

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 748**

51 Int. Cl.:

C10L 1/10 (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01)
F17D 1/17 (2006.01)
F17D 1/16 (2006.01)
C10L 1/12 (2006.01)
C10L 1/195 (2006.01)
C10L 1/196 (2006.01)
C10L 1/236 (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2009 PCT/US2009/048224**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2010 WO10014307**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2009 E 09789884 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2313682**

54 Título: **Copolímeros de reducción de resistencia para aplicaciones de fluidos fríos**

30 Prioridad:

31.07.2008 US 183158

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2019

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.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 703 748 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

Copolímeros de reducción de resistencia para aplicaciones de fluidos fríos

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere, en general, a composiciones de reducción de resistencia que comprenden copolímeros. De manera más específica, la presente invención se refiere a composiciones de reducción de resistencia que tienen copolímeros que comprenden los residuos de al menos un monómero de metacrilato y al menos un comonómero que tiene no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo.

2. Descripción de la técnica anterior

- 10 En los casos en los que los fluidos se transportan mediante una tubería, típicamente se produce una caída en la presión del fluido debido a la fricción entre la pared de la tubería y el fluido. Debido a esta caída de presión, en cuanto a una tubería dada, el fluido se debe transportar con suficiente presión para lograr el rendimiento deseado. En los casos en los que se desean caudales superiores a través de la tubería, se debe aplicar más presión, debido al hecho de que a medida que se aumentan los caudales, la diferencia en la presión causada por la caída de presión también aumenta. Sin embargo, las limitaciones de diseño en las tuberías limitan la cantidad de presión que se puede emplear. Los problemas relacionados con la caída de presión son más agudos en los casos en los que los fluidos se transportan a largas distancias. Tales caídas de presión pueden dar como resultado ineficiencias que aumentan los costes de equipo y funcionamiento.

- 20 Con el fin de remediar los problemas relacionados con la caída de presión, muchos en la industria utilizan aditivos de reducción de resistencia en el fluido que fluye. En los casos en los que el flujo de fluido es turbulento, se pueden emplear reductores de resistencia poliméricos de alto peso molecular para potenciar el flujo. Un reductor de resistencia es una composición capaz de reducir sustancialmente la pérdida de fricción relacionada con el flujo de fluido turbulento a través de una tubería. La función de estos aditivos es suprimir el crecimiento de los remolinos turbulentos, que da como resultado un caudal superior a una presión de bombeo constante. Se conocen polímeros de peso molecular ultra alto que funcionan bien como reductores de resistencia, particularmente en los líquidos de hidrocarburos. En general, la reducción de resistencia depende en parte del peso molecular del aditivo de polímero y su capacidad para disolverse en el hidrocarburo en un flujo turbulento. Los polímeros de reducción de resistencia eficaces tienen, típicamente, pesos moleculares que superan los cinco millones. Sin embargo, muchos reductores de resistencia convencionales no funcionan bien en los fluidos a temperaturas más frías, lo que se puede deber a las tasas de disolución inferiores causadas por las temperaturas inferiores.

- 30 El documento US 2008/0149530 A1 desvela un procedimiento que comprende introducir un polímero de reducción de resistencia en un hidrocarburo líquido que tiene un contenido de asfalto de al menos aproximadamente el 3 por ciento en peso y una gravedad API de menos de aproximadamente 26° para producir de este modo un hidrocarburo líquido sometido a tratamiento, en el que dicho polímero de reducción de resistencia comprende al menos aproximadamente 10.000 unidades de repetición y en el que una pluralidad de dichas unidades de repetición comprende un heteroátomo.

- 40 El documento US 2008/0064785 A1 desvela un procedimiento para la reducción de la resistencia en un fluido de hidrocarburo que comprende introducir los agentes de reducción de resistencia de polímero en el fluido de hidrocarburo en el que los agentes se producen mediante un procedimiento que comprende polimerizar un monómero mediante polimerización en suspensión a fin de proporcionar agentes de reducción de resistencia de polímero en una distribución de tamaño de partícula bimodal o multimodal que tiene un tamaño de partícula promedio en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 micrómetros.

Sumario de la invención

- 45 La invención proporciona el uso de una composición de reducción de resistencia como reductor de resistencia para un fluido que contiene hidrocarburo que tiene una temperatura promedio de 20 °C o menos, en el que la composición de reducción de resistencia comprende: una fase continua y una pluralidad de partículas de polímero de reducción de resistencia, en el que al menos una parte de dichas partículas de polímero comprenden copolímeros que contienen los residuos de al menos un monómero de metacrilato y los residuos de al menos un comonómero, en el que dicho comonómero comprende un grupo vinilo polimerizable que tiene no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo.

- 55 En el presente documento también se desvela una composición de reducción de resistencia que comprende: una fase continua y una pluralidad de partículas de polímero de reducción de resistencia. Al menos una parte de las partículas de polímeros comprende copolímeros que contienen los residuos de al menos un monómero de metacrilato y los residuos de al menos un comonómero y el comonómero comprende un grupo vinilo polimerizable que tiene no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo.

En el presente documento también se desvela un procedimiento de fabricación de un reductor de resistencia. Este procedimiento comprende: (a) combinar agua, al menos un tensioactivo, al menos un monómero de metacrilato y al menos un comonómero para formar, de este modo, una mezcla de reacción; y (b) someter la mezcla de reacción a polimerización en emulsión o polimerización en suspensión para formar, de este modo, un látex que comprende una fase continua y una pluralidad de partículas de copolímero de reducción de resistencia que comprende residuos del monómero de metacrilato y residuos del comonómero, en el que el comonómero comprende un grupo vinilo polimerizable que tiene no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo.

En el presente documento también se desvela un procedimiento para la reducción de la caída de presión relacionada con el flujo turbulento de un fluido que contiene hidrocarburo a través de una tubería. El procedimiento comprende: (a) introducir una composición de reducción de resistencia en el fluido que contiene hidrocarburo, en el que la composición de reducción de resistencia está en la forma de un látex o una suspensión que comprende una fase continua y copolímeros que comprenden una pluralidad de partículas poliméricas de reducción de resistencia que contienen los residuos de al menos un monómero de metacrilato y los residuos de al menos un comonómero, en el que el comonómero comprende un grupo vinilo polimerizable que tiene no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo; y (b) fluir el fluido que contiene hidrocarburo sometido a tratamiento resultante a través de dicha tubería. El fluido que contiene hidrocarburo tiene una temperatura promedia de 25 °C o menos.

Breve descripción de las figuras de dibujo

Una realización preferida de la presente invención se describe con detalle más adelante con referencia a las figuras de dibujo adjuntas, en las que:

la FIG. 1 es una ilustración esquemática de un aparato de ensayo usado para realizar ensayos de tasas de disolución en diversos reductores de resistencia;
la FIG. 2 es una vista isométrica del agitador empleado en los ensayos de tasa de disolución;
la FIG. 3 es una vista superior del agitador empleado en los ensayos de tasa de disolución; y
la FIG. 4 es una vista lateral del agitador empleado en los ensayos de tasa de disolución.

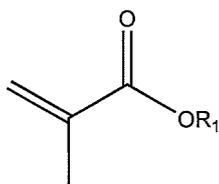
Descripción detallada

En el presente documento se desvela una composición de reducción de resistencia (es decir, un reductor de resistencia) que comprende copolímeros que comprenden una pluralidad de partículas poliméricas de reducción de resistencia que contienen los residuos de al menos dos monómeros diferentes. El reductor de resistencia de la presente invención se puede emplear para reducir al menos parcialmente la caída de presión relacionada con el flujo turbulento de un fluido que contiene hidrocarburo a través de un conducto (por ejemplo, una tubería).

En una realización de la presente invención, la composición de reducción de resistencia mencionada anteriormente puede comprender partículas de polímero que contienen copolímeros formados a través de la polimerización en emulsión o la polimerización en suspensión de una mezcla de reacción que comprende al menos dos monómeros, una fase continua, al menos un tensioactivo y un sistema de iniciación. Tal como se usa en el presente documento, las expresiones "polímero en emulsión" y "polímero de reducción de resistencia en emulsión" denotarán cualquier polímero preparado a través de la polimerización en emulsión. Tal como se analiza con mayor detalle más adelante, el producto de reacción resultante de la polimerización en emulsión puede estar en forma de composición de reductor de resistencia de látex. Tal como se usa en el presente documento, las expresiones "polímero en suspensión" y "polímero de reducción de resistencia en suspensión" denotarán cualquier polímero preparado a través de la polimerización en suspensión. Tal como se analiza más adelante, el producto de reacción resultante de la polimerización en suspensión puede estar en forma de composición de reductor de resistencia en suspensión.

La fase continua de la composición de reductor de resistencia puede comprender, en general, al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en agua, uno o más alcoholes, uno o más polioles y mezclas de los mismos. En los casos en los que el agua es el constituyente seleccionado de la fase continua, la mezcla de reacción también puede comprender un tampón. De manera adicional, tal como se describe con más detalle más adelante, la fase continua puede comprender, opcionalmente, un inhibidor de hidrato. Tal como se describe con más detalle más adelante, se puede añadir, opcionalmente, un estabilizante.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el copolímero de las composiciones de reducción de resistencia de la presente invención puede comprender los residuos de al menos dos monómeros diferentes. En una realización, al menos uno de los monómeros empleados en la producción de la composición de reducción de resistencia puede ser un monómero de metacrilato. Los monómeros de metacrilato adecuados para su uso en la presente invención pueden tener la siguiente estructura:

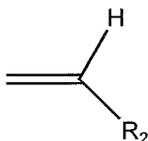


En una realización, R₁ de la estructura anterior puede comprender un isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo o alquilo C₁ a C₂₀. En otra realización, los monómeros de metacrilato útiles en la presente invención pueden comprender isoalquilo, cicloalquilo, alquilo C₄-C₂₀, arilo sustituido o no sustituido C₆-C₂₀ o alquil ésteres C₁-C₁₀ sustituidos con arilo de ácido metacrílico. En aún otra realización, el monómero de metacrilato empleado en la presente invención puede comprender metacrilato de 2-etilhexilo.

El segundo monómero (también conocido como comonómero) empleado en la fabricación de las composiciones de reducción de resistencia de la presente invención puede comprender cualquier monómero que tenga un grupo vinilo polimerizable que no tenga más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "grupo vinilo polimerizable" denotará el enlace doble de carbono/carbono del monómero en el que se produce la polimerización de ese monómero. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "sustituyente colgante" denotará cualquier resto o átomo no de hidrógeno unido de manera covalente al átomo de carbono de vinilo.

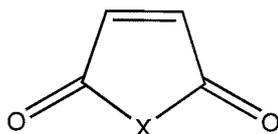
En una realización, el comonómero de la presente invención puede comprender una o más de las siguientes estructuras:

a)



en el que R₂ puede ser -C(O)OR₃, fenilo o arilo, radical heterocíclico, tal como, por ejemplo, un piridinilo o piridilo, -OR₄ o -O(O)CR₅; en el que R₃ puede ser un isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo o arilo C₁ a C₂₀; en el que R₄ puede ser un isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo o alquilo C₁ a C₂₀; en el que R₅ puede ser un isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo o alquilo C₁ a C₂₀; y/o

b)



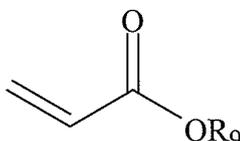
en el que X puede ser O u N-R₆, en el que R₆ es H, isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo o alquilo C₁ a C₂₀ o alquil diésteres de anillo abierto; y/o

c)



en el que R₇ y R₈ pueden ser independientemente radical heterocíclico, H, isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo o alquilo C₁ a C₂₀.

En otra realización, los comonómeros útiles en la presente invención pueden tener la siguiente estructura:



El resto R₉ en la estructura anterior puede ser un grupo alquilo alifático lineal o ramificado que tiene 8 o menos

átomos de carbono, 6 o menos átomos de carbono o 4 o menos átomos de carbono. De manera adicional, el comonomero se puede seleccionar entre el grupo que consiste en acrilato de n-butilo; acrilato de 2-etilhexilo; acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo; acrilato de *terc*-butilo; acrilato de 2-feniletilo; acrilato de iso-butilo; acrilato de isobornilo; acrilato de n-hexilo; acrilato de sec-butilo; acrilato de etilo; y acrilato de laurilo. Además, en una realización, el comonomero puede comprender acrilato de n-butilo.

El tensioactivo usado en la mezcla de reacción mencionada anteriormente puede incluir al menos un tensioactivo no iónico o aniónico de HLB alto. La expresión "número de HLB" se refiere al equilibrio hidrófilo-lipofílico 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), que se incorporan en el presente documento a modo de referencia. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "HLB alto" denotará un número de HLB de 7 o más. El número de HLB de los tensioactivos para su uso con la formación de la mezcla de reacción puede ser de al menos aproximadamente 8, al menos aproximadamente 10 o al menos 12.

Los tensioactivos aniónicos de HLB alto ejemplares incluyen, pero sin limitación, sulfatos de alquil éter, sulfosuccinatos de dialquilo, fosfatos de alquilo, sulfonatos de alquil arilo, sarcosinatos y sulfatos de alquilo de HLB alto. Los ejemplos adecuados de tensioactivos aniónicos de HLB alto disponibles en el mercado incluyen, pero sin limitación, sulfato de laurilo de sodio (disponible como RHODAPON® LSB a través de Rhodia Incorporated, Cranbury, NJ), sulfosuccinato de sodio de dioctilo (disponible como AEROSOL® OT a través de Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ), sal de sodio de polifosfato de 2-etilhexilo (disponible a través de Jarchem Industries Inc., Newark, NJ), sulfonato de dodecibenceno de sodio (disponible como NORFOX 40 a través de Norman, Fox & Co., Vernon, CA) y lauroilsarcosínico de sodio (disponible como HAMPOSYL® L-30 a través de Hampshire Chemical Corp., Lexington, MA).

Los tensioactivos no iónicos de HLB alto ejemplares incluyen, pero sin limitación, ésteres de ácido graso de PEG, ésteres de glicerina etoxilados, aminas grasas etoxiladas, ésteres de sorbitán etoxilados, tensioactivos de óxido de etileno/óxido de propileno en bloque, ésteres de alcohol/ácido graso, alcoholes etoxilados, ácidos grasos etoxilados, aceites de ricino alcoxilados, ésteres de glicerina, etoxilados de alcoholes lineales, etoxilados de fenol de alquilo y ésteres de sorbitán de HLB alto. Los ejemplos adecuados de tensioactivos no iónicos de HLB alto disponibles en el mercado incluyen, pero sin limitación, poli(etileno) etanoles de nonilfenoxi y octilfenoxi (disponibles como la serie IGEPAL® CA y CO, respectivamente a través de Rhodia, Cranbury, NJ), alcoholes primarios etoxilados C8 a C18 (tales como RHODASURF® LA-9 a través de Rhodia Inc., Cranbury, NJ), etoxilados de alcoholes secundarios C11 a C15 (disponibles como la serie TERGITOL® 15-S, que incluye 15-S-7, 15-S-9, 15-S-12, a través de Dow Chemical Company, Midland, MI), ésteres de ácidos grasos de sorbitán de polioxitileno (disponibles como la serie de tensioactivos TWEEN® a través de Uniquema, Wilmington, DE), éter oleílico de óxido de polietileno (25) (disponible como SIPONIC Y-500-70 a través de Americal Alcolac Chemical Co., Baltimore, MD), alcoholes de poliéter de alquilarilo (disponibles como la serie TRITON® X, que incluye X-100, X-165, X-305 y X-405, a través de Dow Chemical Company, Midland, MI).

En una realización, el sistema de iniciación para su uso en la mezcla de reacción mencionada anteriormente puede ser cualquier sistema adecuado para la generación de radicales libres necesarios para facilitar la polimerización en emulsión o la polimerización en suspensión. Los posibles iniciadores incluyen, pero sin limitación, persulfatos (por ejemplo, persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio), persulfatos de peroxi y peróxidos (por ejemplo, hidroperóxido de *terc*-butilo) usados solos o en combinación con uno o más aceleradores y/o componentes de reducción. Los posibles componentes de reducción incluyen, pero sin limitación, bisulfitos, metabisulfitos, ácido ascórbico, ácido eritórbito y sulfoxilato de formaldehído de sodio. Los posibles aceleradores incluyen, pero 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. Como alternativa, se pueden emplear las técnicas conocidas de iniciación térmica y de radiación para generar los radicales libres. Un ejemplo es la polimerización iniciada que usa compuestos de azo, tales como azobisisobutironitrilo (disponible a través de Aldrich Chemical Co.). En otra realización, en el presente documento se pueden usar cualquier procedimiento de iniciación o catalítico correspondiente o de polimerización conocido por aquellos expertos en la materia. Por ejemplo, en los casos en los que la polimerización se realiza mediante procedimientos, tales como la polimerización por adición o condensación, la polimerización se puede iniciar o catalizar mediante procedimientos, tales como procedimientos catiónicos, aniónicos o de coordinación.

En los casos en los que se usa agua para formar la mezcla de reacción mencionada anteriormente, el agua puede ser agua purificada, tal como agua destilada o desionizada. Sin embargo, la fase continua de la emulsión también puede comprender líquidos orgánicos polares o soluciones acuosas de líquidos orgánicos polares, tales como aquellos enumerados más adelante con respecto a los inhibidores de hidrato adecuados.

Tal como se ha indicado previamente, la mezcla de reacción puede incluir, opcionalmente, un tampón. El tampón puede comprender cualquier tampón conocido que sea compatible con el sistema de iniciación. Los ejemplos de tampones adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero sin limitación, tampones de carbonato, fosfato y/o borato.

Tal como se ha indicado previamente, 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. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, pero sin limitación, monoetilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, monopropilen glicol y/o dipropilen glicol. Los éteres de alcoholes polihídricos adecuados incluyen, pero sin limitación, mono metil éter de etilen glicol, monometil éter de dietilen glicol, monometil éter de propilen glicol y mono metil éter de dipropilen glicol.

En general, el inhibidor de hidrato puede ser cualquier composición que cuando se mezcla con agua destilada a una relación en peso de 1:1 produce una mezcla líquida inhibida de hidrato que tiene una temperatura de formación de hidrato de gas a 13.790 KPa (2.000 psia) que es inferior a la temperatura de formación de hidrato de gas del agua destilada a 13.790 KPa (2.000 psia) mediante una cantidad en el intervalo de aproximadamente -12 °C (10 °F) a aproximadamente 65,6 °C (150 °F), en el intervalo de aproximadamente -6,7 °C (20 °F) a aproximadamente 27 °C (80 °F) o en el intervalo de -1,1 °C (30 °F) a 16 °C (60 °F). Por ejemplo, el monoetilen glicol se califica como inhibidor de hidrato debido a que la temperatura de formación de hidrato de gas del agua destilada a 13.790 KPa (2.000 psia) es de aproximadamente 21 °C (70 °F), mientras que la temperatura de formación de hidrato de gas de una mezcla de 1:1 de agua destilada y monoetilen glicol a 13.790 KPa (2.000 psia) es de aproximadamente -2,2 °C (28 °F). Por tanto, el monoetilen glicol disminuye la temperatura de formación de hidrato de gas del agua destilada a 13.790 KPa (2.000 psia) en aproximadamente 5,6 °C (42 °F) cuando se añade al agua destilada a una relación en peso de 1:1. Se debe indicar que la temperatura de formación de hidrato de gas de un líquido particular puede variar en función de la constitución de composición del gas natural que se usa para determinar la temperatura de formación de hidrato de gas. Por lo tanto, en los casos en los que se usa en el presente documento la temperatura de formación de hidrato de gas para definir lo que constituye un "inhibidor de hidrato", tal temperatura de hidrato de gas se supone que se determina usando una composición de gas natural que contiene el 92 por ciento en moles de metano, el 5 por ciento en moles de etano y el 3 por ciento en moles de propano.

Tal como se ha analizado anteriormente, la mezcla de reacción puede incluir, opcionalmente, al menos un estabilizante, también conocido como agente de suspensión. El agente de suspensión puede ser de la forma de uno o más polímeros solubles en agua y/o sólidos inorgánicos finamente divididos; tales agentes de suspensión también se pueden denominar coloides protectores. Los ejemplos de sólidos inorgánicos finamente divididos incluyen, pero sin limitación, talco o sílice pirógena (ambos disponibles a través de Aldrich Chemical Co.). Un ejemplo de un coloide protector es el alcohol de poli(vinilo), hidrolizado al 87-89 % (disponible a través de Aldrich Chemical Co.).

En la formación de la mezcla de reacción, los al menos dos monómeros, el agua, el 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 ppmp de oxígeno o menos de 100 ppmp de oxígeno. La atmósfera sustancialmente libre de oxígeno se puede mantener mediante el purgado continuo del recipiente de reacción con un gas inerte, tal como nitrógeno y/o argón.

La temperatura del sistema se puede mantener a un nivel en el intervalo del 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 30 KPa (5 psia) a aproximadamente 690 KPa (100 psia), en el intervalo de aproximadamente 69 KPa (10 psia) a aproximadamente 170 KPa (25 psia) o aproximadamente presión atmosférica. Sin embargo, las presiones superiores a aproximadamente 2.070 KPa (300 psia) pueden resultar útiles para polimerizar determinados monómeros, tales como diolefinas.

A continuación, se puede añadir un tampón, si es necesario, seguido de la adición del sistema de iniciación, ya sea de una vez o con el tiempo. La reacción de polimerización se lleva a cabo durante una cantidad de tiempo suficiente para lograr al menos aproximadamente el 90 por ciento de conversión en peso de los monómeros. Típicamente, el período de tiempo se encuentra 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 manera continua.

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

Ingrediente	Intervalo amplio	Intervalo estrecho
Monómero total (% 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 %

ES 2 703 748 T3

(continuación)

Ingrediente	Intervalo amplio	Intervalo estrecho
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. de reducción (relación molar)	$1 \times 10^3:1 - 5 \times 10^6:1$	$1 \times 10^4:1 - 2 \times 10^6:1$
Acelerador:Iniciador (relación molar)	$0,001:1 - 10:1$	$0,005:1 - 1:1$
Tampón	De 0 a la cantidad necesaria para lograr el pH de la iniciación (dependiente del iniciador, típicamente entre aproximadamente 6,5-10)	
Opcionalmente, inhibidor de hidrato	Si está presente, el inhibidor de hidrato puede tener una relación en peso de inhibidor de hidrato 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 lograda en la mezcla de reacción descrita anteriormente puede producir 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 alto peso molecular y una fase continua que comprende agua. Las partículas coloidales pueden componerse en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 60 por ciento en peso del látex o en el intervalo del 40 al 50 por ciento en peso del látex. La fase continua puede comprender agua, el tensioactivo de HLB alto, el inhibidor de hidrato (si está presente) y el tampón, según sea necesario. El agua puede estar presente en el intervalo de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso del látex o en el intervalo de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60 por ciento en peso del látex. El tensioactivo de HLB alto puede componerse en el intervalo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 por ciento en peso del látex o en el intervalo del 0,25 al 6 por ciento en peso del látex. Tal como se ha indicado anteriormente, el tampón puede estar presente en una cantidad necesaria para alcanzar el pH requerido para la iniciación de la reacción de polimerización y es dependiente del iniciador. Típicamente, el pH requerido para iniciar una reacción se encuentra en el intervalo de 6,5 a 10.
- 10
- 15 La reacción de polimerización en suspensión lograda en la mezcla de reacción descrita anteriormente puede producir una composición de polímero suspendida que comprende una fase dispersa de partículas sólidas y una fase continua líquida. La suspensión puede ser una dispersión coloidal estable que comprende una fase dispersa de partículas poliméricas de alto peso molecular y una fase continua que comprende agua. Las partículas coloidales pueden componerse en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 60 por ciento en peso de la suspensión o en el intervalo del 40 al 50 por ciento en peso de la suspensión. La fase continua puede comprender agua, el tensioactivo de HLB alto, el inhibidor de hidrato (si está presente) y el tampón, según sea necesario. El agua puede estar presente en el intervalo de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de la suspensión o en el intervalo de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60 por ciento en peso de la suspensión. El tensioactivo de HLB alto puede componerse en el intervalo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 por ciento en peso de la suspensión o en el intervalo del 0,25 al 6 por ciento en peso de la suspensión. Tal como se ha indicado anteriormente, el tampón puede estar presente en una cantidad necesaria para alcanzar el pH requerido para la iniciación de la reacción de polimerización y es dependiente del iniciador. Típicamente, el pH requerido para iniciar una reacción se encuentra en el intervalo de 6,5 a 10.
- 20
- 25
- 30 En los casos en los que se emplea un inhibidor de hidrato en la mezcla de reacción, este puede estar presente en el látex o la suspensión resultante en una cantidad que produce una relación en peso de inhibidor de hidrato 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. Como alternativa, se puede añadir todo o parte del inhibidor de hidrato al látex o la suspensión después de la polimerización a fin de proporcionar la cantidad deseada del inhibidor de hidrato en la fase continua del látex o la suspensión.
- 35
- 40 Tal como se ha mencionado anteriormente, se pueden emplear al menos dos monómeros en la preparación de la composición de reducción de resistencia de la presente invención, dando como resultado de este modo un reductor de resistencia que comprende copolímeros que comprenden una pluralidad de partículas poliméricas. En una realización, los copolímeros resultantes pueden comprender residuos del monómero de metacrilato mencionado anteriormente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 99 por ciento en peso, en el intervalo de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 97 por ciento en peso o en el intervalo del 40 al 95 por ciento en peso, basándose en el peso total del copolímero. De manera adicional, los copolímeros pueden

comprender residuos del comonomero descrito anteriormente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 90 por ciento en peso, en el intervalo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 80 por ciento en peso o en el intervalo del 5 al 60 por ciento en peso, basándose en el peso total del copolímero.

5 En una realización, los copolímeros de la composición de reducción de resistencia resultante pueden comprender estructuras principales de hidrocarburos al menos parcialmente saturadas que comprenden una pluralidad de átomos de carbono saturados. Las estructuras principales de hidrocarburos de los copolímeros pueden estar saturadas a al menos el 90 por ciento, saturadas a al menos el 95 por ciento, saturadas a al menos el 99 por ciento o sustancialmente saturadas por completo. En una realización de la presente invención, menos del 50 por ciento, menos del 45 por ciento o menos del 40 por ciento de los átomos de carbono saturados en la estructura principal de hidrocarburo del copolímero tienen más de un sustituyente colgante.

10 Aunque sin desear quedar ligados a teoría alguna, los inventores han descubierto, de manera inesperada, que el empleo de un monómero de metacrilato con un comonomero que comprende un grupo vinilo polimerizable que tiene no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo parece producir un copolímero que tiene mejores tasas de disolución en los fluidos que contienen hidrocarburo a temperaturas inferiores. De manera similar, los copolímeros que tienen menos átomos de carbono de estructura principal saturados que comprenden más de un sustituyente colgante parecen presentar mejores tasas de disolución en los fluidos que contienen hidrocarburo a temperaturas inferiores. Por tanto, en una realización de la presente invención, las partículas poliméricas de la composición de reducción de resistencia pueden tener una tasa de disolución de hidrocarburos constante de al menos $0,01 \text{ min}^{-1}$, de al menos $0,05 \text{ min}^{-1}$ o de al menos $0,1 \text{ min}^{-1}$ en una mezcla de queroseno y alcohol de isopropilo ("IPA") en una relación en volumen de 95:5 de queroseno:IPA. Las constantes de tasa de disolución de hidrocarburos se determinan de acuerdo con el procedimiento indicado más adelante en la parte "Ensayo de tasa de disolución" de la sección de los Ejemplos.

15 En una realización de la presente invención, el polímero de reducción de resistencia en emulsión de la fase dispersa del látex puede tener un peso molecular promedio en peso (P_m) de al menos aproximadamente $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$, al menos aproximadamente $2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ o al menos aproximadamente $5 \times 10^6 \text{ g/mol}$. Las partículas coloidales del polímero de reducción de resistencia en emulsión pueden tener un tamaño de partícula medio de menos de aproximadamente 10 micrómetros, menos de aproximadamente 1.000 nm (1 micrómetro), en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 nm o en el intervalo de 50 a 250 nm. Al menos aproximadamente el 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 el 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 aproximadamente 4 a aproximadamente 10 o en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 8 y contiene pocos, en el caso de que los haya, cationes multivalentes.

20 En una realización de la presente invención, el polímero de reducción de resistencia suspendido de la fase dispersa del polímero de reducción de resistencia en suspensión puede tener un peso molecular promedio en peso (P_m) de al menos aproximadamente $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$, al menos aproximadamente $2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ o al menos aproximadamente $5 \times 10^6 \text{ g/mol}$. Las partículas coloidales del polímero de reducción de resistencia suspendido pueden tener un tamaño de partícula medio de menos de aproximadamente 1000 micrómetros, menos de aproximadamente 500 micrómetros, en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 micrómetros o en el intervalo de 10 a 400 micrómetros. Al menos aproximadamente el 95 por ciento en peso de las partículas coloidales puede ser mayor de aproximadamente 1 micrómetro y menor de aproximadamente 500 micrómetros. Al menos aproximadamente el 95 por ciento en peso de las partículas puede ser mayor de aproximadamente 10 micrómetros y menor de aproximadamente 400 micrómetros. La fase continua puede tener un pH en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 o en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 8 y contiene pocos, en el caso de que los haya, cationes multivalentes.

25 En una realización de la presente invención, la composición de reducción de resistencia descrita anteriormente se añade a un fluido que contiene hidrocarburo. El fluido que contiene hidrocarburo sometido a tratamiento resultante puede transportarse a continuación a través de una tubería. El fluido que contiene hidrocarburo puede comprender un hidrocarburo en fase líquida, un hidrocarburo en fase no líquida y/o un fluido no de hidrocarburo. En una realización, el fluido que contiene hidrocarburo puede comprender al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de un hidrocarburo en fase líquida. De manera adicional, el fluido que contiene hidrocarburo puede comprender petróleo bruto. Además, el fluido que contiene hidrocarburo de la presente invención tiene una temperatura promedio de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ o menos.

30 El fluido que contiene hidrocarburo sometido a tratamiento resultante puede comprender una cantidad acumulativa de los copolímeros de reducción de resistencia suficiente como para lograr una reducción en la resistencia relacionada con el flujo turbulento del fluido que contiene hidrocarburo a través de la tubería. En una realización, el fluido que contiene hidrocarburo sometido a tratamiento puede tener una concentración acumulativa de copolímeros de reducción de resistencia en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500 ppmp, en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 200 ppmp, en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ppmp o en el intervalo de 2 a 50 ppmp. Típicamente, al menos el 50 por ciento en peso, al menos el 75 por ciento en peso o al menos el 95 por ciento en peso de las partículas de copolímero de reducción de resistencia se

puede disolver mediante el fluido que contiene hidrocarburo. De manera adicional, los reductores de resistencia empleados en la presente invención pueden proporcionar un porcentaje significativo de reducción de resistencia durante el transporte del fluido que contiene hidrocarburo a través de una tubería. Por ejemplo, los reductores de resistencia pueden proporcionar al menos aproximadamente el 5 por ciento de reducción de resistencia o al menos el 10 por ciento de reducción de resistencia.

Los siguientes ejemplos pretenden ser ilustrativos de la presente invención con el fin de enseñar a un experto habitual en la materia a fabricar y usar la invención y no pretenden limitar el ámbito de la invención de ninguna manera.

Ejemplos

Procedimiento de preparación de reductor de resistencia

Cada una de las muestras poliméricas empleadas en los siguientes ejemplos se prepararon según el siguiente procedimiento. Se realizó la polimerización en una caldera de reacción con camisa de 300 ml equipada con un condensador, un agitador mecánico, un termopar, puertos de tabique y entradas/salidas de nitrógeno. La caldera se cargó con 0,230 g de fosfato de hidrógeno de sodio, 0,230 g de fosfato de dihidrógeno de potasio, 4,47 g de sulfato de dodecilo de sodio y se purgó con nitrógeno durante al menos una hora. A continuación, se cargó la caldera con 120 ml de agua de Tipo I desoxigenada. Se agitaron, por separado, metacrilato de 2-etilhexilo y un comonomero de interés con un retirador de inhibidor (disponible a través de Aldrich Chemical Co., diseñado para retirar el inhibidor de polimerización 4-metoxi fenol) en una atmósfera de nitrógeno durante al menos una hora. Después del tiempo deseado, el retirador de inhibidor se separó de los respectivos monómeros mediante filtración en una atmósfera de nitrógeno. Las cantidades deseadas de los respectivos monómeros se añadieron a la caldera de reacción usando técnicas de jeringa. Se inició la agitación a aproximadamente 300 rpm y la camisa de caldera se ajustó hasta la temperatura de polimerización deseada mediante el uso de un baño de circulación.

Quando estaba lista para iniciar la polimerización, se añadió a la mezcla de polimerización en la caldera 1,0 ml de solución de FeSO_4 (0,0021 g/ml). Después de esto, se añadieron 1,0 ml de solución de persulfato de amonio (0,0026 g/ml) y 1,0 ml de solución de sulfoxilato de formaldehído de sodio (SFS) (0,0018 g/ml), cada uno, durante cuatro horas. Al final del período de cuatro horas, se añadieron a la mezcla de reacción 1,0 ml de solución de hidroperóxido de *tert*-butilo (0,0075 g/ml) y 1,0 ml de solución de SFS (0,0018 g/ml), cada uno, durante dos horas.

El reductor de resistencia resultante fue un látex que contenía un copolímero de metacrilato de 2-etilhexilo y un comonomero. Las muestras tenían contenidos sólidos de aproximadamente el 45 por ciento en masa y un contenido de polímero nominal de aproximadamente el 40 por ciento. Las densidades de las muestras fueron de aproximadamente 1,0005 g/ml. El fluido de vehículo para cada muestra fue de agua al 100 %.

Ensayo de tasa de disolución

Las constantes de tasa de disolución de varios copolímeros preparados a través del procedimiento anterior se determinaron según el siguiente procedimiento. La tasa a la que se disuelve un polímero se puede determinar mediante un ensayo de inhibición de vórtice en un medio que contiene queroseno a diversas temperaturas. A una velocidad de agitación constante, la profundidad del vórtice es proporcional a la cantidad de polímero disuelto en el medio que contiene queroseno. La tasa de disolución es una función de primer orden:

$$d/dt (\text{Conc}_{\text{sin disolver}}) = -k \times \text{Conc}_{\text{sin disolver}}$$

en la que k es la constante de tasa de disolución. El tiempo, T, para una fracción determinada del polímero que se va a disolver es una función de k, tal como sigue:

$$T_{\% \text{ disuelto}} = [En \ 100/(100-\% \text{ disuelto})]/k$$

La FIG. 1 ilustra, de manera esquemática, el aparato de ensayo de tasa de disolución usado para determinar la constante de tasa de disolución. El aparato de ensayo de tasa de disolución incluía un agitador giratorio que se colocaba en un cilindro de 250 ml graduado con camisa que tenía un diámetro interno de 48 mm. El extremo superior del agitador giratorio se conectó a un motor de velocidad variable (no mostrado). La configuración específica del agitador giratorio se ilustra con detalle en las FIG. 2-4. El agitador giratorio empleado en los ensayos de tasa de disolución fue un agitador de pintura Black & Decker fabricado a partir de una fundición de plástico resistente al petróleo. El cabezal de agitador se formó a partir de un disco de 45 mm de diámetro constituido como un disco central y un anillo externo. El disco central fue de 20 mm de diámetro y de 1,5 mm de espesor y se centró sobre un cubo que era de 12 mm de diámetro y 12 mm de espesor. El cubo se perforó en el centro para la unión del cabezal de agitación a un eje de 4 mm de diámetro. El eje se enroscó unos 27 mm de tal manera que dos tuercas pequeñas sujetaran el cabezal de agitación al eje. El anillo externo fue de 45 mm de diámetro, 9 mm de ancho y 1,5 mm de espesor. El anillo externo se unió al disco interno mediante 13 arcos espaciados uniformemente de 13 mm de largo y 1 mm de espesor. El anillo externo residía 6 mm por debajo del nivel del disco interno. Los arcos que unieron el anillo externo al disco interno actuaron como paletas para agitar el fluido en el cilindro de ensayo. El eje que unió el cabezal de agitación al motor de agitación (no mostrado) era de 300 mm de largo. Se debe indicar que los resultados de ensayo de la tasa de disolución pueden variar algo si se usan diferentes configuraciones de

agitador.

- A fin de realizar el ensayo de tasa de disolución, el agitador se posicionó en el interior del cilindro y se ajustó de tal manera que la parte inferior del cabezal de agitador estuviera a aproximadamente 5 milímetros de la parte inferior del cilindro. A continuación, se llenó la camisa de cilindro con agua recirculada de un baño de agua de recirculación con capacidad controlada de calentamiento y enfriamiento. Se seleccionó la temperatura deseada y se dejó que el baño alcanzara esa temperatura. Con el agitador en su lugar, el cilindro graduado con camisa se llenó hasta la línea de 200 ml con una mezcla que comprendía el 95 por ciento en volumen de queroseno y el 5 por ciento en volumen de alcohol de isopropilo ("IPA"). Se inició la circulación del fluido de enfriamiento a través de la camisa del cilindro graduado. La mezcla de queroseno en el interior del cilindro graduado se agitó durante un tiempo suficiente como para permitir que la temperatura se equilibrara a la temperatura establecida, normalmente 10-15 minutos. Se comprobó la temperatura de la mezcla de queroseno con un termómetro para garantizar que la mezcla de queroseno estaba a la temperatura de ensayo deseada. La velocidad del motor se ajustó para agitar lo suficientemente rápido como para formar un vórtice en la mezcla de queroseno que alcanzara la marca de graduación de 125 ml en el cilindro.
- Se añadió una alícuota de 0,5 ml del látex de polímero a la mezcla de queroseno en agitación con el vórtice establecido en la marca de 125 ml. La alícuota del látex se añadió al queroseno a la temperatura deseada, tal como se indica en las Tablas 1 y 2, a continuación. Se usó un temporizador para controlar y registrar el tiempo requerido para que el vórtice retroceda a cada uno de los incrementos de 5 ml en el cilindro: 130, 135, 140 y así sucesivamente. Sin embargo, se detuvo la determinación cuando el tiempo superó los 30 minutos. La posición del vórtice al final de los 30 minutos se designa como V_f .

La constante de tasa de disolución, k , se calculó a partir de la pendiente de un gráfico del registro del vórtice relativo frente al tiempo. El vórtice relativo es la fracción decimal de la relación

$$[V_f - V_i] / [V_f - V_i]$$

- en la que V_f es la lectura final en la supresión máxima de vórtice dentro del período de tiempo de 30 minutos del experimento, V_i es la lectura de vórtice inicial antes de la adición del polímero de reducción de resistencia (que se ajusta, de manera rutinaria, en la marca de 125 ml) y V_i es la lectura de vórtice en las marcas especificadas 130, 135, 140 y así sucesivamente hasta la lectura en la supresión máxima de vórtice. Se realizó un análisis de regresión lineal sobre el gráfico del registro del vórtice relativo frente al tiempo. La pendiente resultante de los datos proporcionó la constante de tasa de disolución, k , para una temperatura y concentración dadas del polímero activo cuando se multiplica por -2,303.

Ejemplo 1. Comonómeros con uno o menos sustituyentes colgantes por carbono de vinilo

- Los reductores de resistencia de látex de copolímero preparados a partir de monómero de metacrilato de 2-etilhexilo y una diversidad de comonómeros que comprenden un grupo vinilo polimerizable que tiene no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo se prepararon según el procedimiento descrito anteriormente. Posteriormente, la tasa de disolución de cada muestra se sometió a ensayo y la constante de tasa de disolución se calculó tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados de estos procedimientos se desglosan en la Tabla 1.

Tabla 1

Tasas de disolución de los copolímeros que comprenden comonómeros que tienen uno o menos sustituyentes colgantes por carbono de vinilo				
Copolímero	Relación de monómero (molar)	Constante de tasa de disolución en 95:5 de queroseno:IPA		
		40 °C	30 °C	20 °C
metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de etilhexilo	100:0	ND	0,361	0,273
	84:16	ND	0,714	0,417
	84:16	ND	0,796	0,563
	84:16	ND	0,552	0,344
	100:0	ND	Sin disolución	Sin disolución

ES 2 703 748 T3

(continuación)

Tasas de disolución de los copolímeros que comprenden comonómeros que tienen uno o menos sustituyentes colgantes por carbono de vinilo					
Copolímero	Relación de monómero (molar)	Constante de tasa de disolución en 95:5 de queroseno:IPA			
		40 °C	30 °C	20 °C	
metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de etilhexilo	89:11	ND	0,206	0,089	
	79:21	ND	0,533	0,359	
	100:0	0,144	0,013	Sin disolución	
	95:5	0,316	0,080	Sin disolución	
	90:10	0,266	0,197	0,074	
	84:16	0,472	0,719	0,248	
	79:21	0,759	0,486	0,316	
	metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo	100:0	0,403	0,110	Sin disolución
	98,5:1,5	0,353	0,128	Sin disolución	
95:5	0,355	0,230	0,065		
100:0	0,373	0,044	Sin disolución		
98,5:1,5	0,246	0,064	Sin disolución		
95:5	0,500	0,102	Sin disolución		
metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de n-hexilo	100:0	ND	Sin disolución	Sin disolución	
	94:6	ND	0,093	Sin disolución	
	88:12	ND	0,368	0,135	
	77:23	ND	0,508	0,472	
	100:0	ND	ND	Sin disolución	
	94:6	ND	ND	Sin disolución	
	88:12	ND	ND	0,111	
	76:24	ND	ND	0,540	
	100:0	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución	
	94:6	0,253	0,099	0,160	
	88:12	0,390	0,362	0,166	

ES 2 703 748 T3

(continuación)

Tasas de disolución de los copolímeros que comprenden comonómeros que tienen uno o menos sustituyentes colgantes por carbono de vinilo					
Copolímero	Relación de monómero (molar)	Constante de tasa de disolución en 95:5 de queroseno:IPA			
	76:24	0,177	0,754	0,383	
	100:0	0,213	Sin disolución	Sin disolución	
	99,4:0,6	0,277	0,070	Sin disolución	
	98:2	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución	
	94:6	0,396	0,176	0,120	
	94:6	0,507	0,163	0,058	
	metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de bencilo	100:0	0,482	0,145	Sin disolución
	99,3:0,7	0,350	0,112	Sin disolución	
	97,8:2,2	0,582	0,309	Sin disolución	
metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de t-butilo	100:0	ND	0,073	Sin disolución	
	93:7	ND	0,141	Sin disolución	
	86:14	ND	0,410	0,227	
	73:27	ND	0,504	0,292	
	100:0	ND	Sin disolución	Sin disolución	
	93:7	ND	0,213	0,075	
	86:14	ND	0,256	0,407	
	73:27	ND	0,367	0,174	
	100:0	ND	Sin disolución	Sin disolución	
	93:7	ND	0,250	0,092	
	86:14	ND	0,277	0,114	
	73:27	ND	0,339	0,446	
	metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de 2-feniletilo	100:0	0,411	0,120	Sin disolución
		99,4:0,6	0,327	0,126	Sin disolución
98:2		0,203	0,088	0,078	
94:6		0,269	0,143	0,066	
94:6		0,238	0,286	0,036	

ES 2 703 748 T3

(continuación)

Tasas de disolución de los copolímeros que comprenden comonómeros que tienen uno o menos sustituyentes colgantes por carbono de vinilo				
Copolímero	Relación de monómero (molar)	Constante de tasa de disolución en 95:5 de queroseno:IPA		
metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de n-butilo	100:0	ND	0,155	0,016
	93:7	ND	0,158	0,089
	86:14	ND	0,638	0,163
	72:28	ND	0,997	0,529
	100:0	ND	ND	ND
	80:20	ND	0,676	0,554
	60:40	ND	0,506	0,513
	40:60	ND	0,534	0,508
	100:0	ND	0,175	0,137
	80:20	ND	0,461	0,554
	40:60	ND	0,462	0,616
	20:80	ND	0,420	0,454
	72:28	ND	0,586	0,270
	72:28	ND	0,601	0,274
	72:28	ND	0,625	0,464
	73:27	ND	0,500	0,328
	72:28	ND	0,720	0,359
	72:28	ND	0,578	0,491
	72:28	ND	0,546	0,340
	73:27	ND	0,439	0,331
	100:0	ND	ND	Sin disolución
	93:7	ND	ND	0,016
	85:15	ND	ND	0,182
	73:27	ND	ND	0,394

ES 2 703 748 T3

(continuación)

Tasas de disolución de los copolímeros que comprenden comonómeros que tienen uno o menos sustituyentes colgantes por carbono de vinilo				
Copolímero	Relación de monómero (molar)	Constante de tasa de disolución en 95:5 de queroseno:IPA		
	100:0	ND	ND	Sin disolución
	93:7	ND	ND	0,019
	85:15	ND	ND	0,202
	72:28	ND	ND	0,539
	100:0	ND	ND	Sin disolución
	93:7	ND	ND	Sin disolución
	86:14	ND	ND	0,210
	72:28	ND	ND	0,453
	100:0	0,182	Sin disolución	Sin disolución
	98:2	0,585	0,220	Sin disolución
	93:7	0,546	0,183	0,073
metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de isodecilo	100:0	0,287	0,085	Sin disolución
	99,5:0,5	0,421	0,094	Sin disolución
	98,6:1,4	0,526	0,068	Sin disolución
	96:4	0,259	0,121	Sin disolución
	96:4	0,232	0,135	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de isobutilo	100:0	ND	0,019	Sin disolución
	93:7	ND	0,143	0,065
	85:15	ND	0,190	0,106
	72:28	ND	0,414	0,335
	100:0	0,077	Sin disolución	Sin disolución
	93:7	0,162	0,082	0,017
	85:15	0,567	0,408	0,251
72:28	1,000	0,838	0,614	

ES 2 703 748 T3

(continuación)

Tasas de disolución de los copolímeros que comprenden comonómeros que tienen uno o menos sustituyentes colgantes por carbono de vinilo				
Copolímero	Relación de monómero (molar)	Constante de tasa de disolución en 95:5 de queroseno:IPA		
metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de isobornilo	100:0	0,070	Sin disolución	Sin disolución
	99,5:0,5	0,082	Sin disolución	Sin disolución
	98,4:1,6	0,193	0,016	Sin disolución
	95:5	0,315	0,205	0,082
	95:5	0,175	0,022	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de sec-butilo	100:0	0,024	0,023	Sin disolución
	99,2:0,8	0,016	Sin disolución	Sin disolución
	98:2	0,028	Sin disolución	Sin disolución
	93:7	0,256	0,099	0,094
	93:7	0,224	0,106	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de etilo	100:0	0,032	Sin disolución	Sin disolución
	99:1	0,278	0,085	Sin disolución
	98:2	0,072	Sin disolución	Sin disolución
	90:10	0,436	0,331	0,086
	90:10	0,379	0,155	0,016
metacrilato de 2-etilhexilo / estireno	100:0	0,101	Sin disolución	Sin disolución
	99:1	0,281	0,077	Sin disolución
	97:3	0,190	Sin disolución	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / acrilato de maleato de bis(2-etilhexilo)	100:0	0,194	0,013	Sin disolución
	99,7:0,3	0,081	Sin disolución	Sin disolución
	99:1	0,341	0,016	Sin disolución
	97:3	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
	97:3	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / fumarato de bis(2-etilhexilo)	100:0	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
	99,7:0,3	0,227	0,010	Sin disolución
	99:1	0,155	0,013	Sin disolución

(continuación)

Tasas de disolución de los copolímeros que comprenden comonómeros que tienen uno o menos sustituyentes colgantes por carbono de vinilo				
Copolímero	Relación de monómero (molar)	Constante de tasa de disolución en 95:5 de queroseno:IPA		
	97:3	0,189	Sin disolución	Sin disolución
	97:3	0,075	Sin disolución	Sin disolución

Además de lo anterior, se sometió a ensayo un reductor de resistencia de muestra que comprendía una mezcla en relación molar 80:20 de metacrilato de 2-etilhexilo respecto a acrilato de n-butilo a 10 °C. Esta muestra produjo una constante de tasa de disolución de 0,191.

Ejemplo 2. Comonómeros con más de un sustituyente colgante sobre un carbono de vinilo

- 5 Los reductores de resistencia de látex de copolímero preparados a partir de monómero de metacrilato de 2-etilhexilo y una diversidad de comonómeros que comprenden un grupo vinilo polimerizable con al menos un carbono de vinilo que tiene más de un sustituyente colgante se prepararon según el procedimiento descrito anteriormente. Posteriormente, la tasa de disolución de cada muestra se sometió a ensayo y la constante de tasa de disolución se calculó tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados de estos procedimientos se desglosan en la Tabla 2.

10

Tabla 2

Tasas de disolución de los copolímeros que comprenden comonómeros que tienen más de un sustituyente colgante sobre un carbono de vinilo				
Copolímero	Relación de monómero (molar)	Constante de tasa de disolución en 95:5 de queroseno:IPA		
		40 °C	30 °C	20 °C
metacrilato de 2-etilhexilo / metacrilato de laurilo	100:0	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
	96:4	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / metacrilato de n-octilo	100:0	0,051	Sin disolución	Sin disolución
	98,5:1,5	0,245	Sin disolución	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / metacrilato de bencilo	100:0	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
	94:6	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / metacrilato de t-butilo	100:0	0,028	Sin disolución	Sin disolución
	93:7	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución

ES 2 703 748 T3

(continuación)

Tasas de disolución de los copolímeros que comprenden comonomeros que tienen más de un sustituyente colgante sobre un carbono de vinilo				
Copolímero	Relación de monómero (molar)	Constante de tasa de disolución en 95:5 de queroseno:IPA		
		40 °C	30 °C	20 °C
	96:4	0,035	0,017	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / metacrilato de n-butilo	100:0	ND	0,214	0,155
	80:20	ND	0,053	Sin disolución
	40:60	ND	Sin disolución	Sin disolución
	100:0	0,110	Sin disolución	Sin disolución
	98:2	0,117	Sin disolución	Sin disolución
	93:7	0,251	Sin disolución	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / metacrilato de ciclohexilo	100:0	0,329	0,055	0,014
	98:2	0,089	0,013	Sin disolución
	94:6	0,146	0,011	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / metacrilato de isodecilo	100:0	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
	98,7:1,3	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / metacrilato de isobutilo	100:0	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
	93,5:6,5	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / metacrilato de hexadecilo	100:0	0,186	0,020	Sin disolución
	99,7:0,3	0,389	0,098	Sin disolución
	97:3	0,025	Sin disolución	Sin disolución

(continuación)

Tasas de disolución de los copolímeros que comprenden comonómeros que tienen más de un sustituyente colgante sobre un carbono de vinilo				
Copolímero	Relación de monómero (molar)	Constante de tasa de disolución en 95:5 de queroseno:IPA		
metacrilato de 2-etilhexilo / metacrilato de isobornilo	100:0	0,140	Sin disolución	Sin disolución
	99,5:0,5	0,393	0,072	Sin disolución
	95:5	0,334	0,112	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / metacrilato de tridecilo	100:0	0,417	0,118	Sin disolución
	99,6:0,4	0,047	Sin disolución	Sin disolución
	99:1	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
	96:4	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
	96:4	Sin disolución	Sin disolución	Sin disolución
metacrilato de 2-etilhexilo / itaconato de dibutilo	100:0	0,022	Sin disolución	Sin disolución
	99,5:0,5	0,026	Sin disolución	Sin disolución
	98,7:1,3	0,456	0,085	Sin disolución
	96:4	0,101	0,012	Sin disolución
	95:5	0,354	0,120	0,085

Tal como se puede observar mediante la comparación de las Tablas 1 y 2, la preparación de un copolímero a partir de un monómero de metacrilato de 2-etilhexilo y un comonómero que comprende un grupo vinilo polimerizable que tiene no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo produce un reductor de resistencia que tiene mejores constantes de tasa de disolución a temperaturas inferiores que cuando se emplea un comonómero que tiene más de un sustituyente sobre un carbono de vinilo. Por ejemplo, únicamente uno de los copolímeros que contienen un comonómero que tiene más de un sustituyente sobre un carbono de vinilo (es decir, itaconato de dibutilo) preparados en el Ejemplo 2 fue capaz de disolverse según el procedimiento descrito anteriormente a una temperatura de 20 °C.¹ Mediante la comparación de las 15 muestras de copolímero sometidas a ensayo que contienen un comonómero que tiene no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo, 10 fueron capaces de disolverse a 20 °C en al menos una de las relaciones de muestra preparadas. De manera adicional, al menos una muestra preparada empleando un comonómero que tenía no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo (es decir, acrilato de n-butilo) fue capaz de disolverse a 10 °C. Por consiguiente, los comonómeros

¹ Cabe destacar que las anotaciones para los comonómeros de metacrilato de n-butilo y metacrilato de ciclohexilo indican alguna disolución a 20 °C; sin embargo, no estuvo presente ningún comonómero en las muestras que presentaban disolución (es decir, la relación de monómero respecto a comonómero fue de 100:0).

que comprenden un grupo vinilo polimerizable que tiene no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo parece que producen copolímeros de reducción de resistencia que tienen mejores constantes de tasa de disolución a temperaturas inferiores que los comonómeros que tienen más de un sustituyente colgante sobre un carbono de vinilo. Esto resulta incluso más evidente mediante la comparación de los polímeros que difieren únicamente con respecto a la presencia o ausencia del segundo grupo colgante. Como ejemplo, la constante de tasa de disolución, k_t , para 80:20 de EHMA/acrilato de n-butilo es de aproximadamente $0,5 \text{ min}^{-1}$ a 20 °C y se disuelve mucho más rápidamente en comparación con el homopolímero de EHMA de control, mientras que el polímero correspondiente de EHMA/metacrilato de n-butilo ni si quiera se disuelve a 20 °C en las condiciones de ensayo.

INTERVALOS NUMÉRICOS

La presente invención usa intervalos numéricos para cuantificar determinados parámetros relativos a la invención. Se debe entender que, cuando se proporcionan intervalos numéricos, tales intervalos deben interpretarse como que proporcionan un apoyo literal a las limitaciones de las reivindicaciones que únicamente citan el valor inferior de los intervalos, así como las limitaciones de las reivindicaciones que únicamente citan el valor superior del intervalo. Por ejemplo, un intervalo numérico desvelado de 10 a 100 proporciona un apoyo literal a una reivindicación que cita "mayor de 10" (sin límites superiores) y una reivindicación que cita "menor de 100" (sin límites inferiores).

Definiciones

10 Tal como se usan en el presente documento, los términos "que comprende/n", "comprende" y "comprenden" son términos de transición de final abierto para hacer la transición de un tema citado antes del término a uno o más elementos citados después del término, en los que el elemento o los elementos enumerados después del término de transición no son necesariamente los únicos elementos que constituyen el tema.

Tal como se usan en el presente documento, los términos "que incluye/n", "incluye" e "incluyen" tienen el mismo significado de final abierto que los términos "que comprende/n", "comprende" y "comprenden".

15 Tal como se usan en el presente documento, los términos "que tiene/n", "tiene" y "tienen" tienen el mismo significado de final abierto que los términos "que comprende/n", "comprende" y "comprenden".

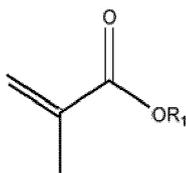
Tal como se usan en el presente documento, los términos "que contiene/n", "contiene" y "contienen" tienen el mismo significado de final abierto que los términos "que comprende/n", "comprende" y "comprenden".

20 Tal como se usan en el presente documento, los términos "un", "una", "el", "la" y "dicho", "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 artículos, significa que se puede emplear uno cualquiera de los artículos enumerados por sí solo o se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los artículos enumerados. Por ejemplo, si la composición se describe como que contiene los Componentes A, B y/o C, la composición puede contener A solo; B solo; C solo; A y B en combinación; A y C en combinación; B y C en combinación; o A, B y C en combinación.

REIVINDICACIONES

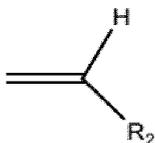
1. Uso de una composición de reducción de resistencia como reductor de resistencia para un fluido que contiene hidrocarburo que tiene una temperatura promedio de 20 °C o menor, en el que la composición de reducción de resistencia comprende: una fase continua y una pluralidad de partículas de polímero de reducción de resistencia, en el que al menos una parte de dichas partículas de polímero comprende copolímeros que contienen los residuos de al menos un monómero de metacrilato y los residuos de al menos un comonómero, en el que dicho comonómero comprende un grupo vinilo polimerizable que tiene no más de un sustituyente colgante por carbono de vinilo.
2. El uso de la reivindicación 1, en el que dichos copolímeros comprenden estructuras principales de hidrocarburos saturados que comprenden una pluralidad de átomos de carbono, en el que menos del 50 por ciento, opcionalmente, menos del 45 por ciento, de dichos átomos de carbono tienen más de un sustituyente colgante.
3. El uso de la reivindicación 1, en el que dicho monómero de metacrilato tiene la siguiente estructura:



en la que R₁ es un isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo o alquilo C₁ a C₂₀.

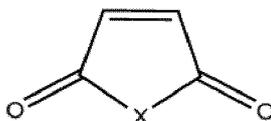
4. El uso de la reivindicación 1, en el que dicho monómero de metacrilato comprende alquilo C₄-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ sustituido o no sustituido o alquil ésteres C₁-C₁₀ sustituidos con arilo de ácido metacrílico, opcionalmente, metacrilato de 2-etilhexilo.
5. El uso de la reivindicación 1, en el que dicho comonómero comprende una o más de las siguientes estructuras:

a)



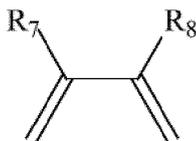
- en la que R₂ es -C(O)OR₃, fenilo o arilo, heterocíclico, -OR₄ o -O(O)CR₅; en la que R₃ es un isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo o alquilo C₁ a C₂₀; en el que R₄ es un isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo o alquilo C₁ a C₂₀; en el que R₅ es un isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo o alquilo C₁ a C₂₀; y/o

b)

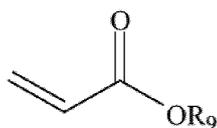


- en la que X es O o N-R₆, en la que R₆ es H, isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo o alquilo C₁ a C₂₀ o alquil diésteres de anillo abierto; y/o

c)



- en la que R₇ y R₈ pueden ser independientemente H, isoalquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo sustituido con arilo, alquilo C₁ a C₂₀ o heterocíclico.
6. El uso de la reivindicación 1, en el que dicho comonómero es un acrilato que tiene la siguiente estructura:



en la que R₉ es un grupo alquilo alifático lineal o ramificado que tiene 8 o menos, opcionalmente, 6 o menos, átomos de carbono.

- 5 7. El uso de la reivindicación 1, en el que dicho comonomero se selecciona del grupo que consiste en acrilato de n-butilo; acrilato de 2-etilhexilo; acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo; acrilato de *terc*-butilo; acrilato de 2-feniletilo; acrilato de iso-butilo; acrilato de isobornilo; acrilato de n-hexilo; acrilato de sec-butilo; acrilato de etilo; y acrilato de laurilo.
8. El uso de la reivindicación 1, en el que dichas partículas poliméricas tienen una constante de tasa de disolución de hidrocarburos de al menos 0,01 min⁻¹ a 20 °C en una mezcla de queroseno y alcohol de isopropilo ("IPA") en una relación en volumen de 95:5 de queroseno:IPA.
- 10 9. El uso de la reivindicación 1, en el que dicha fase continua comprende agua, uno o más alcoholes y/o uno o más polioles.
10. El uso de la reivindicación 1, en el que dicha composición de reducción de resistencia comprende dichas partículas poliméricas en una cantidad en el intervalo del 10 al 60 por ciento en peso basándose en el peso total de dicha composición de reducción de resistencia.
- 15 11. El uso de la reivindicación 1, en el que dichas partículas poliméricas tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 1 x 10⁶ g/mol.
12. El uso de la reivindicación 1, en el que dicha composición de reducción de resistencia comprende un polímero de reducción de resistencia en emulsión en el que dichas partículas poliméricas tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 10 a 500 nm.
- 20 13. El uso de la reivindicación 1, en el que dicha composición de reducción de resistencia comprende un polímero de reducción de resistencia en suspensión en el que dichas partículas poliméricas tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 a 500 micrómetros.

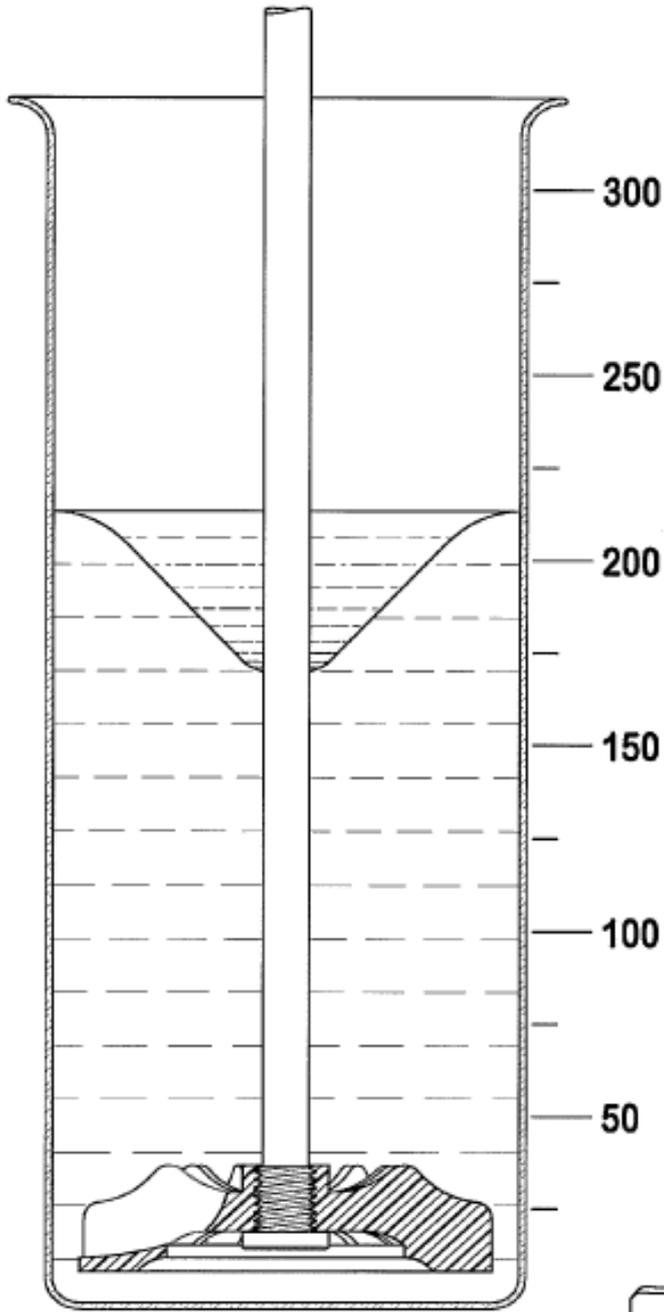


FIG. 1

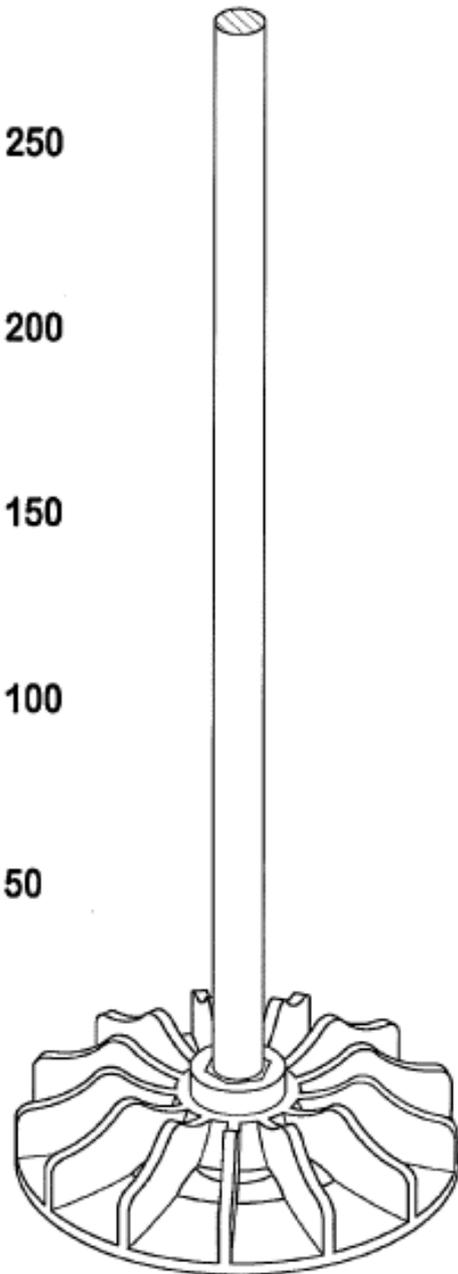


FIG. 2

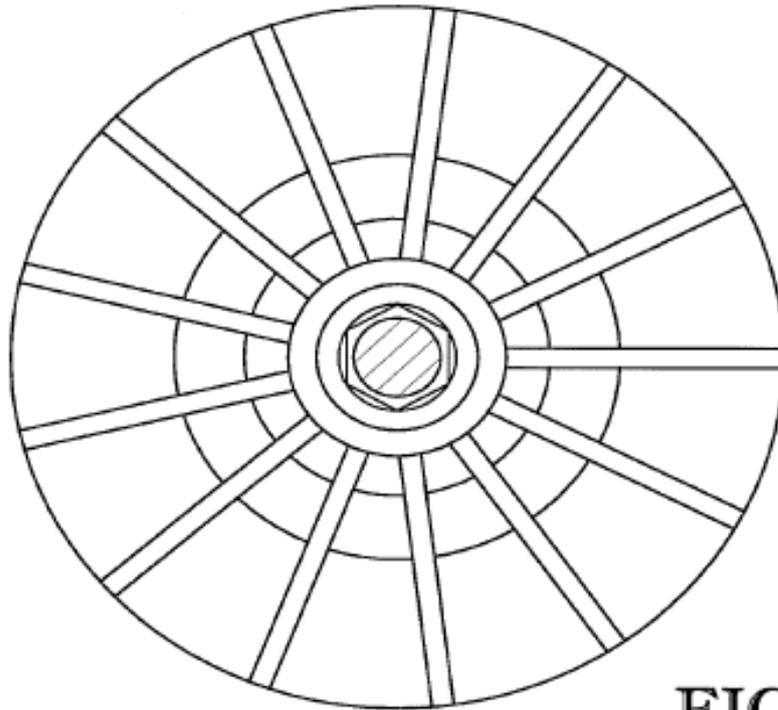


FIG. 3

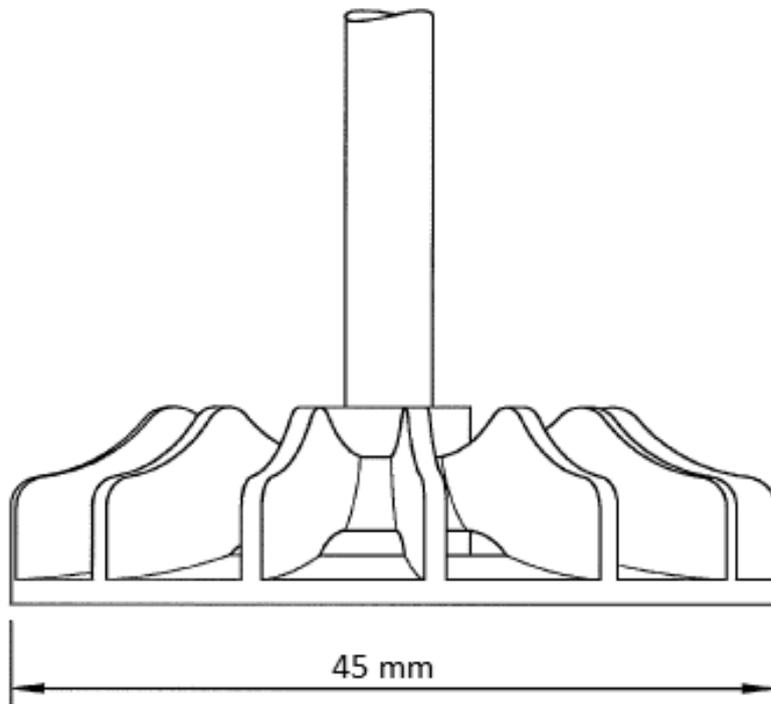


FIG. 4