

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 123**

51 Int. Cl.:

C08L 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2008 E 18158354 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3363857**

54 Título: **Reductores de la resistencia al avance híbridos con alto contenido polimérico**

30 Prioridad:

26.10.2007 US 925291

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

10.02.2021

73 Titular/es:

**LIQUIDPOWER SPECIALTY PRODUCTS INC.
(100.0%)**

**2000 West Sam Houston Parkway South 3rd Floor
Houston, TX 77042-3615, US**

72 Inventor/es:

MILLIGAN, STUART, N.;
HARRIS, WILLIAM, F. y
BURDEN, TIMOTHY, L.

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 805 123 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

Reductores de la resistencia al avance híbridos con alto contenido polimérico

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a composiciones que reducen la resistencia al avance que comprenden al menos dos diferentes polímeros reductores de la resistencia al avance. Más específicamente, la presente invención se refiere a composiciones que reducen la resistencia al avance que comprenden al menos un polímero reductor de la resistencia al avance formado mediante polimerización en emulsión y al menos un polímero reductor de la resistencia al avance que se puede formar mediante polimerización en masa.

10 2. Descripción de la técnica anterior

15 Cuando se transportan fluidos por una tubería, normalmente se produce una caída de presión del fluido debido a la fricción entre la pared de la tubería y el fluido. Debido a esta caída de presión, para una tubería dada, el fluido debe ser transportado con suficiente presión para conseguir un rendimiento deseado. Cuando se desean mayores caudales a través de la tubería, se debe aplicar más presión debido al hecho de que a medida que aumentan los caudales aumentan también las diferencias de presión causadas por la caída de presión. Sin embargo, las limitaciones de diseño de las tuberías limitan la cantidad de presión que se puede emplear. Los problemas asociados a la caída de presión son más agudos cuando los fluidos son transportados a lo largo de grandes distancias. Tales caídas de presión pueden conllevar ineficacias que aumentan los costes de equipo y operación.

20 Para paliar los problemas asociados a la caída de presión, muchas industrias usan aditivos reductores de la resistencia al avance en el fluido circulante. Cuando el flujo de fluido en una tubería es turbulento, se pueden emplear reductores de la resistencia al avance poliméricos de elevado peso molecular a fin de potenciar el flujo. Un reductor de la resistencia al avance es una composición capaz de reducir sustancialmente la pérdida por fricción asociada al flujo turbulento de fluido a través de una tubería. La función de estos aditivos es suprimir el desarrollo de remolinos, que dan como resultado un mayor caudal a una presión de bombeo constante. Los polímeros de peso molecular ultra elevado son conocidos por actuar bien como reductores de la resistencia al avance, particularmente en líquidos de hidrocarburos. En general, la reducción de la resistencia al avance depende en parte del peso molecular del aditivo polimérico y de su capacidad para disolverse en el hidrocarburo en condiciones de flujo turbulento. Los polímeros reductores de la resistencia al avance eficaces tienen normalmente pesos moleculares superiores a cinco millones.

30 Algunos reductores de la resistencia al avance convencionales se usan en forma de partículas poliméricas suspendidas en una fase continua. Los reductores de la resistencia al avance más normales en esta forma solo pueden contener hasta aproximadamente un 23 por ciento en peso del polímero reductor de la resistencia al avance basado en el peso total de la composición reductora de la resistencia al avance. Asimismo, la eficacia de muchos reductores de la resistencia al avance puede ser muy inconsistente a lo largo de la distancia que recorre el fluido circulante. De acuerdo con esto, existe la necesidad de reductores de la resistencia al avance mejorados que contengan un mayor porcentaje en peso de polímeros reductores de la resistencia al avance del ingrediente activo y que tengan una consistencia mejorada de rendimiento a lo largo de la longitud de una tubería.

40 El documento 2006/138085 A2 desvela un procedimiento para introducir agentes reductores de la resistencia al avance poliméricos en un fluido de hidrocarburos que implica introducir un primer agente reductor de la resistencia al avance que tiene una primera distribución de tamaños de partícula en el fluido de hidrocarburo, e introducir un segundo agente reductor de la resistencia al avance que tiene una segunda distribución de tamaños de partícula en el fluido de hidrocarburos. La segunda distribución de tamaños de partícula es diferente a la primera distribución de tamaños de partícula. Las introducciones se pueden efectuar de forma separada o conjunta y el primer agente reductor de la resistencia al avance y el segundo agente reductor de la resistencia al avance se pueden preparar mediante procedimientos diferentes.

50 El documento WO 2006/138113 A2 desvela una composición reductora de la resistencia al avance para reducir la resistencia al avance en un fluido de hidrocarburo de una manera controlada durante un periodo de tiempo que comprende: una suspensión de polímero de precipitación formada por una precipitación de polímero, donde el polímero de la suspensión de precipitación se disuelve de forma relativamente rápida en el fluido de hidrocarburo; y un polímero de tamaño reducido formado reduciendo el tamaño del polímero en masa, donde el método para la reducción de tamaño se seleccionada del grupo que consiste en reducción de tamaño criogénica y reducción de tamaño en ausencia de temperaturas criogénicas, y donde el polímero de tamaño reducido se disuelve de forma relativamente lenta en el fluido de hidrocarburo.

Sumario de la invención

55 La presente invención proporciona una composición reductora de la resistencia al avance que comprende: (a) una pluralidad de primeras partículas que comprenden un polímero reductor de la resistencia al avance de polialfaolefina;

y (b) una pluralidad de segundas partículas que comprenden un polímero reductor de la resistencia al avance que no es una polialfaolefina, en la que el polímero reductor de la resistencia al avance que no es una polialfaolefina se forma mediante polimerización en emulsión como se define en las reivindicaciones adjuntas.

5 En otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para reducir la caída de presión asociada al flujo turbulento de un fluido que contiene hidrocarburos a través de una tubería. El procedimiento de esta realización comprende es como se define en las reivindicaciones adjuntas y comprende: (a) introducir una pluralidad de primeras partículas que comprenden un polímero reductor de la resistencia al avance de polialfaolefina y una pluralidad de segundas partículas que comprenden un polímero que no es una polialfaolefina reductor de la resistencia al avance en dicho fluido que contiene hidrocarburos; y (b) hacer fluir el fluido que contiene hidrocarburos tratado resultante a través de dicha tubería, en el que al menos una porción de dichas segundas partículas se forman mediante polimerización en emulsión, en el que dichas primeras y segundas partículas se introducen en dicho fluido que contiene hidrocarburos bien conjuntamente o bien por separado.

Breve descripción de las figuras

15 Una realización preferente de la presente invención se describe con detalle a continuación con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

La FIG. 1 es un diagrama esquemático de un aparato de ensayo de recirculación en circuito mecánico usado para medir la eficacia de los reductores de la resistencia al avance;

20 La FIG. 2 es un gráfico del porcentaje de reducción de la resistencia al avance frente al tiempo de ensayos de reducción de la resistencia al avance llevados a cabo en el aparato de ensayo de recirculación en circuito mecánico que compara el Reductor de la resistencia al avance A, el LP 100, y el Híbrido 1 a diversas concentraciones;

25 La FIG. 3 es un gráfico del porcentaje de reducción de la resistencia al avance frente al tiempo de ensayos de reducción de la resistencia al avance llevados a cabo en el aparato de ensayo de recirculación en circuito mecánico que compara el Reductor de la resistencia al avance A, el LP 100, y el Híbrido 1, y una suma del LP 100 y del Reductor de la resistencia al avance A a diversas concentraciones;

La FIG. 4 es un gráfico del porcentaje de reducción de la resistencia al avance frente al tiempo de ensayos de reducción de la resistencia al avance llevados a cabo en el aparato de ensayo de recirculación en circuito mecánico que compara el Reductor de la resistencia al avance B, el LP 100, y el Híbrido 2 a diversas concentraciones; y

30 La FIG. 5 es un gráfico del porcentaje de reducción de la resistencia al avance frente al tiempo de ensayos de reducción de la resistencia al avance llevados a cabo en el aparato de ensayo de recirculación en circuito mecánico que compara el Reductor de la resistencia al avance B, el LP 100, y el Híbrido 2, y una suma del LP 100 y del Reductor de la resistencia al avance B a diversas concentraciones.

Descripción detallada

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona una composición que reduce la resistencia al avance (es decir, un reductor de la resistencia al avance) que comprende partículas de al menos dos polímeros reductores de la resistencia al avance diferentes, en la que uno de los polímeros reductores de la resistencia al avance comprende al menos un residuo monomérico que es diferente de todos los residuos monoméricos del otro polímero o polímeros reductores de la resistencia al avance. El reductor de la resistencia al avance de la presente invención se puede emplear para reducir, al menos parcialmente, la caída de presión asociada al flujo turbulento de un fluido que contiene hidrocarburos a través de un conducto (por ejemplo, una tubería).

45 En una realización de la presente invención, al menos uno de los polímeros reductores de la resistencia al avance de la composición reductora de la resistencia al avance anteriormente mencionada puede comprender partículas de polímero formadas mediante polimerización en masa. Tal como se usan en el presente documento, las expresiones "polímero en masa" y "polímero en masa reductor de la resistencia al avance" denotarán cualquier polímero preparado mediante polimerización en masa. Se puede emplear cualquier procedimiento de polimerización en masa conocido en la técnica para formar un polímero en masa reductor de la resistencia al avance útil en la presente invención. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "polimerización en masa" se define como cualquier procedimiento de polimerización en el que el medio de reacción de polimerización contiene principalmente catalizador y monómero. Tal como se usan en el presente documento, las expresiones "principalmente", "predominantemente" y "mayoritariamente" significarán más de un 50 por ciento.

55 En una realización, el procedimiento de polimerización en masa puede comprender las siguientes etapas: (a) crear un medio de reacción en un recinto cerrado combinando un catalizador de polimerización con un monómero que puede ser polimerizado para formar un polímero en masa reductor de la resistencia al avance deseado, (b) polimerizar el monómero para producir el polímero en masa reductor de la resistencia al avance mientras se elimina suficiente calor del medio de reacción en el recinto de reacción a fin de mantener la reacción a una temperatura deseada, y (c) reducir el polímero en masa obtenido a un estado finamente dividido. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "estado finamente dividido" cuando se usa para describir un material de partículas denotará un tamaño de partícula promedio inferior a 2000 µm.

El monómero del medio de reacción anteriormente mencionado puede comprender cualquier monómero o mezcla de monómeros que pueden formar un polímero en masa reductor de la resistencia al avance que, básicamente, es esencialmente amorfo y soluble en hidrocarburos. Tal como se usa en el presente documento, el término "amorfo" denotará un polímero que carece, al menos parcialmente, de una estructura cristalina perceptible. En una realización, el monómero o mezcla de monómeros puede comprender una alfaolefina, de modo que el polímero en masa reductor de la resistencia al avance resultante sea una polialfaolefina. Los monómeros de alfaolefina adecuados para su uso en la presente invención pueden tener longitudes de la cadena de carbono en el intervalo de 2 a 40 átomos de carbono, o en el intervalo de 4 a 20 átomos de carbono. En una realización, el medio de reacción de polimerización puede contener al menos aproximadamente un 80 por ciento en peso de monómero, al menos aproximadamente un 90 por ciento en peso de monómero, o al menos un 95 por ciento en peso de monómero.

El recinto de reacción anteriormente mencionado puede comprender un polímero orgánico de pared fina impermeable capaz de evitar sustancialmente el paso de oxígeno y agua al recinto de reacción. El recinto de reacción puede comprender botellas y/o bolsas poliméricas. El material polimérico del recinto de reacción puede ser cristalino y no soluble en hidrocarburos. Adicionalmente, el material polimérico del recinto de reacción puede estar reticulado. Asimismo, el recinto de reacción puede comprender una pluralidad de capas que comprenden los mismos o diferentes materiales poliméricos. Ejemplos de materiales poliméricos útiles en los recintos de reacción de la presente invención incluyen poliolefinas impermeables al agua, tales como polipropileno, polietileno, polibutileno; copolímeros de etileno y alcohol vinílico; y poli(tereftalato de etileno). El etileno-alcohol vinílico es considerado una excelente barrera para el oxígeno aunque una mala barrera para el agua, mientras que el polietileno, el polipropileno, y el polibutileno se consideran excelentes barreras para el agua, si bien pueden permitir el paso de oxígeno. De acuerdo con una realización, se puede emplear una combinación de los polímeros anteriores en el recinto de reacción para asegurar la impermeabilidad tanto al agua como al oxígeno. Adicionalmente, un polímero de unión, tal como, por ejemplo, un polímero adhesivo coextruible, se puede emplear para unir entre sí las capas de polímero impermeable al agua y de polímero impermeable al oxígeno. Un ejemplo de un polímero adhesivo coextruible disponible en el mercado es comercializado con el nombre BYNEL por la empresa DuPont.

El catalizador empleado en el procedimiento de polimerización en masa anteriormente descrito puede ser uno o más catalizadores de polimerización de olefinas. En una realización, el catalizador puede ser cualquier catalizador Ziegler-Natta conocido en la técnica. En una realización, el catalizador Ziegler-Natta puede ser de la variedad discutida en las patentes de Estados Unidos n.º 4 945 142; 4 358 572; 4 371 455; 4 415 714; 4 333 123; 4 493 903; y 4 493 904. En una realización, la concentración del catalizador en el medio de reacción se puede expresar como una relación del número de moles del haluro de metal de transición en el catalizador con respecto al número de moles del monómero en el medio de reacción. Así, en una realización, el catalizador puede estar presente en el medio de reacción en una concentración en el intervalo de aproximadamente 1 mol de haluro de metal de transición en el catalizador por 10 000 moles de monómero hasta aproximadamente 1 mol de haluro de metal de transición en el catalizador por 500 moles de monómero. Adicionalmente, el catalizador puede estar presente en el medio de reacción en una concentración en el intervalo de 1 mol de haluro de metal de transición en el catalizador por 7000 moles de monómero hasta aproximadamente 1 mol de haluro de metal de transición en el catalizador por 1000 moles de monómero.

La polimerización anteriormente mencionada de la etapa (b) se puede llevar a cabo agitando el medio de reacción en condiciones ambientales durante un período de tiempo suficiente para aumentar la viscosidad de los reactantes y suspender, al menos parcialmente, el catalizador en el medio de reacción. La agitación del medio de reacción se puede conseguir mediante cualquier medio conocido en la técnica. El medio de reacción agitado se puede colocar después en una zona de enfriamiento donde la reacción se deja proceder. La zona de enfriamiento se puede mantener a cualquier temperatura suficiente para eliminar al menos una porción del calor de reacción procedente del medio de reacción. En una realización, la zona de enfriamiento se puede mantener a una temperatura en el intervalo de -20 °C a 100 °C, en el intervalo de -10 °C a 90 °C, o en el intervalo de 0 °C a 80 °C. La reacción de polimerización se puede dejar proceder hasta que se alcance el rendimiento deseado. En una realización, el contenido de polímero en masa obtenido en el recinto de reacción puede ser de al menos aproximadamente un 80 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 90 por ciento en peso, o al menos un 95 por ciento en peso, basado en el peso total del contenido del recinto de reacción.

El polímero en masa obtenido mediante la polimerización de la etapa (b) puede tener un peso molecular elevado. Una medición indirecta del peso molecular se puede obtener midiendo la viscosidad inherente (IV) del polímero en masa resultante, la cual se mide en hexano a una concentración de 0,05 g/dl de polímero, 25 °C y una velocidad de deformación en cizalla de 300 s⁻¹. En una realización de la presente invención, el polímero en masa resultante puede tener una IV de al menos aproximadamente 20 decilitros por gramo (dl/g), al menos aproximadamente 23 dl/g, o al menos 25 dl/g.

Una vez obtenido el polímero en masa deseado, este se puede reducir a un estado finamente dividido, tal como se ha mencionado anteriormente. Se puede emplear cualquier procedimiento conocido en la técnica para reducir el tamaño de partícula de un polímero. En una realización, al menos una porción del polímero en masa se puede someter a criomolienda. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "criomolienda" denotará cualquier procedimiento mediante el cual se reduce un polímero a un estado finamente dividido a temperaturas criogénicas. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "temperatura criogénica" denotará cualquier temperatura

por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero que va a ser molido.

En determinados casos, el polímero en masa obtenido empleando el procedimiento de la presente invención puede llegar a adherirse a la pared interior del recinto de reacción. Para evitar pérdidas de rendimiento del polímero en masa, el recinto de reacción se puede moler opcionalmente con el polímero en masa obtenido.

- 5 La temperatura del polímero en masa y, opcionalmente del recinto de reacción, se puede reducir hasta temperaturas criogénicas antes de reducirlos a un estado finamente dividido. En una realización, la reducción de temperatura del polímero en masa se puede conseguir congelando el polímero en masa y, opcionalmente el recinto de reacción, mediante contacto con nitrógeno líquido. El polímero en masa a baja temperatura resultante se puede introducir en un molino frío y moler hasta conseguir el tamaño de partícula deseado.
- 10 Opcionalmente, se puede añadir al polímero en masa un agente de revestimiento, denominado a veces agente de separación, durante la molienda para ayudar a evitar que se peguen entre sí las superficies recién expuestas del polímero. Ejemplos de agentes de revestimiento adecuados útiles en la presente invención incluyen, alúmina, sílice, arcilla calcinada, talco, negro de carbón, estearato de calcio y/o estearato de magnesio. La cantidad de agente de revestimiento empleado en el procedimiento de molienda puede ser inferior a aproximadamente un 35 por ciento en peso, inferior a aproximadamente un 30 por ciento en peso, o inferior a un 25 por ciento en peso, basado en el peso total del polímero y el agente de revestimiento.
- 15

En una realización de la presente invención, el polímero en masa finamente dividido resultante puede tener un tamaño de partícula medio en el intervalo de 25 a 1500 micrómetros, en el intervalo de 50 a 1000 micrómetros, o en el intervalo de 100 a 700 micrómetros. Tal como se discutirá más adelante con más detalle, las partículas de polímero en masa resultantes se dispersan en una fase continua para su uso como reductor de la resistencia al avance. En una realización, el reductor de la resistencia al avance resultante puede comprender partículas de polímero en masa en forma de una suspensión en fase continua.

20

Ejemplos de reductores de la resistencia al avance disponibles en el mercado, que contienen polímeros polialfaolefinas polimerizados en masa adecuados para su uso en la presente invención incluyen, si bien no se limitan a los mismos, LIQUIDPOWER 100 (LP 100) y LIQUIDPOWER 300 (LP 300), disponibles ambos en ConocoPhillips Specialty Products, Inc.

25

En una realización de la presente invención, al menos uno de los polímeros reductores de la resistencia al avance en la composición reductora de la resistencia al avance anteriormente mencionada puede comprender partículas de polímero formadas mediante polimerización en emulsión de una mezcla de reacción que comprende uno o más monómeros, una fase continua, al menos un tensioactivo, y un sistema de iniciación. Tal como se usan en el presente documento, las expresiones "polímero en emulsión" y "polímero en emulsión reductor de la resistencia al avance" denotarán cualquier polímero preparado mediante polimerización en emulsión.

30

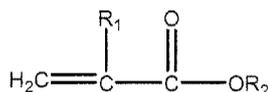
Tal como se discutirá más adelante con más detalle, el producto de reacción resultante de la polimerización en emulsión puede estar en forma de una composición reductora de la resistencia al avance de látex. La fase continua de la composición reductora de la resistencia al avance de látex comprende por lo general al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en agua, líquidos orgánicos polares (por ejemplo, un alcohol que comprende uno o más grupos hidroxilo), y mezclas de los mismos. Cuando el agua es el constituyente seleccionado de la fase continua, la mezcla de reacción puede comprender también un tampón. Adicionalmente, tal como se describe con más detalle a continuación, la fase continua puede comprender opcionalmente un inhibidor de hidrato.

35

En una realización de la presente invención, el polímero en emulsión reductor de la resistencia al avance puede comprender una pluralidad de unidades de repetición de los residuos de uno o más de los monómeros seleccionados de entre el grupo que consiste en:

40

(A)



45 en el que R₁ es H o un radical alquilo C1-C10, y R₂ es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo C5-C30, sustituido o no sustituido, un radical arilo C6-C20, sustituido o no sustituido, un radical alquilo C1-C10 sustituido con arilo, un radical -(CH₂CH₂O)_x-R_A o -(CH₂CH(CH₃)O)_x-R_A en el que x está en el intervalo de 1 a 50 y R_A es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical alquilarilo C6-C30;

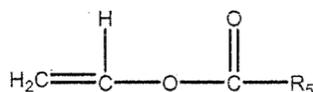
(B)

50 R₃-areno-R₄

en el que areno es fenilo, naftilo, antraceno o fenantrenilo, R₃ es CH=CH₂ o CH₃-C=CH₂, y R₄ es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo C5-C30, sustituido o no sustituido, Cl, SO₃, OR_B, o COOR_C, en el que R_B

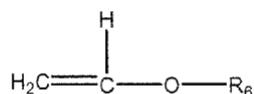
es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo C5-C30, sustituido o no sustituido, un radical arilo C6-C20, sustituido o no sustituido, o un radical alquilo C1-C10 sustituido con arilo, y en el que R_c es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo C5-C30, sustituido o no sustituido, un radical arilo C6-C20, sustituido o no sustituido, o un radical alquilo C1-C10 sustituido con arilo;

5 (C)



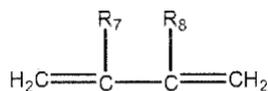
en el que R₅ es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo C6-C20, sustituido o no sustituido,

(D)



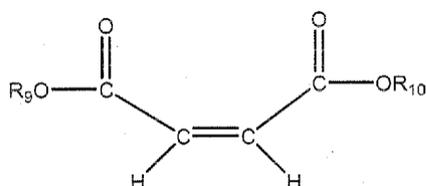
10 en el que R₆ es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo C6-C20, sustituido o no sustituido,

(E)



en el que R₇ es H, o un radical alquilo C1-C18, y R₈ es H, un radical alquilo C1-C18 o Cl;

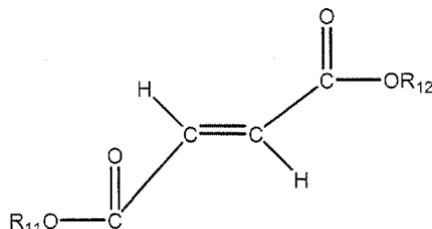
(F)



15

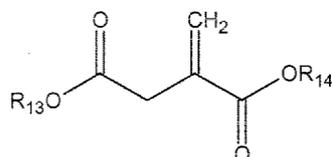
en el que R₉ y R₁₀ son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20, sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30, sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;

(G)



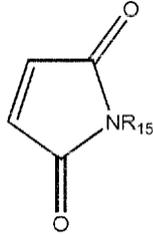
20 en el que R₁₁ y R₁₂ son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20, sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30, sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;

(H)



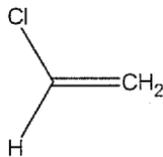
en el que R_{13} y R_{14} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20, sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30, sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;

(I)

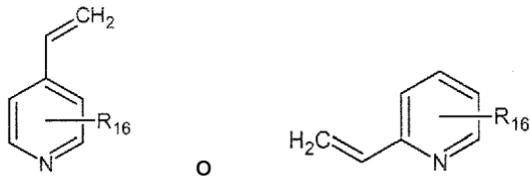


5 en el que R_{15} es H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20, sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30, sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;

(J)



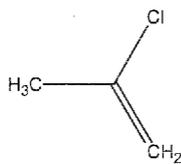
(K)



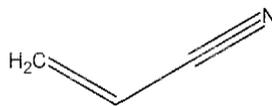
10

en el que R_{16} es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo C6-C20;

(L)

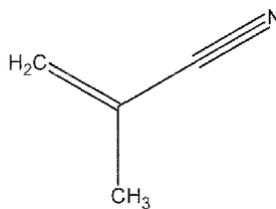


(M)

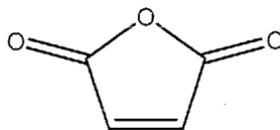


15

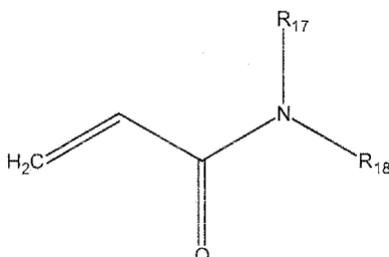
(N)



(O) 5

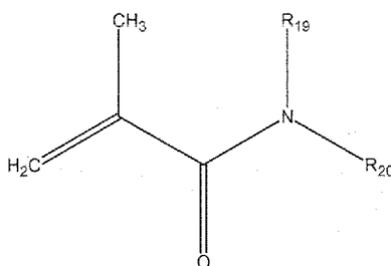


(P)



5 en el que R_{17} y R_{18} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20, sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30, sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos; y

(Q)



10 en el que R_{19} y R_{20} son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20, sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30, sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;

10 En una realización de la presente invención, el polímero en emulsión reductor de la resistencia al avance comprende un polímero reductor de la resistencia al avance que no es una polialfaolefina. Adicionalmente, el polímero en emulsión reductor de la resistencia al avance puede comprender unidades de repetición de los residuos de derivados éster de alquilo C4-C20, arilo C6-C20, sustituido o no sustituido, o alquilo C1-C10 sustituido con arilo del ácido metacrílico o del ácido acrílico. En otra realización, el polímero en emulsión reductor de la resistencia al avance puede ser un copolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de metacrilato de 2-etilhexilo y los residuos de al menos uno de otros monómeros. En otra realización adicional, el polímero en emulsión reductor de la resistencia al avance puede ser un copolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de monómeros de metacrilato de 2-etilhexilo y monómeros de acrilato de butilo. En otra realización adicional, el polímero en emulsión reductor de la resistencia al avance puede ser un homopolímero que comprende unidades de repetición de los residuos de metacrilato de 2-etilhexilo.

15 El tensioactivo usado en la mezcla de reacción mencionada anteriormente puede incluir al menos un tensioactivo aniónico o no iónico de HLB elevado. La expresión "número de HLB" se refiere al equilibrio hidrófilo-lipófilo de un tensioactivo en una emulsión. El número de HLB se determina mediante los procedimientos descritos por W.C. Griffin en *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1, 311 (1949) y *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 5, 249 (1954). Tal como se usa en el presente documento, la expresión "HLB elevado" denotará un número de HLB de 7 o mayor. El número de HLB de tensioactivos para su uso en la formación de la mezcla de reacción puede ser de al menos aproximadamente 8, al menos aproximadamente 10, o al menos 12.

25 Tensioactivos aniónicos de HLB elevado ilustrativos incluyen, si bien no se limitan a los mismos, sulfatos de alquilo, sulfatos de alquil éter, sulfosuccinatos de dialquilo, fosfatos de alquilo, sulfonatos de alquil arilo, y sarcosinatos de HLB elevado. Ejemplos adecuados de tensioactivos aniónicos de HLB elevado disponibles en el mercado incluyen, lauril sulfato de sodio (disponible como RHODAPON LSB de Rhodia Incorporated, Cranbury, NJ), dioctil sulfosuccinato de sodio (disponible como AEROSOL OT de Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ), sal de sodio de polifosfato de 2-etilhexilo (disponible como Jarchem Industries Inc., Newark, NJ), dodecilbenceno sulfonato de sodio (disponible como NORFOX 40 de Norman, Fox & Co., Vernon, CA), y lauroil sarcosinato de sodio (disponible como HAMPOSYL L-30 de Hampshire Chemical Corp., Lexington, MA).

35 Tensioactivos no iónicos de HLB elevado ilustrativos incluyen ésteres de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de PEG,

ésteres de glicerina etoxilados, aminor grasas etoxiladas, ésteres de sorbitán etoxilados, tensioactivos de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, ésteres de ácidos grasos/alcohol, alcoholes etoxilados, ácidos grasos etoxilados, aceites de ricino alcoxilados, ésteres de glicerina, etoxilatos de alcoholes lineales, y etoxilatos de alquil fenol de HLB elevado. Ejemplos adecuados de tensioactivos no iónicos de HLB elevado disponibles en el mercado incluyen y octilfenoxi poli(etileno)etanolos (disponibles como las series IGEPAL CA y CO, respectivamente de Rhodia, Cranbury, NJ), alcoholes primarios C8 a C18 etoxilados (disponibles como RHODASURF LA-9 de Rhodia Inc., Cranbury, NJ), etoxilatos de alcoholes secundarios C11 a C15 (disponibles como las series TERGITOL 15-S, incluyendo 15-S-7, 15-8-9, 15-S-12, de Dow Chemical Company, Midland, MI), ésteres de ácido graso de polioxietileno sorbitán (disponibles como las series TWEEN de tensioactivos de Uniquema, Wilmington, DE), polioxietileno (25) oleil éter (disponible como SIPONIC Y-500-70 de American Alcolac Chemical Co., Baltimore, MD), alquilaril poliéter alcoholes (disponibles como las series TRITON X, incluyendo X-100, X-165, X-305 y X-405, de Dow Chemical Company, Midland, MI).

En una realización, el sistema de iniciación para su uso en la mezcla de reacción anteriormente mencionada puede ser cualquier sistema apropiado para la generación de radicales libres necesario para facilitar la polimerización en emulsión. Los iniciadores posibles incluyen persulfatos (por ejemplo, persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio), peroxi persulfatos y peróxidos (por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo) usados solos o en combinación con uno o más componentes reductores y/o aceleradores. Los posibles componentes reductores incluyen bisulfitos, metabisulfitos, ácido ascórbico, ácido eritórbito y sulfoxilato de formaldehído de sodio. Los posibles aceleradores incluyen, cualquier composición que contenga un metal de transición que tenga dos estados de oxidación tales como, por ejemplo, sulfato ferroso y sulfato de amonio ferroso. Como alternativa, se pueden emplear técnicas de iniciación térmica y de radiación para generar los radicales libres. En otra realización, cualquier polimerización y los correspondientes procedimientos de iniciación o catalíticos conocidos por los expertos en la técnica se pueden usar en la presente invención. Por ejemplo, cuando se lleva a cabo la polimerización mediante procedimientos tales como polimerización por adición o condensación, la polimerización se puede iniciar o catalizar mediante procedimientos tales como procedimientos de coordinación, aniónicos o catiónicos.

Cuando se usa agua para formar la mezcla de reacción anteriormente mencionada, el agua puede ser agua purificada tal como agua destilada o agua desionizada. No obstante, la fase continua de la emulsión puede comprender también líquidos orgánicos polares o soluciones acuosas de líquidos orgánicos polares, tales como los que se enumeran a continuación.

Tal como se ha indicado anteriormente, la mezcla de reacción puede incluir opcionalmente un tampón. El tampón puede comprender cualquier tampón conocido que sea compatible con el sistema de iniciación tal como, por ejemplo, tampones de carbonato, fosfato y/o borato.

Tal como se ha indicado anteriormente, la mezcla de reacción puede incluir opcionalmente al menos un inhibidor de hidrato. El inhibidor de hidrato puede ser un inhibidor de hidrato termodinámico tal como, por ejemplo, un alcohol y/o un poliol. En una realización, el inhibidor de hidrato puede comprender uno o más alcoholes polihídricos y/o uno o más éteres de alcoholes polihídricos. Alcoholes polihídricos adecuados incluyen, si bien no se limitan a los mismos, monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, monopropilenglicol y/o dipropilenglicol. Los éteres adecuados de alcoholes polihídricos incluyen, si bien no se limitan a los mismos, éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol y éter monometílico de dipropilenglicol.

Por lo general, el inhibidor de hidrato puede ser cualquier composición que cuando se mezcla con agua destilada en una proporción 1:1 en peso, produce una mezcla líquida inhibida de hidrato que tiene una temperatura de formación del hidrato de gas a 13 790 kPa, que es inferior a la temperatura de formación del hidrato de gas del agua destilada a 13 790 kPa, en una cantidad que varía de -12,2 a 65,6 °C, en el intervalo de -6,7 a 26,7 °C, o en el intervalo de -1,1 a 15,6 °C. Por ejemplo, el monoetilenglicol cumple los requisitos como inhibidor de hidrato ya que la temperatura de formación del hidrato de gas del agua destilada a 13 790 kPa es de aproximadamente -21,1 °C, mientras que la temperatura de formación del hidrato de gas de una mezcla 1:1 de agua destilada y monoetilenglicol a 13 790 kPa es aproximadamente -2,2 °C. Así pues, el monoetilenglicol disminuye la temperatura de formación del hidrato de gas del agua destilada a 13 790 kPa en aproximadamente 23,3 °C cuando se añade al agua destilada en una proporción 1:1 en peso. Cabe señalar que la temperatura de formación del hidrato de gas de un líquido particular puede variar dependiendo de la naturaleza de la composición del gas natural usado para determinar la temperatura del hidrato de gas. Por tanto, cuando la temperatura de formación del hidrato de gas se usa en el presente documento para definir lo que constituye un "inhibidor de hidrato", se asume que tal temperatura de formación del hidrato de gas se determina usando una composición de gas natural que contiene un 92 por ciento molar de metano, un 5 por ciento molar de etano, y un 3 por ciento molar de propano.

En la formación de la mezcla de reacción, el monómero, agua, al menos un tensioactivo, y opcionalmente el inhibidor de hidrato, se pueden combinar en una atmósfera carente sustancialmente de oxígeno que se mantiene a menos de aproximadamente 1000 ppm en peso de oxígeno o a menos de aproximadamente 100 ppm en peso de oxígeno. La atmósfera carente de oxígeno se puede mantener mediante purga continua del recipiente de reacción con un gas inerte tal como nitrógeno y/o argón. La temperatura del sistema se puede mantener en un nivel desde el punto de congelación de la fase continua hasta aproximadamente 60 °C, en el intervalo de 0 a 45 °C, o en el intervalo de 0 a 30 °C. La presión del sistema se puede mantener en el intervalo de 34 a 689 kPa en el intervalo de

ES 2 805 123 T3

70 a 172 kPa, o a aproximadamente presión atmosférica. No obstante, pueden ser necesarias presiones más elevadas de hasta aproximadamente 2068 kPa para polimerizar determinados monómeros, tales como diolefinas.

5 A continuación, se puede añadir un tampón, si se requiere, seguido de la adición del sistema de iniciación, ya sea todo de una vez o a lo largo de un tiempo. La reacción de polimerización se lleva a cabo durante un periodo suficiente de tiempo para lograr al menos aproximadamente un 90 por ciento en peso de conversión de los monómeros. Normalmente, este periodo de tiempo está en el intervalo de entre aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas, o en el intervalo de 3 a 5 horas. Durante la polimerización, la mezcla de reacción se puede agitar de forma continua.

10 La siguiente tabla expone los intervalos amplios y estrechos aproximados para las cantidades de los ingredientes presentes en la mezcla de reacción.

Ingrediente	Intervalo amplio	Intervalo estrecho
Monómero (% en peso de la mezcla de reacción)	10 - 60 %	30 - 50 %
Agua (% en peso de la mezcla de reacción)	20 - 80 %	50 - 70 %
Tensioactivo (% en peso de la mezcla de reacción)	0,1 - 10 %	0,25 - 6 %
Sistema de iniciación		
Monómero:Iniciador (relación molar)	$1 \times 10^3:1 - 5 \times 10^6:1$	$5 \times 10^3:1 - 2 \times 10^6:1$
Monómero:Comp. Red.(relación molar)	$1 \times 10^3:1 - 5 \times 10^6:1$	$5 \times 10^4:1 - 2 \times 10^6:1$
Acelerador:Iniciador (relación molar)	0,001:1 - 10:1	0,005:1 - 1:1
Tampón	de 0 a una cantidad necesaria para alcanzar el pH de iniciación (dependiente del iniciador, normalmente de aproximadamente 6,5-10)	
Inhibidor de hidrato opcional	Si está presente, el inhibidor de hidrato puede tener una relación en peso del inhibidor de hidrato con respecto al agua de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, o de 2:3 a 3:2.	

15 La reacción de polimerización en emulsión produce una composición de látex que comprende una fase dispersa de partículas sólidas y una fase continua líquida. El látex puede ser una dispersión coloidal estable que comprende una fase dispersa de partículas poliméricas de elevado peso molecular y una fase continua que comprende agua. Las partículas poliméricas pueden comprender en el intervalo de un 10 a un 60 por ciento en peso del látex, o en el intervalo de un 40 a un 50 por ciento en peso del látex. La fase continua puede comprender agua, el tensioactivo de HLB elevado, el inhibidor de hidrato (si está presente) y el tampón según sea necesario. El agua puede estar presente en el intervalo de un 20 a un 80 por ciento en peso del látex, o en el intervalo de un 40 a un 60 por ciento en peso del látex. El tensioactivo de HLB elevado puede comprender en el intervalo de un 0,1 a un 10 por ciento en peso del látex, o en el intervalo de un 0,25 a un 6 por ciento en peso del látex. Tal como se aprecia en la tabla anterior, el tampón puede estar presente en una cantidad necesaria para alcanzar el pH requerido para el inicio de la reacción de polimerización y depende del iniciador. Normalmente, el pH requerido para iniciar una reacción está en el intervalo de 6,5 a 10.

25 Cuando se emplea un inhibidor de hidrato en la mezcla de reacción, este puede estar presente en el látex resultante en una cantidad que dé lugar a una relación en peso del inhibidor de hidrato con respecto al agua en el intervalo de 1:10 a 10:1, en el intervalo de 1:5 a 5:1, o en el intervalo de 2:3 a 3:2. Como alternativa, todo o parte del inhibidor de hidrato se puede añadir al látex tras la polimerización a fin de proporcionar la cantidad deseada de inhibidor de hidrato en la fase continua del látex.

30 En una realización de la presente invención, el polímero en emulsión reductor de la resistencia al avance de la fase dispersa del látex puede tener un peso molecular promedio en peso (M_w) de al menos aproximadamente 1×10^6 g/mol, al menos aproximadamente 2×10^6 g/mol, o al menos 5×10^6 g/mol. Las partículas coloidales del polímero en emulsión reductor de la resistencia al avance pueden tener un tamaño medio de partícula inferior a

aproximadamente 10 micrómetros, inferior a aproximadamente 1000 nm (1 micrómetro), en el intervalo de 10 a 500 nm, o en el intervalo de 50 a 250 nm. Al menos aproximadamente un 95 por ciento en peso de las partículas coloidales puede ser mayor de aproximadamente 10 nm y menor de aproximadamente 500 nm. Al menos aproximadamente un 95 por ciento en peso de las partículas puede ser mayor de aproximadamente 25 nm y menor de aproximadamente 250 nm. La fase continua puede tener un pH en el intervalo de 4 a 10, o en el intervalo de 6 a 8, y contiene, si los hay, pocos cationes multivalentes.

Tal como se ha mencionado anteriormente, las composiciones reductoras de la resistencia al avance de la presente invención pueden comprender al menos dos polímeros reductores de la resistencia al avance diferentes. En una realización, la composición reductora de la resistencia al avance puede comprender partículas del polímero en masa anteriormente descrito y del polímero en emulsión anteriormente descrito. Se puede formar una composición reductora de la resistencia al avance de acuerdo con la presente invención mediante dispersión de partículas del polímero en masa en la fase continua del látex anteriormente descrito que contiene partículas del polímero en emulsión. Las partículas de polímero en masa dispersadas pueden estar en forma de suspensión en la composición reductora de la resistencia al avance.

En una realización, la composición reductora de la resistencia al avance puede tener una concentración acumulada de todos los polímeros reductores de la resistencia al avance en una cantidad de al menos aproximadamente un 35 por ciento en peso, en el intervalo de un 40 a un 75 por ciento en peso, o en el intervalo de un 45 a un 65 por ciento en peso. Asimismo, la composición reductora de la resistencia al avance puede comprender las partículas de polímero en masa anteriormente descritas en una cantidad de al menos un 5 por ciento en peso, o en el intervalo de un 10 a un 30 por ciento en peso basado en el peso total de la composición reductora de la resistencia al avance. Adicionalmente, la composición reductora de la resistencia al avance puede comprender las partículas de polímero en emulsión anteriormente descritas en una cantidad de al menos un 10 por ciento en peso, o en el intervalo de un 15 a un 50 por ciento en peso basado en el peso total de la composición reductora de la resistencia al avance.

En una realización, la composición reductora de la resistencia al avance de la presente invención puede comprender el agente de separación mencionado anteriormente, en una cantidad inferior a aproximadamente un 10 por ciento en peso de la composición reductora de la resistencia al avance, inferior a aproximadamente un 5 por ciento en peso, o inferior a aproximadamente un 2 por ciento en peso. Asimismo, la composición reductora de la resistencia al avance puede comprender el tensioactivo anteriormente mencionado en una cantidad de aproximadamente un 0,1 a un 10 por ciento en peso de la composición, en el intervalo de un 0,25 a un 6 por ciento en peso de la composición.

En una realización de la presente invención, los polímeros reductores de la resistencia al avance anteriormente descritos se pueden añadir a un fluido que contiene hidrocarburos. En una realización, los polímeros reductores de la resistencia al avance se pueden añadir conjuntamente a un fluido que contiene hidrocarburos en forma de la composición reductora de la resistencia al avance anteriormente descrita. En una realización alternativa, los polímeros reductores de la resistencia al avance anteriormente descritos se pueden añadir a un fluido que contiene hidrocarburos por separado. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "por separado", tal como se aplica a la introducción de los polímeros reductores de la resistencia al avance en un fluido que contiene hidrocarburos, incluirá la introducción al mismo tiempo en diferentes sitios, la introducción a diferentes tiempos en el mismo sitio; y la introducción a diferentes tiempos y en diferentes sitios en el fluido que contiene hidrocarburos.

El fluido que contiene hidrocarburos tratado resultante se puede transportar después a través de una tubería. El fluido que contiene hidrocarburos puede comprender un hidrocarburo en fase líquida, un hidrocarburo en fase no líquida y/o un fluido que no es hidrocarburo. En una realización, el fluido que contiene hidrocarburos puede comprender al menos aproximadamente un 50 por ciento en peso de un hidrocarburo en fase líquida. Adicionalmente, el fluido que contiene hidrocarburos puede comprender crudo de petróleo.

El fluido que contiene hidrocarburos tratado resultante puede comprender una cantidad acumulada de polímeros reductores de la resistencia al avance suficiente para lograr una reducción de la resistencia al avance asociada al flujo turbulento del fluido que contiene hidrocarburos a través de la tubería. En una realización, el fluido que contiene hidrocarburos tratado resultante puede comprender una cantidad acumulada de polímeros reductores de la resistencia al avance en el intervalo de 0,1 a 500 partes por millón en peso (ppm en peso), en el intervalo de 0,5 a 200 ppm en peso, en el intervalo de 1 a 100 ppm en peso, o en el intervalo de 2 a 50 ppm en peso. En una realización, al menos aproximadamente un 50 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 75 por ciento en peso, o al menos un 95 por ciento en peso, de cada tipo de partículas de polímero reductor de la resistencia al avance puede ser disuelto por el fluido que contiene hidrocarburos.

Los reductores de la resistencia al avance empleados en la presente invención pueden proporcionar un porcentaje significativo de reducción de resistencia al avance. Por ejemplo, los reductores de la resistencia al avance pueden proporcionar al menos aproximadamente un 5 por ciento de reducción de resistencia al avance o al menos un 10 por ciento de reducción de resistencia al avance. El porcentaje de reducción de resistencia al avance y el modo en que se calcula este se comprenderán más completamente en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Se pretende que los ejemplos siguientes sean ilustrativos de la presente invención con el fin de enseñar a cada experto habitual en la técnica la preparación y el uso de la invención y no pretenden limitar el ámbito de la invención de ninguna manera.

Procedimiento de ensayo

5 En los ejemplos que siguen, el procedimiento de ensayo descrito a continuación se usó para determinar el porcentaje de reducción de resistencia al avance en gasóleo en un circuito mecánico de 5,08 cm de diámetro. La FIG. 1 representa un aparato de ensayo de recirculación en circuito mecánico adecuado para su uso en los ensayos siguientes. El gasóleo usado en el ensayo se calentó inicialmente a 43,3 °C mediante calentamiento del tanque de almacenamiento de gasóleo 10 a una temperatura de 43,3 °C. Para todos los ensayos descritos a continuación, la temperatura del gasóleo se mantuvo a 43,3 °C +/-16,7 °C a lo largo de la duración del ensayo. El nivel de gasóleo en el tanque de almacenamiento 10 se ajustó a un nivel deseado de modo que el volumen total de gasóleo en el circuito 14 y el tanque de almacenamiento 10 (es decir, el sistema de circuito mecánico total) fuera de aproximadamente 2271,23 l.

15 La mezcladora del tanque de almacenamiento 10 se ajustó a un 10 por ciento (60 r.p.m.) y se mantuvo así durante todo el ensayo. La finalidad de la mezcladora es proporcionar una transferencia eficaz de calor con la camisa de refrigeración/calentamiento (no mostrada) sobre el tanque de almacenamiento 10 a fin de mantener la temperatura del gasóleo a lo largo del ensayo. Una vez que el gasóleo en el tanque de almacenamiento 10 hubo alcanzado la temperatura deseada, se dejó que el gasóleo circulara a través de todo el circuito. Se empleó una bomba Moyno 12 de baja cizalla para conseguir la circulación del gasóleo. El caudal promedio del gasóleo a lo largo del circuito de flujo 14 durante cada uno de los ensayos siguientes fue de aproximadamente 157,31 l por minuto. Se estableció un diferencial de presión inicial durante unos minutos antes de la introducción del reductor de la resistencia al avance que se iba a ensayar.

20 El reductor de la resistencia al avance de muestra puro que se iba a ensayar se cargó en una bomba de inyección 16. Tras establecer el valor inicial anteriormente mencionado, el reductor de la resistencia al avance de muestra completo se inyectó de forma continua en el circuito de flujo 14 durante un período de dos minutos mediante un tubo 18. El tubo 18 se proyecta en la línea central de la tubería de 5,08 cm del circuito de flujo 14. Una vez que el gasóleo tratado volvió al tanque de almacenamiento 10, el sistema completo era homogéneo a la concentración deseada. La concentración del reductor de la resistencia al avance en el gasóleo es específica del ensayo y se proporciona con más detalle a continuación. Un transmisor de presión diferencial (no mostrado) sobre el circuito 14 medía el diferencial de presión en un segmento de 2682,24 cm del circuito 14 durante un periodo de 6 horas. Tras completar el ensayo, los datos transmitidos desde el transmisor de presión diferencial se analizaron, se corrigieron para cualquier variación del caudal, y se representaron como la reducción de la resistencia al avance en porcentaje frente al tiempo. Los resultados se discuten con más detalle a continuación.

Se calculó el porcentaje de reducción de la resistencia al avance mediante la ecuación siguiente:

Ecuación (1):

$$35 \quad \%DR = ((\Delta P_{f,base} - \Delta P_{f,tratado}) / (\Delta P_{f,base})) \times 100\%$$

en la que %DR = el porcentaje de reducción de la resistencia al avance;
 $\Delta P_{f,base}$ = caída de presión por fricción inicial sin tratamiento de reductor de la resistencia al avance; y
 $\Delta P_{f,tratado}$ = caída de presión por fricción con tratamiento de reductor de la resistencia al avance.

40 Se calculó el porcentaje de reducción de la resistencia al avance en cada punto de medición instantánea en el ensayo (aproximadamente una vez por segundo). La ecuación (1) es válida para un caudal constante. Puesto que el caudal disminuye constantemente durante el ensayo, la caída de presión por fricción inicial se corrigió para cada caudal instantáneo a fin de calcular la reducción de la resistencia al avance instantánea. Esta corrección se realizó aplicando la siguiente ecuación en cada punto de medición:

Ecuación (2):

$$45 \quad \Delta P_{f,base|Q} = (Q / Q_{base})^n \times \Delta P_{f,base}$$

en la que $\Delta P_{f,base|Q}$ = caída de presión por fricción inicial a Q;
 Q = caudal volumétrico instantáneo;
 Q_{base} = caudal volumétrico instantáneo promedio a $\Delta P_{f,base}$;
 n = exponente logarítmico en la relación caudal/caída de presión; y
 $\Delta P_{f,base}$ = caída de presión por fricción inicial.

50 El valor n (exponente logarítmico) medido era de 1,82, que fue el valor que se usó para todos los cálculos de cada uno de los ensayos en los ejemplos siguientes.

Además del porcentaje de reducción de la resistencia al avance instantáneo, se calculó la reducción de la resistencia al avance promedio a lo largo del periodo completo de 6 horas para cada uno de los ensayos en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1: Preparación de muestras de reductores de la resistencia al avance

5 Preparación del reductor de la resistencia al avance A

Se preparó el reductor de la resistencia al avance A mediante polimerización en emulsión empleando el mismo procedimiento. La emulsión se realizó en un reactor de acero inoxidable con camisa de 700 l con agitador mecánico, termopar, puertos de alimentación y entradas/salidas de nitrógeno. El reactor se cargó con 189,6 kg de monómero (metacrilato de 2-etilhexilo), 257,6 kg de agua desionizada, 18,78 kg de Polystep B-5 (tensioactivo, disponible en Stepan Company de Northfield, Illinois), 19,96 kg de Tergitol 15-S-7 (tensioactivo, disponible en Dow Chemical Company de Midland, Michigan), 0,56 kg de fosfato de potasio monobásico (tampón de pH), 0,44 kg de fosfato de potasio dibásico (tampón de pH) y 33,2 gramos de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (oxidante).

La mezcla de monómero y agua se agitó a 110 r.p.m. al tiempo que se purgaba con nitrógeno para retirar cualquier traza de oxígeno en el reactor y se enfrió hasta aproximadamente 5 °C. Se añadieron los dos tensioactivos y se ralentizó la agitación hasta 80 r.p.m. para el resto del lote. Después de añadieron los tampones y el oxidante. Se inició la reacción de polimerización mediante la adición al reactor de 4,02 gramos de sulfato de amonio y hierro (II), $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en una solución de ácido sulfúrico 0,010 M en agua desionizada a una concentración de 1117 ppm a una velocidad de 5 g/min. Se inyectó la solución durante 10 horas para completar la polimerización. Se presurizó el látex resultante fuera del reactor a través de un filtro de mangas de 5 micrómetros y se almacenó.

El reductor de la resistencia al avance resultante era un látex que contenía poli(metacrilato de 2-etilhexilo) como ingrediente activo. La muestra tenía un contenido de sólidos de un 45,12 por ciento en masa y un contenido polimérico nominal de un 40 por ciento. La densidad de la muestra era de 1,0005 g/ml. El fluido portador era un 100 % de agua.

Preparación del reductor de la resistencia al avance B

Se preparó el reductor de la resistencia al avance B mediante polimerización en emulsión empleando el siguiente procedimiento. La emulsión se realizó en un reactor de acero inoxidable con camisa de 700 l con agitador mecánico, termopar, puertos de alimentación y entradas/salidas de nitrógeno. El reactor se cargó con 189,6 kg de monómero (metacrilato de 2-etilhexilo), 131 kg de agua desionizada, 126,6 kg de monoetilenglicol, 18,78 kg de Polystep B-5 (tensioactivo, disponible en Stepan Company de Northfield, Illinois), 19,96 kg de Tergitol 15-S-7 (tensioactivo, disponible en Dow Chemical Company de Midland, Michigan), 0,56 kg de fosfato de potasio monobásico (tampón de pH), 0,44 kg de fosfato de potasio dibásico (tampón de pH) y 33,2 gramos de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (oxidante).

La mezcla de monómero, agua y monoetilenglicol se agitó a 110 r.p.m. al tiempo que se purgaba con nitrógeno para retirar cualquier traza de oxígeno en el reactor y se enfrió hasta aproximadamente 5 °C. Se añadieron los dos tensioactivos y se ralentizó la agitación hasta 80 r.p.m. para el resto del lote. Después de añadieron los tampones y el oxidante. Se inició la reacción de polimerización mediante la adición al reactor de 4,02 gramos de sulfato de amonio y hierro (II), $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en una solución de ácido sulfúrico 0,010 M en agua desionizada a una concentración de 1117 ppm a una velocidad de 5 g/min. Se inyectó la solución durante 10 horas para completar la polimerización. Se presurizó el látex resultante fuera del reactor a través de un filtro de mangas de 5 μm (micrómetros) y se almacenó.

El reductor de la resistencia al avance resultante era un látex que contenía poli(metacrilato de 2-etilhexilo) como ingrediente activo. La muestra tenía un contenido de sólidos de un 44,85 por ciento en masa y un contenido polimérico nominal de un 40 por ciento. La densidad de la muestra era de 1,0318 g/ml. El fluido portador era aproximadamente un 50 % de agua y un 50 % de monoetilenglicol en masa.

45 LP 100

El LIQUIDPOWER 100 (LP 100) se sometió a los diversos ensayos descritos anteriormente y se comparó con los reductores de la resistencia al avance experimentales de la presente invención, el Híbrido 1 y el Híbrido 2, descritos más adelante. El LP 100 es un agente reductor de la resistencia al avance que comprende polialfaolefinas. Específicamente el LP 100 comprende poli(1-deceno). En los siguientes ejemplos, la muestra de LP 100 empleada tenía un contenido polimérico de un 22,69 por ciento en masa, y una densidad de 965,8 kg/m³. El LP 100 está disponible en el mercado en ConocoPhillips Specialty Products Inc.

Híbrido 1

El Híbrido 1 era una mezcla física de LP 100 y el Reductor de la resistencia al avance A, descritos ambos anteriormente. El Híbrido 1 comprendía una proporción en peso de LP 100 con respecto al Reductor de la resistencia al avance A de 1,1345:1, lo que llevaba a una relación de los ingredientes activos de 1:2 en masa del

(poli(1-deceno) con respecto al poli(metacrilato de 2-etilhexilo). El contenido polimérico total del Híbrido 1 era de un 31,91 por ciento en peso. El Híbrido 1 se agitó periódicamente para mantener su homogeneidad. Tras la agitación, se añadieron unas pocas gotas de antiespumante al Híbrido 1 a fin de minimizar la formación de espuma.

Híbrido 2

- 5 El Híbrido 2 era una mezcla física de LP 100 y el Reductor de la resistencia al avance B, descritos ambos anteriormente. El Híbrido 2 comprendía una proporción en peso de LP 100 con respecto al Reductor de la resistencia al avance B de 1,1345:1, lo que llevaba a una relación de los ingredientes activos de 1:2 en masa del (poli(1-deceno) con respecto al poli(metacrilato de 2-etilhexilo). El contenido polimérico total del Híbrido 2 era de un 31,91 por ciento en peso. El Híbrido 2 se agitó periódicamente para mantener su homogeneidad. Tras la agitación, se añadieron unas pocas gotas de antiespumante al Híbrido 2 a fin de minimizar la formación de espuma.

Ejemplo 2: Determinación del porcentaje de reducción de la resistencia al avance

Se llevaron a cabo ocho ensayos empleando diversas concentraciones de los reductores de la resistencia al avance descritos en el Ejemplo 1. La Tabla 1 describe las composiciones de las muestras empleadas en cada uno de los ocho ensayos.

15

Tabla 1 - Composiciones de las muestras

Número de ensayo	Producto	Concentración de polímeros en el gasóleo (partes por millón)
1	LP 100	2
2	LP 100	6
3	Reductor de la resistencia al avance A	4
4	Reductor de la resistencia al avance A	6
5	Reductor de la resistencia al avance B	4
6	Reductor de la resistencia al avance B	6
7	Híbrido 1	6*
8	Híbrido 2	6*

* La concentración polimérica total de 6 ppm en el gasóleo del circuito de flujo para el ensayo del Híbrido 1 consistía en un equivalente de 2 ppm del polímero encontrado en el LP 100 y un equivalente de 4 ppm del polímero encontrado en el Reductor de la resistencia al avance A. Análogamente, la concentración polimérica total de 6 ppm en el gasóleo del circuito de flujo para el ensayo del Híbrido 2 consistía en un equivalente de 2 ppm del polímero encontrado en el LP 100 y un equivalente de 4 ppm del polímero encontrado en el Reductor de la resistencia al avance B.

Cada uno de los ocho ensayos se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de ensayo descrito anteriormente a fin de determinar el porcentaje de reducción de la resistencia al avance en gasóleo para cada muestra enumerada en la Tabla 1. Los resultados de cada uno de los ensayos se ilustran en las FIG. 2-5.

- 20 La FIG. 2 es un gráfico del porcentaje de reducción de la resistencia al avance en porcentaje frente al tiempo para los números de ensayo 1, 2, 3, 4, y 7. La FIG. 3 es un gráfico que representa los mismos números de ensayo que los de la FIG. 2, aunque los resultados de los números de ensayo 1 y 3 se han sumado entre sí a fin de comparar el máximo porcentaje de reducción de la resistencia al avance esperado de las muestras combinadas con los resultados experimentales del número de ensayo 7 (Híbrido 1). El porcentaje de reducción de la resistencia al avance promedio a lo largo de del ensayo completo de 6 horas se calculó para cada número de ensayo basado en los resultados mostrados en la FIG. 2. Adicionalmente, se calculó la suma de los porcentajes de reducción de la resistencia al avance promedio para las operaciones 1 y 3. La Tabla 2 muestra los resultados de estos cálculos.

25

Tabla 2 - Porcentaje de reducción de la resistencia al avance promedio

Número de ensayo	Producto (concentración de polímero)	Porcentaje de reducción de la resistencia al avance promedio en 6 horas
1	LP 100 (2 ppm)	8,84
2	LP 100 (6 ppm)	30,40
3	Reductor de la resistencia al avance A (4 ppm)	2,41
4	Reductor de la resistencia al avance A (6 ppm)	3,36
Suma de los n.ºs 1 y 3		11,25
7	Híbrido 1 (2 ppm de LP 100; 4 ppm de Reductor de la resistencia al avance A)	13,54

Tal como puede verse al observar la FIG. 3, el número de ensayo 7 (Híbrido 1) tenía un "pico" extendido del porcentaje de reducción de la resistencia al avance con lo cual la reducción de la resistencia al avance más eficaz se produce a lo largo de un periodo de tiempo más largo en comparación con la suma de los números de ensayo 1 y 3. Adicionalmente, como es evidente al observar la Tabla 2, el número de ensayo 7 (Híbrido 1) tiene un porcentaje de reducción de la resistencia al avance promedio en 6 horas mayor que el de la suma de los números de ensayo 1 y 3, a pesar de tener concentraciones de polímeros iguales a los de la suma de los números de ensayo 1 y 3. Así pues, parece que se produce un efecto sinérgico cuando se combinan los dos tipos diferentes de polímeros encontrados en el LP 100 y el Reductor de la resistencia al avance A.

La FIG. 4 es un gráfico del porcentaje de reducción de la resistencia al avance en porcentaje frente al tiempo para los números de ensayo 1, 2, 5, 6, y 8. La FIG. 5 es un gráfico que representa los mismos números de ensayo que los de la FIG. 4, aunque los resultados de los números de ensayo 1 y 5 se han sumado entre sí a fin de comparar la máxima reducción de la resistencia al avance esperada de las muestras combinadas con los resultados experimentales del número de ensayo 8 (Híbrido 2). El porcentaje de reducción de la resistencia al avance promedio a lo largo de del ensayo completo de 6 horas se calculó para cada número de ensayo basado en los resultados mostrados en la FIG. 4. Adicionalmente, se calculó la suma de los porcentajes de reducción de la resistencia al avance promedio para las operaciones 1 y 5. La Tabla 3 muestra los resultados de estos cálculos.

Tabla 3 - Porcentaje de reducción de la resistencia al avance promedio

Número de ensayo	Producto (concentración de polímero)	Porcentaje de reducción de la resistencia al avance promedio en 6 horas
1	LP 100 (2 ppm)	8,84
2	LP 100 (6 ppm)	30,40
5	Reductor de la resistencia al avance B (4 ppm)	4,26
6	Reductor de la resistencia al avance B (6 ppm)	5,39
Suma de los n.ºs 1 y 5		13,10
8	Híbrido 2 (2 ppm de LP 100; 4 ppm de Reductor de la resistencia al avance B)	16,24

Tal como puede verse al observar la FIG. 5, el número de ensayo 8 (Híbrido 2) tenía un "pico" extendido del porcentaje de reducción de la resistencia al avance con lo cual la reducción de la resistencia al avance más eficaz se produce a lo largo de un periodo de tiempo más largo en comparación con la suma de los números de ensayo 1 y 5. Adicionalmente, como es evidente al observar la Tabla 3, el número de ensayo 8 (Híbrido 2) tiene un porcentaje de reducción de la resistencia al avance promedio en 6 horas mayor que el de la suma de los números de ensayo 1 y 5, a pesar de tener concentraciones de polímeros iguales a los de la suma de los números de ensayo 1 y 5. Así pues, al igual que en el número de ensayo 7 (Híbrido 1) discutido anteriormente, parece que se produce un efecto sinérgico cuando se combinan los dos tipos diferentes de polímeros encontrados en el LP 100 y el Reductor de la resistencia al avance B.

INTERVALOS NUMÉRICOS

5 La presente descripción usa intervalos numéricos para cuantificar determinados parámetros relacionados con la invención. Debe entenderse que cuando se proporcionan intervalos numéricos, se debe interpretar que tales intervalos dan soporte literal a limitaciones de las reivindicaciones que solo enumeran el valor inferior del intervalo al igual que a limitaciones de las reivindicaciones que solo enumeran el valor superior del intervalo. Por ejemplo, un valor numérico divulgado de 10 a 100 da soporte literal a una reivindicación que enumera "superior a 10" (sin límites superiores) y a una reivindicación que enumera "inferior a 100" (sin límites inferiores).

Definiciones

10 Tal como se usan en el presente documento, los términos y expresiones "que comprende", "que comprenden", "comprende" y "comprenden" son términos y expresiones de transición abiertos usados para convertir un sujeto enumerado antes del término en uno o más elementos enumerados tras el término, en el que el elemento o elementos enumerados tras el término de transición no son necesariamente los únicos elementos que constituyen el sujeto.

15 Tal como se usan en el presente documento, los términos y expresiones "que incluye", "que incluyen", "incluye" y "incluyen" tiene el mismo significado abierto que los términos "que comprende", "que comprenden", "comprende" y "comprenden".

Tal como se usan en el presente documento, los términos y expresiones "que tiene", "que tienen", "tiene" y "tienen" tiene el mismo significado abierto que los términos "que comprende", "que comprenden", "comprende" y "comprenden".

20 Tal como se usan en el presente documento, los términos y expresiones "que contiene", "que contienen", "contiene" y "contienen" tiene el mismo significado abierto que los términos "que comprende", "que comprenden", "comprende" y "comprenden".

Tal como se usan en el presente documento, los términos "un", "una", "el", "la", "dicho" y "dicha" significan uno o más.

25 Tal como se usa en el presente documento, el término "y/o" cuando se usa en una lista de dos o más elementos, significa que se puede emplear uno cualquiera de los elementos enumerados por sí solo o que se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los elementos enumerados. Por ejemplo, si se describe que una composición contiene los componentes A, B y/o C, la composición puede contener solo A; solo B; solo C; una combinación de A y B; una combinación de A y C; una combinación de B y C; o una combinación de A, B y C.

REIVINDICACIONES NO LIMITADAS A LAS REALIZACIONES DEVELADAS

30 Las formas preferidas de la invención descrita en lo que antecede deben usarse únicamente como ilustración, y no deberían usarse en un sentido limitante para interpretar el alcance de la presente invención.

Los inventores declaran por la presente su intención de basarse en la Doctrina de los Equivalentes para determinar y evaluar el ámbito razonablemente justo de la presente invención en lo que respecta a cualquier aparato que no se aparte materialmente del ámbito literal de la invención, como se establece en las siguientes reivindicaciones.

35 Las realizaciones de la invención se definen por las reivindicaciones de composición 1 a 6 y las reivindicaciones de procedimiento 7 a 8.

REIVINDICACIONES

1. Una composición reductora de la resistencia al avance que comprende:

(a) una pluralidad de primeras partículas que comprenden un polímero reductor de la resistencia al avance de polialfaolefina; y

5 (b) una pluralidad de segundas partículas que comprenden un polímero reductor de la resistencia al avance que no es una polialfaolefina, en la que al menos una parte de dichas segundas partículas se forma mediante polimerización en emulsión;

10 en la que dicha composición tiene una concentración acumulada de dicho polímero reductor de la resistencia al avance de polialfaolefina y dicho polímero reductor de la resistencia al avance que no es una polialfaolefina de al menos 35 por ciento en peso.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que dicha composición tiene una concentración de dicho polímero reductor de la resistencia al avance de polialfaolefina en el intervalo de 10 a 30 por ciento en peso.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que dicha composición tiene una concentración de dicho polímero reductor de la resistencia al avance que no es una polialfaolefina en el intervalo de 15 a 50 por ciento en peso.

15 4. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho polímero reductor de la resistencia al avance de polialfaolefina comprende unidades de repetición de los residuos de uno o más monómeros de alfaolefina que tienen de 2 a 40 átomos de carbono.

20 5. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho polímero reductor de la resistencia al avance que no es una polialfaolefina comprende unidades de repetición de los residuos de alquilo C4-C20, arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, o derivados de éster de alquilo C1-C10 sustituidos con arilo de monómeros de ácido metacrílico o ácido acrílico.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho polímero reductor de la resistencia al avance que no es una polialfaolefina comprende unidades de repetición de los residuos de monómeros de 2-etilhexil metacrilato y/o los residuos de monómeros de butil acrilato.

25 7. Un procedimiento para reducir la caída de presión asociada al flujo turbulento de un fluido que contiene hidrocarburos a través de una tubería, comprendiendo dicho procedimiento:

(a) introducir una pluralidad de primeras partículas que comprenden un polímero reductor de la resistencia al avance de polialfaolefina y una pluralidad de segundas partículas que comprenden un polímero reductor de la resistencia al avance que no es una polialfaolefina en dicho fluido que contiene hidrocarburos; y

30 (b) hacer fluir el fluido que contiene hidrocarburos tratado resultante a través de dicha tubería, en el que al menos una parte de dichas segundas partículas se forman por polimerización en emulsión, en el que dichas primeras y segundas partículas se introducen en dicho fluido que contiene hidrocarburos bien conjuntamente o bien por separado;

35 en el que dichas primeras y segundas partículas se introducen en dicho fluido que contiene hidrocarburos conjuntamente como una composición reductora de la resistencia al avance, en la que dicha composición tiene una concentración acumulada de dichos polímeros reductores de la resistencia al avance de polialfaolefina y que no es una polialfaolefina de al menos 35 por ciento en peso.

40 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho fluido que contiene hidrocarburos comprende un hidrocarburo en fase líquida, un hidrocarburo en fase no líquida, y/o un fluido que no es hidrocarburo, en el que dicho fluido que contiene hidrocarburos comprende al menos un 50 por ciento en peso de dicho hidrocarburo en fase líquida.

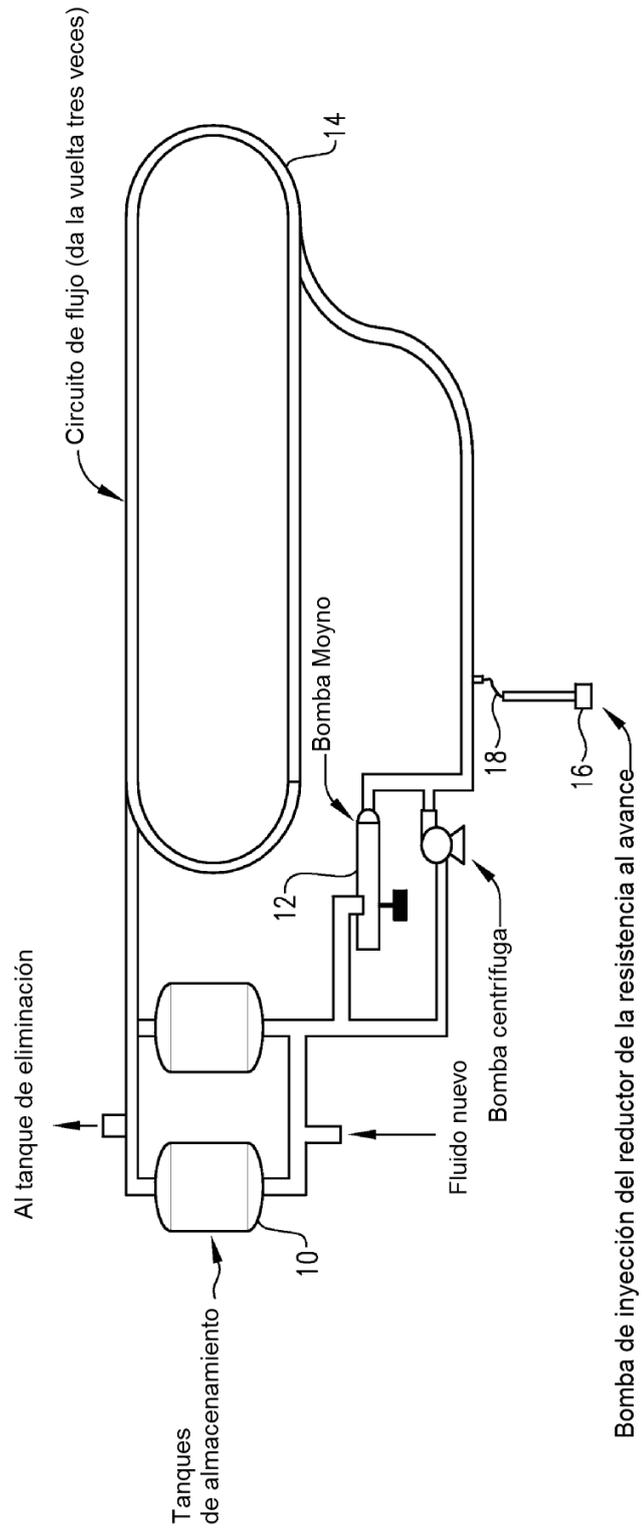


FIG. 1

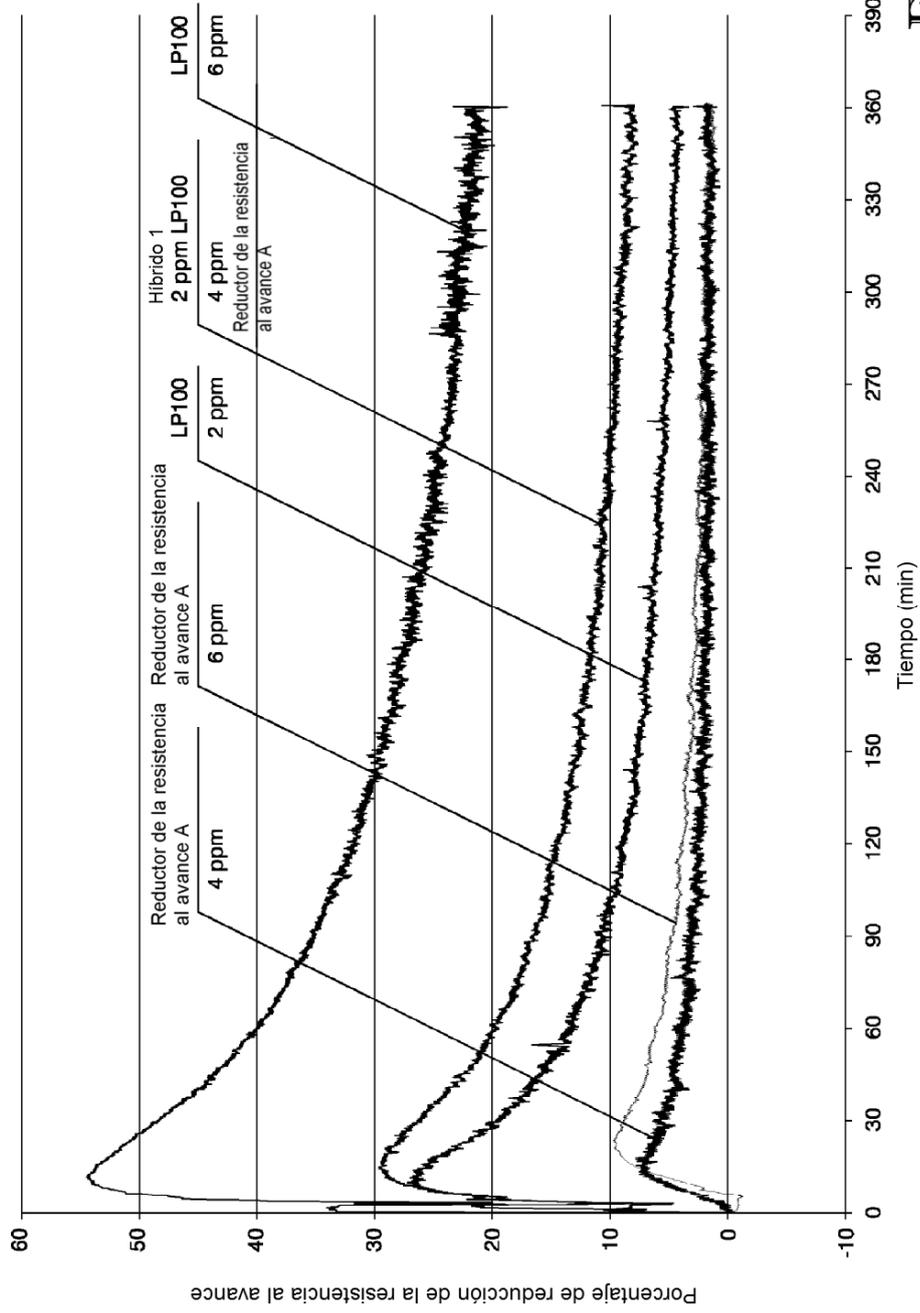


FIG. 2

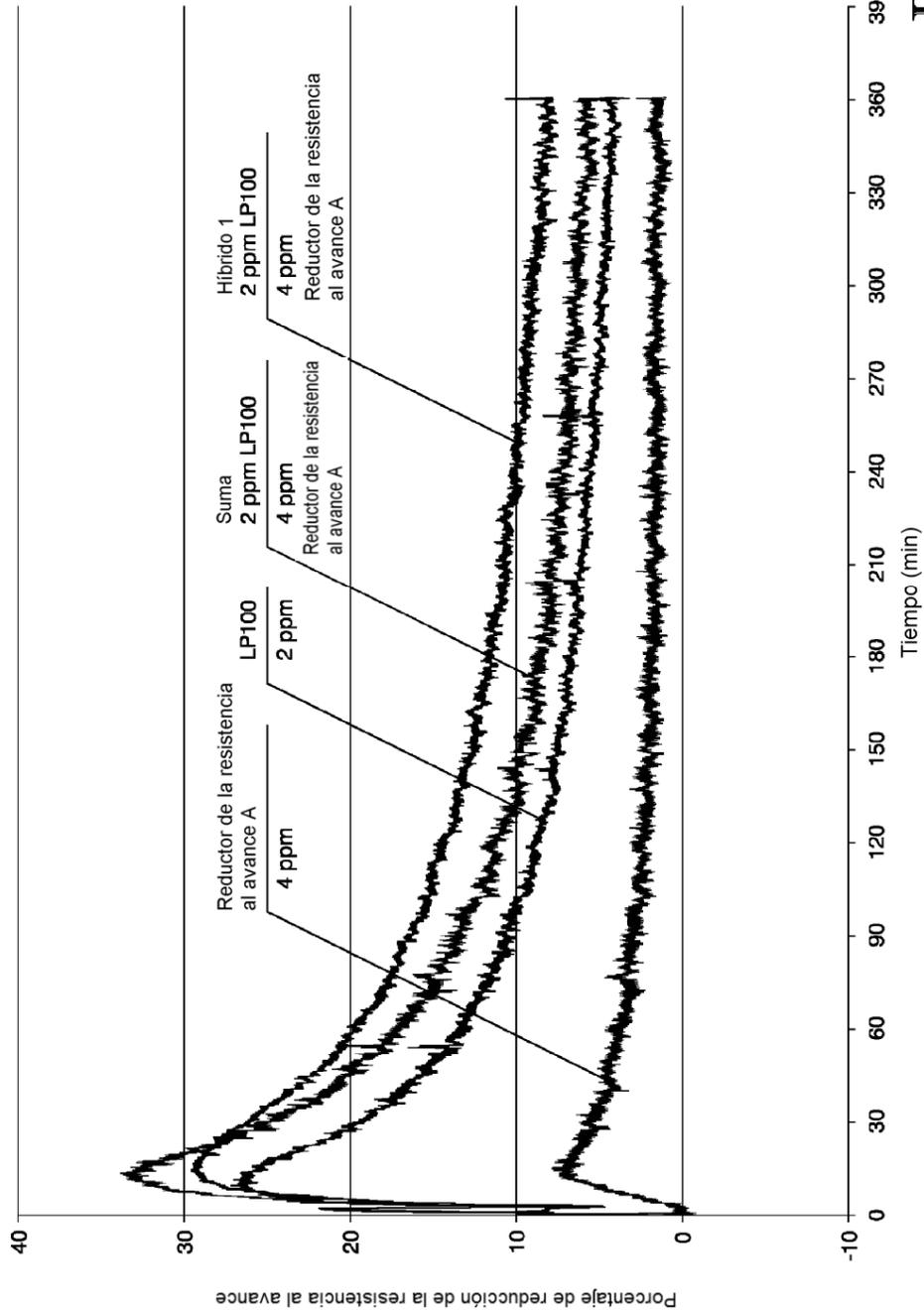


FIG. 3

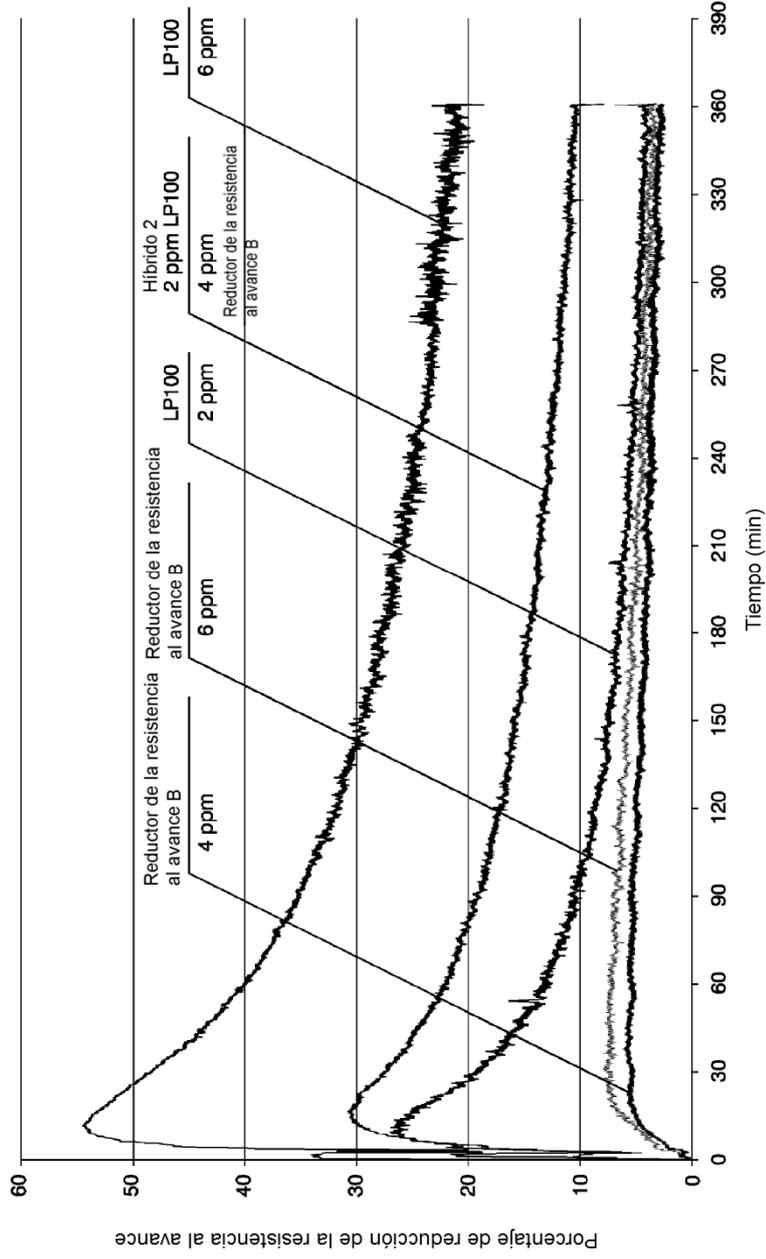


FIG. 4

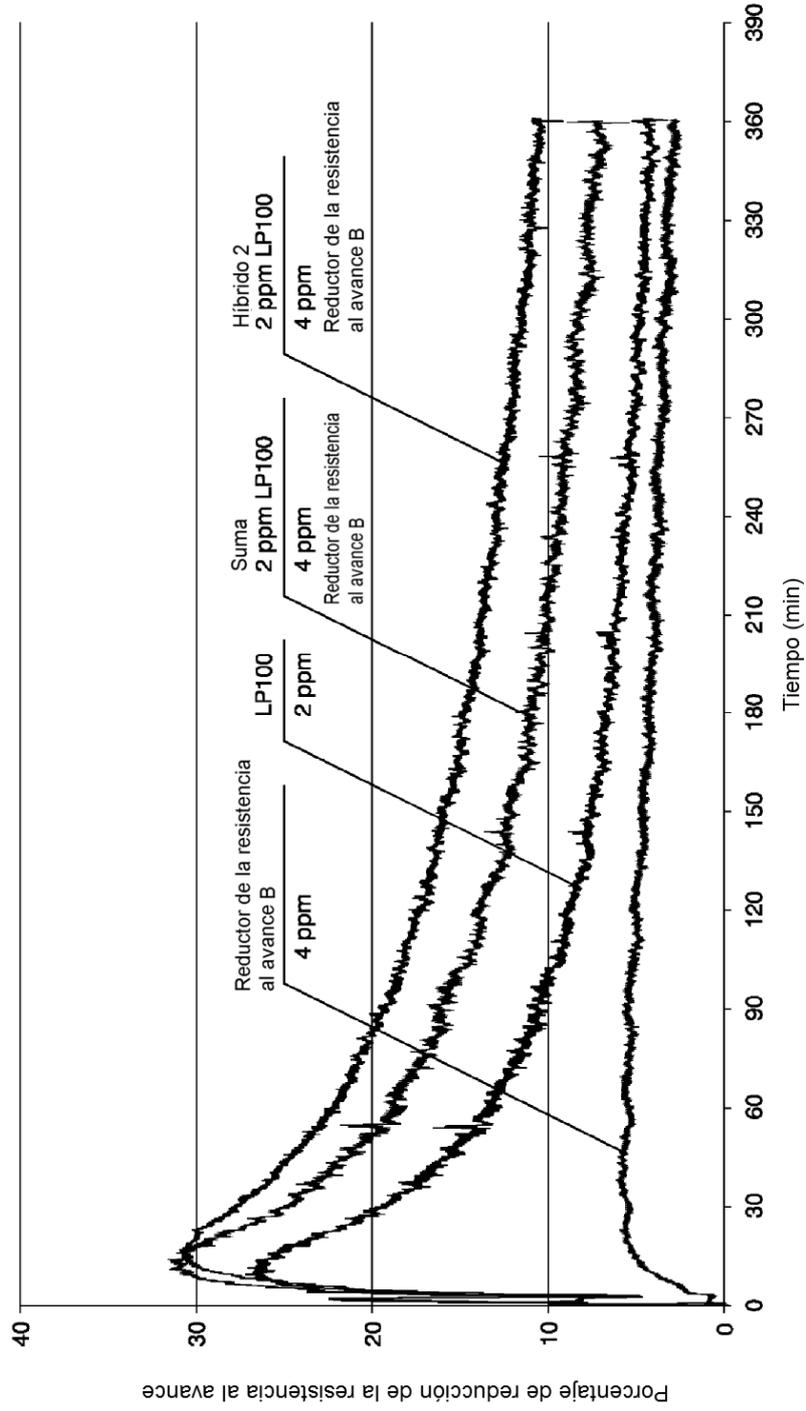


FIG. 5