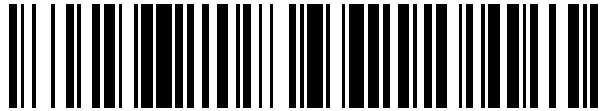


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 956**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2008 E 08796916 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016 EP 2190904**

54 Título: **Polímeros que reducen la resistencia al avance que no son de polialfaolefina dispersada**

30 Prioridad:

**26.10.2007 US 925214**

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

**18.04.2016**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL SPECIALTY PRODUCTS, INC.  
(100.0%)  
2000 West Sam Houston Parkway South, 3rd  
Floor  
Houston, TX 77042-3615, US**

72 Inventor/es:

**BURDEN, TIMOTHY L.;  
JOHNSTON, RAY L.;  
HARRIS, WILLIAM F.;  
SMITH, KENNETH W.;  
DREHER, WAYNE R. y  
MILLIGAN, STUART N.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 566 956 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Polímeros que reducen la resistencia al avance que no son de polialfaolefina dispersada

### Antecedentes de la invención

#### 1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere generalmente a composiciones que reducen la resistencia al avance que comprenden partículas poliméricas dispersas. En otro aspecto, la presente invención se refiere a composiciones que reducen la resistencia al avance que comprenden al menos un polímero que reduce la resistencia al avance formado mediante polimerización en emulsión.

#### 2. Descripción de la técnica anterior

- 10 Cuando se transportan fluidos en una tubería, normalmente tiene lugar una disminución de la presión del fluido debido a la fricción entre la pared de la tubería y el fluido. Debido a esta disminución de presión, para una tubería concreta, el fluido se debe transportar con suficiente presión para lograr un rendimiento deseado. Cuando se desean caudales elevados a través de la tubería, se debe aplicar más presión debido al hecho de que a medida que aumentan los caudales la diferencia de presión provocada por la disminución de presión también aumenta. No obstante, las limitaciones de diseño de las tuberías limitan la cantidad de presión que se puede usar. Los problemas asociados con la disminución de presión son más agudos cuando los fluidos se transportan largas distancias. Dichas disminuciones de presión pueden tener como resultado ineficiencias que aumentan los costes de equipo y operación.

- 20 Para aliviar los problemas asociados a la disminución de presión, muchas industrias utilizan aditivos reductores de la resistencia al avance en el fluido que fluye. Cuando el flujo de fluido en la tubería es turbulento, se pueden emplear los reductores poliméricos de resistencia al avance de peso molecular elevado para mejorar 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 un fluido en una tubería. El papel de estos aditivos es evitar el desarrollo de remolinos turbulentos, lo cual tiene como resultado un caudal más elevado a una presión de bombeo constante. Se sabe que los polímeros de peso molecular ultra-elevado funcionan 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 su capacidad para disolverse en el hidrocarburo en condiciones de flujo turbulento. Se ha descubierto que se puede lograr una reducción eficaz de la resistencia al avance mediante el empleo de polímeros reductores de la resistencia al avance que tienen pesos moleculares mayores de cinco millones. No obstante, a pesar de estos avances en el campo de los polímeros reductores de la resistencia al avance, todavía resultan necesarios reductores de resistencia al avance mejorados.

### Sumario de la invención

En una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un reductor de resistencia al avance como se define en las reivindicaciones 1-19.

- 35 En otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para reducir la resistencia al avance en una tubería como se define en las reivindicaciones 20-23.

### Descripción detallada

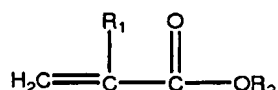
- 40 De acuerdo con una realización de la presente invención, una composición reductora de la resistencia al avance (es decir, un reductor de resistencia al avance) producida mediante un procedimiento de acuerdo con la invención comprende un fluido de sostén y una pluralidad de partículas que comprenden un polímero que no es de polialfaolefina. Las partículas de polímero que no es de polialfaolefina de la presente invención se pueden preparar en primer lugar mediante conformación de partículas poliméricas mediante polimerización en emulsión, seguido de consolidación de al menos una parte de estas partículas iniciales para dar lugar a una o más estructuras poliméricas consolidadas. A continuación, se puede disminuir el tamaño de las estructuras poliméricas consolidadas resultantes, y se pueden dispersar las partículas poliméricas resultantes modificadas resultantes en el fluido portador. El reductor de resistencia al avance se puede emplear para reducir al menos parcialmente la disminución de presión asociada al flujo turbulento de un fluido que contiene hidrocarburos a través de un conductor (por ejemplo, una tubería).

- 50 Como se ha comentado anteriormente, la primera etapa de la producción de partículas poliméricas que no son de polialfaolefina se puede llevar a cabo mediante la preparación de un polímero que no es de polialfaolefina mediante polimerización en emulsión. Esta etapa puede comprender la 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. Según se usa en la presente memoria, la expresión "polímero en emulsión" indica cualquier polímero preparado mediante polimerización en emulsión.

Como se comenta con más detalle a continuación, el producto de reacción resultante de la polimerización en emulsión puede estar en forma de una composición de látex que comprende una fase dispersa de partículas que no son de polialfaolefina (conocido también como partículas iniciales). La fase continua de la composición de látex generalmente comprende al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en agua, líquidos orgánicos polares (por ejemplo, alcohol) y sus mezclas. Cuando el agua es el constituyente seleccionado de la fase continua, la mezcla de reacción también puede comprender un tampón. Adicionalmente, como se describe con más detalle a continuación, la fase continua puede comprender opcionalmente un inhibidor de hidrato.

En una realización de la presente invención, el polímero que no es de polialfaolefina preparado mediante polimerización en emulsión puede comprender una pluralidad de unidades de repetición de los restos de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en:

(A)



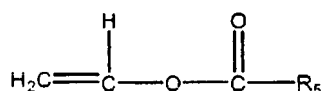
en la que R<sub>1</sub> es H o un radical alquilo C1-C10, y R<sub>2</sub> es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical alquilo C1-C10 con sustitución de arilo, un radical -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-R<sub>A</sub> o -(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>x</sub>-R<sub>A</sub> en el que x está en el intervalo de 1 a 50 y R<sub>A</sub> es H o un radical alquilo C1-C30 o un radical alquilarilo C6-C30;

(B)



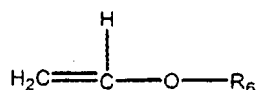
en la que areno es un fenilo, naftilo, antraceno o fenantrenilo, R<sub>3</sub> es CH=CH<sub>2</sub> o CH<sub>3</sub>-C-CH<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, Cl, SO<sub>3</sub>, OR<sub>B</sub> o COOR<sub>C</sub>, en el que R<sub>B</sub> 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 con sustitución de arilo, y en el que R<sub>C</sub> 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 con sustitución de arilo;

(C)



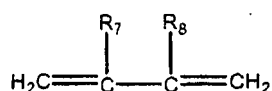
en la que R<sub>5</sub> es H, un radical alquilo C1-C30 o un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido;

(D)



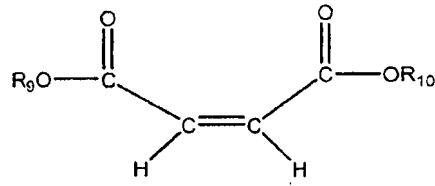
en la que R<sub>6</sub> es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido.

(E)



en la que R<sub>7</sub> es H o un radical alquilo C1-C18 y R<sub>8</sub> es H, un radical alquilo C1-C18 o Cl.

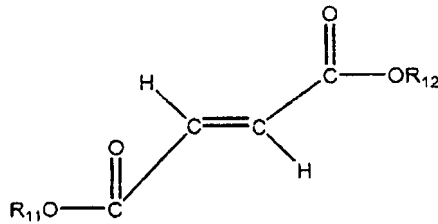
(F)



en la que R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> 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;

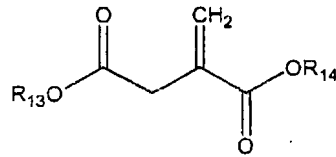
5

(G)



en la que R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> 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;

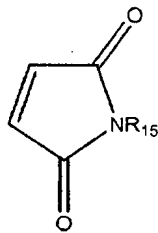
(H)



10

en la que R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> 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;

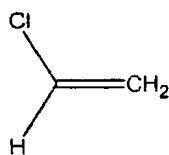
(I)



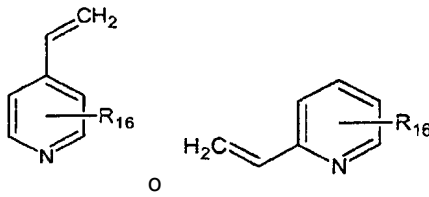
15

en la que R<sub>15</sub> 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)

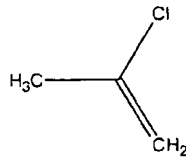


(K)



en la que R<sub>16</sub> es H, un radical alquilo C1-C30 o un radical arilo C6-C20;

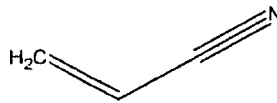
(L)



5

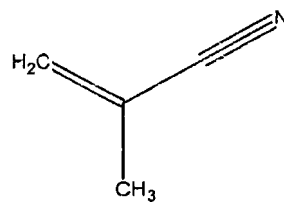
;

(M)



;

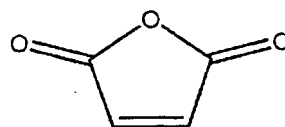
(N)



;

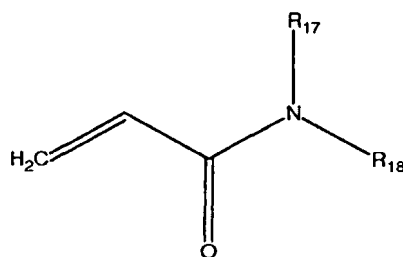
10

(O)



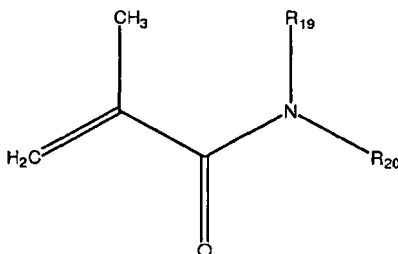
;

(P)



5 en la 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 la 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 Como se ha comentado anteriormente, el polímero en emulsión puede comprender un polímero que no es de polialfaolefina. Adicionalmente, el polímero en emulsión puede comprender unidades de repetición de restos de alquilo C4-C20, arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, o derivados de éster de alquilo C1-C10 con sustitución de arilo de ácido acrílico o metacrílico. En otra realización, el polímero en emulsión puede ser un copolímero que comprende unidades de repetición de restos de metacrilato de 2-etilhexilo y los restos de al menos otro monómero.

15 En otra realización, el polímero en emulsión puede ser un copolímero que comprende unidades de repetición de los restos de monómeros de metacrilato de 2-etilhexilo y monómeros de acrilato de butilo. En otra realización, los polímeros en emulsión pueden ser un homopolímero que comprende unidades de repetición de los restos de metacrilato de 2-etilhexilo.

20 El tensioactivo usado en la mezcla de reacción anteriormente mencionada puede incluir al menos un tensioactivo aniónico o no iónico de alto HLB. La expresión "número HLB" se refiere al balance hidrófilo-lipófilo de un tensioactivo en una emulsión. El número 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), que se incorporan por referencia en la presente memoria. Según se usa en la presente memoria, la expresión "HLB elevado" indica un número HLB de 7 o más. El número HLB de los tensioactivos para su uso con la formación de la mezcla de reacción puede ser de al

25 menos aproximadamente 8, al menos aproximadamente 10 o al menos 12.

Los tensioactivos aniónicos de HLB elevado a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, sulfatos de alquilo, sulfato de alquil éter, sulfosuccinatos de dialquilo, fosfatos de alquilo, sulfonatos de aquil arilo y sarcosinatos de HLB elevado. Los ejemplos apropiados de tensioactivos aniónicos de HLB elevado disponibles comercialmente incluyen, aunque sin limitación, lauril sulfato de sodio (disponible como RHODAPON LSB de Rhodia Incorporated, Cranbury, NJ), sulfosuccinonato de dioctil sodio (disponible como AEROSOL OT de Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ), sal de sodio de polifosfato de 2-etilhexilo (disponible en Jarchem Industries Inc. Newark, NJ), dodecilmenceno sulfonato de sodio (disponible como NORFOX 40 en Normal, Fox & Co., Vernon, CA) y lauroilsarcosinato de sodio (disponible como HAMPOSYL L-30 de Hampshire Chemical Corp., Lexington, MA).

30

Los tensioactivos no iónicos de HLB elevado a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, ésteres de sorbitán de HLB elevado, ésteres de ácido graso de PEG, ésteres de glicerina etoxilados, gaminas grasas etoxiladas, ésteres de sorbitán etoxilados, tensioactivos de óxido de propileno/óxido de etileno, alcohol/ésteres de ácido graso, alcoholes etoxilados, ácidos grasos etoxilados, aceites de ricino etoxilados, ésteres de glicerina, etoxilatos de alcohol lineales y etoxilatos de alquil fenol. Los ejemplos apropiados de tensioactivos no iónicos de HLB elevado disponibles comercialmente incluyen, pero sin limitarse, nonilfenoxi y octilfenoxi poli(etileno)etanolos (disponible como IGEPAL de las series CA y CO, respectivamente de Rhodia, Cranbury, NJ), alcoholes primarios etoxilados C8 a C18 (tales

35

40

como RHODASURF LA-9 de Rhodia Inc., Cranbury, NJ), etoxilatos de alcohol secundario C11 a C15 (disponibles como TERGITOL serie 15-S, incluyendo 15-S-7, 15-S9-, 15-S-12, de Dow Chemical Company, Midland, MI) ésteres de ácido graso de polioxietilen sorbitán (disponible como las series TWEEN de los tensioactivos de Uniquema, Wilmington, DE), éter oleílico de poli(óxido de etileno) (25) (disponible como SIPONIC Y-500-70 de American Alcolac Chemical Co., Baltimore, MD), alcoholes de poliéter de alquilarilo (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, aunque sin limitación, 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, aunque sin limitación, bisulfitos, metabisulfitos, ácido ascórbico, ácido eritórbito y sulfoxilato de formaldehído de sodio. Los posibles aceleradores incluyen, aunque sin limitación, 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. Alternativamente, se pueden emplear técnicas de iniciación térmicas y de radiación para generar los radicales libres. En otra realización, cualquier polimerización y los correspondientes procedimientos catalíticos o de iniciación 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 también comprender líquidos orgánicos polares o soluciones acuosas de líquidos orgánicos polares, tales como los listados a continuación.

Como se ha comentado anteriormente, la mezcla de reacción opcionalmente puede incluir 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.

Como se ha comentado previamente, la mezcla de reacción opcionalmente puede incluir 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 poliol. En una realización, el inhibidor de hidrato puede comprender uno o más poli(alcoholes hídricos) y/o uno o más ésteres de poli(alcohol hídricos). Los poli(alcoholes hídricos) incluyen, aunque sin limitación, monoetilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, monopropilen glicol y/o dipropilen glicol. Los ésteres apropiados de poli(alcoholes hídricos) incluyen, aunque sin limitación, éter monometílico de etilen glicol, éter monometílico de dietilen glicol, éter monometílico de propilen glicol y éter monometílico de dipropilen glicol.

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 sustancialmente libre de oxígeno que se mantiene a menos de aproximadamente 1.000 ppm en peso de oxígeno o menos de aproximadamente 100 ppm en peso de oxígeno. La atmósfera libre de oxígeno puede mantenerse 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 aproximadamente 0 a aproximadamente 45 °C, o en el intervalo de 0 a 30 °C. La presión del sistema se puede mantener en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 psia (35-690 kPa), en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 psia (69-172 kPa), o aproximadamente presión atmosférica. No obstante, pueden ser necesarias presiones más elevadas de hasta aproximadamente 300 psia (2068 kPa) para polimerizar determinados monómeros, tales como diolefinas.

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 con el tiempo. La reacción de polimerización se lleva a cabo durante una cantidad suficiente de tiempo para lograr al menos aproximadamente un 90 por ciento de conversión en peso de los monómeros. Normalmente, este período de tiempo está en el intervalo de entre aproximadamente alrededor de 1 a alrededor de 10 horas, o en el intervalo de 3 a 5 horas. Durante la polimerización, la mezcla de reacción se puede agitar de forma continua.

La tabla siguiente explica 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 %

(continuación)

Ingrediente	Intervalo Amplio	Intervalo Estrecho
Tensioactivo (% en peso de la mezcla de reacción)	0,1-10 %	0,25-6 %
Sistema de iniciador		
Monómero: iniciador (relación molar)	$1 \times 10^3:1 - 5 \times 10^0:1$	$5 \times 10^3:1 - 2 \times 10^0:1$
Monómero: Compuesto reductor (relación molar)	$1 \times 10^3:1 - 5 \times 10^0:1$	$1 \times 10^4:1 - 2 \times 10^0:1$
Acelerador: Iniciador (relación molar)	0,001:1 - 10:1	0,005:1 - 1:1
Tampón	de 0 a una cantidad necesario para alcanzar el pH de iniciación (dependiente del iniciador, normalmente entre aproximadamente 6,5-10)	
Inhibidor de hidrato opcional	Si está presente, el inhibidor de hidrato puede tener una relación en peso de inhibidor de hidrato con respecto a agua de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, o de 2:3 a 3:2.	

5 La reacción de polimerización en emulsión da como resultado una composición de látex que comprende una fase dispersa de partículas sólidas y una fase continua líquida a temperatura ambiente. 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 el intervalo de aproximadamente un 10 a aproximadamente 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 aproximadamente un 20 a aproximadamente un 80 por ciento en peso del látex, o en el intervalo de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 60 por ciento en peso del látex. El tensioactivo de HLB elevado puede comprender en el intervalo de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente 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. Según 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.

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

25 En una realización de la presente invención, el polímero en emulsión de la fase dispersa del látex puede tener un peso molecular medio expresado en peso ("M<sub>w</sub>") de al menos aproximadamente  $1 \times 10^6$  g/mol, al menos aproximadamente  $10^6$  g/mol, o al menos  $5 \times 10^6$  g/mol. Las partículas poliméricas en emulsión iniciales pueden tener un tamaño medio de partícula de menos de aproximadamente 1 micrómetro ("μm"), en el intervalo de aproximadamente 10 a 500 nanómetros ("nm"), o en el intervalo de 50 a 250 nm. Al menos aproximadamente 95 por ciento en peso de las partículas poliméricas en emulsión iniciales del látex puede ser mayor de aproximadamente 10 nm y menor de aproximadamente 500 nm. Además, al menos aproximadamente 95 por ciento en peso de las partículas puede ser mayor de aproximadamente 25 nm y menor de 250 nm.

30 Como se ha comentado anteriormente, una vez que se ha preparado el polímero en emulsión, al menos una parte de las partículas poliméricas iniciales del látex se puede consolidar con el fin de formar una o más estructuras poliméricas consolidadas. Según se usa en la presente memoria, la expresión "estructura polimérica consolidada" indica partículas poliméricas o estructuras que tienen un tamaño medio de partícula mayor en comparación con el tamaño medio de partícula de las partículas poliméricas antes de la consolidación. La consolidación de las partículas de látex iniciales se puede lograr mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica capaz de producir estructuras poliméricas consolidadas. En una realización de la presente invención, la consolidación se puede llevar a cabo usando cualquier técnica suficiente para producir estructuras poliméricas consolidadas que tengan un tamaño medio de partícula de al menos aproximadamente 5 veces, al menos aproximadamente 10 veces, o al menos 100 veces el tamaño medio de partícula de las partículas iniciales antes de la consolidación.

40 En una realización de la presente invención, la consolidación de las partículas poliméricas en emulsión iniciales puede lograrse sometiendo el látex a una etapa de secado. La consolidación por secado se puede lograr mediante cualquier procedimiento de secado conocido en la técnica capaz de retirar al menos una parte de la fase continua del látex descrito con anterioridad. En una realización, la técnica de secado empleada puede resultar suficiente para retirar al menos aproximadamente un 70 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 90 por ciento en peso, o



al menos un 95 por ciento en peso de la fase continua del látex.

En una realización, la técnica de secado empleada para formar las estructuras poliméricas consolidadas anteriormente mencionadas puede ser secado por pulverización. El secado por pulverización es un procedimiento de secado de materiales que tienen fases tanto líquidas como sólidas, incluyendo dichos materiales como látex, coloides y suspensiones. Se puede emplear cualquier procedimiento conocido de secado por pulverización como la técnica de consolidación de la presente invención. Adicionalmente, la técnica empleada de secado por pulverización de la presente invención puede comprender al menos dos etapas: (1) atomización y (2) mezcla gas/gotas.

Se puede emplear cualquier técnica de atomización conocida en la industria en la presente invención que sea capaz de atomizar el látex formado mediante polimerización en emulsión comentado con anterioridad. En una realización, el látex se puede atomizar empleando un atomizador. Las gotas de látex formadas mediante el atomizador pueden tener un diámetro medio en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ , en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 350  $\mu\text{m}$ , o en el intervalo de 50 a 200  $\mu\text{m}$ . El atomizador empleado en la presente invención puede ser cualquier atomizador conocido en la técnica. Los ejemplos de atomizadores apropiados incluyen, aunque sin limitación, boquilla de alta presión, boquillas para dos fluidos y discos centrífugos de alta velocidad.

Una vez que se ha atomizado el látex, las gotas resultantes se pueden poner en contacto después con una corriente de gas hasta vaporizar al menos parcialmente la fase continua del látex. La corriente de gas apropiada para su uso en la presente invención puede ser aire y/o un gas inerte. La temperatura de la corriente de gas puede ser cualquier temperatura suficiente para vaporizar al menos una parte de la fase continua del látex. Adicionalmente, el flujo de la corriente de gas puede ser en contra-corriente y co-corriente con el flujo del látex atomizado. El tiempo de mezcla de las gotas/gas puede ser de cualquier duración suficiente para producir estructuras poliméricas consolidadas que tengan tamaños de partícula como se ha comentado con anterioridad. Adicionalmente, la mezcla de gotas/gas puede ser suficiente para retirar al menos aproximadamente un 70 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 90 por ciento en peso o al menos un 95 por ciento en peso de la fase continua del látex.

En una realización, se puede añadir un agente de separación al látex antes de y/o durante el secado por pulverización para controlar la cantidad de aglomeración del polímero. Se puede emplear cualquier agente de separación conocido en la industria para limitar la aglomeración de polímero en la presente invención. Los ejemplos de agentes de separación apropiados incluyen, aunque sin limitación, alúmina, sílice, arcilla calcinada, talco, negro de carbono, estearato de calcio y/o estearato de magnesio. La cantidad de agente de separación empleado en el procedimiento de secado por pulverización se puede variar dependiendo del alcance deseado de la aglomeración. En una realización, el agente de separación puede estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 40 por ciento en peso, en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 por ciento en peso, o en el intervalo de 2 a 25 por ciento en peso, basado en el peso combinado del látex y el agente de separación.

En otra realización de la presente invención, la técnica de secado empleada para formar las estructuras poliméricas consolidadas anteriormente mencionadas puede ser secado en capa fina. La técnica de secado en capa fina apropiada para su uso en la presente invención puede ser cualquier procedimiento conocido en la técnica que evapore al menos una parte de la fase continua del látex, dejando una capa fina o película que comprende una o más estructuras poliméricas consolidadas comentadas con anterioridad.

En una realización, se puede lograr el secado en capa fina del látex colocando el látex en un molde, que puede tener forma de bandeja o recipiente. El látex se puede dispersar en una capa fina. Cualquier procedimiento conocido en la técnica capaz de crear el espesor deseado se puede emplear para dispersar el látex en el molde. Por ejemplo, se puede dispersar el látex en el molde mediante diversos procedimientos mecánicos para crear el espesor deseado. Una vez dispersado, el látex puede tener un espesor menor de aproximadamente 1 pulgada (25 mm), menor de aproximadamente 0,75 pulgadas (18,8 mm) o menor de 0,5 pulgadas (12,5 mm). En una realización, el recipiente o bandeja empleado en la presente invención puede ser una superficie de tipo cinta móvil con el fin de hacer que el procedimiento de secado sea continuo.

La evaporación de al menos una parte de la fase continua del látex se puede lograr mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica de secado en capa fina. Por ejemplo, se puede favorecer la evaporación mediante convección forzada en la cual, se insufla gas seco, tal como aire o nitrógeno, sobre la superficie del látex. A modo de otro ejemplo, la evaporación se puede lograr mediante el empleo de una técnica de revestimiento por centrifugación. El revestimiento por centrifugación es un procedimiento mediante el cual se coloca el látex sobre un sustrato y después se centrifuga a velocidad elevada. La aceleración centrípeta provoca que el látex se disperse dejando la capa fina o película anteriormente mencionada. Adicionalmente, el látex se puede calentar para favorecer la evaporación de la fase continua. Esto se puede llevar a cabo mediante calentamiento de la superficie sobre la cual se forma la película fina y/o mediante calentamiento del gas que se hace pasar a través de la misma. Además, el látex se puede someter a condiciones de vacío para favorecer la evaporación del fluido portador. Independientemente, del procedimiento que se emplee, al menos aproximadamente 70 por ciento en peso, al menos aproximadamente 90 por ciento en peso, o al menos 95 por ciento en peso de la fase continua se puede evaporar durante el secado en capa fina.

El espesor de la película resultante puede variar dependiendo del procedimiento o combinación de procedimientos que se emplee. Adicionalmente, el espesor de película se puede ver afectado por la viscosidad de la fase continua y el porcentaje de sólidos del látex, entre otros. En general, no obstante, el espesor de una o más de las estructuras poliméricas consolidadas resultantes (es decir, la "capa fina") formadas mediante secado en capa fina puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,25 pulgadas (0,025-6,25 mm), en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,2 pulgadas (0,125-5 mm), o en el intervalo de 0,01 a 0,15 pulgadas (0,25-3,75 mm).

En otra realización de la presente invención, la técnica de secado por pulverización empleada para formar las estructuras poliméricas consolidadas anteriormente mencionadas puede ser el secado por congelación. La técnica de secado por congelación apropiada para su uso en la presente invención puede ser cualquier procedimiento de secado por congelación conocido en la técnica apropiado para provocar que al menos una parte de la fase continua del látex experimente sublimación, creando de este modo una o más estructuras poliméricas consolidadas descritas con anterioridad. Por ejemplo, un procedimiento de secado por congelación para su uso en la presente invención puede comprender las etapas de congelación de látex seguido de aplicación de vacío al látex congelado.

Una vez que se ha formado una o más de las estructuras poliméricas consolidadas mediante una etapa de secado, tal como las descritas anteriormente, se puede reducir el tamaño de una o más de las estructuras poliméricas consolidadas. El procedimiento de reducción de tamaño puede comprender una o más etapas de reducción de recorrido y/o tamaño fino, como se comenta con más detalle a continuación.

En otra realización de la presente invención, la consolidación del polímero en emulsión a partir del látex se puede lograr mediante congelación del látex. La formación de una o más estructuras poliméricas consolidadas mediante congelación se puede lograr mediante reducción de la temperatura del látex por debajo del punto de congelación de la fase continua. Dependiendo de la estabilidad de congelación/descongelación del látex, puede que sea necesario llevar a cabo el procedimiento de congelación únicamente una vez, o se puede repetir hasta obtener una o más estructuras poliméricas más consolidadas deseadas. Según se usa en la presente memoria, la expresión "estabilidad de congelación/descongelación" indica el grado al cual la parte polimérica del látex puede aguantar la coagulación o floculación cuando se congela, determinado mediante el procedimiento ASTM D2243. De este modo, un látex que tiene estabilidad de congelación/descongelación elevada puede experimentar múltiples ciclos de congelación/descongelación con el fin de obtener una o más estructuras poliméricas consolidadas. En una realización, el látex de la presente invención puede tener una estabilidad de congelación/descongelación menor de 5 ciclos, menor de 3 ciclos, o menor de 1 ciclo.

La congelación del látex se puede lograr mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica para rebajar la temperatura de látex hasta el grado deseado. Un procedimiento a modo de ejemplo apropiado para su uso en la presente invención implica colocar el látex en uno o más envoltorios, tales como, por ejemplo, bolsas de plástico o botellas. Dichos plásticos para la formación de los envoltorios incluyen, aunque sin limitación, polietileno de alta densidad, nailon, politetrafluoroetileno, poliestierno y poliolefinas. Después, el envoltorio se puede sellar para evitar la pérdida del látex y se puede sumergir en un baño de refrigerante. El refrigerante empleado en el baño de refrigerante puede ser cualquier refrigerante capaz de rebajar la temperatura del látex a un valor por debajo del punto de congelación de la fase continua. Un refrigerante apropiado para su uso en la presente invención incluye, aunque sin limitación, nitrógeno líquido.

Otro procedimiento a modo de ejemplo para congelar el látex implica colocar el látex en moldes de un tamaño deseado y después rebajar la temperatura del látex hasta el grado deseado. Similarmente, otro procedimiento incluye conformar el látex en gotas, seguido de congelación de las gotas. Estos procedimientos pueden facilitar la reducción de tamaño posterior de una o más de las estructuras poliméricas consolidadas, comentadas a continuación.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la consolidación del polímero en emulsión en el látex para formar una o más de las estructuras poliméricas consolidadas comentadas anteriormente se puede lograr mediante combinación del látex con agua con sal. El presente procedimiento se puede lograr mediante adición del látex a agua con sal durante un período de tiempo. Por el contrario, el agua con sal se puede añadir al látex durante un período de tiempo. La combinación del látex y el agua con sal se puede lograr mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por ejemplo, la combinación se puede lograr mediante un procedimiento de alimentación por bomba, gravedad o cualquier otro procedimiento apropiado. La mezcla de látex/agua con sal se puede agitar de forma continua durante la adición.

El agua con sal apropiada para el uso en la presente invención puede comprender cualquier compuesto ionizado en agua. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que las especies ionizadas provocan aglomeración del polímero de látex mediante interferencia con la capa eléctrica doble que estabiliza las partículas de látex. Los ejemplos de compuestos ionizables apropiados para su uso en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, sales de metal alcalino, metal alcalino térreo y/o metal de transición de haluros, nitratos, fosfatos, sulfatos y/o otros aniones.

En una realización, la relación en volumen de látex con respecto a agua con sal puede estar en el intervalo de

aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:100, en el intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:50, o en el intervalo de 1:10 a 1:25. Adicionalmente, la concentración de sal en el agua con sal puede ser de al menos aproximadamente 0,5 por ciento en peso, o al menos 5 por ciento en peso. La temperatura del agua con sal y el látex durante la mezcla puede estar en el intervalo de aproximadamente el punto de congelación del látex hasta aproximadamente 100 °C.

Una vez que se han formado una o más de las estructuras poliméricas consolidadas, las estructuras poliméricas consolidadas se pueden aislar sustancialmente mediante cualesquiera procedimientos conocidos en la técnica para lograr la separación sólido/líquido. La técnica de aislamiento seleccionada puede ser suficiente para retirar al menos aproximadamente 70, al menos aproximadamente 90, o al menos 95 por ciento en peso de la fase continua restante. Por ejemplo, las estructuras poliméricas consolidadas se pueden aislar sustancialmente mediante decantación, filtración, tamizado y/o centrifugación. Una vez que se han aislado sustancialmente una o más de las estructuras poliméricas consolidadas, experimentan una reducción de tamaño como se comenta con más detalle a continuación.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la consolidación del polímero en emulsión en el látex para formar una o más de las estructuras poliméricas consolidadas mencionadas anteriormente se puede lograr mediante combinación del látex con un disolvente miscible con agua. Este procedimiento se puede lograr mediante adición del látex al disolvente miscible con agua durante un período de tiempo. Por el contrario, el disolvente miscible con agua se puede añadir al látex durante un período de tiempo. La combinación del látex y el disolvente miscible con agua se puede lograr mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por ejemplo, la combinación se puede lograr mediante un procedimiento de alimentación con bomba, por gravedad u otro procedimiento apropiado. La mezcla resultante se puede agitar de forma continua durante la adición.

El disolvente miscible con agua apropiado para su uso en la presente invención puede comprender cualquier disolvente miscible con agua que no sea un disolvente para las partículas poliméricas cuando se mezcla con agua. En una realización, el disolvente miscible con agua puede ser cualquier sustancia que no sea disolvente para las partículas poliméricas incluso cuando no se mezcla con agua. Los ejemplos de disolventes miscibles con agua apropiados para su uso en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, dimetil formamida, dimetil acetamida, tetrahidrofurano, sulfolano, nitrometano, furfural y/o 1-metil-2-pirrolidona.

En una realización, la relación en volumen de látex con respecto a disolvente miscible con agua puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:100, en el intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:50, o en el intervalo de 1:10 a 1:25. La temperatura del disolvente miscible con agua y el látex durante la mezcla puede estar en el intervalo de aproximadamente el punto de congelación del látex hasta aproximadamente el punto de ebullición del látex o el punto de ebullición del disolvente miscible con agua, cualquiera que sea menor.

Una vez que se han formado una o más estructuras poliméricas consolidadas, las estructuras poliméricas consolidadas se pueden aislar sustancialmente mediante cualesquiera procedimientos conocidos en la técnica para lograr la separación sólido/líquido. La técnica de aislamiento seleccionada puede ser suficiente para retirar al menos aproximadamente 70 por ciento en peso, al menos aproximadamente 90 por ciento en peso, o al menos 95 por ciento en peso de la fase continua restante. Por ejemplo, las estructuras poliméricas consolidadas se pueden aislar sustancialmente mediante decantación, filtración, tamizado y/o centrifugación. Una vez que se han aislado sustancialmente una o más de las estructuras poliméricas consolidadas, pueden experimentar reducción de tamaño como se comenta con más detalle a continuación.

En otra realización de la invención, la consolidación del polímero en emulsión a partir del látex para formar una o más de las estructuras poliméricas consolidadas se puede lograr mediante una técnica de disolución/precipitación. En la presente realización, las partículas poliméricas se pueden disolver mediante combinación del látex con un disolvente para el polímero. Una vez que el polímero se haya disuelto al menos parcialmente, se puede precipitar el polímero para formar una o más de las estructuras poliméricas consolidadas. En una realización, al menos aproximadamente 70 por ciento en peso, al menos aproximadamente 90 por ciento en peso o al menos 95 por ciento en peso del polímero se puede disolver en el disolvente antes de la precipitación. Se puede emplear cualesquiera técnicas de disolución/precipitación conocidas en la técnica de la presente invención.

En una realización, el disolvente para uso en la técnica de disolución/precipitación puede ser un disolvente de baja volatilidad. Los ejemplos de disolventes de baja volatilidad para su uso en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, tetrahidrofurano y/o tolueno. La concentración de látex en el disolvente puede ser menor de aproximadamente 20 por ciento en peso, menor de aproximadamente 15 por ciento en peso, o menor de 10 por ciento en peso, basado en el peso combinado del látex y disolvente.

Una vez que se ha disuelto parcialmente el polímero, se puede emplear cualquier procedimiento conocido en la técnica para precipitar un soluto a partir de una solución. Las técnicas de precipitación apropiadas incluyen, aunque sin limitación, poner en contacto la solución con un alcohol u otra sustancia que no sea disolvente, o mediante vaporización instantánea de la solución para retirar al menos una parte de los componentes volátiles de la solución. Según se usa en la presente memoria, la expresión "vaporización instantánea" indica un procedimiento mediante el cual al menos una parte de la solución se vaporiza mediante disminución repentina de la presión y/o aumento de la

temperatura.

Una vez que se han formado una o más de las estructuras poliméricas consolidadas (es decir, precipitado), las estructuras poliméricas consolidadas se pueden aislar sustancialmente mediante cualesquiera procedimientos conocidos en la técnica para lograr la separación sólido/líquido, con tal de que cualquier disolvente y/o fase continua permanezca tras la precipitación. La técnica de aislamiento seleccionada puede ser suficiente para retirar al menos aproximadamente un 70 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 90 por ciento en peso, o al menos un 95 por ciento en peso de la fase continua restante y/o disolvente. Por ejemplo, las estructuras poliméricas consolidadas se pueden aislar sustancialmente mediante decantación, filtración, tamizado y/o centrifugación. Una vez que se han aislado una o más de las estructuras poliméricas consolidadas, pueden experimentar reducción de tamaño como se comenta con más detalle a continuación.

Independientemente de qué procedimientos anteriormente descritos se empleen en la formación de una o más de las estructuras poliméricas consolidadas, se disminuye el tamaño de una o más de las estructuras poliméricas consolidadas para formar así partículas poliméricas modificadas. En una realización, como se describe con más detalle a continuación, una o más de las estructuras poliméricas consolidadas pueden experimentar una reducción de tamaño de partícula de multi-etapa, incluyendo reducción de tamaño grueso seguido de reducción de tamaño fino para formar las partículas poliméricas modificadas.

En algunas realizaciones descritas anteriormente para la formación de una o más de las estructuras poliméricas consolidadas, el procedimiento empleado puede tener como resultado estructuras poliméricas consolidadas que tienen diámetros relativamente grandes (por ejemplo, mayores que 0,75 pulgadas (18,75 mm)). Por consiguiente, una o más de las estructuras poliméricas consolidadas pueden experimentar opcionalmente reducción de tamaño grueso para formar partículas poliméricas intermedias. En una realización, una o más de las estructuras poliméricas consolidadas puede experimentar una reducción de tamaño grueso suficiente para lograr partículas poliméricas intermedias que tienen un tamaño medio menor de aproximadamente 2,5 pulgadas (62,5 mm) en cada lado, menor de aproximadamente 1,5 pulgadas (37,5 mm) en cada lado, o menor de 0,75 pulgadas (18,75 mm) en cada lado. La reducción de tamaño grueso de una o más de las estructuras poliméricas consolidadas se puede lograr por cualesquiera procedimientos conocidos en la técnica. Los ejemplos de procedimientos apropiados para su uso en la reducción de tamaño grueso en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, pulverización mediante martillos de impacto, dispositivos de molienda y/o cuchillas. Adicionalmente, la temperatura de una o más de las estructuras poliméricas consolidadas se puede mantener por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero durante la reducción de tamaño grueso.

Al menos una parte de una o más de las estructuras poliméricas consolidadas (u, opcionalmente, al menos una parte de las partículas poliméricas intermedias) se puede reducir hasta un estado finamente dividido (es decir, partículas poliméricas modificadas). Según se usa en la presente memoria, la expresión "estado finamente dividido", cuando se usa para describir un material particulado indica un tamaño medio de partícula de menos de 5-800  $\mu\text{m}$ . Al menos una parte de una o más de las estructuras poliméricas consolidadas se somete a criomolienda. Según se usa en la presente memoria, el término "criomolienda" indica cualquier procedimiento mediante el cual se reduce un polímero a un estado finamente dividido a temperaturas criogénicas. Según se usa en la presente memoria, la expresión "temperatura criogénica" indica cualquier temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero que se pretende moler.

La temperatura de una o más de las estructuras poliméricas consolidadas (u opcionalmente, las partículas poliméricas intermedias) se rebaja a temperaturas criogénicas antes de la reducción hasta un estado finamente dividido. En una realización, la reducción de temperatura de las estructuras poliméricas consolidadas se puede obtener mediante puesta en contacto de las estructuras poliméricas consolidadas con nitrógeno líquido. Las estructuras poliméricas consolidadas de baja temperatura resultantes se pueden introducir después en un molino frío y se pueden moler para lograr el tamaño de partícula deseado.

Se añade un agente de separación a las estructuras poliméricas consolidadas durante la etapa de molienda para contribuir a evitar que las superficies recién expuestas del polímero se peguen. Los ejemplos de agentes de separación apropiados útiles en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, alúmina, sílice, arcilla calcinada, talco, negro de carbono, estearato de calcio y/o estearato de magnesio. La cantidad de agente de separación empleado en el procedimiento de molienda puede ser menor de aproximadamente 35 por ciento en peso, menor de aproximadamente 30 por ciento en peso, o menor de 25 por ciento en peso, basado en el peso total de las estructuras poliméricas consolidadas y el agente de separación.

Como se ha comentado anteriormente, una o más de las estructuras poliméricas consolidadas se pueden formar mediante congelación. En una realización de la presente invención, las estructuras poliméricas consolidadas formadas mediante este procedimiento pueden experimentar reducción de tamaño, mientras que permanecen congeladas en la fase continua. Además, como se ha mencionado anteriormente, el látex se puede congelar en un material de envasado. Este material de envasado puede opcionalmente experimentar reducción de tamaño de manera concurrente con las estructuras poliméricas consolidadas y la fase continua congelada.

El látex congelado, incluyendo la fase continua y opcionalmente el material de envasado, se puede pulverizar en

primer lugar para dar lugar a partículas intermedias, como se ha descrito anteriormente (por ejemplo, trozos que tienen un tamaño medio menor de 2,5 pulgadas (62,5 mm) en cada lado). Si el látex es estable frente a la congelación-descongelación como se ha definido anteriormente, la reducción gruesa puede tener lugar por debajo del punto de congelación de la fase continua del látex. Si el látex no es estable frente a la congelación-descongelación, la reducción gruesa puede tener lugar a cualquier temperatura razonable que no afecte a la calidad del producto.

Tras la molienda gruesa, las partículas poliméricas intermedias se pueden reducir hasta un estado finamente dividido, empleando procedimientos tales como los descritos anteriormente, con el fin de producir partículas poliméricas modificadas. En una realización, la reducción de tamaño fina se puede llevar a cabo a una temperatura por debajo de las temperaturas de transición vítreas tanto del polímero como del material de envase, si estuviera presente, y a una temperatura por debajo del punto de congelación de la fase continua del látex.

Independientemente de cual de los procedimientos anteriormente mencionados se emplee, las partículas poliméricas modificadas resultantes pueden tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 800 micrómetros, en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 600 micrómetros, o en el intervalo de 20 a 400 micrómetros. Adicionalmente, las partículas poliméricas modificadas pueden tener una distribución de tamaño de partícula en la que  $D_{10}$  indica el tamaño de partícula para el cual 10 por ciento del volumen total de muestra es menor y 90 por ciento es mayor,  $D_{50}$  indica el tamaño de partícula para el cual la mitad del volumen de muestra es mayor y la otra mitad es menor (es decir, tamaño de partícula mediano), y  $D_{90}$  es el tamaño de partícula para el cual 90 por ciento del volumen de muestra total es menor y 10 por ciento es mayor. Las partículas poliméricas modificadas pueden tener un tamaño de partícula  $D_{10}$  en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ , en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12  $\mu\text{m}$ , o en el intervalo de 2 a 10  $\mu\text{m}$ . Las partículas poliméricas modificadas pueden tener un tamaño de partícula  $D_{50}$  en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 90  $\mu\text{m}$ , en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 80  $\mu\text{m}$ , o en el intervalo de 30 a 70  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, las partículas poliméricas modificadas pueden tener un tamaño de partícula  $D_{90}$  en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 170  $\mu\text{m}$ , en el intervalo de aproximadamente 90 a aproximadamente 160  $\mu\text{m}$ , o en el intervalo de 100 a 150  $\mu\text{m}$ . Como se comenta con más detalle a continuación, las partículas poliméricas modificadas resultantes se dispersan en un fluido portador para su uso como reductor de la resistencia al avance. En una realización, el reductor de resistencia al avance resultante puede comprender partículas poliméricas modificadas en forma de una suspensión en un fluido portador.

Las partículas poliméricas modificadas se combinan con un fluido portador con el fin de formar un reductor de resistencia al avance. Según se usa en la presente memoria, la expresión "reductor de resistencia al avance" indica una composición que cuando se añade a un fluido que fluye a través de un conducto, es eficaz para reducir la pérdida de presión asociada al flujo turbulento del fluido a través del conducto. El fluido portador útil en la presente invención puede ser cualquier líquido que no sea un disolvente para las partículas poliméricas modificadas. Por ejemplo, el fluido portador puede comprender agua y/o alcoholes de bajo contenido en carbono (por ejemplo, metanol y/o etanol). En una realización, las partículas poliméricas modificadas y el fluido portador se pueden añadir a un tanque de mezcla y se pueden mezclar con el fin de formar un reductor de resistencia al avance. La cantidad de partículas poliméricas modificadas añadidas al fluido portador puede ser suficiente para formar un reductor de resistencia al avance que tiene al menos aproximadamente 5 por ciento en peso de polímero, en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 por ciento en peso de polímero, o en el intervalo de 15 a 35 por ciento en peso de polímero.

En una realización, el fluido portador puede comprender otros componentes para coadyuvar en la formación y/o mantenimiento del reductor de resistencia al avance. Estos componentes se pueden añadir al fluido portador antes, durante y/o después de mezclar las partículas modificadas con el fluido portador. Dichos componentes incluyen, aunque sin limitación, agentes de equilibrado de densidad, agentes de protección frente a la congelación, estabilizadores de suspensión, agentes humectantes, agentes anti-espumantes y/o agentes espesantes.

Los agentes de equilibrado de densidad/agentes de protección frente a la congelación útiles en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, etilen glicol y propilen glicol. La cantidad de agente de protección frente a la congelación/agente de equilibrado de densidad empleado en la presente invención puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 por ciento en peso, basado en el peso de fluido portador.

Los estabilizadores de suspensión útiles en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, talco, fosfato de tricálcio, estearato de magnesio, sílice, polímeros de polianhídrido, antioxidantes de alquil fenol con impedimento estérico y grafito. La cantidad de estabilizador en suspensión empleado se puede minimizar o eliminar cuando sea posible para reducir la cantidad de material del reductor de resistencia al avance que no actúa como agente reductor de la resistencia al avance. La cantidad de estabilizador de suspensión añadido puede estar en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 40 por ciento en peso, en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 por ciento en peso, o en el intervalo de 8 a 12 por ciento en peso basado en el peso del fluido portador.

Un agente humectante, tal como un tensioactivo, se puede añadir para coadyuvar en la dispersión de las partículas poliméricas modificadas. Los tensioactivos no iónicos apropiados para su uso como agente humectante en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, etoxilatos de alcohol secundario, etoxilatos de alcohol lineal y/o etoxilatos de alquifenol. Los tensioactivos aniónicos apropiados para su uso como agente humectante en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, sulfonatos de alquil benceno y/o sulfatos de etoxilato de alcohol (por ejemplo, lauril sulfato de sodio). La cantidad de agente humectante añadido puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 por ciento en peso, o en el intervalo de 0,01 a 0,1 por ciento en peso, basado en el peso del fluido portador.

Con el fin de evitar la formación de espuma de la mezcla de partículas poliméricas modificadas/fluido portador durante la agitación, se puede usar un agente anti-formación de espuma apropiado. Los ejemplos de agentes anti-formación de espuma apropiados para su uso en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, productos ANTIFOAM (disponibles en Dow Corning, Midland, Mich.) y productos BUBBLE BREAKER (disponibles en Witco Chemical Company, Organics Division). La cantidad de agente anti-formación de espuma empleado puede ser menor de aproximadamente un 1 por ciento en peso, basado en el peso del fluido portador.

Una vez que se ha formado la mezcla de partículas poliméricas modificadas/fluido portador, se puede añadir un agente espesante para aumentar la viscosidad de la mezcla. Los agentes espesantes normales son polímeros solubles en agua de peso molecular elevado. Los agentes de espesado útiles en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, polisacáridos, goma xantán, carboximetil celulosa, hidroxipropil guar y/o hidroxietil celulosa.

En otra realización de la invención, las partículas poliméricas modificadas se pueden añadir a la fase continua de partículas poliméricas polimerizadas por emulsión que ya contienen látex con el fin de formar un reductor de la resistencia al avance. El látex de esta realización se puede preparar como se ha descrito anteriormente. Las partículas poliméricas modificadas se pueden añadir al látex en una cantidad suficiente para producir un reductor de resistencia al avance que contiene hasta un 25 por ciento en peso de partículas poliméricas modificadas, basado en el peso completo del reductor de resistencia al avance. Adicionalmente, el reductor de resistencia al avance resultante puede comprender partículas poliméricas en emulsión no modificadas (es decir, partículas poliméricas en emulsión iniciales) en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 por ciento en peso del reductor de resistencia al avance, o en el intervalo de 40 a 50 por ciento en peso del reductor de resistencia al avance.

En una realización de la presente invención, los reductores de resistencia al avance anteriormente descritos se pueden añadir a un 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 hidrocarburo puede comprender al menos aproximadamente 50 por ciento en peso de un hidrocarburo en fase líquida. Adicionalmente, el fluido que contiene hidrocarburo puede comprender crudo de petróleo.

El fluido que contiene hidrocarburo 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 hidrocarburo a través de la tubería de al menos aproximadamente un 5 por ciento, al menos aproximadamente un 10 por ciento, o al menos un 15 por ciento. En una realización, el fluido que contiene hidrocarburo tratado puede tener una concentración acumulada de polímeros reductores de la resistencia al avance en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500 por millón en peso ("ppmp"), en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente ppmp, en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ppmp, o en el intervalo de 2 a 50 ppmp. En una realización, al menos aproximadamente 50 por ciento en peso, al menos aproximadamente 75 por ciento en peso, o al menos 95 por ciento en peso de las partículas poliméricas procedentes del reductor de resistencia al avance se puede disolver mediante el fluido que contiene hidrocarburos.

Se pretende que los ejemplos siguientes sean ilustrativos de la presente invención con el fin de enseñar a cada experto común en la técnica la preparación y uso de la invención y no se pretende que limiten el alcance de la invención en modo alguno.

## Ejemplos

### 50 Ejemplo 1: Preparación de Polímeros Reductores de la Resistencia al Avance

Se prepararon dos lotes (Lote 1 y Lote 2) de polímeros reductores de la resistencia al avance mediante polimerización en emulsión que emplea el siguiente procedimiento. La polimerización se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable, con camisa de 185 galones (700 l) con agitador mecánico, termopar, puertos de alimentación y entrada/salida de nitrógeno. Se introdujeron en el reactor 400 libras (200 kg) de monómero (metacrilato de 2-etilhexilo), 565,3 libras (256 kg) de agua des-ionizada, 68,3 libras (31 kg) de Polystep B-5 (tensioactivo, disponible en Stepan Company of Northfield, Illinois), 1,24 libras (0,7 kg) de fosfato de potasio monobásico (tampón de pH), 0,97 libras (0,4 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).

Se agitó la mezcla de monómero y agua a 110 rpm al tiempo que se purgaba con nitrógeno para retirar cualesquiera trazas de oxígeno en el reactor y se enfrió hasta aproximadamente 41 °F (5 °C). Se añadieron los dos tensioactivos y se ralentizó la agitación hasta 80 rpm 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 1,117 ppm a una tasa 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 resistencia al avance resultante fue un poli(metacrilato de 2-etilhexilo) que contiene látex como ingrediente activo. La muestra tuvo un contenido de sólidos de un 41,2 por ciento en masa y un contenido polimérico nominal de un 40 por ciento. La densidad de la muestra fue de 1,0005 g/ml. La fase continua fue de 100 % en agua.

### Ejemplo 2: Reducción y Consolidación de Polímeros

Los látex de Lote 1 y Lote 2, tal y como se prepararon en el Ejemplo 1, experimentaron cada uno el siguiente procedimiento para aumentar el tamaño de partícula de sus respectivas partículas poliméricas. Las partículas poliméricas del látex se aglomeraron usando una técnica de secado en capa fina. Para este procedimiento, se dispersó el látex en una capa fina sobre recipientes de láminas. Empleando un ventilador, se insufló aire a temperatura ambiente a través de los recipientes durante la noche para evaporar la fase continua a partir del látex. Tras el secado, el polímero aglomerado resultante se separó manualmente con un martillo metálico para dar lugar a piezas de polímero aglomerado de tamaño apropiado para la criomolienda.

Tras haber reducido manualmente el tamaño de los polímeros aglomerados, se sometió cada lote a criomolienda en un molino de martillos usando el siguiente procedimiento. Se combinaron 850 gramos de cada lote con 365 gramos de agente de separación de estearato de calcio en recipientes de plástico separados y se agitó para mezclar. Se pre-congelaron los recipientes y sus contenidos colocándolos en hielo seco antes de la criomolienda. Cada muestra se colocó después individualmente en matraces dewar y se congeló con nitrógeno líquido. Las mezclas se molieron después por separado alimentando lentamente cada mezcla en un molino de martillos durante un período de aproximadamente 10 minutos. Durante la molienda, la temperatura del molino de martillos se mantuvo por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero usando nitrógeno líquido. Los dos lotes resultantes de polímeros reductores de la resistencia al avance criomolidos (es decir, partículas poliméricas modificadas) se dividieron entonces en tres sub-lotes cada uno: 1A, 1B y 1C; y 2A, 2B, 2C.

### Ejemplo 3: Preparación de la Suspensión

Cada una de los 6 sub-lotes preparados en el Ejemplo 2 se suspendió por separado en un fluido portador acuoso de acuerdo con el siguiente procedimiento. En primer lugar, se tamizó el polímero criomolido con el fin de eliminar los conglomerados no deseados. A continuación, se mezclaron 434,98 g de agua desionizada, 11,48 g de TERGITOL 15-S-7 (tensioactivo, disponible en Dow Corning Corp., Midland, MI) y 3,82 g de ANTIFOAM 1410 (disponible en Dow Corning Corp., Midland, MI) en un recipiente de plástico de 1 l. La mezcla se agitó después a 600 rpm durante 2 minutos. Se añadieron lentamente 230,02 g del polímero criomolido durante un período de aproximadamente 3 a 4 minutos al tiempo que se continuó la agitación de la mezcla a 600 rpm. Una vez que se hubo añadido todo el polímero criomolido, se agitó la mezcla a 600 rpm durante 10 minutos adicionales. A continuación, se inyectaron 19,74 g de AQU D-3334 HEC (hidroxietilcelulosa, fabricado por Aqualon Company) en la suspensión usando una jeringa de 50 ml. La suspensión se filtró después a una velocidad de 1200 rpm durante 10 minutos.

### Ejemplo 4: Análisis de Tamaño de Partícula

Se analizaron los tamaños de partícula del polímero criomolido en las suspensiones preparadas en el Ejemplo 3 empleando un Analizador de Tamaño de Partícula BECKMAN COLUTER LS, modelo LS 230, Módulo de Pequeño Volumen. La Tabla 1 siguiente muestra los resultados de los análisis, incluyendo el tamaño medio de partícula. Adicionalmente, las distribuciones de tamaño de partícula se proporcionan para cada sub-lote, donde  $D_{10}$  indica el tamaño de partícula para el cual 10 por ciento del volumen total de muestra es más pequeño y 90 por ciento es más grande,  $D_{50}$  indica el tamaño de partícula para el cual una mitad del volumen de muestra es más grande y la otra mitad es más pequeño (es decir, tamaño de partícula mediano) y  $D_{90}$  es el tamaño de partícula para el cual 90 por ciento del volumen total de muestra es más pequeño y 10 por ciento es más grande.

Tabla 1: Resultados de Análisis de Tamaño de Partícula

Sub-lote	Tamaño medio de partícula (µm)	$D_{10}$ (µm)	$D_{50}$ (µm)	$D_{90}$ (µm)
1A	72,31	8,03	58,97	140,80
1B	70,74	6,23	54,18	142,80
1C	68,84	7,23	55,44	137,80
2A	68,04	8,26	56,01	141,50
2B	53,41	4,87	42,30	112,10

(continuación)

Sub-lote	Tamaño medio de partícula (µm)	D <sub>10</sub> (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>90</sub> (µm)
2C	50,88	4,58	40,68	10,10

5 Normalmente, los polímeros en emulsión en forma de látex tienen un tamaño medio de partícula menor de aproximadamente 1 micrómetro. Como se puede observar a partir de los resultados de la Tabla 1, el tamaño medio de partícula de cada uno de los polímeros en emulsión tras la consolidación y reducción de tamaño llevados a cabo en el Ejemplo 2 es mayor que el tamaño medio de partícula de los polímeros en emulsión normales en forma de látex.

**Definiciones**

10 Según se usa en la presente memoria, el término "polímero" se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de una o más especies químicas.

Según se usa en la presente memoria, la expresión "flujo turbulento" se refiere al flujo de fluido que tiene un número de Reynolds de al menos 2.000.

15 Según se usa en la presente memoria, la expresión "peso molecular medio expresado en peso" se refiere al peso molecular de un polímero calculado de acuerdo con la fórmula:  $\frac{\sum_i(N_i M_i^2)}{\sum_i(N_i M_i)}$ , en la que N<sub>i</sub> es el número de moléculas de peso molecular M<sub>i</sub>.



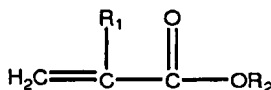
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un reductor de resistencia al avance, comprendiendo el procedimiento:

- 5 (a) consolidar una pluralidad de partículas iniciales que tienen un tamaño medio de partícula menor de 1 micrómetro y que comprenden al menos un polímero que no es de polialfaolefina preparado mediante polimerización en emulsión para formar así una o más estructuras poliméricas consolidadas, en el que dicho polímero tiene un peso molecular medio expresado en peso de al menos  $1 \times 10^6$  g/mol;
- 10 (b) disminuir el tamaño de al menos una parte de dichas estructuras poliméricas consolidadas mediante criomolienda para formar así una pluralidad de partículas poliméricas modificadas que tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de 5 a 800  $\mu\text{m}$ , añadiéndose un agente de separación a las estructuras poliméricas consolidadas durante la molienda; y
- (c) dispersar al menos una parte de dichas partículas poliméricas modificadas en un fluido portador para formar así dicho reductor de la resistencia al avance.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho polímero comprende los restos de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en:

15 (A)



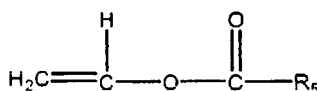
20 en la que  $\text{R}_1$  es H o un radical alquilo C1-C10 y  $\text{R}_2$  es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical alquilo C1-C10 con sustitución de arilo, un radical  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{R}_A$  o  $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x-\text{R}_A$  en las que x está en el intervalo de 1 a 50 y  $\text{R}_A$  es H, un radical alquilo C1-C30 o un radical alquilarilo C6-C30;

(B)



25 en la que areno es un fenilo, naftilo, antraceno o fenantrenilo,  $\text{R}_3$  es  $\text{CH}=\text{CH}_2$  o  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$  y  $\text{R}_4$  es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, Cl,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{OR}_B$  o  $\text{COOR}_C$ , en el que  $\text{R}_B$  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 con sustitución de arilo, y en el que  $\text{R}_C$  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 con sustitución de arilo;

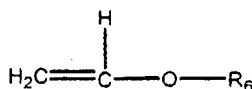
(C)



30

en la que  $\text{R}_5$  es H, un radical alquilo C1-C30 o un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido;

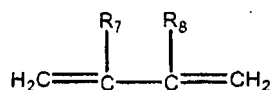
(D)



35

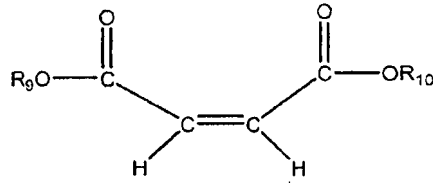
en la que  $\text{R}_6$  es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido.

(E)



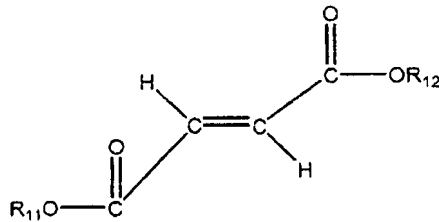
en la que  $\text{R}_7$  es H o un radical alquilo C1-C18 y  $\text{R}_8$  es H, un radical alquilo C1-C18 o Cl.

(F)



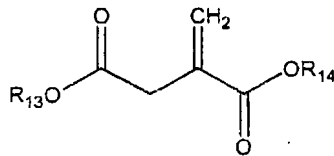
en la que R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;  
(G)

5



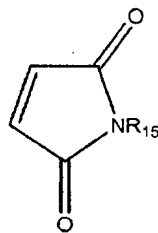
en la que R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;  
(H)

10

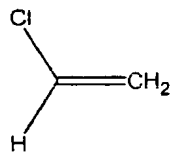


en la que R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;  
(I)

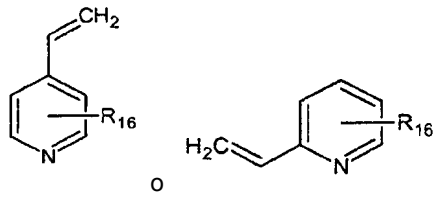
15



en la que R<sub>15</sub> 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)



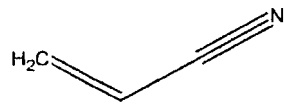
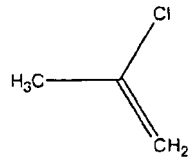
(K)



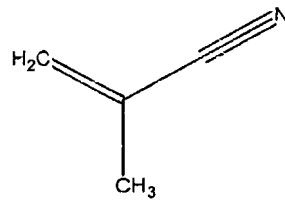
en la que R<sub>16</sub> es H, un radical alquilo C1-C30 o un radical arilo C6-C20;  
(L)

5

(M)



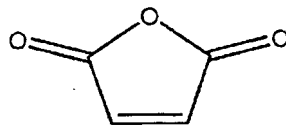
(N)



;

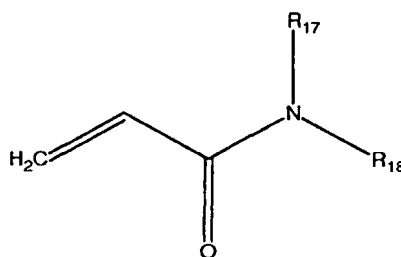
10

(O)

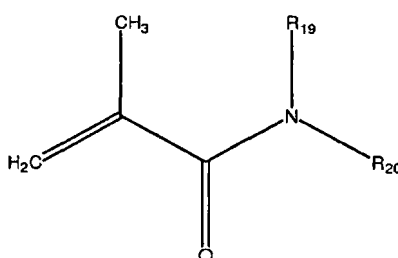


;

(P)



5 en la que R<sub>17</sub> y R<sub>18</sub> 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 la que R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub> 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.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho polímero comprende unidades de repetición de los restos de alquilo C4-C20, arilo C6-C20 sustituido o no sustituido o derivados de éster de alquilo C1-C10 con sustitución de arilo de ácido metacrílico o acrílico.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho fluido portador comprende agua y/o un alcohol.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichas estructuras poliméricas consolidadas tienen un tamaño medio de partícula al menos 5 veces mayor que el tamaño de partícula de dichas partículas iniciales.
- 15 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de consolidación (a) comprende secar, congelar, combinar un agente de aglomeración con, y/o disolver y precipitar al menos una parte de dichas partículas iniciales.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de consolidación (a) comprende secar dicho látex para retirar al menos una parte de dicha fase continua.
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho secado retira al menos un 70 por ciento de dicha fase continua.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho secado comprende secado por pulverización, secado en capa fina y/o secado por congelación.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de consolidación (a) comprende combinar un agente de aglomeración con dicho látex, en el que dicho agente de aglomeración provoca que al menos una parte de dichas partículas iniciales experimente aglomeración, al menos parcialmente, formando de este modo dicha una o más estructuras poliméricas consolidadas.
- 25 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho agente de aglomeración comprende agua con sal, en el que la sal de dicho agua con sal comprende cualquier compuesto capaz de experimentar ionización en agua.
12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho agente de aglomeración comprende un alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, dimetil formamida, dimetil acetamida, tetrahidrofurano, sulfolano, nitrometano, furfural y/o 1-metil-2-pirrolidiona.
- 30 13. El procedimiento de la reivindicación 10, que además comprende retirar al menos un 70 por ciento en peso de dicha fase continua de dicha una o más estructuras poliméricas consolidadas tras la aglomeración.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha consolidación de la etapa (a) comprende congelar dicho látex.

15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha consolidación de la etapa (a) comprende disolver al menos una parte de dichas partículas iniciales en un disolvente para formar una solución y posteriormente precipitar dicho polímero a partir de dicha solución para formar así dicha una o más estructuras poliméricas consolidadas.
- 5 16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha disminución de la etapa (b) comprende reducción gruesa de dichas estructuras poliméricas consolidadas para formar así partículas poliméricas intermedias que tienen un tamaño medio menor de 2,5 pulgadas (6,4 cm) en cada lado, en el que dicha etapa de disminución (b) comprende además reducción fina de dichas estructuras poliméricas intermedias para formar así dichas partículas poliméricas modificadas.
- 10 17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha disminución de la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de dicho polímero.
18. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichas estructuras poliméricas consolidadas se dispersan en una fase continua, y en el que dicha disminución de la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura por debajo del punto de congelación de dicha fase continua.
19. Un procedimiento de reducción de la resistencia al avance en una tubería, comprendiendo dicho procedimiento:
- 15 (a) introducir un reductor de resistencia al avance preparado mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 en un fluido que contiene hidrocarburos para formar así un fluido que contiene hidrocarburos tratado; y
- (b) hacer fluir dicho fluido que contiene hidrocarburos tratado a través de una tubería.
- 20 20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que dicho fluido que contiene hidrocarburos tratado tiene una concentración acumulada de dicho polímero que no es de polialfaolefina en el intervalo de 0,1 a 500 ppmp.
21. El procedimiento de la reivindicación 19, 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 hidrocarburo comprende dicho hidrocarburo en fase líquida en una cantidad de al menos un 50 por ciento en peso basado en el peso total del fluido que contiene hidrocarburo.
- 25 22. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que dicho fluido que contiene hidrocarburo comprende crudo de petróleo.