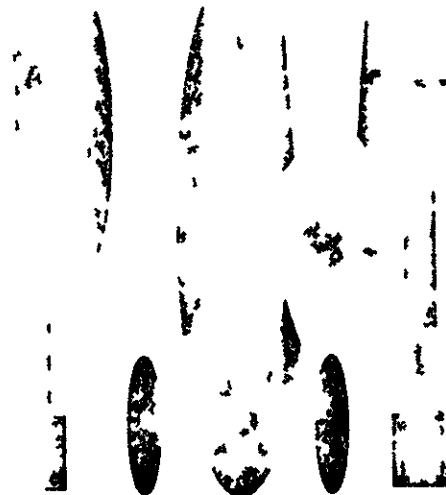




Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21 EXPEDIENTE N°

03-45321

54 TÍTULO "POLIMEROS REDUCTORES DE RESISTENCIA Y SUSENSIONES Y SOLUCIONES POLIMERICAS
REDUCTORAS DE RESISTENCIA"

51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C08F 212/02, C08K 5/01, I

71 SOLICITANTE CONOCOPHILLIPS COMPANY

DOMICILIO HOUSTON, ESTADO DE TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74 REPRESENTANTE LEGAL JOSE ANTONIO LLOREDA

1 P 10 /84
Código 231

22 BOGOTA,D C 28 MAYO 2003

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

1 SOLICITUD DE:
☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ Capítulo I. ☒ Capítulo II.

2 SOLICITANTE (71)
Nombre: **CONOCOPHILLIPS COMPANY**
Dirección: 800 North Dairy Ashford, Houston, TX 77079 Estados Unidos de América
Nacionalidad o Domicilio: Houston, Estado de Texas, Estados Unidos de América
Lugar de Constitución: Estado de Delaware, Estados Unidos de América
Teléfono: 3284270 Fax: 6069701
E-mail: jllcco@lloredacamacho.com

IDENTIFICACION
C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

3 REPRESENTANTE O APODERADO
Nombre: **JOSE ANTONIO LLOREDA**
Dirección: Calle 72 No. 5-83 Piso 5o.
Teléfono: 3284270 Fax: 6069701
E-mail: jllcco@lloredacamacho.com

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 17.159.681 TP 10.784

4 INVENTOR(ES) (72)
Nombre: **MILLIGAN, Stuart y SMITH, Kenneth W.**
Dirección: 3925 Overcrest Road., Ponca City, OK 74804 y 302 N. Main Street, Tonkawa, OK, 74853.
Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América.

5 PCT (86)
Solicitud Internacional No. PCT/US01/44361 Fecha: 27-11-2001
Publicación Internacional No. WO 02/059183 ~~27/05~~ A2/A3 Fecha: 01-08-2002

6 TÍTULO (54) "POLÍMEROS REDUCTORES DE RESISTENCIA Y SUSPENSIONES Y SOLUCIONES POLIMÉRICAS REDUCTORAS DE RESISTENCIA"

7 Clasificación Internacional (51) C08F 212/02; C08K 5/01; . . .

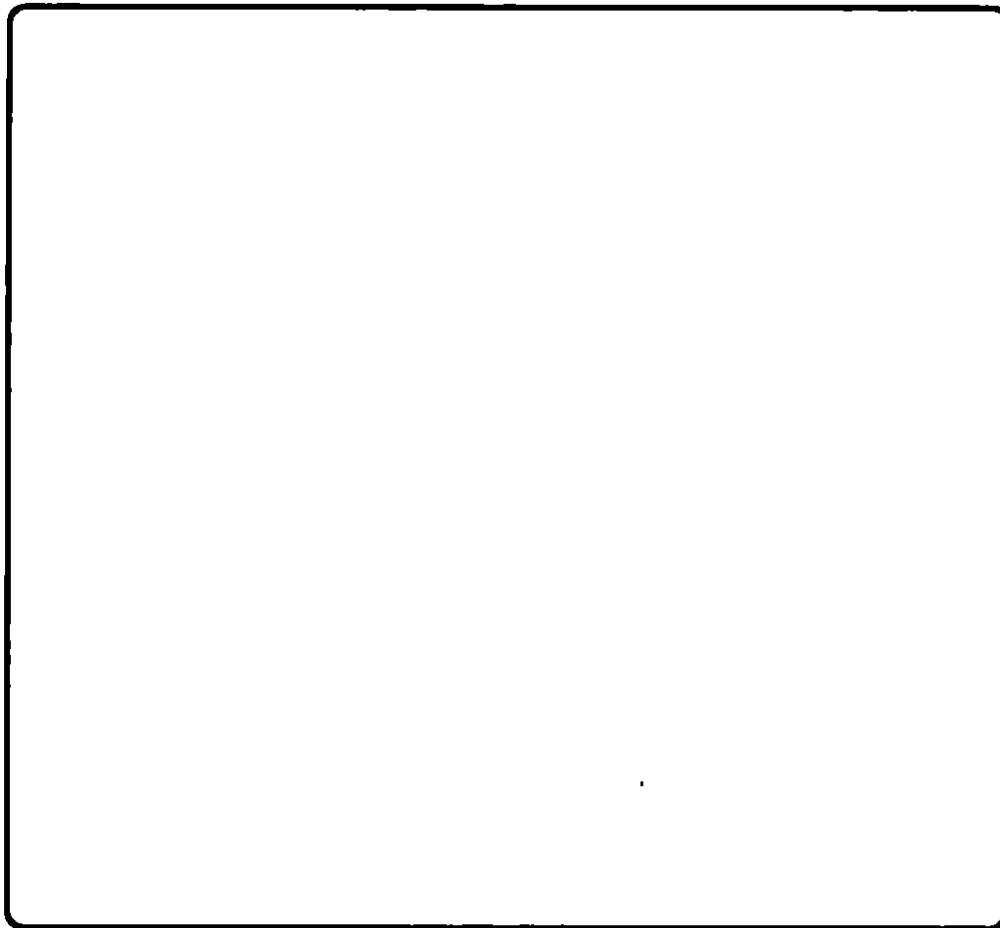
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	US	28-11-00	09/724,049

9 Comprobante de Pago No. 02-88,514 y 03-34,129 Fecha: Diciembre 24, 2002 y Mayo 16, 2003

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Documento de Representación Legal.
- ☐ Documento de cesión del Inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ Arte Final 12X12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Publicación con su traducción, capítulo reivindicatorio como fue presentado originalmente en fase internacional con su traducción, Opinión Escrita con su traducción, solicitud de registro de la adición de un inventor bajo la regla 92bis.1 con su traducción y solicitud de cambio de nombre del solicitante con su traducción, Reporte de Búsqueda Internacional con su traducción.

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JOSE ANTONIO MOREDA

FIRMA:

C.C. 17.159.681 Bta. T.P. 10.784

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 02 - 86,514
FECHA : DICIEMBRE 24 DE 2002

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 03045321 00000000 Folios: 88
Fecha (000): 2003-05-28 16:43:46
Trámite : 011 PCI-PATENT 379 FASE INICI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA

RECEIPI CONSIGNACION RECEIPI

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
LLIBREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	3139931	24/12/2002	149,623,700.00

RECEIPI CONCEPTO RECEIPI

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	378,000.00
		TOTAL :	\$ 378,000.00

SON: TRESCIENTOS SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

3

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 03045321 00000000 Folios: 88
Fecha (MM): 2003-05-28 16:43:46
Tramite : 011 PCI-PAIENT 279 FASE NNCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 34,129
FECHA : MAYO 16 DE 2003

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	12125158	16/05/2003	2,830,000.00
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	12125159	16/05/2003	2,400.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	998 VALOR COMPLEMENTO TARIFA ADO ANTR
		TOTAL :	\$ 22,000.00

SON: VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Folio 4: Extracto de Publicación
Folio 5: Tarjeta de Autor
Folio 6: Tarjeta temática
08.09.03
G. L. M.

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
 PCT/US 01/44361

A. CLASIFICACION DE MATERIA OBJETO
 IPC (7) : CO8F 212/02; CO8K 5/01
 US CL : 526/347; 528/175

Según la Clasificación de Patente Internacional (IPC) o según la clasificación nacional y la IPC

B. CAMPOS BUSCADOS

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de símbolos de clasificación)

U.S.: 526/142, 185, 547, 902; 523/175; 524/578; 528/497, 498, 502R; 585/19, 523

Documentación buscada fuera de documentación mínima hasta donde dichos documentos se incluyan en los campos buscados

NINGUNA

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea práctico, buscar términos usados)

NINGUNA

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Citación de documento, con indicación, donde sea apropiado, de los textos relevantes	Relevante a la reivindicación No.
A	US 4,433,123 A (MACK) 21 de Febrero de 1984	1-33
A	US 4,585,810 A (BOCK et al) 29 de Abril de 1986	1-6
A	US 4,845,178 A (HOSTETLER et al) 4 de Julio de 1989	1-33
X	US 5,430,118 A (POWERS et al) 4 de Julio de 1995, cols. 55-56,	1-4
—	Ejemplos 15, 16 y 20 y Tabla I; y cols. 57-58, Ejemplos 23-26,	—
Y	31-35, 37 y 39 y Tabla II.	5,6
A	US 5,654,361 A (GUNESIN et al) 5 de Agosto de 1997	1-6

☐ En el recuadro C se enumeran más documentos.

☐ En el anexo se enumeran miembros de la familia de patentes.

* Categorías especiales de documentos citados:

'A' documento que define el estado general de la técnica el cual no se considera de relevancia particular

'E' documento anterior pero publicado en o después de la fecha de presentación internacional

'L' documento que puede arrojar dudas sobre reivindicaciones de prioridad o que se cita para establecer la fecha de publicación de otra citación u otra razón especial (según se especifica)

'O' documento que se refiere a una revelación oral, uso, exhibición u otros medios

'P' documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero después de la fecha de prioridad reivindicada

'T' documento posterior publicado después de la fecha de presentación internacional o fecha de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud pero citado para entender el principio o teoría que sustenta la invención

'X' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se toma solo

'Y' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se combina con uno o más documentos, siendo dicha combinación obvia para una persona experta en la técnica

'&' documento miembro de la misma familia de patentes

Fecha de la terminación real de la búsqueda internacional

11 de Junio de 2002

Fecha de envío por correo del reporte de búsqueda internacional

16 de Julio de 2002

Nombre y dirección de correo de la ISA/US
 Commissioner of Patents and Trademarks
 Box PCT
 Washington, D.C. 20231
 Facsimile No. (703) 305-3230

Funcionario autorizado
 Fred M. Teskin
 Teléfono No. (703) 308-2156

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/44861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : CO8F 818/08; CO8K 5/01 US CL : 586/347; 586/176 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 586/149, 183, 347, 804; 523/172, 524/578; 593/497, 498, 508R; 585/28, 522 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4,433,123 A (MACK) 21 February 1984	1-33
A	US 4,585,810 A (BOCK et al) 29 April 1986	1-6
A	US 4,845,178 A (HOSTETLER et al) 04 July 1989	1-33
X — Y	US 5,430,118 A (POWERS et al) 04 July 1995, cols. 55-56, Examples 15, 16, and 20 and Table I; and cols. 57-58, Examples 23-26, 31-35, 37 and 39 and Table II.	1-4 — 5, 6
A	US 5,654,361 A (GUNESIN et al) 05 August 1997	1-6
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* "A" "B" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier documents published on or after the international filing date documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "A" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention documents of particular relevance the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 11 JUNE 2002		Date of mailing of the international search report 16 JUL 2002
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 805-9220		Authorized officer Fred M. Teslin Telephone No. (703) 805-2458

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación

Agosto 1 de 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional

WO 02/059183 A3

(51) Clasificación Internacional de Patentes²: C08F 212/02,
C08K 5/01

(21) Número de Solicitud Internacional: PCT/US01/44361

IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SK (modelo de utilidad), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Fecha de Registro Internacional: Noviembre 27 de 2001
(27.11.2001)

(84) Estados Designados (regionales): Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente Eurasática (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) Patente Europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES,
FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), Patente OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Idioma de registro: Inglés

(26) Idioma de Publicación: Inglés

Declaraciones bajo la Regla 4.17:

- en cuanto a la identidad del inventor (Regla 4.17 (i)) para todas las designaciones .
- en cuanto a la facultad del solicitante para aplicar y obtener una patente (regla 4.17(ii)) para todas las designaciones
- en cuanto al derecho del solicitante a reivindicar la prioridad de la solicitud anterior (Regla 4.17(ii)) para todas las designaciones

(30) Información de Prioridad:

09/724,049 Noviembre 28 de 2000 (28.11.2000) US

(71) Solicitante: CONOCO, INC. [US/US]; 600 N. Dairy Ashford,
Houston, TX 77079 (US).

Publicado:

- con reporte de búsqueda internacional.
- antes de la expiración del límite de tiempo para modificar las reivindicaciones y ser publicada de nuevo en el caso de recibo de modificaciones

(72) Inventor: MILLIGAN, Stuart; 3925 Overcrest Rd., Ponca
City, OK 74604 (US).

(74) Agentes: LOCKLAR, Michael; Baker Botts, L.L.P., One Shell
Plaza, 910 Louisiana, Houston, TX 77002-4995 (US).

(88) Fecha de publicación del reporte de búsqueda internacional:
Septiembre 19 de 2002

(81) Estados Designados (nacionales): AE, AG, AL, AM, AT, AT
(modelo de utilidad), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (modelo de utilidad), DE, DE (modelo de
utilidad), DK, DK (modelo de utilidad), DM, DZ, EC, EE, EE (modelo
de utilidad), ES, FI, FI (modelo de utilidad), GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN,

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase a
"Las Notas Guías sobre Códigos y Abreviaturas" que aparecen
al comienzo de cada emisión regular de la Gaceta PCT.

(54) TÍTULO: "POLÍMEROS REDUCTORES DE RESISTENCIA Y SUSPENSIONES Y SOLUCIONES
POLIMÉRICAS REDUCTORAS DE RESISTENCIA"

(57) Resumen: Se describe un polímero reductor de resistencia, junto con un método para fabricar el polímero reductor de resistencia. El polímero reductor de resistencia se fabrica por polimerización a granel de un vinilo aromático con una α olefina, en donde la α olefina tiene una longitud de cadena de carbono de entre dos y veinte carbonos. También se describe una suspensión polimérica reductora de resistencia así como una solución polimérica reductora de resistencia.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
1 August 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/059183 A3

(51) International Patent Classification: C08F 212/02,
C08K 5/01

MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US01/44361

(22) International Filing Date:
27 November 2001 (27.11.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/724,049 28 November 2000 (28.11.2000) US

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to the identity of the inventor (Rule 4.17(i)) for all designations
- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(71) Applicant: CONOCO, INC. [US/US]; 600 N. Dairy Ashford, Houston, TX 77079 (US).

(72) Inventor: MILLIGAN, Stuart; 3925 Overcrest Rd., Ponca City, OK 74604 (US).

(74) Agent: LOCKLAR, Michael; Baker Botts, L.L.P., One Shell Plaza, 910 Louisiana, Houston, TX 77002-4995 (US).

(88) Date of publication of the international search report:
19 September 2002

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

001349.0239
RECEIVED

SEP 30 2002 /de

BAKER-BOTTS LLP

(54) Title: DRAG-REDUCING POLYMERS AND DRAG-REDUCING POLYMER SUSPENSIONS AND SOLUTIONS

(57) Abstract: A drag-reducing polymer is described, along with a method for manufacturing the drag-reducing polymer. The drag-reducing polymer is manufactured by bulk polymerizing a vinyl aromatic with an α -olefin, wherein the α -olefin has a carbon chain length of between two and twenty carbons. A drag-reducing polymer suspension and drag-reducing polymer solution are also described.

WO 02/059183 A3

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación
Agosto 1 de 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 02/059183 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes¹: C08J

(21) Número de Solicitud Internacional: PCT/US01/44361

(22) Fecha de Registro Internacional: Noviembre 27 de 2001
(27.11.2001)

(25) Idioma de registro: Inglés

(26) Idioma de Publicación: Inglés

(40) Información de Prioridad:

(9) 724,049 Noviembre 28 de 2000 (28.11.2000) US

(71) Solicitante: CONOCO, INC. [US/US]; 600 N. Dairy Ashford,
Houston, TX 77079 (US).

(72) Inventor: MILLIGAN, Stuart; 3925 Overcrest Rd., Ponca
City, OK 74604 (US).

(74) Agentes: LOCKLEAR, Michael; Baker Botts, L.L.P., One Shell
Plaza, 910 Louisiana, Houston, TX 77002-4995 (US).

(81) Estados Designados (nacionales): AE, AG, AL, AM, AT
(modelo de utilidad), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ (modelo de utilidad), DE (modelo de utilidad),
DK (modelo de utilidad), DM, DZ, EC, EE (modelo de utilidad), ES,
FI (modelo de utilidad), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN,

IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK (modelo de utilidad), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (regionales): Patente ARIPO (GI, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente Eurafrica (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) Patente Europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES,
FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), Patente OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones bajo la Regla 4.17:

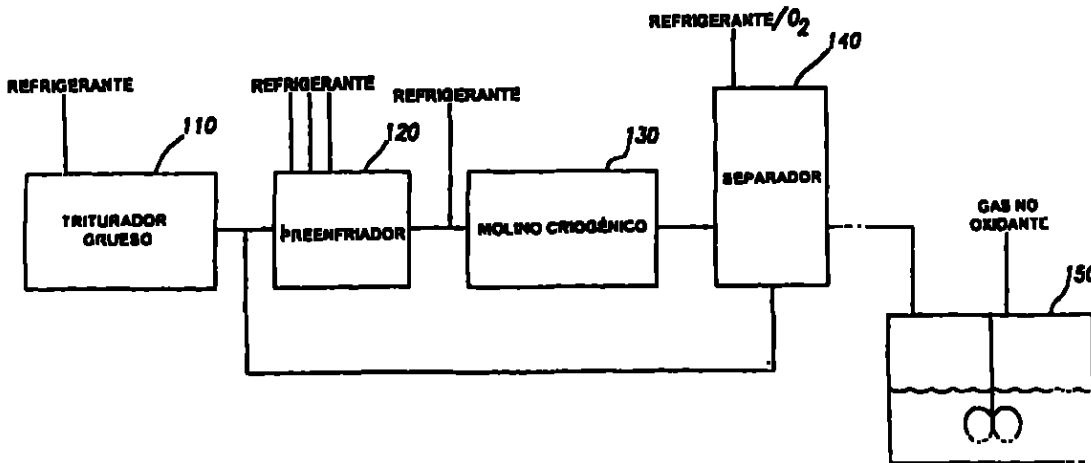
- en cuanto a la identidad del inventor (Regla 4.17 (i)) para todas las designaciones
- en cuanto a la facultad del solicitante para aplicar y obtener una patente (regla 4.17(ii)) para todas las designaciones
- en cuanto al derecho del solicitante a reivindicar la prioridad de la solicitud anterior (Regla 4.17(iii)) para todas las designaciones

Publicado:

- sin reporte de búsqueda internacional y para ser republicado al recibir el reporte.

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase a
"Las Notas Gules sobre Códigos y Abreviaturas" que aparecen
al comienzo de cada emisión regular de la Gaceta PCT.

(54) TÍTULO: "POLÍMEROS REDUCTORES DE RESISTENCIA Y SUSPENSIONES Y SOLUCIONES POLIMÉRICAS REDUCTORAS DE RESISTENCIA"



(57) Resumen: Se describe un polímero reductor de resistencia, junto con un método para fabricar el polímero reductor de resistencia. El polímero reductor de resistencia se fabrica por polimerización a granel de un vinilo aromático con una α olefina, en donde la α olefina tiene una longitud de cadena de carbono de entre dos y veinte carbonos. También se describe una suspensión polimérica reductora de resistencia así como una solución polimérica reductora de resistencia.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(43) International Publication Date
1 August 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/059183 A2

(51) International Patent Classification: C08J
(21) International Application Number: PCT/US01/44361
(22) International Filing Date:
27 November 2001 (27.11.2001)
(25) Filing Language: English
(26) Publication Language: English
(30) Priority Data:
09/734,049 28 November 2000 (28.11.2000) US

IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant: CONOCO, INC. [US/US]; 600 N. Dairy Ashford, Houston, TX 77079 (US).

Declarations under Rule 4.17:

- as to the identity of the inventor (Rule 4.17(i)) for all designations
- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

(72) Inventor: MILLIGAN, Stuart; 3925 Overcrest Rd., Ponca City, OK 74604 (US).

Published:

- without international search report and to be republished upon receipt of that report

(74) Agent: LOCKLAR, Michael; Baker Botis, L.L.P., One Shell Plaza, 910 Louisiana, Houston, TX 77002-4995 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), DE (utility model), DK (utility model), DM, DZ, EC, EE (utility model), ES, FI (utility model), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,

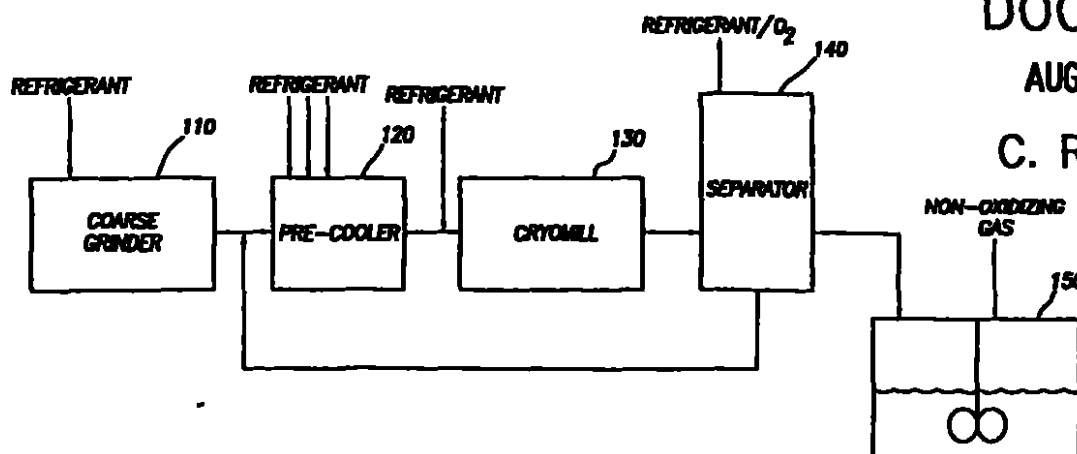
For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: DRAG-REDUCING POLYMERS AND DRAG-REDUCING POLYMER SUSPENSIONS AND SOLUTIONS

DOCKETED

AUG 22 2002

C. Ratcliffe



(57) Abstract: A drag-reducing polymer is described, along with a method for manufacturing the drag-reducing polymer. The drag-reducing polymer is manufactured by bulk polymerizing a vinyl aromatic with an α -olefin, wherein the α -olefin has a carbon chain length of between two and twenty carbons. A drag-reducing polymer suspension and drag-reducing polymer solution are also described.

WO 02/059183 A2

**CAPITULO REIVINDICATORIO COMO FUE
PRESENTADO ORIGINALMENTE EN FASE
INTERNACIONAL**



94
11

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de peso molecular muy alto útil como un reductor de resistencia para hidrocarburos, que comprende:

a) un monómero vinil aromático y;

b) un primer monómero de α olefina que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono;

en donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene un peso molecular mayor de 1 millón.

2. El copolímero de peso molecular muy alto, de la reivindicación 1, en donde el monómero vinil aromático comprende uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste de estireno, un alquil-estireno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, naftaleno, un vinilnaftaleno, y un vinilalquilnaftaleno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

3. El copolímero de peso molecular muy alto, de la reivindicación 1, en donde el copolímero de peso molecular muy alto comprende entre 1% y 50% de monómero vinil aromático en peso del copolímero de peso molecular muy alto.

4. El copolímero de peso molecular muy alto, de la reivindicación 3, donde el copolímero de peso molecular muy alto comprende entre 2% y 25% de monómero vinil aromático en peso del copolímero de peso molecular muy alto.

5. El copolímero de peso molecular muy alto de la reivindicación 1, que además comprende:

por lo menos un segundo monómero de α olefina, en donde el segundo monómero de α olefina es diferente del primer monómero de α olefina y tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de

6. El copolímero de peso molecular muy alto, de la reivindicación 1, donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene un peso molecular mayor de 5 millones.

7. Un método para fabricar un copolímero de peso molecular muy alto, útil como un reductor de resistencia que comprende:

(a) polimerizar a granel una mezcla de un primer monómero de α olefina que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono y un monómero vinil aromático en ausencia de un solvente; y

(b) formar el copolímero de peso molecular muy alto, en donde el copolímero de peso muy alto tiene un peso molecular mayor de 1 millón.

8. El método de la reivindicación 7, en donde el monómero vinil aromático comprende uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste de estireno, un alquil-estireno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, naftaleno, un vinilnaftaleno, y un vinilalquilnaftaleno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

9. El método de la reivindicación 7, que comprende además, antes de la etapa a): preparar una mezcla de entre 1% y 50% del monómero vinil aromático y entre 99% y 50% del primer monómero de α olefina, en peso de la mezcla.

10. El método de la reivindicación 9, en donde la mezcla comprende entre 2% y 25% del monómero vinil

aromático y entre 98% y 75% del primer monómero de α olefina, en peso de la mezcla.

11. El método de la reivindicación 9, en donde la mezcla comprende además al menos un segundo monómero de α olefina, en donde el segundo monómero de α olefina es diferente de la primera α olefina y tiene una longitud de cadena de carbono entre 2 y 20 átomos de carbono.

12. Un método para fabricar un copolímero de peso molecular muy alto, útil como un reductor de resistencia, que comprende:

(a) mezclar un primer monómero de α olefina que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono con un monómero vinil aromático, para formar una mezcla de monómero;

(b) agregar un iniciador;

(c) agregar un catalizador;

(d) agregar un promotor; y

(e) hacer reaccionar la mezcla monomérica para formar un copolímero de peso molecular muy alto, en donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene un peso molecular de más de 1 millón.

13. El método de conformidad con la reivindicación 12, en donde el monómero vinil aromático comprende uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste de estireno, un alquil-estireno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, naftaleno, un vinilnaftaleno, y un vinilalquilnaftaleno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono..

14. El método de la reivindicación 12, en donde la mezcla monomérica comprende entre 1% y 50% del monómero

vinil aromático y entre 99% y 50% del primer monómero de α olefina, en peso de la mezcla.

15 El método de la reivindicación 14, en donde la mezcla monomérica comprende entre 2% y 25 % del monómero vinil aromático y 98% y 75% del primer monómero de α olefina, en peso de la mezcla.

16. El método de la reivindicación 12, que comprende además, después o de manera simultánea con la etapa (a), pero antes de la etapa (b):

agregar por lo menos un segundo monómero de α olefina que es diferente de la primera α olefina y que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono a la mezcla de monómero.

17. El método de la reivindicación 12, en donde el promotor es dibutil eter.

18. El método de la reivindicación 12, en donde el iniciador es cloruro de isobutil aluminio.

19. El método de la reivindicación 12, en donde el catalizador comprende un catalizador de Ziegler-Natta.

20. Un método para fabricar una suspensión de un copolímero reductor de resistencia que comprende:

a) preparar un copolímero de peso molecular muy alto por copolimerización de por lo menos un monómero de α olefina, con por lo menos un monómero vinil aromático, en donde el monómero de α olefina tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono;

b) moler el copolímero de peso molecular muy alto a una temperatura inferior a la temperatura de transición

vítrea del copolímero de peso molecular muy alto para formar partículas de polímero molidas; y

c) mezclar las partículas de polímero molidas con un fluido de suspensión para formar una suspensión de polímero reductor de resistencia.

21. El método de la reivindicación 20, en donde la etapa de preparación del copolímero de peso molecular muy alto comprende además antes o de manera simultánea con la polimerización del monómero de α olefina con el monómero vinil aromático:

mezclar el monómero de α olefina y el monómero vinil aromático con un iniciador o mezclar el monómero de α olefina y el monómero vinil aromático con un promotor o ambos; y

mezclar el monómero de α olefina y el monómero vinil aromático con un catalizador.

22. El método de la reivindicación 20, en donde el copolímero de alto peso molecular tiene entre 2 y 25% del monómero vinil aromático y 98% y 75% del monómero de α olefina, en peso del polímero de alto peso molecular.

23. El método de la reivindicación 20, en donde el vinil aromático comprende uno o más monómeros que se seleccionan del grupo que consiste de estireno, un alquilestireno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, naftaleno, un vinilnaftaleno y un

vinilalquilnaftaleno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

24. El método de la reivindicación 20, en donde la copolimerización se selecciona de polimerización a granel o polimerización en solución.

25. El método como se describe en la reivindicación 20, en donde el molido de copolímero de peso molecular muy alto es a una temperatura inferior a -130°C .

26. El método de la reivindicación 20, en donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene un peso molecular que excede de 5 millones.

27. El método de la reivindicación 20, en donde el fluido de suspensión comprende además uno o más componentes que se seleccionan del grupo que consiste de un agente humectante, un agente antiespumante y un agente espesante.

28. El método de la reivindicación 20, que comprende además un agente de fraccionamiento.

29. Una solución de polímero reductor de resistencia que comprende:

a) un copolímero de peso molecular muy alto que tiene por menos un monómero vinil aromático y por lo menos un monómero de α olefina que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono; y

b) un hidrocarburo pesado.

30. La solución de polímero reductor de resistencia, de la reivindicación 29, en donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene entre 2 y 25% del monómero vinil aromático y 98% y 75% del primer

monómero de α olefina, en peso del polímero de peso molecular muy alto.

31. La solución de polímero reductor de resistencia de la reivindicación 29, en donde el vinilo aromático comprende uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste de estireno, un alquil estireno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, naftaleno, un vinil naftaleno, y un vinilaquilnaftaleno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

32. La solución de polímero reductor de resistencia de la reivindicación 29, en donde el hidrocarburo pesado comprende uno o más hidrocarburos del grupo que consiste de petróleo crudo, benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, gasolina, aceite diesel, combustible de jet, mezclas de aromáticos polinucleares inferiores y un destilado purificado de petróleo.

33. La solución de polímero reductor de resistencia de la reivindicación 29, en donde el copolímero de muy alto peso molecular tiene un peso molecular que excede de 5 millones.

21
18

CLAIMS

1. An ultra-high molecular weight copolymer useful as a drag reducer for hydrocarbons comprising:

- a) a vinyl aromatic monomer and;
5 b) a first α -olefin monomer having a carbon chain length of between 2 and 20 carbon atoms;

wherein the ultra-high molecular weight copolymer has a molecular weight of greater than 1 million.

2. The ultra-high molecular weight copolymer of claim 1 wherein
10 the vinyl aromatic monomer comprises one or more monomers selected from the group consisting of styrene, an alkyl-styrene with an alkyl group having between 1 and 10 carbon atoms, naphthalene, a vinyl naphthalene, and a vinyl alkyl naphthalene with an alkyl group having between 1 and 10 carbon atoms.

3. The ultra-high molecular weight copolymer of claim 1 wherein
15 the ultra-high molecular weight copolymer comprising between 1% and 50% vinyl aromatic monomer by weight of the ultra-high molecular weight copolymer.

4. The ultra-high molecular weight copolymer of claim 3 wherein the ultra-high molecular weight copolymer is comprised of between 2% and 25% vinyl aromatic monomer by weight of the ultra-high molecular weight copolymer.

20 5. The ultra-high molecular weight copolymer of claim 1 further comprising:

at least one second α -olefin monomer, wherein the second α -olefin monomer is different from the first α -olefin monomer and has a carbon chain length of between 2 and 20 carbon atoms.

25 6. The ultra-high molecular weight copolymer of claim 1 wherein the ultra-high molecular weight copolymer has a molecular weight of greater than 5 million.

7. A method of manufacturing an ultra-high molecular weight copolymer useful as a drag reducer comprising:

(a) bulk-polymerizing a mixture of a first α -olefin monomer having a carbon chain length of between 2 and 20 carbon atoms and a vinyl aromatic monomer in the absence of a solvent; and

(b) forming the ultra-high molecular weight copolymer, wherein the
5 ultra-high molecular weight copolymer has a molecular weight of greater than 1 million.

8. The method of claim 7, wherein the vinyl aromatic monomer comprises one or more monomers selected from the group consisting of styrene, an alkyl-styrene with an alkyl group having between 1 and 10 carbon atoms, naphthalene,
10 a vinyl naphthalene, and a vinyl alkylnaphthalene with an alkyl group having between 1 and 10 carbon atoms.

9. The method of claim 7 further comprising prior to step (a):
preparing a mixture of between 1% and 50% of the vinyl aromatic monomer and between 99% and 50% of the first α -olefin monomer by weight of the mixture.

15 10. The method of claim 9, wherein the mixture comprises between 2% and 25% of the vinyl aromatic monomer and between 98% and 75% of the first α -olefin monomer by weight of the mixture.

11. The method of claim 9, wherein the mixture further comprises at least one second α -olefin monomer, wherein the second α -olefin monomer is different
20 from the first α -olefin and has a carbon chain length of between 2 and 20 carbon atoms.

12. A method of manufacturing an ultra-high molecular weight copolymer useful as a drag reducer comprising:

(a) mixing a first α -olefin monomer having a carbon chain length of between 2 and 20 carbon atoms with a vinyl aromatic monomer to form a monomer
25 mixture;

- (b) adding an initiator;
- (c) adding a catalyst;
- (d) adding a promoter; and

(c) reacting the monomer mixture to form the ultra-high molecular weight copolymer, wherein the ultra-high molecular weight copolymer has a molecular weight of greater than 1 million

13. The method of claim 12, wherein the vinyl aromatic monomer
5 comprises one or more monomers selected from the group consisting of styrene, an alkyl-styrene with an alkyl group having between 1 and 10 carbon atoms, naphthalene, a vinyl naphthalene, and a vinyl alkylnaphthalene with an alkyl group having between 1 and 10 carbon atoms.

14. The method of claim 12, wherein the monomer mixture
10 comprises between 1% and 50% of the vinyl aromatic monomer and between 99% and 50% of the first α -olefin monomer by weight of the mixture.

15. The method of claim 14, wherein the monomer mixture comprises between 2% and 25% of the vinyl aromatic monomer and 98% and 75% of the first α -olefin monomer by weight of the mixture.

15 16. The method of claim 12 further comprising after or simultaneous with step (a) but before step (b):

adding at least one second α -olefin monomer being different from the first α -olefin and having a carbon chain length of between 2 and 20 carbon atoms to the monomer mixture.

20 17. The method of claim 12, wherein the promoter is dibutyl ether.

18. The method of claim 12, wherein the initiator is disobutyl aluminum chloride.

19. The method of claim 12, wherein the catalyst comprises a Ziegler-Natta catalyst.

25 20. A method for the preparation of a drag-reducing copolymer suspension comprising:

a) preparing an ultra-high molecular weight copolymer by co-polymerization of at least one α -olefin monomer, with at least one vinyl aromatic

24
21

monomer, wherein the α -olefin monomer has a carbon chain length of between 2 and 20 carbon atoms;

b) grinding the ultra-high molecular weight copolymer at a temperature below the glass-transition temperature of the ultra-high molecular weight copolymer to form ground polymer particles; and

c) mixing the ground polymer particles with a suspending fluid to form the drag-reducing polymer suspension.

21. The method of claim 20, wherein the step of preparing the ultra-high molecular weight copolymer further comprises prior to or simultaneous with polymerizing the α -olefin monomer with the vinyl aromatic monomer:

mixing the α -olefin monomer and the vinyl aromatic monomer with an initiator or mixing the α -olefin monomer and the vinyl aromatic monomer with a promoter or both; and

mixing the α -olefin monomer and the vinyl aromatic monomer with a catalyst.

22. The method of claim 20, wherein the ultra-high molecular weight copolymer has between 2 and 25% of the vinyl aromatic monomer and 98% and 75% of the α -olefin monomer, by weight of the ultra-high molecular weight polymer.

23. The method of claim 20, wherein the vinyl aromatic comprises one or more monomers selected from the group consisting of styrene, an alkyl-styrene with an alkyl group having between 1 and 10 carbon atoms, naphthalene, a vinyl naphthalene, and a vinyl alkynaphthalene with an alkyl group having between 1 and 10 carbon atoms.

24. The method of claim 20, wherein the copolymerization is selected from bulk polymerization or solution polymerization.

25. The method as described in claim 20, wherein the grinding of the ultra-high molecular weight copolymer is at a temperature below -130°C .

26. The method of claim 20, wherein the ultra-high molecular weight copolymer has a molecular weight in excess of 5 million.

27. The method of claim 20, wherein the suspending fluid further comprises one or more components selected from the group consisting of a wetting agent, an antifoaming agent, and a thickening agent.

28. The method of claim 20, further comprising a partitioning agent.

5 29. A drag-reducing polymer solution comprising:

a) an ultra-high molecular weight copolymer having at least one vinyl aromatic monomer and at least one α -olefin monomer having a carbon chain lengths of between 2 and 20 carbon atoms; and

b) a heavy hydrocarbon.

10 30. The drag-reducing polymer solution of claim 29, wherein the ultra-high molecular weight copolymer has between 2 and 25% of the vinyl aromatic monomer and 98% and 75% of the first α -olefin monomer, by weight of the ultra-high molecular weight polymer.

31. The drag-reducing polymer solution of claim 29, wherein the
15 vinyl aromatic comprises one or more monomers selected from the group consisting of styrene, a alkyl-styrene with an alkyl group having between 1 and 10 carbon atoms, naphthalene, a vinyl naphthalene, and a vinyl alkylnaphthalene with an alkyl group having between 1 and 10 carbon atoms.

32. The drag-reducing polymer solution of claim 29, wherein the
20 heavy hydrocarbon comprises one or more hydrocarbons selected from the group consisting of crude oil, benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, gasoline, diesel oil, jet fuel, low polynuclear aromatic mixtures and a purified petroleum distillate.

33. The drag-reducing polymer solution of claim 29, wherein the
25 ultra-high molecular weight copolymer has a molecular weight in excess of 5 million.

25
23

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

(PCT Artículo 36 y Regla 70)

Registro de referencia del solicitante o agente 001349.0239	PARA FUTURAS ACCIONES Ver Notificación o Transmisión del Reporte de Examen Preliminar Internacional (Formato PCT/IPEA416)	
Solicitud Internacional No. PCT/US01/44361	Fecha de registro internacional (día/mes/año) Noviembre 27 de 2001	Fecha de prioridad (día/mes/año) Noviembre 28 de 2000
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC IPC(7): C08F 212/02; C08K 5/01 y US Cl.: 526/347; 523/175		
Solicitante CONOCO INC.		

1. Este informe de examen preliminar internacional ha sido preparado por esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional y se transmite al solicitante de conformidad con el Artículo 36.	
2. Este REPORTE consta de un total de <u> 5 </u> páginas, incluyendo la carátula. ☐ Este reporte también está acompañado de ANEXOS, es decir, páginas de descripción, reivindicaciones y/o dibujos que han sido modificados y son la base de este informe y/o páginas que contienen rectificaciones hechas ante esta Autoridad (ver Regla 70.16 y la Sección 607 de las Instrucciones Administrativas de conformidad con el PCT). Estos anexos constan de un total de <u> 0 </u> páginas.	
3. Este informe contiene indicaciones relacionadas con los siguientes ítems: - I ☒ Bases del Reporte - II ☐ Prioridad - III ☐ No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad Industrial. - IV ☐ Falta de unidad de invención - V ☒ Afirmación razonada de conformidad con el Artículo 35(2) con respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación. - VI ☐ Ciertos documentos citados - VII ☐ Ciertos defectos en la solicitud internacional - VIII ☒ Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional	
Fecha de presentación de la demanda 12 de Junio de 2002	Fecha de terminación de este reporte 02 de Enero de 2003
Nombre y dirección de la autoridad internacional de examen preliminar/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Fax No. (703) 305-3230	Funcionario autorizado Fred M. Teskin Teléfono No. (703) 308-2456

REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

Solicitud internacional No.

PCT/US01/44361

I. Bases del reporte

1. Respecto a los elementos de la solicitud internacional:*

☒ la solicitud internacional según se presentó originalmente

☒ la descripción:

Páginas 1-21

, según se presentaron originalmente

Páginas NINGUNA

, presentadas con la demanda

Páginas NINGUNA

, presentadas con la carta de

☒ las reivindicaciones:

Páginas 22-26

, según se presentaron originalmente

Páginas NINGUNA

, según se enmendaron (junto con cualquier declaración) de conformidad con el artículo 19

Páginas NINGUNA

, presentadas con la demanda

Páginas NINGUNA

, presentadas con la carta de

☒ los dibujos:

Páginas 1

, según se presentaron originalmente

Páginas NINGUNA

, presentadas con la demanda

Páginas NINGUNA

, presentadas con la carta de

☒ la secuencia que enumera parte de la especificación:

Páginas NINGUNA

, según se presentaron originalmente

Páginas NINGUNA

, presentadas con la demanda

Páginas NINGUNA

, presentadas con la carta de

2. Respecto al idioma, todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma en el cual la solicitud internacional fue presentada, a menos que se indique lo contrario bajo este ítem.

Estos elementos estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma, el cual es:

☐ el idioma de una traducción suministrada para una búsqueda internacional (según la Regla 23.1 (b)).

☐ el idioma de una publicación de la solicitud internacional (según la Regla 48.3 (b)).

☐ el idioma de la traducción suministrada para el examen preliminar internacional (según las Reglas 55.2 y/o 55.3).

3. Respecto al nucleótido y/o secuencia amino ácida revelado en la solicitud internacional, se llevó a cabo el examen preliminar internacional según el listado de secuencia:

☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita.

☐ registrado junto con la solicitud internacional en forma legible por computador.

☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma escrita.

☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma legible por computador.

☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual el listado de secuencia escrito proporcionado subsiguientemente no va más allá de la revelación en la solicitud internacional según se presentó.

☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual la información presentada en forma legible por computador es idéntica al listado de secuencia escrita.

4. ☒ Las modificaciones han resultado en la cancelación de:

☒ la descripción, páginas NINGUNA

☒ las reivindicaciones, Nos. NINGUNA

☒ los dibujos, páginas/fig NINGUNA

5. ☐ Este reporte ha sido establecido como si (algunas) de las modificaciones no se hubiesen hecho, ya que se ha considerado que van más allá de la revelación según se presentó, como se indicó en Casilla Suplementaria (Regla 70.2 (c)):

* Las páginas de remplazo que se han proporcionado a la Oficina que recibe en respuesta a una invitación según el Artículo

14 a las que se hace referencia en este informe como "registradas originalmente" y se anexan a este informe ya que no contienen enmiendas (Norma 70.16 y 70.17).

** Cualquier página de remplazo que contenga dichas enmiendas debe hacerse referencia bajo el ítem I y anexarse a este informe.

2B
25

REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL		Solicitud internacional No. PCT/US01/44361	
V. Afirmación razonada bajo el Artículo 35(2) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que sustentan dicha afirmación			
1. Afirmación			
Novedad (N)	Reivindicaciones	(Favor ver hoja suplementaria)	SI
	Reivindicaciones	<u>(Favor ver hoja suplementaria)</u>	NO
Nivel inventivo (IS)	Reivindicaciones	<u>(Favor ver hoja suplementaria)</u>	SI
	Reivindicaciones	<u>(Favor ver hoja suplementaria)</u>	NO
Aplicabilidad industrial (IA)	Reivindicaciones	<u>(Favor ver hoja suplementaria)</u>	SI
	Reivindicaciones	<u>(Favor ver hoja suplementaria)</u>	NO
2. Citas y explicaciones (Regla 70.7)			
Las reivindicaciones 1-4 carecen de novedad según el Artículo 33(2) del PCT como ha sido anticipado por POWERS et al.			
POWERS et al describe copolímeros que comprenden un monómero aromático de vinilo (para-metilestireno) y una alfa-olefina que tiene la longitud de cadena de carbono necesaria (isobutileno) y que posee pesos moleculares promedio de viscosidad mayores que el peso molecular mínimo especificado en la reivindicación 1 (columnas 55-56, Ejemplos 15, 16 y 20 en la Tabla I y columnas 57-58, Ejemplos 23-26, 31-35, 37 y 39 en la tabla II). Además, en el Ejemplo 20 de la Tabla I y en cada uno de los ejemplos citados de la Tabla II, el porcentaje de contenido de para-metilestireno reportado para el copolímero producido cae dentro del alcance citado en las reivindicaciones 3 y 4 por porcentaje de monómero aromático de vinilo. Basado en la identidad de composición de copolímero y el peso molecular, los copolímeros descritos en los ejemplos presentados en POWERS et al se consideran para ser inherentemente útiles como reductores de resistencia para hidrocarburos, como se presentan en la reivindicación 1.			
Las reivindicaciones 1, 3, 4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 29, 30, 32 y 33 carecen de novedad según el artículo 33(2) del PCT como se ha anticipado por GESSELL et al.			
GESSELL et al revela líquidos de hidrocarburo que tienen una pérdida de fricción reducida dado la adición de pequeñas cantidades de polímeros solubles de alto peso molecular en hidrocarburo preparados por copolimerización de divinilbenceno con alfa-olefinas lineales (columna 1, línea 65 a columna 2, línea 1). Los copolímeros de divinilbenceno con cada uno de 1-deceno y 1-hexeno son ejemplificados (columna 8, TABLA I), y las pruebas de deducción de resistencia son realizadas usando los polímeros a partir de las Corridas Nos.1, 3 y 7 de la TABLA I en forma de una solución de 0.1 por ciento en peso en combustible diesel (columna 8, líneas 27-32 y TABLA 2). Los valores de viscosidad inherente de polímero (IV) reportados en la TABLA I parecen corresponder a pesos moleculares mayores que 1 millón como se reivindica, basado en la relación inherente viscosidad-peso molecular descrita en la columna 3, líneas 15-23. Adicionalmente, el proceso de preparación del copolímero descrito en el Ejemplo I de GESSELL et al involucra la adición a la mezcla de monómeros de un (continúa en la Hoja del suplemento)			

29
26

REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL	Solicitud internacional No. PCT/US01/44361
VIII. Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional	
Se hacen las siguientes observaciones sobre la claridad de las reivindicaciones, descripción y dibujos o sobre la cuestión si las reivindicaciones están sustentadas completamente por la descripción: Las reivindicaciones 2, 8, 13, 23 y 31 se objetan según la Regla 66.2(a)(v) del PCT como carentes de claridad según el Artículo 6 del PCT dado que las reivindicaciones son indefinidas por la(s) siguiente(s) Razón(es): la afirmación "naftaleno" como una especie de monómero vinil aromático es técnicamente inadecuado, por lo tanto el naftaleno carece del requisito de sustituyente vinílico.	

REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL	Solicitud internacional No. PCT/US01/44361
Casilla Suplementaria (Para ser usada cuando el espacio en cualquiera de las casillas anteriores no sea suficiente)	
Continuación de: Casillas I-VIII	
V.1. DECLARACIONES RAZONADAS: El reporte en cuanto a la Novedad fue positivo (SI) con respecto a las reivindicaciones 5, 7-11, 13, 16, 20-28, 31. El reporte en cuanto a la Novedad fue negativo (NO) con respecto a las reivindicaciones 1-4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 29, 30, 32, 33. El reporte en cuanto al Nivel Inventivo fue positivo (SI) con respecto a las reivindicaciones 7-11, 13, 20-28, 31. El reporte en cuanto al Nivel Inventivo fue Negativo (NO) con respecto a las reivindicaciones 1-6, 12, 14-19, 29-30, 32-33. El reporte en cuanto a la Aplicación Industrial fue positivo (SI) con respecto a las reivindicaciones 1-33. El reporte en cuanto a la Aplicación Industrial fue negativo (NO) con respecto a las reivindicaciones NINGUNA.	
V.2. DECLARACIONES RAZONADAS - CITAS Y EXPLICACIONES (Continuación): iniciador, catalizador y promotor dibutiléter de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 12, 14, 15 y 17. En cuanto a la expresión "monómero vinil aromático" en las reivindicaciones 1, 12 y 29 es de tal alcance como para incluir monómeros aromáticos que tienen tanto un solo grupo vinílico o varios grupos vinílicos, tal como divinilbenceno, las reivindicaciones 1, 3, 4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 29, 30, 32 y 33 se consideran ser anticipadas por GESSELL et al. Las reivindicaciones 5 y 16 carecen de nivel inventivo según el Artículo 33 (3) del PCT, siendo obvias sobre GESSELL et al. Las reivindicaciones 5 y 16 especifican al menos un segundo monómero alfa-olefina, que es diferente del primer monómero alfa-olefina y tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono. GESSELL et al enseña que los materiales polimerizados contienen "al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 30 átomos de carbono" (columna 4, líneas 17-19), y por lo tanto implica la conveniencia de polimerizar una mezcla de diferentes monómeros de alfa-olefina, teniendo cada uno una longitud de cadena de carbono dentro del rango reivindicado. En consecuencia, podría haber sido obvio incluir un segundo monómero alfa-olefina, diferente del primer monómero alfa-olefina, en la mezcla monomérica usada para hacer el copolímero de GESSELL et al. Las reivindicaciones 7-11 y 20-28 cumplen los criterios expuestos en el Artículo 33 (2)-(3), dado que la técnica anterior no enseña ni sugiere claramente la formación de un copolímero de peso molecular muy alto por polimerizar a granel una mezcla de un primer monómero alfa-olefina que tiene una longitud de cadena de entre 2 y 20 átomos de carbono y un monómero vinil aromático; o preparar una suspensión de copolímero reductor de resistencia por moler un copolímero de muy alto peso molecular, preparado por co-polimerización de al menos un monómero alfa-olefina con al menos un monómero vinil aromático, a una temperatura por debajo de su temperatura de transición vítrea y mezclando las partículas poliméricas molidas resultantes con un fluido de suspensión. La reivindicación 13 cumple los criterios expuestos en el Artículo 33 (2)-(3) del PCT, dado que la técnica anterior no enseña ni sugiere claramente el método reivindicado de fabricar un copolímero de peso molecular muy alto, usando un monómero vinil aromático como se define en la reivindicación 13. La reivindicación 31 cumple los criterios expuestos en el Artículo 33 (2)-(3) del PCT, dado que la técnica anterior no enseña ni sugiere claramente una solución de polímero reductor de resistencia que comprende un copolímero de peso molecular muy alto que tiene un monómero vinil aromático como se define en la reivindicación 31. Las reivindicaciones 1-33 cumplen los criterios expuestos en el Artículo 33 (4) del PCT dado que un copolímero de peso molecular muy alto y una solución de polímero como se reivindican son industrialmente útiles como agentes reductores de resistencia.	
-----NUEVAS CITAS----- US 5,276,116 A (GESSELL et al) Enero 04 de 1994, ver columna 1, línea 65 a columna 2, línea 1; columna 3, líneas 15-23; columna 4, líneas 17-19; columna 8, TABLA 1, corrida Nos. 1-12.	

PATENT COOPERATION TREATY

37
28

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To: BRUCE W. SLAYDEN II
ONE SHELL PLAZA
910 LOUISIANA
HOUSTON, TEXAS 77002-4995

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Date of Mailing
(day/month/year)

10 JAN 2003

Applicant's or agent's file reference

001948.0239

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US01/44581

International filing date (day/month/year)

27 NOVEMBER 2001

Priority Date (day/month/year)

26 NOVEMBER 2000

Applicant

CONOCO, INC.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

DOCKETED
FEB 18 2003
C. Ratcliffe

Name and mailing address of the IPEA/US

Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20531

Facsimile No. (703) 305-2830

Authorized officer

Fred M. Teskin

Jean Proctor
Paralegal Specialist

Telephone No. (703) 305-2458

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 001349.0289	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/US01/44961	International filing date (day/month/year) 27 NOVEMBER 2001	Priority date (day/month/year) 28 NOVEMBER 2000
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC IPC(7): C08F 212/02; C08K 5/01 and US Cl.: 526/547; 523/175		
Applicant CONOCO, INC.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority. (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 0 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of report with regard to novelty, inventive step or industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(B) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

RECEIVED

JAN 15 2003

Date of submission of the demand 18 JUNE 2002	Date of completion of this report 02 JANUARY 2003
Name and mailing address of the IPEA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20531	Authorized officer Fred M. Teskin Jean Prouty, Paralegal
Facsimile No. (703) 505-2230	Telephone No. (703) 505-2450

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/US01/44361

33
30

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

☒ the international application as originally filed☒ the description:

pages 1-21, as originally filed
pages NONE, filed with the demand
pages NONE, filed with the letter of

☒ the claims:

pages 22-26, as originally filed
pages NONE, as amended (together with any statement) under Article 19
pages NONE, filed with the demand
pages NONE, filed with the letter of

☒ the drawings:

pages 1, as originally filed
pages NONE, filed with the demand
pages NONE, filed with the letter of

☒ the sequence listing part of the description:

pages NONE, as originally filed
pages NONE, filed with the demand
pages NONE, filed with the letter of

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in printed form.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

☒ the description, pages NONE
☒ the claims, Nos. NONE
☒ the drawings, sheets/fig. NONE

5. ☐ This report has been drawn as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

**Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

5

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/US01/44801

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. statement

Novelty (N)	Claims (Please See supplemental sheet)	YES
	Claims (Please See supplemental sheet)	NO
Inventive Step (IS)	Claims (Please See supplemental sheet)	YES
	Claims (Please See supplemental sheet)	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims (Please See supplemental sheet)	YES
	Claims (Please See supplemental sheet)	NO

2. citations and explanations (Rule 70.7)

Claims 1-4 lack novelty under PCT Article 83(s) as being anticipated by POWERS et al.

POWERS et al describe copolymers comprising a vinyl aromatic monomer (para-methylstyrene) and an alpha-olefin having the requisite carbon chain length (isobutylene) and which possess viscosity average molecular weights greater than the minimum molecular weight specified in claim 1 (columns 55-58, Examples 15, 16 and 20 in Table I and columns 57-58, Examples 22-26, 31-35, 37 and 39 in Table II). In addition, in Example 20 of Table I and in each of the cited examples of Table II, the percent para-methylstyrene content reported for the copolymer product falls within the ranges recited in claims 3 and 4 for percent vinyl aromatic monomer. Based on the identity of copolymer composition and molecular weight, the copolymers described in the cited examples of POWERS et al are considered to be inherently useful as a drag reducer for hydrocarbons, as recited in claim 1.

Claims 1, 3, 4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 29, 30, 32 and 33 lack novelty under PCT Article 83(s) as being anticipated by GESSELL et al.

GESSELL et al disclose hydrocarbon liquids having reduced friction loss due to addition of small amounts of high molecular weight, hydrocarbon-soluble polymers prepared by copolymerizing divinyl benzene with linear alpha-olefins (column 1, line 65 to column 2, line 1). Copolymers of divinyl benzene with each of 1-decene and 1-hexene are exemplified (column 3, TABLE 1), and drag reduction tests are carried out using the copolymers from Run Nos. 1, 3 and 7 of TABLE I in the form of an 0.1 weight percent solution in diesel fuel (column 3, lines 27-29 and TABLE 2). Polymer inherent viscosity (IV) values reported in TABLE 1 appear to correlate to molecular weights greater than 1 million as claimed, based on the inherent viscosity-molecular weight relationship described in column 3, lines 15-23. Additionally, the copolymer preparation procedure described in Example 1 of GESSELL et al involves adding to a mixture of the monomers an (Continued on Supplemental Sheet.)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/US01/44381

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims 2, 8, 15, 28 and 31 are objected to under PCT Rule 66.3(a)(v) as lacking clarity under PCT Article 6 because the claims are indefinite for the following reason(s): the recitation of "naphthalene" as a species of vinyl aromatic monomer is technically inaccurate, as naphthalene lacks the requisite vinyl substituent.

35
32

9

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: Boxes I - VIII

Sheet 10

V. 1. REASONED STATEMENTS:

The report as to Novelty was positive (YES) with respect to claims 5, 7-11, 13, 16, 20-28, 31.

The report as to Novelty was negative (NO) with respect to claims 1-4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 29, 30, 32, 33.

The report as to Inventive Step was positive (YES) with respect to claims 7-11, 13, 20-28, 31.

The report as to Inventive Step was negative (NO) with respect to claims 1-6, 12, 14-19, 29-30, 32-33.

The report as to Industrial Applicability was positive (YES) with respect to claims 1-33.

The report as to Industrial Applicability was negative (NO) with respect to claims NONE.

V. 2. REASONED STATEMENTS - CITATIONS AND EXPLANATIONS (Continued):

initiator, catalyst and dibutyl ether promoter according to the procedure of claims 12, 14, 15 and 17.

Inasmuch as the expression "vinyl aromatic monomer" in claims 1, 12 and 29 is of such breadth as to include aromatic monomers having either a single vinyl group or plural vinyl groups such as divinyl benzene, claims 1, 3, 4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 29, 30, 32 and 33 are considered to be anticipated by GESSELL et al.

Claims 5 and 16 lack an inventive step under PCT Article 33(3) as being obvious over GESSELL et al.

Claims 5 and 16 specify at least one second alpha-olefin monomer which is different from the first alpha-olefin monomer and has a carbon chain length of between 2 and 20 carbon atoms. GESSELL et al teach that the materials polymerized contain "at least one alpha-olefin having from 4 to 30 carbon atoms" (column 4, lines 17-19), and thus imply the suitability of polymerizing a mixture of different alpha-olefin monomers, each having a carbon chain length within the claimed range. Accordingly, it would have been obvious to include a second alpha-olefin monomer, different from the first alpha-olefin monomer, in the monomer mixture used to make the copolymer of GESSELL et al.

Claims 7-11 and 20-28 meet the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest forming an ultra-high molecular weight copolymer by bulk-polymerizing a mixture of a first alpha-olefin monomer having a chain length of between 2 and 20 carbon atoms and a vinyl aromatic monomer; or preparing a drag reducing copolymer suspension by grinding an ultra-high molecular weight copolymer, prepared by co-polymerization of at least one alpha-olefin monomer with at least one vinyl aromatic monomer, at a temperature below its glass transition temperature and mixing the resultant ground polymer particles with a suspending fluid.

Claim 13 meets the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest the claimed method of manufacturing an ultra-high molecular weight copolymer, using a vinyl aromatic monomer as defined in claim 13.

Claim 31 meets the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest a drag-reducing polymer solution comprising a ultra-high molecular weight copolymer having a vinyl aromatic monomer as defined in claim 31.

Claims 1-33 meet the criteria set out in PCT Article 33(4), because an ultra-high molecular weight copolymer and polymer solution as claimed are industrially useful as drag-reducing agents.

NEW CITATIONS

US 5,276,116 A (GESSELL et al) 04 JANUARY 1994, see column 1, line 65 to column 2, line 1; column 3, lines 15-23; column 4, lines 17-19; and column 8, TABLE 1, Run Nos. 1-12.

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES

De la
AUTORIDAD EXAMINADORA PRELIMINAR INTERNACIONAL

34

To: BRUCE W. SLAYDEN II ONE SHELL PLAZA 910 LOUISIANA HOUSTON, TEXAS 77002-4995		OPINION ESCRITA (PCT Regla 66)																									
		Fecha de envío (día/mes/año) 13 de Noviembre de 2002																									
Registro de referencia del solicitante o agente 001349.0239		RESPUESTA VENCE Dentro de 2 meses desde la fecha anterior de envío																									
Solicitud Internacional No. PCT/US01/44361	Fecha de registro internacional (día/mes/año) 27 de Noviembre de 2001	Fecha de prioridad (día/mes/año) 28 de Noviembre de 2000																									
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC 7 IPC(7): C08F 212/02; C08K 5/01 y US Cl.: 526/347; 523/175																											
Solicitante CONOCO, INC.																											
1. Esta opinión escrita la redacta <u>primero</u> (primero, etc.) la Autoridad Examinadora Preliminar Internacional. 2. Esta opinión contiene indicaciones relacionadas con los siguientes ítems: <table border="0"> <tr> <td>I</td> <td>☒</td> <td>Bases de opinión</td> </tr> <tr> <td>II</td> <td>☐</td> <td>Prioridad</td> </tr> <tr> <td>III</td> <td>☐</td> <td>No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial.</td> </tr> <tr> <td>IV</td> <td>☐</td> <td>Falta de unidad de invención</td> </tr> <tr> <td>V</td> <td>☒</td> <td>declaración razonada de según la regla 66.2(a)(ii) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación.</td> </tr> <tr> <td>VI</td> <td>☐</td> <td>Ciertos documentos citados</td> </tr> <tr> <td>VII</td> <td>☐</td> <td>Ciertos defectos en la solicitud internacional</td> </tr> <tr> <td>VIII</td> <td>☒</td> <td>Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional</td> </tr> </table> 3. El solicitante por el presente está invitado a contestar a esta opinión. <u>¿Cuándo?</u> Ver el límite de tiempo indicado anteriormente. El solicitante puede, antes de la expiración del límite de tiempo, solicitar a esta Autoridad que otorgue una extensión, ver Regla 66.2(d). <u>¿Cómo?</u> Presentando una respuesta escrita, acompañada de, cuando sea apropiado, de enmiendas, según Regla 66.3. Para el formulario y el idioma de las enmiendas, ver las Reglas 66.8 y 66.9 También Para una oportunidad adicional de presentar enmiendas, ver Regla 66.4. Para la obligación del examinador de considerar las enmiendas y/o argumentos, ver Norma 66.4bis. Para una comunicación informal con el examinador, ver Regla 66.6. Si no se registra una respuesta, el informe del examen preliminar internacional se establecerá según esta opinión. 4. La fecha final por medio de la cual se debe establecer el reporte del examen preliminar internacional según la Regla 69.2 es: 28 de Marzo de 2003				I	☒	Bases de opinión	II	☐	Prioridad	III	☐	No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial.	IV	☐	Falta de unidad de invención	V	☒	declaración razonada de según la regla 66.2(a)(ii) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación.	VI	☐	Ciertos documentos citados	VII	☐	Ciertos defectos en la solicitud internacional	VIII	☒	Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional
I	☒	Bases de opinión																									
II	☐	Prioridad																									
III	☐	No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial.																									
IV	☐	Falta de unidad de invención																									
V	☒	declaración razonada de según la regla 66.2(a)(ii) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación.																									
VI	☐	Ciertos documentos citados																									
VII	☐	Ciertos defectos en la solicitud internacional																									
VIII	☒	Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional																									
Nombre y dirección de correo de IPEA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsímil No. (703) 305-3230		Funcionario autorizado Fred M. Teskin Teléfono No. (703) 308-2456																									

I. Base de la opinión

1. Respecto a los elementos de la solicitud internacional:*

- ☒ la solicitud internacional según se presentó originalmente
- ☒ la descripción:
Páginas 1-21 , como originalmente se presentaron
páginas NINGUNA , presentadas con la demanda
páginas NINGUNA , presentadas con la carta de
- ☒ las reivindicaciones:
páginas 22-26 , como originalmente se presentaron
páginas NINGUNA , según se enmendaron (junto con cualquier declaración) de conformidad con el artículo 19
páginas NINGUNA , presentadas con la demanda
páginas NINGUNA , presentadas con la carta de
- ☒ los dibujos:
páginas 1 , como originalmente se presentaron
páginas NINGUNO , presentadas con la demanda
páginas NINGUNO , presentadas con la carta de
- ☒ la secuencia que enumera parte de la descripción:
páginas NINGUNA , como originalmente se presentaron
páginas NINGUNA , presentadas con la demanda
páginas NINGUNA , presentadas con la carta de

2. Respecto al idioma, todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma en el cual la solicitud internacional fue presentada, a menos que se indique lo contrario bajo este ítem.

Estos elementos estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma

el cual es:

- ☐ el idioma de una traducción suministrada para una búsqueda internacional (según la Regla 23.1 (b)).
- ☐ el idioma de una publicación de la solicitud internacional (según la Regla 48.3 (b)).
- ☐ el idioma de la traducción suministrada para el examen preliminar internacional (según las Reglas 55.2 y/o 55.3).

3. Respecto al nucleótido y/o secuencia amino ácida revelado en la solicitud internacional, se llevó a cabo el examen preliminar internacional según el listado de secuencia:

- ☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita.
- ☐ presentada junto con la solicitud internacional en forma legible por computador.
- ☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma escrita.
- ☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma legible por computador.
- ☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual el listado de secuencia escrito proporcionado subsiguientemente no va más allá de la revelación en la solicitud internacional según se registró.
- ☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual la información registrada en forma legible por computador es idéntica al listado de secuencia escrita.

4. ☒ Las enmiendas han resultado en la cancelación de:

- ☒ la descripción, páginas NINGUNA
- ☒ las reivindicaciones, Nos. NINGUNA
- ☒ los dibujos, página/fig. NINGUNA

5. ☐ Este informe ha sido establecido como si (algunas) las enmiendas no se hubiesen hecho, ya que se ha considerado que van más allá de la revelación según se registró, como se indicó en Casilla Suplementaria (Regla 70.2 (c)).**

* Las páginas de remplazo que se han proporcionado a la Oficina que recibe en respuesta a una invitación según el Artículo 14 a las que se hace referencia en este reporte como "presentadas originalmente"

38
36

OPINION ESCRITA		Solicitud internacional No. PCT/US01/44361	
V. Afirmación razonada bajo el Artículo 35(2) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que sustentan dicha afirmación			
1. Afirmación			
Novedad (N)	Reivindicaciones	(Favor ver hoja suplementaria)	SI
	Reivindicaciones	(Favor ver hoja suplementaria)	NO
Nivel inventivo (IS)	Reivindicaciones	(Favor ver hoja suplementaria)	SI
	Reivindicaciones	(Favor ver hoja suplementaria)	NO
Aplicabilidad industrial (IA)	Reivindicaciones	(Favor ver hoja suplementaria)	SI
	Reivindicaciones	(Favor ver hoja suplementaria)	NO
2. Citas y explicaciones			
Las reivindicaciones 1-4 carecen de novedad según el Artículo 33(2) del PCT como ha sido anticipado por POWERS et al. POWERS et al describe copolímeros que comprenden un monómero vinil aromático (para-metilestireno) y una alfa-olefina que tiene la longitud necesaria de cadena de carbono (isobutileno) y que posee pesos moleculares promedio de viscosidad mayores que el peso molecular mínimo especificado en la reivindicación 1 (columnas 55-56, Ejemplos 15, 16 y 20 en la Tabla I y columnas 57-58, Ejemplos 23-26, 31-35, 37 y 39 en la tabla II). Adicionalmente, en el Ejemplo 20 de la Tabla I y en cada uno de los ejemplos citados de la Tabla II, el porcentaje de contenido de para-metilestireno reportado para el copolímero producido cae dentro del alcance citado en las reivindicaciones 3 y 4 por porcentaje de monómero vinil aromático . Basado en la identidad de composición de copolímero y el peso molecular, los copolímeros descritos en los ejemplos citados en POWERS et al se consideran para ser inherentemente útiles como reductores de resistencia para hidrocarburos, como se presentan en la reivindicación 1. Las reivindicaciones 1, 3, 4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 29, 30, 32 y 33 carecen de novedad según el artículo 33(2) del PCT como ha sido anticipado por GESSELL et al. GESSELL et al revela líquidos de hidrocarburo que tienen una pérdida de fricción reducida dado la adición de pequeñas cantidades de polímeros solubles de alto peso molecular en hidrocarburo preparados por copolimerización de divinilbenceno con alfa-olefinas lineales (columna 1, línea 65 a columna 2, línea 1). Los copolímeros de divinilbenceno con cada uno de 1-deceno y 1-hexeno son ejemplificados (columna 8, TABLA I), y las pruebas de reducción de resistencia son realizadas usando los copolímeros a partir de las Corridas Nos.1, 3 y 7 de la TABLA I en forma de una solución de 0.1 por ciento en peso en combustible diesel (columna 8, líneas 27-32 y TABLA 2). Los valores de viscosidad inherente de polímero (IV) reportados en la Tabla I parecen corresponder a pesos moleculares mayores que 1 millón como se reivindica, basado en la relación viscosidad-peso molecular descrita en la columna 3, líneas 15-23. Adicionalmente, el proceso de preparación del copolímero descrito en el Ejemplo I de GESSELL et al involucra la adición a la mezcla de monómeros de un (continúa en la Hoja del suplemento)			

40
37

OPINION ESCRITA	Solicitud internacional No. PCT/US01/44361
VIII. Clertas observaciones sobre la solicitud internacional	
Se hacen las siguientes observaciones sobre la claridad de las reivindicaciones, descripción y dibujos o sobre la cuestión si las reivindicaciones están sustentadas completamente por la descripción: Las reivindicaciones 2, 8, 13, 23 y 31 se objetan según la Regla 66.2(a)(v) del PCT como carentes de claridad según el Artículo 6 del PCT dado que las reivindicaciones son indefinidas por la(s) siguiente(s) Razón(es): la afirmación "naftaleno" como una especie de monómero vinil aromático es técnicamente inadecuado, por lo tanto el naftaleno carece del requisito de sustituyente vinílico.	

OPINI N ESCRITA	Solicitud internacional No. PCT/US01/44361
Casilla Suplementaria (Para ser usada cuando el espacio en cualquier cuadro anterior no sea suficiente)	
Continuación de: Casillas I-VIII	
TIEMPO LÍMITE: El tiempo límite fijado para responder a una Opinión Escrita no puede ser extendido. 37 CFR 1.484(d). Cualquier respuesta recibida después del tiempo límite de expiración fijado en la Opinión Escrita no será considerado en la preparación del Reporte de Examen Preliminar Internacional.	
V.1. DECLARACIONES RAZONADAS: La opinión en cuanto a la Novedad fue positiva (SI) con respecto a las reivindicaciones 5, 7-11, 13, 16, 20-28, 31. La opinión en cuanto a la Novedad fue negativa (NO) con respecto a las reivindicaciones 1-4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 29, 30, 32, 33. La opinión en cuanto al Nivel Inventivo fue positiva (SI) con respecto a las reivindicaciones 7-11, 13, 20-28, 31. La opinión en cuanto al Nivel Inventivo fue Negativa (NO) con respecto a las reivindicaciones 1-6, 12, 14-19, 29-30, 32-33. La opinión en cuanto a la Aplicación Industrial fue positiva (SI) con respecto a las reivindicaciones 1-33. La opinión en cuanto a la Aplicación Industrial fue negativa (NO) con respecto a las reivindicaciones NINGUNA.	
V.2. DECLARACIONES RAZONADAS - CITAS Y EXPLICACIONES (continuación): Iniciador, catalizador y promotor dibutiléter de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 12, 14, 15 y 17. En cuanto a la expresión "monómero vinil aromático" en las reivindicaciones 1, 12 y 29 es de tal alcance como para incluir monómeros aromáticos que tienen tanto un solo grupo vinílico o varios grupos vinílicos, tal como divinilbenceno, las reivindicaciones 1, 3, 4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 29, 30, 32 y 33 se consideran ser anticipadas por GESSELL et al. Las reivindicaciones 5 y 16 carecen de nivel inventivo según el Artículo 33 (3) del PCT, siendo obvias sobre GESSELL et al. Las reivindicaciones 5 y 16 especifican al menos un segundo monómero alfa-olefina, que es diferente del primer monómero alfa-olefina y tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono. GESSELL et al enseña que los materiales polimerizados contienen " al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 30 átomos de carbono" (columna 4, líneas 17-19), y por lo tanto implica la conveniencia de polimerizar una mezcla de diferentes monómeros de alfa-olefina, teniendo cada uno una longitud de cadena de carbono dentro del rango reivindicado. En consecuencia, podría haber sido obvio incluir un segundo monómero alfa-olefina, diferente del primer monómero alfa-olefina, en la mezcla monómerica usada para hacer el copolímero de GESSELL et al. Las reivindicaciones 7-11 y 20-28 cumplen los criterios expuestos en el Artículo 33 (2)-(3), dado que la técnica anterior no enseña ni sugiere claramente la formación de un copolímero de peso molecular muy alto por polimerizar a granel una mezcla de un primer monómero alfa-olefina que tiene una longitud de cadena de entre 2 y 20 átomos de carbono y un monómero vinil aromático; o preparar una suspensión de copolímero reductor de resistencia por moler un copolímero de muy alto peso molecular, preparado por co-polimerización de al menos un monómero alfa-olefina con al menos un monómero vinil aromático, a una temperatura por debajo de su temperatura de transición vítrea y mezclando las partículas poliméricas molidas resultantes con un fluido de suspensión. La reivindicación 13 cumple los criterios expuestos en el Artículo 33 (2)-(3) del PCT, dado que la técnica anterior no enseña ni sugiere claramente el método reivindicado de fabricar un copolímero de peso molecular muy alto, usando un monómero vinil aromático como se define en la reivindicación 13. La reivindicación 31 cumple los criterios expuestos en el Artículo 33 (2)-(3) del PCT, dado que la técnica anterior no enseña ni sugiere claramente una solución de polímero reductor de resistencia que comprende un copolímero de peso molecular muy alto que tiene un monómero vinil aromático como se define en la reivindicación 31. Las reivindicaciones 1-33 cumplen los criterios expuestos en el Artículo 33 (4) del PCT dado que un copolímero de peso molecular muy alto y una solución de polímero como se reivindican son industrialmente útiles como agentes reductores de resistencia.	
-----NUEVAS CITAS----- US 5,276,116 A (GESSELL et al) Enero 04 de 1994, ver columna 1, línea 65 a columna 2, línea 1; columna 3, líneas 15-23; columna 4, líneas 17-19; columna 8, TABLA 1, corrida Nos. 1-12.	

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To: BRUCE W. SLAYDEN II
ONE SHELL PLAZA
910 LOUISIANA
HOUSTON, TEXAS 77002-4995

WRITTEN OPINION

(PCT Rule 66)

Date of Mailing
(day/month/year)

13 NOV 2002

Applicant's or agent's file reference
001349.0239

REPLY DUE within TWO months
from the above date of mailing

International application No.

PCT/US01/44361

International filing date (day/month/year)

27 NOVEMBER 2001

Priority date (day/month/year)

28 NOVEMBER 2000

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
IPC(7): C08F 912/02; C08K 5/01 and US Cl.: 528/547; 528/175

Applicant
CONOCO, INC.

1. This written opinion is the first (first, etc.) drawn by this International Preliminary Examining Authority.

2. This opinion contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the opinion
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step or industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

3. The applicant is hereby invited to reply to this opinion.

When? See the time limit indicated above. The applicant may, before the expiration of that time limit, request this Authority to grant an extension, see Rule 66.2(d).

How? By submitting a written reply, accompanied, where appropriate, by amendments, according to Rule 66.3. For the form and the language of the amendments, see Rules 66.8 and 66.9.

Also For an additional opportunity to submit amendments, see Rule 66.4. For the examiner's obligation to consider amendments and/or arguments, see Rule 66.4 bis. For an informal communication with the examiner, see Rule 66.6.

If no reply is filed, the international preliminary examination report will be established on the basis of this opinion.

4. The final date by which the international preliminary examination report must be established according to Rule 69.2 is: 28 MARCH 2003

DOCKETED
FEB 18 2003

C. Ratcliffe

RECEIVED

NOV 19 2002

Name and mailing address of the IPEA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20531

Facsimile No. (703) 505-3830

Authorized officer

Fred M. Teskin

Telephone No. (703) 505-2456

BAKER BOTTS LLP
Jean Proctor
Paralegal Specialist

WRITTEN OPINION

International application No.

PCT/US01/44361

I. Basis of the opinion

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-21 , as originally filed
 pages NONE , filed with the demand
 pages NONE , filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages 22-26 , as originally filed
 pages NONE , as amended (together with any statement) under Article 19
 pages NONE , filed with the demand
 pages NONE , filed with the letter of _____
- ☒ the drawings:
 pages 1 , as originally filed
 pages NONE , filed with the demand
 pages NONE , filed with the letter of _____
- ☒ the sequence listing part of the description:
 pages NONE , as originally filed
 pages NONE , filed with the demand
 pages NONE , filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
 These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the written opinion was drawn on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in printed form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☒ the description, pages NONE
- ☒ the claims, Nos. NONE
- ☒ the drawings, sheets/fig NONE

5. ☐ This opinion has been drawn as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this opinion as "originally filed".

43
40

10

WRITTEN OPINION

International application No.

PCT/US01/44301

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

I. statement

Novelty (N)	Claims	(Please See supplemental sheet)	YES
	Claims	(Please See supplemental sheet)	NO
Inventive Step (IS)	Claims	(Please See supplemental sheet)	YES
	Claims	(Please See supplemental sheet)	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims	(Please See supplemental sheet)	YES
	Claims	(Please See supplemental sheet)	NO

2. citations and explanations

Claims 1-4 lack novelty under PCT Article 33(a) as being anticipated by POWERS et al.

POWERS et al describe copolymers comprising a vinyl aromatic monomer (para-methylstyrene) and an alpha-olefin having the requisite carbon chain length (isobutylene) and which possess viscosity average molecular weights greater than the minimum molecular weight specified in claim 1 (columns 55-58, Examples 15, 16 and 20 in Table I and columns 57-58, Examples 23-26, 31-35, 37 and 39 in Table II). In addition, in Example 20 of Table I and in each of the cited examples of Table II, the percent para-methylstyrene content reported for the copolymer product falls within the ranges recited in claims 3 and 4 for percent vinyl aromatic monomer. Based on the identity of copolymer composition and molecular weight, the copolymers described in the cited examples of POWERS et al are considered to be inherently useful as a drag reducer for hydrocarbons, as recited in claim 1.

Claims 1, 3, 4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 26, 30, 32 and 33 lack novelty under PCT Article 33(a) as being anticipated by GESSELL et al.

GESSELL et al disclose hydrocarbon liquids having reduced friction loss due to addition of small amounts of high molecular weight, hydrocarbon-soluble polymers prepared by copolymerizing divinyl benzene with linear alpha-olefins (column 1, line 65 to column 2, line 1). Copolymers of divinyl benzene with each of 1-decene and 1-hexene are exemplified (column 2, TABLE 1), and drag reduction tests are carried out using the copolymers from Run Nos. 1, 3 and 7 of TABLE I in the form of an 0.1 weight percent solution in diesel fuel (column 2, lines 27-28 and TABLE 2). Polymer inherent viscosity (IV) values reported in TABLE 1 appear to correlate to molecular weights greater than 1 million as claimed, based on the inherent viscosity-molecular weight relationship described in column 2, lines 15-23. Additionally, the copolymer preparation procedure described in Example 1 of GESSELL et al involves adding to a mixture of the monomers an (Continued on Supplemental Sheet.)

WRITTEN OPINION

International application No.

PCT/US01/44861

45
42

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims 2, 8, 13, 25 and 31 are objected to under PCT Rule 60.2(a)(v) as lacking clarity under PCT Article 6 because the claims are indefinite for the following reason(s): the recitation of "naphthalene" as a species of vinyl aromatic monomer is technically inaccurate, as naphthalene lacks the requisite vinyl substituent.

12

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: Boxes I - VIII

Sheet 10

TIME LIMIT:

The time limit set for response to a Written Opinion may not be extended. 37 CFR 1.484(d). Any response received after the expiration of the time limit set in the Written Opinion will not be considered in preparing the International Preliminary Examination Report.

V. 1. REASONED STATEMENTS:

The opinion as to Novelty was positive (YES) with respect to claims 5, 7-11, 13, 16, 20-28, 31.

The opinion as to Novelty was negative (NO) with respect to claims 1-4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 29, 30, 32, 33.

The opinion as to Inventive Step was positive (YES) with respect to claims 7-11, 13, 20-28, 31.

The opinion as to Inventive Step was negative (NO) with respect to claims 1-6, 12, 14-19, 29-30, 32-33.

The opinion as to Industrial Applicability was positive (YES) with respect to claims 1-33.

The opinion as to Industrial Applicability was negative (NO) with respect to claims NONE.

V. 2. REASONED STATEMENTS - CITATIONS AND EXPLANATIONS (Continued):

initiator, catalyst and dibutyl ether promoter according to the procedure of claims 12, 14, 15 and 17.

Inasmuch as the expression "vinyl aromatic monomer" in claims 1, 12 and 29 is of such breadth as to include aromatic monomers having either a single vinyl group or plural vinyl groups such as divinyl benzene, claims 1, 3, 4, 6, 12, 14, 15, 17-19, 29, 30, 32 and 33 are considered to be anticipated by GESSELL et al.

Claims 5 and 16 lack an inventive step under PCT Article 33(3) as being obvious over GESSELL et al.

Claims 5 and 16 specify at least one second alpha-olefin monomer which is different from the first alpha-olefin monomer and has a carbon chain length of between 2 and 20 carbon atoms. GESSELL et al teach that the materials polymerized contain "at least one alpha-olefin having from 4 to 30 carbon atoms" (column 4, lines 17-19), and thus imply the suitability of polymerizing a mixture of different alpha-olefin monomers, each having a carbon chain length within the claimed range. Accordingly, it would have been obvious to include a second alpha-olefin monomer, different from the first alpha-olefin monomer, in the monomer mixture used to make the copolymer of GESSELL et al.

Claims 7-11 and 20-28 meet the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest forming an ultra-high molecular weight copolymer by bulk-polymerizing a mixture of a first alpha-olefin monomer having a chain length of between 2 and 20 carbon atoms and a vinyl aromatic monomer; or preparing a drag reducing copolymer suspension by grinding an ultra-high molecular weight copolymer, prepared by co-polymerization of at least one alpha-olefin monomer with at least one vinyl aromatic monomer, at a temperature below its glass transition temperature and mixing the resultant ground polymer particles with a suspending fluid.

Claim 13 meets the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest the claimed method of manufacturing an ultra-high molecular weight copolymer, using a vinyl aromatic monomer as defined in claim 13.

Claim 31 meets the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest a drag-reducing polymer solution comprising a ultra-high molecular weight copolymer having a vinyl aromatic monomer as defined in claim 31.

Claims 1-33 meet the criteria set out in PCT Article 33(4), because an ultra-high molecular weight copolymer and polymer solution as claimed are industrially useful as drag-reducing agents.

NEW CITATIONS

US 5,276,116 A (GESSELL et al) 04 JANUARY 1994, see column 1, line 65 to column 2, line 1; column 3, lines 15-23; column 4, lines 17-19; and column 8, TABLE 1, Run Nos. 1-12.

47
44

VIA FAX: 011 41 22 7401435

NUMERO DE PAGINAS: 12

CONFIRMACION VIA CORREO:

Departamento Internacional de la Organización Mu
de la Propiedad Intelectual
34, Chemin des Colombettes
1211 Geneva 20
SWITZERLAND

Fecha de este documento: Mayo 23, 2003

Solicitud Internacional: PCT/US01/44361

Fecha de presentación de la Solicitud Internacional: Noviembre 27 de 2001

Solicitante: CONOCOPHILLIPS COMPANY.

Referencia de los Agentes: COP 09241.0-00US

Estimados Señores:

**SOLICITUD DE REGISTRO DE LA ADICION DE UN INVENTOR BAJO LA
REGLA 92bis.1**

Se solicitó a la Oficina Internacional registre el cambio de inventores
(y solicitantes para Estados Unidos únicamente) en la solicitud arriba
indicada.

La siguiente persona debe ser adicionada como inventor (y solicitante
solo para Estados Unidos):

SMITH Kenneth W.
302 N. Main Street
Tonkawa OK 74653
Estados Unidos de América

Adjunto se encuentran copias de la Solicitud y Noticia de Registro de
Traspaso de la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos donde
aparece el nombre del nuevo inventor.

En documento separado hemos solicitado el registro del cambio de
nombre de Conoco, Inc. a ConocoPhillips Company.

46
45

Un nuevo documento de poder de los solicitantes será presentado en hoja separada.

Por favor acusar recibo del anterior cambio en el Formato 306 Notificación del Registro de un Cambio.

Respetuosamente,

Cynthia R. Miller

CRM/ev

Encls.

49-
46

BY FACSIMILE: 011 41 22 7401435
NUMBER OF PAGES: 12

CONFIRMATION BY AIRMAIL
International Bureau of the World
Intellectual Property Organization
34, Chemin des Colombettes
1211 Geneva 20
SWITZERLAND

Date of this paper: May 23, 2003

International Application: PCT/US01/44361

International filing date: November 27, 2001

Applicant: CONOCOPHILLIPS COMPANY

Agent's Reference: COP 09241.0-00US

Dear Sirs:

REQUEST TO RECORD ADDITION OF INVENTOR UNDER RULE 92bis.1

It is requested that the International Bureau record a change in inventors (and applicants for the United States only) on the above-identified application.

The following person should be added as inventor (and applicant for the U.S. only):

SMITH, Kenneth W.
302 N. Main Street
Tonkawa, OK 74653
United States of America

Enclosed are copies of the Request and a Notice of Recordation of Assignment from the United States Patent and Trademark Office showing the name of the additional inventor.

In a separate letter we have requested recordation of a change of name from Conoco, Inc. to ConocoPhillips Company.

So
47

A new power executed by the Applicants will be submitted in a separate letter.

Please acknowledge receipt of the above change in the form of Form 306 Notification of Recordal of a Change.

Respectfully submitted,

Cynthia R. Miller

CRM/cv
Encls.

VIA FAX: 011 41 22 7401435
NUMERO DE PAGINAS: 4

CONFIRMACION POR CORREO AEREO:
Oficina Internacional de la Organización
Mundial de la Propiedad Intelectual
34, Chemin des Colombettes
1211 Geneva 20
SUIZA ,

Fecha de este documento: Mayo 20, 2003

Solicitud Internacional: PCT/US01/44361

Fecha de Solicitud Internacional: Noviembre 27 de 2001

Solicitante: CONOCOPHILLIPS COMPANY.

Referencia del Agente: COP 09241.0-00US

Estimados Señores:

SOLICITUD DEL CAMBIO DE NOMBRE DEL SOLICITANTE

Se solicitó que la Oficina Internacional registre el cambio de nombre del solicitante en la solicitud arriba identificada.

Conoco Inc. se ha fusionado con y en ConocoPhillips Company como se detalla en la copia del Certificado de Fusión adjunto al presente. En consecuencia, se solicitó que el nombre del solicitante "Conoco Inc." sea cambiado a "ConocoPhillips Company".

Por favor reconocer el registro del anterior cambio en la Forma 306 Registro de Cambio.

Un nuevo Poder, firmado por los solicitantes, debe ser presentado por separado.

Cordialmente,

Cynthia R. Miller

CRM/ev

Encls.

SA
48

SL
49

BY FACSIMILE: 011 41 22 7401435
NUMBER OF PAGES: 4

CONFIRMATION BY AIRMAIL

**International Bureau of the World
Intellectual Property Organization
34, Chemin des Colombettes
1211 Geneva 20
SWITZERLAND**

Date of this paper: May 20, 2003

International Application: PCT/US01/44361

International filing date: November 27, 2001

Applicant: CONOCOPHILLIPS COMPANY

Agent's Reference: COP 09241.0-00US

Dear Sirs:

REQUEST TO CHANGE NAME OF APPLICANT

It is requested that the International Bureau record a change in the name of an applicant on the above-identified application.

Conoco Inc. has merged with and into ConocoPhillips Company as detailed in the enclosed copy of a Certificate of Merger. Therefore, it is requested that the name of applicant "Conoco Inc." be changed to "ConocoPhillips Company".

Please acknowledge recordal of the above change in the form of Form 306 Recording a Change.

A new Power, executed by the Applicants, will be submitted under separate cover.

Very truly yours,

Cynthia R. Miller

**CRM/ev
Encl.**

83
50

POLÍMEROS REDUCTORES DE RESISTENCIA Y SUSPENSIONES Y
SOLUCIONES POLIMÉRICAS REDUCTORAS DE RESISTENCIA

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

Se describe un polímero reductor de resistencia, junto con un método para fabricar el polímero reductor de resistencia. El polímero reductor de resistencia se fabrica por polimerización a granel de un vinilo aromático con una olefina α , en donde la olefina α tiene una longitud de cadena de carbono de entre dos y veinte carbonos. También se describe una suspensión polimérica reductora de resistencia así como una solución polimérica reductora de resistencia.

89
51

POLÍMEROS REDUCTORES DE RESISTENCIA Y SUSPENSIONES Y
SOLUCIONES POLIMÉRICAS REDUCTORAS DE RESISTENCIA

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con polímeros reductores de resistencia y su método de manufactura. De manera más específica, la invención se relaciona con un método para preparar polímeros solubles en hidrocarburo, sustancialmente no cristalinos con peso molecular muy alto, mediante polimerización a granel.

Un agente reductor de resistencia es aquel que reduce sustancialmente la pérdida de fricción que resulta del flujo turbulento de un fluido. Cuando los fluidos se transportan distancias largas, por ejemplo en oleoductos u otras tuberías de líquidos para hidrocarburos, estas pérdidas por fricción resultan en disminución de eficiencia lo que incrementa los costos en cuanto a equipo y operación. Se sabe que los polímeros de peso molecular muy alto funcionan bien como agentes reductores de resistencia, particularmente en hidrocarburos líquidos. En general, la reducción de resistencia depende en parte del peso molecular del polímero aditivo y su capacidad para disolverse en el hidrocarburo bajo flujo turbulento. Típicamente, los polímeros eficaces reductores de resistencia tienen pesos moleculares que exceden de cinco millones.

Se conocen en la técnica polímeros reductores de resistencia. Los ejemplos representativos aunque no exhaustivos de tal técnica son: la patente de E.U.A. No.

SS
52

3,692,675, la cual describe un método para reducir pérdida de fricción o resistencia de fluidos susceptibles de bombeo a través de las tuberías al agregar una cantidad menor de un polímero no cristalino de peso molecular alto; y la patente de E.U.A. No. 3,884,252, la cual describe el uso de partículas de polímero como un material reductor de resistencia. Estos materiales son extremadamente viscoelásticos y, en general, no tienen uso conocido además de materiales reductores de resistencia. Sin embargo, son estas propiedades que vuelven a estos materiales eficaces como aditivos reductores de resistencia lo que los vuelve difíciles de manejar debido a que tienen una tendencia notable de flujo en frío y reaglomeración incluso a temperaturas inferiores a la ambiente. Bajo condiciones de presión, tales como apilado o formación de tarimas, el flujo frío es incluso más intenso y la reaglomeración se produce muy rápidamente.

Esta tendencia general de los polímeros elastoméricos no reticulados (elastómeros) al flujo frío y aglomerado es bien conocida. Los polímeros de esta clase no pueden ser granulados o colocados en formas separadas y después almacenados durante un período de tiempo razonable sin que el material se flocule o se une formando aglomerados grandes. Debido a tales dificultades, los elastómeros normalmente se transportan y utilizan como pacas de caucho. Sin embargo, tales pacas deben ser manejadas sobre equipo costoso y no pueden ser combinadas previamente. Además, los polímeros tales como los aditivos reductores de resistencia descritos no son susceptibles a tales procesos de empacado dado que el flujo frío es

notablemente grave. Además, los tiempos de disolución para tales materiales reductores de resistencia del estado de polímero a granel en los hidrocarburos que fluyen a un estado disuelto es tan prolongado que reduce gravemente la eficacia de este material como una sustancia reductora de resistencia.

Se han realizado numerosos intentos por resolver las desventajas inherentes en los polímeros de flujo en frío. Los documentos representativos, aunque no exhaustivos de tal técnica es lo que se describe en la patente de E.U.A. No. 3,791,913, en donde los gránulos elastoméricos son curados en la superficie, es decir, vulcanizados a una profundidad menor con el fin de mantener el interior no vulcanizado del polímero en un "saco" de material curado, y la patente de E.U.A. No. 4,147,677, que describe un método para preparar polvo finamente dividido, de flujo libre de elastómero sulfonado neutralizado al mezclarlo con materiales de relleno y aceites. Esta referencia no describe un método para elaborar polvo de flujo libre de material no elastomérico. La patente de E.U.A. No. 3,736,288 describe soluciones de polímeros reductores de resistencia en vehículos inertes normalmente líquidos para adición a líquidos que fluyen en conductos. Se proporciona un efecto de "disolución dispersada" al variar el tamaño de las partículas poliméricas. También se pueden utilizar agentes de suspensión o tensioactivos. Aunque se dirige a polímeros de óxido de etileno, el método es útil también para polímeros solubles en hidrocarburos. La patente de E.U.A. No. 4,088,622 describe un método para elaborar un recubrimiento reductor de resistencia, moldeado y mejorado

al incorporar antioxidantes, lubricantes y plastificantes así como agentes humectantes en forma de un recubrimiento el cual se une directamente sobre la superficie de los materiales que pasan a través de un medio líquido. La patente de E.U.A. No. 4,340,076 describe un proceso para disolver un polímero de hidrocarburo de peso molecular muy alto e hidrocarburos líquidos al enfriar hasta temperaturas criogénicas y triturar el polímero formado en partículas separadas y poner en contacto estos materiales a temperaturas casi criogénicas con los hidrocarburos líquidos para disolver más rápidamente el polímero. La patente de E.U.A. No. 4,341,078 inmoviliza líquidos tóxicos dentro de un recipiente al inyectar una suspensión de partículas de polímero molido criogénicamente mientras aún se encuentra a temperaturas criogénicas, dentro del líquido tóxico. La patente de E.U.A. No. 4,420,440 describe un método para recolectar hidrocarburos salpicados al disolver polímero suficiente para formar un material que no fluye, de consistencia semisólida al poner en contacto los hidrocarburos con una suspensión de partículas de polímero molido y triturado criogénicamente mientras aún se encuentran a temperaturas criogénicas.

Algunos sistemas de reducción de resistencia actuales inyectan una solución de polímero reductor de resistencia que contiene un porcentaje elevado de un polímero de peso molecular muy alto, disuelto, dentro de los conductos que contienen al hidrocarburo. La solución de polímero reductor de resistencia normalmente es extremadamente espesa y difícil de manejar a bajas temperaturas. En base en la temperatura del hidrocarburo y

la concentración a la cual se inyecta la solución de polímero reductor de resistencia, transcurre un tiempo importante antes de la disolución y la reducción resultante de la resistencia. Los polímeros sólidos de este tipo también pueden necesitar días para disolverse en algunos casos, aunque la reducción de resistencia mejora en gran medida una vez que se ha producido finalmente dicha disolución. La disolución a temperaturas bajas, por ejemplo inferiores a 21°C (70°F) pueden ser demasiado lentos con algunos polímeros que tienen poco beneficio práctico de reducción de resistencia con estos polímeros. Además, algunos polímeros pueden no ser adecuados para ciertos hidrocarburos. Por ejemplo, los copolímeros de olefinas α no se disolverán en aceites crudos aromáticos pesados y de esta manera no son adecuados en estas aplicaciones como agentes reductores de resistencia.

Otra manera de introducir polímeros de peso molecular muy alto en la corriente de hidrocarburo que fluye es a través de una suspensión. Los polímeros de peso molecular muy alto en forma pulverizada se suspenden en un líquido que no se disolverá o que se disolverá solo parcialmente en el polímero de peso molecular muy alto. Después, esta suspensión se introduce en la corriente de hidrocarburo que fluye. La tendencia de los polímeros de peso molecular muy altos para reaglomerarse vuelve difícil la elaboración de estas suspensiones. Una manera de controlar la tendencia a reaglomerarse de los polímeros de peso molecular muy alto es rodear parcialmente a las partículas de polímero con un agente de fraccionamiento, denominado ocasionalmente material de recubrimiento, para

Sa
56

reducir la capacidad de estos polímeros para reaglomerarse. La patente de E.U.A. No. 4,584,244, la cual se incorpora en la presente como referencia, describe un procedimiento mediante el cual se muele un polímero y después se recubre con alúmina para formar un polvo de flujo libre. Algunos procesos utilizan un agente de fraccionamiento que requiere que el agente de fraccionamiento rodee por completo al núcleo de polímero, lo que requiere que por lo menos 20% y con frecuencia hasta un 50% del peso de la composición final sea el agente de fraccionamiento. Otros ejemplos de agente de fraccionamiento utilizados en la técnica son talco, fosfato tricálcico, arcillas calcinadas, estearato de magnesio, sílice, polímeros de polianhídrido, antioxidantes de alquilfenol estéricamente impedidos y grafito. Sin embargo, los agentes de fraccionamiento agregan peso al material de agente reductor de resistencia lo que resulta en costos de transporte más elevados y equipo de manejo adicional, sin beneficio alguno respecto a la reducción de resistencia. Además, algunos agentes de fraccionamiento son incompatibles con el fluido de hidrocarburo o pueden ser un contaminante no deseado en el fluido de hidrocarburo.

El método de polimerización más común para fabricar estos polímeros es polimerización por solución. Sin embargo, con la polimerización por solución, los rendimientos con frecuencia son menores a los deseados y debe eliminarse el medio de solución, con frecuencia mediante el uso de procedimientos de secado costosos y que consumen tiempo, antes de que se pueda utilizar el polímero. Además, cuando se utilizan procesos de

60
57

polimerización en solución para producir los polímeros reductores de resistencia es necesario finalizar las reacciones con un máximo de 20% de polímero en base en el contenido total del reactor, en peso, con el fin de obtener polímeros de peso molecular elevado en una forma eficaz, como se describe en las patentes de E.U.A. Nos. 4,415,714, 4,493,903 y 4,945,142.

Una alternativa para la polimerización en solución es la polimerización a granel. Los polímeros reductores de resistencia polimerizados a granel deben tener cinco características: 1) menos de 5% de material no polimerizado debe permanecer en el material polimerizado a granel; 2) debe permitir molerlos hasta un polvo estable y fino; 3) debe formar suspensiones estables; 4) debe disolverse rápidamente en diversos hidrocarburos a temperaturas tan bajas como -1°C (30°F); y 5) debe reducir eficazmente la resistencia por rozamiento en las tuberías de hidrocarburo.

En consecuencia, un polímero reductor de resistencia así como una suspensión polimérica reductora de resistencia y el método para la elaboración de la suspensión de polímero reductor de resistencia se describen en la presente, las cuales satisfacen la totalidad de estos cinco criterios. Una modalidad de la presente invención se relaciona con un copolímero de peso molecular muy alto constituido de un monómero vinilaromático y un monómero de olefina α en donde el monómero de olefina α tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono. En otra modalidad, se describe un método para la elaboración de un copolímero de peso molecular muy alto en

donde una mezcla de una olefina α que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono y un material vinil aromático se polimerizaron a granel para formar un copolímero de peso molecular muy alto. El copolímero de peso molecular muy alto tiene un peso molecular mayor de 1 millón. En otra modalidad adicional, se describe un método para la elaboración de un copolímero de peso molecular muy alto, en donde el copolímero de peso molecular muy alto se fabrica al formar una mezcla de monómero constituido de un monómero de olefina α que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono y un monómero vinilaromático. Posteriormente se agregan un iniciador, catalizador y promotor y se permite que la mezcla reaccione para formar un copolímero de peso molecular muy alto. El copolímero de peso molecular muy alto tiene un peso molecular mayor de 1 millón. En otra modalidad de la presente invención, se describe un método para la preparación de una suspensión de copolímero reductor de resistencia por copolimerización de una olefina α con una sustancia vinilaromática en donde la olefina α tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono. El copolímero de peso molecular muy alto después se muele a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del copolímero de peso molecular muy alto para formar las partículas de polímero molido. Las partículas molidas de polímero después se mezclan con un fluido de suspensión para formar la suspensión de polímero reductor de resistencia. En otra modalidad adicional, se describe una solución polimérica reductora de resistencia, la cual está constituida de un

62
59

copolímero de peso molecular muy alto, que tiene un monómero vinil aromático y un monómero de olefina α que tiene longitudes de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono y un hidrocarburo pesado.

Una ventaja de la presente invención es que la suspensión de polímero reductor de resistencia es transportable fácilmente y no requiere equipo presurizado o especial para almacenamiento, transporte o inyección. Otra ventaja es que el polímero reductor de resistencia se disuelve rápidamente en diversas corrientes de hidrocarburos que fluyen. Otra ventaja adicional es que los copolímeros de la presente invención son solubles en hidrocarburos aromáticos pesados a temperaturas tan bajas como 0°C (32°F). Otra ventaja de los copolímeros de la presente invención es que pueden ser transportados en una suspensión estable o se pueden disolver de antemano en una cantidad pequeña de un hidrocarburo pesado. Otra ventaja más de la presente invención es que se reduce en gran medida la reaglomeración de los polímeros reductores de resistencia, lo que permite un manejo más fácil durante la elaboración. Otra ventaja de la presente invención es que la suspensión de polímero reductor de resistencia es estable, lo que permite una vida de anaquel más prolongada y un equilibrio de la demanda del cliente con el tiempo de fabricación. Otra ventaja es que se minimizan la remoción costosa de solventes. Una ventaja más de la presente invención es que se reduce la cantidad de ingredientes inertes en el producto final.

La figura 1 es un esquema del aparato para fabricar la suspensión de polímero reductora de

63
60

resistencia.

En la presente invención, los polímeros reductores de resistencia se producen por medio de polimerización a granel para elaborar un polímero reductor de arrastre de peso molecular muy alto, soluble en hidrocarburos, sustancialmente no cristalino. El polímero se produce por copolimerización a granel de olefinas α que contienen de 2 a 20 átomos de carbono con monómeros vinilaromáticos en presencia de un catalizador de polimerización bajo condiciones de polimerización mientras se extrae calor de reacción suficiente para obtener un polímero que tenga una viscosidad inherente (IV, por sus siglas en inglés) de por lo menos 25 dl/g. Debido a que se obtienen pesos moleculares muy altos, se modifica el procedimiento para determinar la IV, utilizando un viscosímetro de dilución por cizallamiento de cuatro bulbos, y al medir 0.05 g de polímero/100 ml de solvente de hexano a 25°C y una tasa de cizallamiento de 300/seg, cuando no se utilizan los resultados del bulbo de cizallamiento elevado.

Resulta sorprendente de manera distintiva que la polimerización a granel sea capaz de producir tales polímeros no cristalizados de peso molecular elevado. La técnica reductora de resistencia descrita hasta ahora que es necesaria para mantener concentraciones bajas de monómero (inferiores a 20% en peso de polímero total) en los polímeros de solución con el fin de obtener los pesos moleculares capaces de impartir una buena reducción de resistencia (patente de E.U.A. Nos. 4,358,572, 4,415,714, 4,433,123, 4,493,903) y preferiblemente para llevar a cabo

64
61

las polimerizaciones a una temperatura tan baja como sea posible y consistente con la producción comercial. La patente de E.U.A. No. 4,384,089 requiere una porción significativa de la reacción que se lleva a cabo a bajas temperaturas y el monómero enfriado.

A través de esta especificación y las reivindicaciones el término "polimerización a granel" significa que el medio de polimerización contiene un catalizador primario, monómeros de olefinas α y monómeros vinil aromáticos. Aunque pueden estar presentes algunos hidrocarburos diluyentes, normalmente han reaccionado casi todos los monómeros reactivos. El medio de reacción normalmente contendrá por lo menos 80% de monómeros reactivos en peso, y normalmente estos monómeros han reaccionado casi completamente, lo que resulta en un contenido polimérico normalmente de por lo menos 80% en peso del medio de reacción total, en base en el contenido de reactor total. Preferiblemente, los monómeros comprenden por lo menos 90% en peso del medio de reacción total, lo que resulta en contenidos de polímero finales normalmente de por lo menos 90% en peso del medio de reacción total y de manera más preferible los monómeros comprenden por lo menos 95% en peso del medio de reacción total, lo que resulta en un contenido de polímero final de normalmente por lo menos 95% en peso del medio de reacción total.

Las polimerizaciones a granel de la presente invención se pueden llevar a cabo utilizando cualquier catalizador de polimerización de olefina alfa, aunque se prefieran los catalizadores de Ziegler-Natta. Los catalizadores de Ziegler-Natta utilizados pueden ser de

65
62

cualquiera de los descritos en la técnica. Los materiales particularmente útiles son los descritos en las patentes de E.U.A. Nos. 4,945,142, 4,358,572, 4,371,455, 4,415,714, 4,333,123, 4,493,903 y 4,493,904, los cuales se incorporan en la presente como referencia. También se pueden utilizar catalizadores de metalloceno aplicables. En los sistemas de polimerización a granel, los catalizadores se utilizan típicamente en una concentración de 3500 moles de monómero por mol de haluro de metal de transición en el catalizador, aunque las relaciones pueden variar y ser tan bajas como 500/1 o tan altas como 1000/1 o mayores. La concentración del catalizador afecta la velocidad de reacción y la temperatura así como el peso molecular. Estos catalizadores con frecuencia son más eficaces cuando se utilizan en presencia de un promotor, tal como dibutiléter, o un iniciador, tal como cloruro de diisobutilaluminio (DIBAC, por sus siglas en inglés).

Se pueden obtener conversiones consistentes de más de 95 por ciento de polímero en peso utilizando estos catalizadores en polimerizaciones a granel. Los polímeros preparados de acuerdo con la presente invención son extremadamente eficaces en relación a los materiales polimerizados en solución ahora en uso comercial, los cuales contienen solvente. Además, la reducción en el solvente utilizado para la elaboración de los materiales polimerizados a granel tiene como resultado una reducción o eliminación de la etapa de eliminación del solvente.

Los polímeros de la presente invención se elaboran por copolimerización de uno o más monómeros vinilaromáticos combinados con uno o más monómeros de

olefina α . Uno o varios de los componentes de monómero de olefina α deben tener una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono. Se pueden utilizar mezclas de dos o más monómeros diferentes de olefina α en la medida en que la totalidad de los monómeros de olefina α tengan longitudes de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono. Los ejemplos no exclusivos de estos monómeros de olefina α incluyen 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno y mezclas de los mismos.

El segundo monómero de la presente invención es un vinilaromático. Estas sustancias vinil aromáticas incluyen estireno, alquilestirenos con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, tal como metilestirenos tales como 4-metilestireno, 3-metilestireno, metilestireno α y metilestireno β y terbutilestireno, viniltoluenos y naftaleno y sus derivados tales como 1-vinilnaftaleno y 2-vinilalquilnaftaleno, así como mezclas de dos o más de las sustancias vinilaromáticas incluidas. La cantidad de sustancias vinilaromática en la mezcla de polimerización a granel debe estar entre 1% y 50% en peso del medio de reacción total, preferiblemente, entre 2% y 25%. El material vinilaromático se incorpora por completo en el copolímero, es decir, el porcentaje de material vinilaromático en el copolímero es aproximadamente igual al de la mezcla original. Estos polímeros con copolímeros en la medida en que están constituidos de más de un tipo de monómero. La olefina α y los monómeros vinilaromáticos se denominan colectivamente como comonómeros. A diferencia de

62
64

los polímeros formados únicamente de monómeros de olefina α , los copolímeros vinilaromáticos y de olefina α generalmente son más solubles que los polímeros formados únicamente de monómeros de olefina α en petróleos crudos aromáticos pesados particularmente a temperaturas inferiores a 20°C (68°F) y tan bajas como 0°C (32°F). Además, estos copolímeros tienen excelente solubilidad en muchos hidrocarburos además de los petróleos crudos aromáticos pesados. Algunos materiales vinilaromáticos, particularmente estireno, también pueden ser menos costosos que otros monómeros utilizados con frecuencia para elaborar polímeros reductores de resistencia. Los compuestos vinil aromáticos también tienden a disminuir la cristalinidad del polímero, aumentar su eficacia como un reductor de resistencia.

Para reacciones de polimerización, las cuales están incompletas, es ventajosa la remoción de los monómeros que no han reaccionado, y esto se puede llevar a cabo por secado al vacío o por secado al vacío con precipitación, de acuerdo con técnicas bien conocidas. Sin embargo, se prefiere que la reacción a granel se lleve a cabo simplemente hasta finalización sustancial, preferiblemente hasta que se lleve a cabo el 99% o más y que se evite siempre que se pueda la etapa de secado para eliminar monómero o solvente, o ambos.

Las reacciones de polimerización de esta invención son reacciones exotérmicas. Se prefiere y algunas veces incluso es necesario controlar la transferencia de calor o el incremento de temperatura en las polimerizaciones a granel con el fin de obtener pesos

moleculares muy altos (viscosidad inherente) necesarios para una mejor reducción de la resistencia. Para que sea un agente reductor de resistencia eficaz dentro del alcance de esta invención, el polímero debe tener un peso molecular que exceda de 1 millón y que preferiblemente exceda de 5 millones. Para mantener las temperaturas de la mezcla de reacción lo suficientemente bajas durante el período de reacción para elaborar tal polímero de peso molecular muy alto de manera más o menos uniforme en el recipiente de reacción, se prefiere diseñar recintos de reacción tan pequeñas como se puedan de diversas dimensiones. Preferiblemente, los recipientes de reacción deben tener una forma tal que exista un área de superficie máxima expuesta a un medio refrigerante con el fin de facilitar la transferencia de calor y para obtener un peso molecular muy alto.

Se pueden utilizar botellas y bolsas poliméricas como recintos de reacción de polimerización eficaces. El polímero producido generalmente se adhiere a las paredes de tales recintos de reacción y por lo tanto es más conveniente que los recintos de reacción poliméricos se puedan moler con el producto final para formar los materiales reductores de resistencia de la presente invención. Por supuesto, es posible llevar a cabo la polimerización a granel en reactores convencionales, sistemas de polimerización en banda, reactores de cubierta de concha de almeja o reacciones en reactores de polímeros de una sola capa (botellas o bolsas). Aunque se pueden utilizar todos los estilos de reactor, se prefieren las modalidades descritas actualmente, los catalizadores son

69
66

sensibles a oxígeno y agua, los recipientes de reacción deben elaborarse de polímeros de barrera los cuales sean capaces de excluir aire y agua de la mezcla de reacción durante dicha reacción. Los polímeros de barrera son cristalinos y no son solubles en los hidrocarburos en los cuales son solubles los polímeros no cristalinos reductores de resistencia, en condiciones ambientales tales como petróleo crudo y combustibles refinados. Estos polímeros de barrera pueden estar reticulados.

Los recipientes de reacción pueden contener cinco a siete capas, que incluyen una poliolefina impermeable al agua tal como polipropileno, polietileno, polibutileno, un polímero de unión y una barrera de oxígeno con un copolímero de alcohol vinílico y etileno, otro polímero de unión, y recubierto externamente con polietileno, polipropileno o polibutileno. Se prefiere de manera adicional el uso de tereftalato de polietileno como una capa adicional para agregar resistencia al reactor a altas temperaturas. El copolímero de alcohol etilenvinílico es una excelente barrera para el oxígeno pero una barrera pobre para el agua, mientras que el polietileno, polipropileno, polibutileno y similares son excelentes barreras al agua pero no permiten el paso de oxígeno. Dado que estos materiales de barrera no tienen buena adhesión mutua, se coloca de manera intermedia entre estos materiales un polímero diseñado para adherirse a ambos. Un ejemplo del polímero de unión son los polímeros adhesivos coextruibles vendidos bajo la marca comercial registrada "BYNEL" por duPont Company.

El copolímero de alcohol etilenvinílico también

tiene mejores propiedades de barrera al oxígeno cuando está seco, y la colocación de la capa de copolímero de alcohol etilenvinílico interior a los materiales de poliolefina exteriores resistentes al agua mejoran su eficacia como barrera al oxígeno. Una función de la capa poliolefínica adyacente a la mezcla de reacción es proteger al catalizador impidiendo que reaccione con los grupos funcionales en el copolímero de alcohol etilenvinílico.

Aunque estos materiales de reactor se han utilizado con éxito, debe ser evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar sustituciones. Por ejemplo, algunos nylons y poliésteres tienen propiedades adecuadas de barrera para el oxígeno. La mayor parte de las poliolefinas cristalinas termoplásticas pueden sustituir a las mencionadas para formar las botellas y las bolsas. Sin embargo, por rentabilidad y disponibilidad de materiales, las mencionadas específicamente son las preferidas aunque no hay razón técnica para no sustituir otros materiales capaces de tener un desempeño similar. La presencia de reactores desechables molidos finamente, sorprendentemente no perjudica la reducción de resistencia o al hidrocarburo en el cual se disuelve el reductor de resistencia. Dado que el polímero reductor de resistencia normalmente está presente en concentraciones no mayores de 50 partes por millón (ppm) en el hidrocarburo, las partículas de reactor desechables están presentes en concentraciones menores de 1 ppm.

En un experimento típico, se combinan el catalizador y los monómeros en un recipiente de reacción y se agitan en condiciones ambientales durante un período de

31
68

tiempo suficiente para incrementar la viscosidad de la mezcla de reacción lo suficiente para suspender el catalizador y después se coloca en un ambiente frío para permitir que la reacción se lleve a cabo. El ambiente frío normalmente se mantiene a una temperatura de aproximadamente -20°C a aproximadamente 25°C (-4°F - 80°F), lo que permite que la reacción se lleve a cabo en un paso relativamente constante, mientras se extrae calor y se forman los polímeros de peso molecular elevado. Se pueden obtener conversiones de más de 95% prefiriéndose las de 99%. En base en los monómeros y catalizador que se utilice así como las condiciones de reacción, el alcanzar tales niveles de conversión puede requerir tiempos de reacción más prolongados, típicamente en el intervalo desde aproximadamente 1 hora a varios días.

El copolímero de peso molecular muy alto de la presente invención puede ser molido a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea del polímero y después se puede mezclar en un fluido portador. Las temperaturas de transición vítrea varían con el tipo de polímero y típicamente se encuentran entre -10°C y -100°C (14°F a -148°F). Esta temperatura puede variar en base en la temperatura de transición vítrea del copolímero particular, pero normalmente tales temperaturas deben estar por debajo de la temperatura de transición vítrea más baja de un polímero el cual constituye una combinación de polímero.

Como se muestra en la figura 1, el polímero de peso molecular muy alto es transportado a un molino o tritador 110 grueso. El molino 110 grueso realiza cortes

de trozos grandes de copolímero a piezas poliméricas pequeñas, típicamente de 1.25 a 1.5 cm (1/2" a 5/8") de diámetro. Aunque el cortador 110 grueso puede operar a temperatura ambiente, es preferible enfriar el polímero en el cortador 110 grueso a una temperatura entre 5° y 15°C (41° - 59°F). El polímero en el cortador 110 grueso puede enfriarse interna o externamente, o de ambas maneras, con un refrigerante líquido, gaseoso o sólido, o combinaciones de los mismos, pero de manera más común al rociar un refrigerante líquido en el cortador 110 grueso, tal como nitrógeno líquido, helio líquido, argón líquido o una mezcla de dos o más de tales refrigerantes. Se prefiere además evitar el uso de un agente de fraccionamiento, pues es un material inerte en la suspensión final reductora de resistencia que no imparte ningún beneficio reductor de resistencia.

Las piezas poliméricas pequeñas que se forman en el cortador 110 grueso después se transportan a un preenfriador 120. Este transporte se puede llevar a cabo por cualquiera de los muchos métodos de manejo de sólidos típicos, pero con mayor frecuencia se lleva a cabo mediante el uso de un tornillo helicoidal o un sistema de transporte neumático. El preenfriador 120 puede ser un transportador helicoidal cerrado con boquillas para rociar un refrigerante líquido tal como nitrógeno líquido, helio líquido, argón líquido o mezclas de los mismos sobre piezas de polímero pequeñas. Aunque un refrigerante gaseoso también se puede utilizar solo, la eficacia de enfriamiento con frecuencia es demasiado baja. El preenfriador 120 reduce la temperatura de las piezas de polímero pequeñas a

JS
90

una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítreo del polímero. Esta temperatura preferiblemente es inferior a -130°C (-202°F), y de manera más preferible inferior a -150°C (-238°F). Estas temperaturas se pueden producir por cualquier método conocido, pero el uso de refrigerante líquido de manera tal que consiste esencialmente de nitrógeno líquido, helio, argón o una mezcla de dos o más de tales refrigerantes rociados directamente sobre el polímero es lo que se prefiere dado que la atmósfera resultante reduce o elimina peligros que puedan existir cuando las partículas de polímero se mezclan con una atmósfera que contenga oxígeno. Se puede ajustar la velocidad de adición del refrigerante líquido para mantener al polímero dentro del intervalo preferido de temperatura.

Después de que las piezas poliméricas pequeñas se enfrían en el preenfriador 120, se transportan a un molino criogénico 130. Nuevamente, este transporte se puede llevar a cabo por cualquier método típico de manejo de sólidos, pero con frecuencia por un tornillo helicoidal o un sistema de transporte neumático. Se puede agregar un refrigerante líquido al molino criogénico 130 con el fin de mantener la temperatura del polímero del molino criogénico 130 por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero de peso molecular muy alto. En una modalidad de la invención, se agrega este refrigerante líquido a piezas de polímero pequeñas en la entrada del molino criogénico 130. La temperatura del molino criogénico se debe mantener a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea. Es preferible mantener la temperatura del molino criogénico entre -130°C y -155°C (-202°F a -247°C). El

34
21

molino criogénico 130 puede ser de cualquiera de los tipos de molinos criogénicos conocidos en la técnica tales como un molino de martillos o un molino de trituración. En un molino creigénico de trituración, las piezas de polímero se muelen entre un disco que gira rápidamente y un disco estacionario para formar partículas pequeñas de entre 10 y 800 micrómetros de diámetro.

Las partículas pequeñas que se forman en el molino criogénico 130 después se transfieren al separador 140. La mayor parte del refrigerante líquido se evapora en el separador 140. El separador 140 actúa para separar la atmósfera refrigerante vaporizada principalmente, de las partículas poliméricas sólidas y las partículas de polímero más grandes de las partículas poliméricas más pequeñas. El separador 140 puede ser cualquier separador conocido adecuado para separar partículas de este tamaño, que incluye tamices giratorios, tamices vibratorios, siftercentrífugo y un separador ciclónico. El separador 140 permite la salida de una porción del refrigerante vaporizado principalmente atmosférico del molino criogénico 130 y separa partículas en una primera fracción con menos de aproximadamente 400 micrómetros de diámetro, de una segunda fracción con diámetros de aproximadamente 400 micrómetros y superiores. La segunda fracción de estas partículas de aproximadamente 400 micrómetros y mayores se desecha o preferiblemente se regresa para propósitos de reciclado al preenfriador para molido nuevamente. La primera fracción de estas partículas de menos de aproximadamente 400 micrómetros después se transporta a un tanque 150 de mezclado. El tamaño de partícula de 400

75
72

micrómetros es nominal y puede variar o tener una distribución de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 500 micrómetros en base en el separador, condiciones de operación y uso final que se desee.

Las partículas poliméricas pequeñas (primera fracción) se mezclan con un fluido de suspensión en un tanque 150 de mezclado para formar una mezcla de fluido de suspensión y partículas de polímero. El fluido de suspensión es cualquier líquido que sea no solvente para el polímero de peso molecular muy alto. De manera muy habitual se utiliza agua. Para muchas otras mezclas, también se pueden utilizar como un fluido de suspensión alcoholes de carbono inferior tales como metanol, etanol o sus mezclas, con o sin agua. El tanque 150 de mezclado actúa para formar una suspensión de las partículas del polímero en el fluido de suspensión. Se pueden agregar otros componentes al tanque de mezclado antes, durante o después del mezclado de las partículas de polímero molido con el fluido de suspensión con el fin de ayudar a la formación de la suspensión o bien para mantener la suspensión, o ambas cosas. Por ejemplo, se pueden agregar glicoles tales como etilenglicol o propilenglicol para protección contra el congelamiento o como un agente para equilibrio de densidad. La cantidad de glicol que se agregue puede variar de 10% a 60% en peso del fluido de suspensión, según se necesite. Se puede utilizar un estabilizante de suspensión para ayudar a mantener la suspensión de las partículas de polímero no adherentes de peso molecular muy alto. Los estabilizantes de suspensión típicos incluyen talco, fosfato tricálcico, estearato de magnesio, sílice, polímeros de polianhídrido,

antioxidantes de alquilfenol estéricamente impedidos y grafito. La cantidad del estabilizante de suspensión puede ser minimizada o eliminada cuando sea posible para reducir la cantidad de material en la suspensión que no actúa como un agente reductor de resistencia. La cantidad de estabilizante de suspensión agregado puede variar de 0% a 40% del fluido de suspensión, en peso, pero preferiblemente está entre 5% y 25%, de manera más preferible entre 8% y 12%. Se puede agregar un agente humectante, tal como un tensioactivo, para ayudar en la dispersión de las partículas de polímero para formar una mezcla uniforme. Los tensioactivos no iónicos, tales como etoxilados de alcohol secundario lineales, etoxilados de alcohol lineales, etoxilados de alquilfenol y tensioactivos aniónicos tales como sulfonatos de alquilbenceno y sulfatos de alcohol etoxilado, por ejemplo laurilsulfato de sodio, son los que se prefieren. La cantidad de agente humectante agregado puede variar de 0.01% a 1% en peso, pero de manera preferible está entre 0.01% y 0.1%. Para evitar la formación de espuma de la mezcla de fluido de suspensión de partícula polimérica durante la agitación, se puede utilizar un agente antiespumante adecuado, típicamente un antiespumante disponible comercialmente basado en aceite de silicona. Los ejemplos representativos pero no exhaustivos de agentes antiespumantes son agentes antiespumantes, de marca comercial y vendidos por Dow Corning, Midland, Michigan y los productos Bubble Breaker, marca comercial de y vendida por Witco Chemical Company, Organics Division. Generalmente se utiliza un máximo de 1% de fluido de suspensión, en peso del agente antiespumante

27
74

activo. El tanque 150 de mezclado se puede saturar o purgar con un gas no oxidante tal como nitrógeno, argón, neón, dióxido de carbono y monóxido de carbono u otros gases similares, o el gas no oxidante se puede purgar dentro del tanque 150 de mezclado durante la adición de partículas poliméricas para reducir el peligro de incendio o explosión que resulta de la interacción entre partículas poliméricas pequeñas.

Después de que la mezcla de fluido de suspensión y de partículas poliméricas se agita para formar una mezcla uniforme se puede agregar un agente espesante para aumentar la viscosidad de la mezcla. El incremento en la viscosidad retarda la separación de la suspensión. Los agentes espesantes típicos son polímeros hidrosolubles de peso molecular elevado, que incluyen polisacáridos, goma de xantano, carboximetilcelulosa, hidroxipropilguar e hidroxietilcelulosa. Cuando el fluido de suspensión es agua, el pH del fluido de suspensión debe ser básico, preferiblemente superior a 9 para inhibir el crecimiento de microorganismos.

El producto que resulta de la agitación en el tanque de mezcla es una suspensión estable de un polímero reductor de resistencia en un fluido portador adecuado para uso como un agente reductor de resistencia. Esta suspensión se puede bombear posteriormente o bien se puede transportar de alguna otra manera para almacenamiento y para usarla posteriormente, o bien se puede utilizar de inmediato.

En una modalidad alternativa los copolímeros de la presente invención, en vez de suspenderlos en un fluido de suspensión, se pueden disolver en una cantidad pequeña

de un hidrocarburo pesado. Los hidrocarburos pesados deseables con frecuencia son aquellos transportados a través de los conductos e incluyen aceite crudo, benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, gasolina, petróleo diesel, combustible para aviones, mezclas aromáticas polinucleares bajas y destilados de hidrocarburos purificados. Se debe utilizar mezclado suave para evitar el cizallamiento lo que resulta en una disminución en el funcionamiento. La presente invención es ilustrada por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Se prepara un catalizador al combinar, en un ambiente inerte bajo temperatura y presión ambiente, 2.78 g de $TiCl_3.AA$ con 24.07 g de destilado de petróleo purificado, junto con 2.03 g de promotor de dibutiléter, de acuerdo con las enseñanzas de Mack, Patente de E.U.A. No. 4,416,714. La solución se mantiene durante 30 minutos mientras se agita. El catalizador después se activa utilizando 19.80 g de un cocatalizador de aluminio, una solución de 25% de cloruro de diisobutilaluminio (DIBAC, por sus siglas en inglés) en solventes de heptano ("solución DIBAC 25%"). Nuevamente, la mezcla se mantiene durante 30 minutos mientras se agita.

EJEMPLO 2

Se prepara un copolímero de estireno y octeno en un ambiente inerte bajo una temperatura y presión estándar al mezclar 47.1 g de estireno con 453.0 g de octeno en un vaso de precipitados. Después de agitar, se agregan al vaso de precipitados 4.0 ml de una solución DIBAC 25%. La mezcla se mantiene durante 30 minutos sin agitación. Se agrega al

vaso de precipitados una porción de 3.0 ml de la mezcla de catalizador preparada en el ejemplo 1, mientras se agita continuamente. Se permite que la mezcla completa reaccione. El copolímero subsecuente se prueba posteriormente y se encuentra que tiene una conversión de 95.3% a polímero con una viscosidad inherente de 28.1 dl/g.

EJEMPLO 3

Copolímero de terbutilestireno-hexeno-dodeceno

Se prepara un catalizador de acuerdo con el ejemplo 1. Se produce el terpolímero de terbutilestireno-hexeno-dodeceno en un ambiente inerte bajo una temperatura y presión estándar al combinar 134.0 g de terbutilestireno, 56.0 g de hexeno y 311.3 g de dodeceno en un vaso de precipitados. Después de agitar, se agregan 4.0 ml de una solución DIBAC 25% al vaso de precipitados y la mezcla se mantiene sin agitación durante 30 minutos. Una porción de 3.0 ml del catalizador preparado de acuerdo con el ejemplo 1 se agrega al vaso de precipitados mientras se agita continuamente. La mezcla completa se permite que reaccione. El polímero subsecuente se prueba y se encuentra que tiene 91.6% de conversión.

Las cantidades de monómeros, catalizadores, promotores, iniciadores, nitrógeno, fluido de suspensión, agente humectante, agente antiespumante y espesante se deben combinar en cantidades efectivas para llevar a cabo los resultados que se deseen y evitar condiciones de operación peligrosas. Estas cantidades variarán en base en las condiciones de procedimiento individuales y se pueden determinar por una persona con habilidad habitual en la técnica. Además cuando se indican temperaturas y presiones,

26
27

las que se indican son una guía para las condiciones más razonables y más adecuadas conocidas actualmente para ese procedimiento, pero las temperaturas y presiones fuera de estos intervalos se pueden utilizar dentro del alcance de esta invención. El intervalo de los valores expresado entre dos valores se pretende que incluye el estado de valor en el intervalo.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de peso molecular muy alto útil como un reductor de resistencia para hidrocarburos, que comprende: a) un monómero vinil aromático, en donde el monómero vinil aromático comprende uno o más monómeros que se seleccionan del grupo que consiste de estireno, un alquilestireno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, un vinilnaftaleno y un vinilalquilnaftaleno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono y;

b) un primer monómero de α olefina que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono;

en donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene un peso molecular mayor de 5 millones.

2. El copolímero de peso molecular muy alto, de la reivindicación 1, en donde el copolímero de peso molecular muy alto comprende entre 1% y 50% de monómero vinil aromático en peso de un copolímero de peso molecular muy alto.

3. El copolímero de peso molecular muy alto, de la reivindicación 3, en donde el copolímero de peso molecular muy alto comprende entre 2% y 25% de monómero vinil aromático en peso del copolímero de peso molecular muy alto.

4. El copolímero de peso molecular muy alto, de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además:

por lo menos un segundo monómero de α olefina, en donde el segundo monómero de α olefina es diferente del primer monómero de α olefina y tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono.

5. Un método para fabricar un copolímero de peso molecular muy alto útil como un reductor de resistencia, que comprende:

(a) polimerizar a granel una mezcla de un primer monómero de α olefina que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono y un monómero vinil aromático en ausencia de un solvente; y

(b) formar el copolímero de peso molecular muy alto, en donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene un peso molecular mayor de 1 millón.

6. El método de la reivindicación 5, en donde el monómero vinil aromático comprende uno o más monómeros que se seleccionan del grupo que consiste de estireno, un alquilestireno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, un vinil naftaleno y un vinilalquil naftaleno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

7. El método de la reivindicación 5, que comprende además, antes de la etapa (a):

preparar una mezcla de entre 1% y 50% del monómero vinil aromático y entre 99% y 50% del primer monómero de α olefina, en peso de la mezcla.

8. El método de la reivindicación 7, en donde la mezcla comprende entre 2% y 25% del monómero vinil

aromático y entre 98% y 75% del primer monómero de α olefina, en peso de la mezcla.

9. El método de la reivindicación 7 u 8, en donde la mezcla comprende además por lo menos un segundo monómero de α olefina, en donde el segundo monómero de α olefina es diferente de la primera α olefina y tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono.

10. Un método para fabricar un copolímero de peso molecular muy alto, útil como un reductor de resistencia, que comprende:

(a) mezclar un primer monómero de α olefina que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono con un monómero vinil aromático, en donde el monómero vinil aromático comprende uno o más monómeros que se seleccionan del grupo que consiste de estireno, un alquilestireno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, un vinilnaftaleno y un vinilalquilnaftaleno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, para formar una mezcla monomérica;

(b) agregar un iniciador;

(c) agregar un catalizador;

(d) agregar un promotor; y

(e) hacer reaccionar la mezcla monomérica para formar un copolímero de peso molecular muy alto, en donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene un peso molecular de más de 1 millón.

11. El método de conformidad con la reivindicación 10, en donde el monómero vinil aromático comprende uno o más monómeros que se seleccionan del grupo

que consiste de estireno, un alquilestireno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, un vinilnaftaleno y un vinilalquilnaftaleno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

12. El método de conformidad con la reivindicación 10, en donde la mezcla monomérica comprende entre 1% y 50% del monómero vinil aromático y entre 99% y 50% del primer monómero de α olefina, en peso de la mezcla.

13. El método de conformidad con la reivindicación 12, en donde la mezcla monomérica comprende entre 2% y 25% del monómero vinil aromático y 98% y 75% del primer monómero de α olefina, en peso de la mezcla.

14. El método de la reivindicación 10, en donde el promotor es dibutiléter.

15. El método de la reivindicación 10, en donde el iniciador es cloruro de diisobutilaluminio.

16. El método de la reivindicación 10, en donde el catalizador comprende un catalizador de Ziegler-Natta.

17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, que comprende además, después o de manera simultánea con la etapa (a), pero antes de la etapa (b):

agregar por lo menos un segundo monómero de α olefina que es diferente de la primera α olefina y que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono a la mezcla de monómero.

18. Un método para la preparación de una suspensión de copolímero reductor de resistencia, que comprende:

a) preparar un copolímero de peso molecular muy alto por copolimerización de por lo menos un monómero de α olefina, con por lo menos un monómero vinil aromático, en donde el monómero de α olefina tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono;

b) moler el copolímero de peso molecular muy alto a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del copolímero de peso molecular muy alto para formar partículas de polímero molidas; y

c) mezclar las partículas de polímero molidas con un fluido de suspensión para formar una suspensión de polímero reductor de resistencia.

19. El método de la reivindicación 18, en donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene entre 2 y 25% del monómero vinil aromático y 98% y 75% del monómero de olefina , en peso del polímero de peso molecular muy alto.

20. El método de la reivindicación 18, en donde el compuesto vinil aromático comprende uno o más monómeros que se seleccionan del grupo que consiste de estireno, un alquilestireno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, un vinilnaftaleno y un vinilalquilnaftaleno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

21. El método de la reivindicación 18, en donde la copolimerización se selecciona de polimerización a granel o polimerización en solución.

22. El método como se describe en la reivindicación 18, en donde el molido de copolímero de peso molecular muy alto es a una temperatura inferior a -130°C .

23. El método de la reivindicación 18, en donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene un peso molecular que excede de 5 millones.

24. El método de la reivindicación 18, en donde el fluido de suspensión comprende además uno o más componentes que se seleccionan del grupo que consiste de un agente humectante, un agente antiespumante y un agente espesante.

25. El método de la reivindicación 18, que comprende además un agente de fraccionamiento.

26. El método de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25, en donde la etapa de preparación del copolímero de peso molecular muy alto comprende además, antes o de manera simultánea con la polimerización del monómero de α olefina y el monómero de vinil aromático;

mezclar el monómero de α olefina y el monómero vinil aromático con un iniciador o mezclar el monómero de α olefina y el monómero vinil aromático con un promotor o ambos; y

mezclar el monómero de α olefina y el monómero vinil aromático con un catalizador.

27. Una solución de polímero reductora de resistencia, que comprende:

a) un copolímero de peso molecular muy alto que tiene por lo menos un monómero vinil aromático, en donde el monómero vinil aromático comprende uno o más monómeros que se seleccionan del grupo que consiste de estireno, un alquilestireno con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, un vinilnaftaleno y un vinilalquilnaftaleno con un grupo alquilo que tiene entre 1

y 10 átomos de carbono, y por lo menos un monómero de α olefina que tiene longitudes de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono; y

b) un hidrocarburo pesado.

28. La solución de polímero reductor de resistencia, de la reivindicación 27, en donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene entre 2 y 25% del monómero vinil aromático y 98% y 75% del primer monómero de α olefina, en peso del polímero de peso molecular muy alto.

29. La solución de polímero reductor de resistencia, de la reivindicación 27, en donde el hidrocarburo pesado comprende uno o más hidrocarburos que se seleccionan del grupo que consiste de petróleo crudo, benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, gasolina, petróleo diesel, combustible de aviones, mezclas aromáticas polinucleares bajas y destilado de petróleo purificado.

30. La solución de polímero reductor de resistencia, de cualquiera de las reivindicaciones 27 a 29, en donde el copolímero de peso molecular muy alto tiene un peso molecular que excede de 5 millones.

1/1

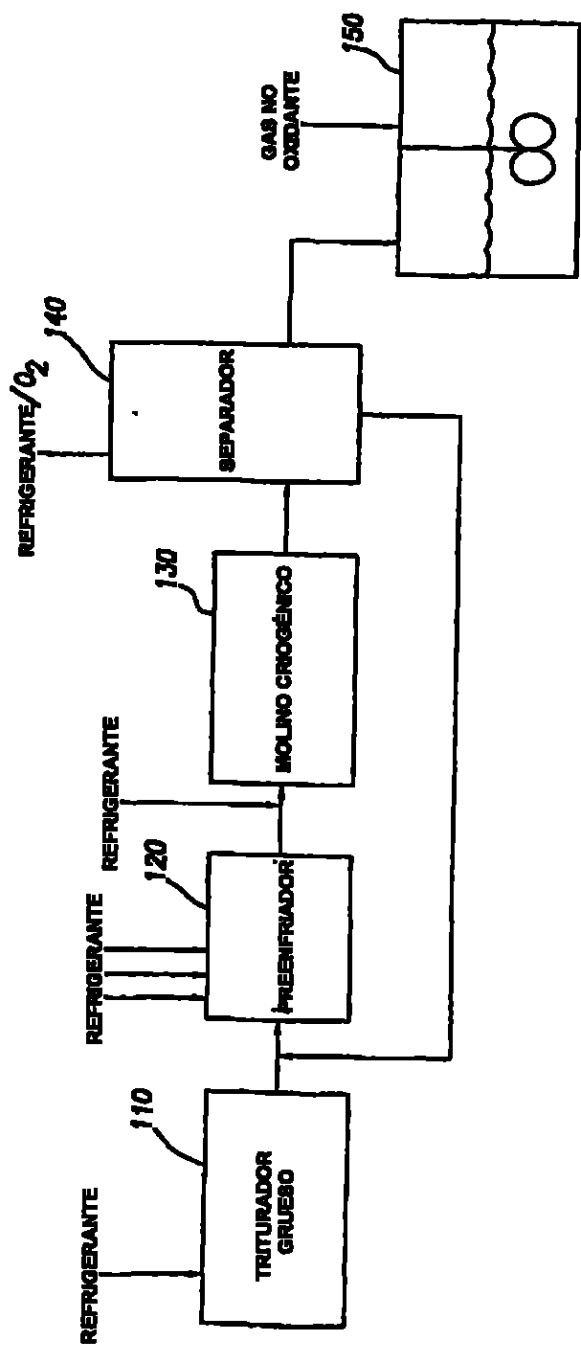


FIG. 1

86

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PCT

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- Descripción de la invención
- Dibujos de ser estos pertinentes
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas

☒ 1
☒ 1
☒ 53
☒ 82
☒ 2 y 3

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial. ☐
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. ☐
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño. ☐
- Comprobante de pago de las tasas establecidas. ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de trazado. ☐
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. ☐
- Representación gráfica del esquema de trazado ☐
- Comprobante de pago de las tasas establecidas. ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Edwari Novillo

Firma Responsable

Fecha 28-05-2003