a aquel que ha de ser dispersado. En dicho caso, es decir cuando la composición surfactante se disuelve en un líquido que es diferente a la fase de aceite que ha de ser emulsionada, o que no es un constituyente principal de esta última, puede ser necesario equilibrar la solución antes de añadirse al aceite y fase acuosa, al objeto de que puedan obtenerse los beneficios según la invención de conseguir una buena emulsificación con un bajo grado de energía. Dicho equilibrio puede conseguirse permitiendo que la solución de la composición surfactante en el líquido seleccionado repose a temperatura ambiente durante un periodo de hasta 2-3 semanas antes de su empleo, pero puede efectuarse más convenientemente calentando la solución a una temperatura en la región de 80°C durante 4 a 6 horas.

Para otras aplicaciones, por ejemplo la formulación de aceites de corte o fluidos para transmisión hidráulica, la composición surfactante de la invención puede disolverse, sin dificultad alguna, en el aceite real, por ejemplo, un acei-

te mineral, que ha de ser emulsionado, junto opcionalmente con inhibidores de la corrosión y otros aditivos convencionales, para formar un concentrado que puede añadirse entonces directamente al agua. Se puede obtener una emulsión aceptable simplemente por la acción de verter el concentrado en el agua, pero si se desea la emulsión puede refinarse aún más sometiéndola a esfuerzo cortante con ayuda de agitadores, emulsionadores, bombas de alta velocidad.

Las características ventajosas de la composición surfactante obtenida según la invención residen en que esta última puede formularse, mediante elección adecuada de los constituyentes de los dos componentes de poliéster y de las proporciones relativas de los componentes, para que sea soluble en una amplia gama de aceites minerales, incluyendo fracciones altamente parafínicas; en que proporciona propiedades auto-emulsionantes a los concentrados de aceite; y en que proporciona emulsiones altamente estables.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se ofrecen en peso. Cada uno de los polímeros descritos fue preparado esencialmente de acuerdo con un procedimiento común como sigue. Los ingredientes para la preparación del polímero se cargan en un recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro, entrada de nitrógeno, condensador y separador de agua Dean y Stark. Los ingredientes se calientan a la temperatura establecida en cada caso individual y se separa bajo reflujo el agua de condensación, actuando el xileno presente como disolvente de arrastre, hasta que se alcanza el índice de acidez deseado.

Preparación A

(a) Se condensa a 240°C, hasta lograr un índice de acidez de 14,4 mg KOH/gramo de polímero, 37,024 partes de polietilenglicol (PEG) de peso molecular 600, 53,452 partes de un anhídrido poliisobutenilsuccínico disponible en el comercio (PIBSA) con un peso molecular de 1.000 aproximadamente (correspondiente a una cadena poliisobutenilo de unos 65 átomos de carbono), 4,762 partes de ácidos grasos de tall-oil y 4,762 partes de xileno. El polímero tiene una viscosidad de 3 segundos (tubo de burbujas a 75 % de sólidos en xileno a 25°C). El polímero (polímero A) se obtiene como una solución al 95,4 % de sólidos en xileno.

Preparación B

El polímero B se prepara condensado a 240°C, 38,47 partes de PEG de peso molecular 600, 44,42 partes de PIBSA como se ha descrito en la preparación A, 12,86 partes de ácidos grasos de tall-oil y 4,25 partes de xileno, hasta un índice de acidez de 15,5 mg KOH/gramo de polímero. La viscosidad del polímero es de 2,1 segundos en un tubo de burbujas a 25°C con 75 % de sólidos en xileno. Los sólidos de polímero al final de la reacción es de 92,9 %.

Preparación C

Se condensan a 240°C, hasta lograr un índice de acidez de 15,1 mg KOH/gramo de polímero, 180 partes de PEG de peso molecular 600, 264 partes de PEG de peso molecular 400, 478 partes de PIBSA como se ha descrito en la preparación A, 277,2 partes de ácido graso de tall-oil y 34,5 partes de xileno. Este polímero C se obtiene con un contenido en sólidos de 95,2% y tiene una viscosidad de 1,4 segundos (tubo de burbujas a 75% de sólidos en xileno).

Preparación D

5 El polímero D se prepara por reacción a 240°C de 422 partes de PEG de peso molecular 600, 390 partes de PIBSA como se ha descrito en la preparación A, 205 partes de ácidos grasos de tall-oil y 50 partes de xileno, hasta un índice de acidez de 14.6 mg KOH/g de polímero. El contenido final en sólidos es de 92,9 % y la viscosidad del polímero es de 1,6 segundos (tubo de burbujas a 75 % de sólidos en xileno a 25°C).

Preparación E

10 Se hacen reaccionar a 240°C, 325 partes de PEG de peso molecular 600, 107 partes de PEG de peso molecular 400, 453 partes de PIBSA como se ha descrito en la preparación A, 214 partes de ácidos grasos de tall-oil y 40 partes de xileno, para dar el polímero E que tiene un índice de acidez
15 de 8,4 mg KOH/g de polímero y una viscosidad de 26 segundos (tubo de burbujas a 25°C con un contenido final en sólidos de de 96,1 % en xileno).

Preparación F

20 Se condensan a 215°C, hasta un índice de acidez de 18,7 mg KOH/g de polímero, 35,57 partes de PEG de peso molecular 400. 5,29 partes de glicerol, 41,82 partes de anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA), 11 partes de ácidos grasos de tall-oil y 6,32 partes de xileno. Este polímero F tiene un contenido final en sólidos de 93 % en xileno y una viscosidad de
25 3 segundos (tubo de burbujas a 75 % de sólidos en xileno y a 25°C).

Preparación G

El polímero G se prepara a partir de 380 partes de PEG de peso molecular 400, 58 partes de glicerol, 285,1 par-

5 tes de DDSA, 461,1 partes de ácidos grasos de tall-oil y 66,8 partes de xileno, por reacción a 240°C hasta un índice de acidez de 14,1 mg KOH/g. El contenido final en sólidos es de 95,8 % en xileno y la viscosidad es de 1,2 segundos (tubo de burbujas a 75 % de sólidos en xileno y a 25°C).

Preparación H

10 El polímero H se obtiene por reacción a 215°C de 33,90 partes de PEG de peso molecular 400, 5,01 partes de glicerol, 35,31 partes de DDSA, 20,48 partes de ácidos grasos de tall-oil y 5,30 partes de xileno, hasta un índice de acidez de 19,1 mg KOH/g de polímero. El contenido final en sólidos es de 93,1 % en xileno. La reducción a una concentración de 75 % en xileno, proporciona una viscosidad de 2,2 segundos (tubo de burbujas a 25°C).

15 Preparación J

20 El polímero J se forma por condensación a 240°C de 36,44 partes de PEG de peso molecular 400, 3,35 partes de glicerol, 24,41 partes de DDSA, 31,70 partes de ácidos grasos de tall-oil y 4,10 partes de xileno hasta un índice de acidez de 12 mg KOH/g de polímero. El contenido final en sólidos es de 96,5 % y la viscosidad a esta concentración es de 4,5 segundos (tubo de burbujas a 25°C).

Preparación K

25 El polímero K se prepara a 240°C por condensación de 400 partes de PEG de peso molecular 400, 44,2 partes de glicerol, 291 partes de DDSA, 366,3 partes de ácidos grasos de tall-oil y 42,3 partes de xileno hasta un índice de acidez de 8,2 mg KOH/g de polímero. La viscosidad del polímero es de 9,1 segundos. (tubo de burbujas a 25°C y con un contenido final en sólidos de 96,5 %).

30

Preparación L

5 El polímero L se forma por condensación a 240°C, de 37,98 partes de PEG de peso molecular 600, 0,76 partes de glicerol, 43,14 partes de PIBSA con un peso molecular de aproximadamente 750 (correspondiente a una cadena poliisobutenilo que tiene aproximadamente 46 átomos de carbono), 12,23 partes de ácidos grasos de tall-oil y 5,89 partes de xileno hasta un índice de acidez de 9,4 mg KOH/g de polímero. El producto tiene un contenido final en sólidos de 94,2 % y la viscosidad es de 10 2 segundos (tubo de burbujas a 75 % en sólidos en xileno a 25°C.

Preparación M

15 El polímero M se forma por condensación a 240°C de 31,02 partes de PEG de peso molecular 600, 6,67 partes de PEG de peso molecular 400, 1,41 partes de glicerol, 39,96 partes de PIBSA con un peso molecular de 600 aproximadamente (correspondiente a una cadena poliisobutenilo de unos 36 átomos de carbono), 15,05 partes de ácidos grasos de tall-oil y 5,8 partes de xileno, hasta un índice de acidez de 5,7 mg KOH/g de polímero. El contenido final en sólidos es de 93,1 % y el polímero 20 tiene una viscosidad de 1,7 segundos (tubo de burbujas a 75 % de sólidos en xileno y 25°C.

Preparación N

25 El polímero N se obtiene por condensación a 240°C de 20,91 partes de PEG de peso molecular 600, 16,74 partes de PEG 400, 2,92 partes de glicerol, 30,68 partes de anhídrido octadecenilsuccínico (ODSA), peso molecular 352, 22,86 partes de ácidos grasos de tall-oil y 5,89 partes de xileno, hasta un índice de acidez de 7,6 mg KOH/g de polímero. El contenido 30 final en sólidos es de 94,5 % y el polímero tiene una visco-

5 sidad de 1.5 segundos (tubo de burbujas a 75 % de sólidos en xileno y a 25°C.

Preparación O

5 El polímero O se prepara por reacción a 240°C de 30,49 partes de PEG de peso molecular 400, 3,67 partes de glicerol, 29,27 partes de ODSA, como se ha decrito en la preparación N, 30,68 partes de ácidos grasos de tall-oil y 5,89 partes de xileno hasta un índice de acidez de 9.8 mg KOH/g de polímero. El contenido final en sólidos es de 94 % y la viscosidad del polímero a esta concentración en xileno es de 3,7 segundos (tubo de burbujas a 25°C) .

10 Preparación P

15 El polímero P se obtiene por condensación a 240°C de 30, 21 partes de PEG de peso molecular 400, 4,61 partes de glicerol, 22,68 partes de PIBSA, 36,61 partes de ácidos grasos de tall-oil y 5,89 partes de xileno hasta un índice de acidez de 11 mg KOH/g. El contenido en sólidos es de 94 % y la viscosidad del polímero a esta concentración en xileno es de 3,2 segundos (tubo de burbujas a 25°C).

20 El PIBSA usado en esta preparación consiste en un producto cuya cadena poliisobutenilo es un trímero de isobutileno y, por tanto, contiene 12 átomos de carbono, siendo isomérico con la cadena dodecenilo en DDSA que, sin embargo, está basado en un tetrámero de propileno.

25 EJEMPLO 1

30 Se preparan soluciones al 5 % en peso de (a) polímero G, (b) polímero C y (c) una mezcla de 1/4 en peso de polímero G y polímero C, en un queroseno de bajo contenido aromático. Cuando se vierten partes alicuotas de 5 ml de estas soluciones en 100 ml de agua a 20°C, la solución

(a) no muestra emulsificación, la solución (b) proporciona una emulsión basta que produce una crema rápidamente y la solución (c) proporciona una emulsión mucho más fina que solamente muestra una ligera separación después de 24 horas. Se obtienen resultados similares cuando el queroseno de bajo contenido aromático se sustituye por una fuente mineral de 40 cps. de viscosidad.

Después del tratamiento durante 2 minutos en un emulsionador de alto esfuerzo cortante, las emulsiones derivadas de las dos series anteriores de soluciones se comportan de nuevo de forma similar. La muestra (a) proporciona una emulsión muy basta que se disgrega rápidamente; las muestras (b) y (c) proporcionan ambas emulsiones de fino tamaño de gota que muestran muy poca separación después de una semana.

EJEMPLO 2

El siguiente experimento ilustra el efecto sinérgico de reducción de la tensión interfacial en una interfase aceite/agua mezclando los polímeros B y F. Se establece una interfase entre un crudo de Kuwait y una solución acuosa al 3,5 % de cloruro sódico, en un tensómetro De Nuoy a 20°C. Se añaden cuidadosamente 100 ppm, basado en la fase de aceite, de los surfactantes indicados en la siguiente tabla, como una solución al 5 % en un disolvente aromático (Aromasol H: "Aromasol" es una marca registrada a la superficie superior de la capa de aceite y se mide la tensión interfacial a intervalos de tiempo sucesivos. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Surfactante No. referencia	Tension Interfacial (dinas/cm)				
	15 min.	30 min.	1 hr.	4 hrs.	6 Hrs.
Polimero B	10	8,6	6,2	2,1	1,5
Polimero F	8,5	7,2	5,2	1,9	1,4
4/1: Polimero B / Polimero F	5,2	2,3	1,8	1,2	1,0

EJEMPLO 3

Se preparan soluciones al 1 % en peso en crudo de Kuwait de lossurfactantes o mezclas surfactantes indicadas en la siguiente Tabla. Después de almacenar durante 18 horas a temperatura ambiente, se añaden 5 g de cada solución a 95 g de una solución de cloruro sódico al 3,5 % en un vaso de precipitados el cual se sacude suavemente con la mano. Después de anotar el grado de emulsificación, se transfiere el vaso a un emulsionador de alto esfuerzo cortante Silverson y se agita el contenido a elevada velocidad durante 30 segundos. Se anotan también el estado y estabilidad de estas emulsiones.

Surfactante No. de referencia	Emulsificación después de sacudir manualmente	Emulsificación después de agitar con alto esfuerzo cortante
1. Polímero B	emulsión basta, inestable	emulsión con fino tamaño de gotas que xrema lentamente
2. Polímero F	sin emulsificación	emulsión basta, se separa completamente en menos de 6 horas
3. 1/1 proporciones de Polímeros B y F	emulsión buena con fino tamaño de gotas	emulsión más estable que 1.
4. Polímero A	sin emulsificación	como 1 anterior.
5. Polímero F	sin emulsificación	como 2 anterior.
6. 3/1 proporciones de Polímeros A y F	Se forma fácilmente una emulsión con un tamaño basto de gotas	emulsión de fino tamaño de gotas que muestra cierto cambio después de 6 horas

EJEMPLO 4

Se disuelven 15 partes de polímero B y 5 partes de polímero H en 64 partes de queroseno de bajo olor y 16 partes de 2-butoxietanol, para formar la solución L.

5 Se colocan 700 ml de solución de cloruro sódico a a 3,5 % en un vaso de precipitados de un litro sobre un agitador magnético. Se colocan 2 ml de crudo de Kuwait rectificado sobre la superficie de la solución de sal y se inicia una agitación a lenta velocidad para dar un vórtice de aproximadamente 10 19 mm de profundidad. Se añaden 0,4 ml de solución L cuidadosamente al vórtice y se continua la agitación durante 1 minuto. Tras un periodo de descanso de un minuto se continua la agitación durante otro minuto más. Después de este ciclo la mayor parte del aceite se emulsiona, siendo la fase 15 de agua opaca con gotas dispersadas de aceite y mostrando la emulsión buena estabilidad en un periodo superior a una semana. Por el contrario, las soluciones similares de polímeros B y H ensayadas individualmente a concentraciones idénticas muestran poca o ninguna emulsificación y una pobre estabilidad 20 de la emulsión.

EJEMPLO 5

Empleando el método descrito en el ejemplo anterior, se ensaya una solución de 12 partes de polímero D y 3 partes de polímero J en 85 partes de queroseno de bajo olor después 25 de mantenerse la solución a 120°C durante 3 horas y ulterior almacenamiento durante 16 horas a 35°C. Esta solución de ensayo produce una emulsión densa que muestra una buena estabilidad durante largo tiempo. Por el contrario, ni el polímero D ni el polímero J ensayados individualmente a la misma 30 concentración en queroseno de bajo olor, proporcionan emul-

sificación ni tampoco la mezcla de polímeros D y J cuando se ensaya después de una hora de su mezcla en queroseno inodoro a 20°C.

EJEMPLO 6

5 Se disuelven 16 partes de polímero E y 4 partes de polímero K en 80 partes de queroseno de bajo contenido aromático y la solución se mantiene a 35°C durante 72 horas. Se ensayan entonces 0,4 ml de esta solución para la emulsificación de crudos en la forma descrita en el ejemplo 4. Tie-
10 ne lugar una emulsificación considerable del crudo durante el periodo de ensayo y se continua dispersando el crudo en la fase acuosa después de las 24 horas. Las soluciones individuales de los dos polímeros no proporcionan un nivel
15 significativo de emulsificación en este ensayo.

EJEMPLO 7

Se disuelven 12 partes de polímero C y 3 partes de polímero G en 85 partes de queroseno de bajo olor. La muestra se divide en dos mitades y una de las mitades se
20 neutraliza con una cantidad estequiometrica de dimetiletanolamina. Ambas muestras se ensayan entonces con respecto a la dispersión en crudos por el método descrito en el ejemplo 4. La muestra neutralizada muestra una emulsificación significativamente mejor que la mezcla de polímero sin neutralizar, dispersando más aceite por toda la fase de agua y proporcionando una mejor estabilidad de la emulsión.
25

EJEMPLO 8

Se preparan soluciones al 5 % en peso en queroseno de bajo contenido aromático de (a) polímero L, (b) polímero M, (c) polímero N y (d) mezclas 4/1 en peso de cada uno de estos
30 tres polímeros con polímero G. Se vierten partes alicuotas

5

de 5 ml de estas soluciones en 100 ml de agua a 20°C y se observa el grado de emulsificación y la estabilidad de cualquier emulsión formada. Las muestras se tratan entonces durante dos minutos en un emulsionador de alto esfuerzo cortante. Los resultados obtenidos se ofrecen en la siguiente tabla:

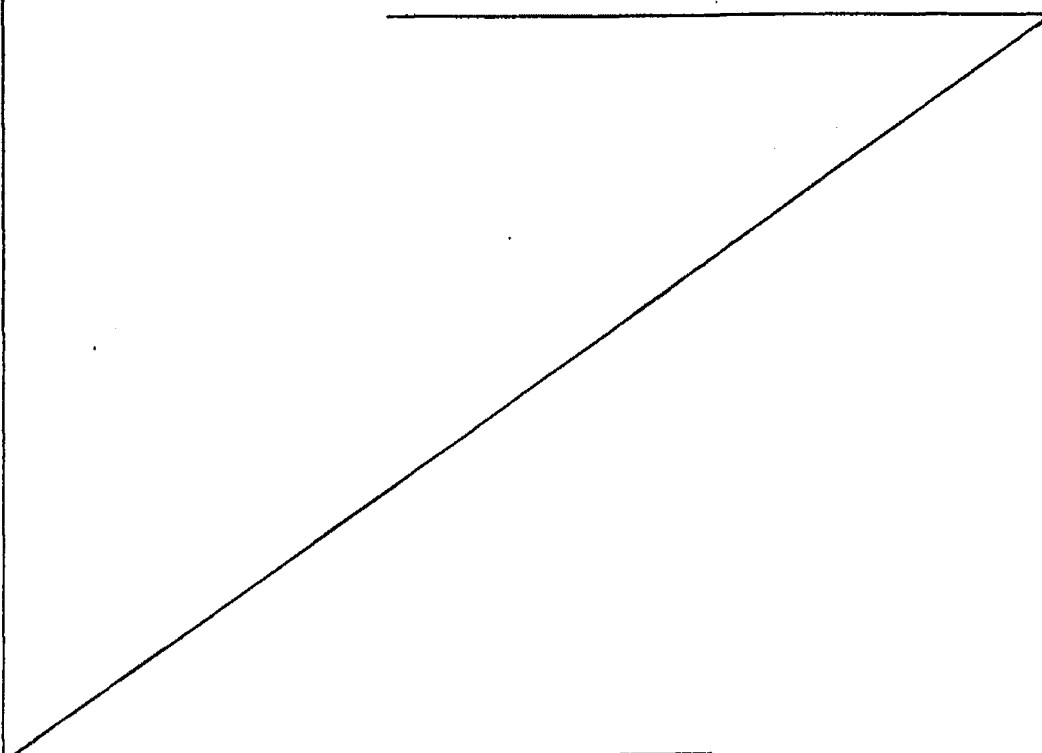
Surfactante No. de referencia	Emulsificación después de sacudir manualmente	Emulsificación después de agitar con alto esfuerzo cortante
1. Polímero L	emulsión basta inestable	emulsión fina, estable
2. Polímero M	emulsión basta, inestable	emulsión fina, estable
3. Polímero N	emulsión basta, muy inestable	emulsión basta, inestable
4. 4/1 proporciones de Polímeros L y G	se forma fácilmente una emulsión con un tamaño basto de gotas	emulsión fina, estable
5. 4/1 proporciones de Polímeros M y G	como 4. anterior	como 4. anterior
6. 4/1 proporciones de Polímeros N y G	practicamente sin emulsificación	emulsión basta, inestable

EJEMPLO 9

Se preparan soluciones al 5 % en peso en queroseno de bajo contenido aromático de (a) polímero O, (b) polímero P, (c) una mezcla 1/4 de polímero O y polímero L y (d) una mezcla 1/4 de polímero P y polímero L. Las soluciones se ensayan en la forma descrita en el ejemplo 8, siendo los resultados obtenidos los mostrados en la siguiente tabla.

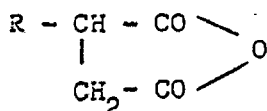
Surfactante No. de re- ferencia	Emulsión después de sa <u>cu</u> dir manualmente	Emulsión después de agitar con alto esfuerzo cortante
1. Polímero O	poca emulsificación	emulsión basta, ines- table
2. Polímero P	poca emulsificación	emulsión basta, inestable
3. 1/4 proporcio- nes de Polí- meros O y L	emulsión con un tama- ño basto de gotas	emulsión con un ta- maño fino de gotas estable
4. 1/4 proporcio- nes de Polí- meros P y L	como 3. anterior	como 3 anterior

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren
su principio fundamental.

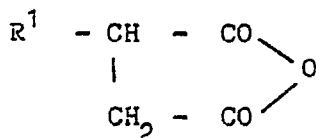


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de composiciones surfactantes a base de dos tipos de poliéster, caracterizado porque comprende asociar sinérgicamente (a) de 5 a 95 % en peso de un poliéster obtenido por condensación de (i) un anhídrido alquil- o alquencil-succínico de fórmula:



en donde R es un sustituyente hidrocarburo saturado o insaturado derivado de un polímero de una monoolefina, conteniendo la cadena de dicho polímero de 40 a 500 átomos de carbono y (ii) un polialquilenglicol que tiene un peso molecular de 400 a 20.000 y es soluble en agua en un grado de por lo menos 5 % en peso a 25°C, conteniendo el poliéster así obtenido de 10 a 80 %, preferiblemente de 20 a 60 %, en peso de residuos del polialquilenglicol (ii); con (b) 95 a 5 % en peso de un poliéster obtenido por condensación de (iii) un anhídrido alquil- ó alquencil-succínico de fórmula:



en la que R¹ es un radical alquilo o alquencilo con 8 a 18 átomos de carbono y (iv) un polialquilenglicol que tiene un peso molecular de 200 a 4.000 y es soluble en agua en un grado de por lo menos 5 % en peso a 25°C, conteniendo el poliéster así obtenido de 10 a 80 %, con preferencia de 20 a 60 %, en peso de residuos del polialquilenglicol (iv); estando basados los citados porcentajes en peso de los componentes (a) y (b) respectivamente de la composición en los pesos combinados de aquellos componentes.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el anhídrido de alquil- o alquenil-succínico del tipo (i) es anhídrido (poliisobutenil)succínico conteniendo de 50 a 200 átomos de carbono en la cadena.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el anhídrido alquil- o alquenil-succínico del tipo (iii) es anhídrido dodecenilsuccínico.

10 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polialquilenglicol del tipo (ii) es un polietilenglicol de peso molecular promedio 400 a 4.000.

15 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polialquilenglicol del tipo (iv) es un polietilenglicol cuyo peso molecular promedio es de 200 a 1.000.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores porque se incorpora en los ingredientes a partir de los cuales se obtiene el poliéster (a) o el poliéster (b), un poliol además del polialquilenglicol.

20 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora, en los ingredientes a partir de los cuales se obtiene el poliéster (a) o el poliéster (b), un ácido graso monobásico.

25 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora, en los ingredientes a partir de los cuales se obtiene el poliéster (a) o el poliéster (b), un ácido polibásico.

30 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones, caracterizado porque el poliéster (a) o el poliéster (b) se neutraliza total o parcialmente con una o más bases.

orgánicas.

5 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se asocia sinérgicamente de 20 a 95 % en peso de poliéster (a) y 80 a 5 % en peso de poliéster (b).

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende asociar sinérgicamente (a) 4 partes de un poliéster preparado a partir de 40,2 partes de polietilenglicol de peso molecular 600, 46,4 partes de anhídrido (poliisobutenil)succínico que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 y 13,4 partes de ácidos grasos de tall-oil, con (b) una parte de un poliéster preparado a partir de 38 partes de polietilenglicol de peso molecular 400, 5,65 partes de glicerol, 44,6 partes de anhídrido dodecenil-succínico y 11,75 partes de ácidos grasos de tall-oil.

20 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se asocia sinérgicamente (a) 3 partes de un poliéster preparado a partir de 37,5 partes de polietilenglicol de peso molecular 600 y 62,5 partes de anhídrido (poliisobutenil)succínico que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000, con (b) una parte de un poliéster preparado a partir de 32,1 partes de polietilenglicol de peso molecular 400, 4,9 partes de glicerol, 24,1 partes de anhídrido dodecenilsuccínico y 38,9 partes de ácidos grasos de tall-oil.

25 13.- Procedimiento de obtención de composiciones surfactantes a base de dos tipos de poliéster, tal y como que-

da sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3 MAR. 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

