

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 03-045321-00008-0000

Fecha: 2008-05-21 16:19:36 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 53

Señor

SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COM.

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: P1.-CONOCOPHILLIPS COMPANY.-Solicitud de Patente de
Invención en Fase Nacional PCT para "POLÍMEROS REDUCTORES
DE RESISTENCIA Y SUSPENSIONES Y SOLUCIONES
POLIMÉRICAS REDUCTORAS DE RESISTENCIA".-Clase C08F
212/02.-Expediente número 03.045.321.-

1. Me refiero al auto dictado por ese Despacho notificado por fijación en lista de 11 de Enero de 2008 y a mi memorial de plazo de 1 de Abril del mismo año.
2. Con el fin de responder las objeciones expuestas por el señor Examinador en su Concepto Técnico número **2760** bajo los acápites de claridad del capítulo reivindicatorio y Unidad de Invención, me permito dirigir la atención de ese despacho a las siguientes modificaciones y argumentos técnicos, por medio de los cuales se superan completamente dichas objeciones.
3. Antes de referirme a las mencionadas modificaciones y argumentos técnicos me permito manifestar que, acatando la sugerencia del señor Examinador sobre la traducción imprecisa del término "bulk" en la presente solicitud, es deseo del solicitante realizar una modificación sobre el capítulo descriptivo de la solicitud en estudio para sustituir dicha traducción por la correcta.

De esta forma se ha reemplazado a lo largo de todo el capítulo descriptivo la expresión "*a granel*" por el término correcto "**en masa**".

Por otra parte, la expresión "*ultra-high molecular weight*" incluida en la solicitud internacional de la presente invención (PCT/US01/44361) fue traducida erróneamente como "*peso molecular muy alto*". Siendo este un error involuntario al momento de la traducción, se ha sustituido en el capítulo descriptivo esta expresión por su traducción correcta "**ultra alto peso molecular**".

Me permito resaltar que las mencionadas modificaciones **no constituyen de forma alguna una ampliación de la solicitud**, tal como fue originalmente presentada, toda vez que obedecen a la corrección de errores involuntarios de traducción y su única finalidad es contribuir con la claridad del capítulo descriptivo.

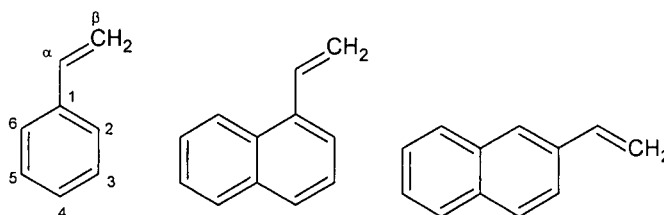
4. CLARIDAD DEL CAPÍTULO REIVINDICATORIO

El señor Examinador objeta la claridad del capítulo reivindicatorio de la solicitud en estudio por considerar que no especifica todas las características técnicas de los copolímeros reclamados, ni incluye las condiciones de cada paso dentro de las reivindicaciones de procedimientos.

- En primera instancia el señor Examinador resalta que en la reivindicación 1 de la presente solicitud *"no se están indicando las posiciones de sustitución en las que se encuentran los radicales alquilo que tienen entre 1 a 10 átomos de carbono para el alquil estireno y para el vinilalquilnaftaleno"*.

Con respecto a este particular me permito señalar que la característica más importante de este tipo de monómeros es que tienen carácter aromático, y las sustituciones de grupos alquilos sobre dichos monómeros no afectan significativamente su reactividad en las reacciones de polimerización, por lo que no es necesario especificar en que lugar se encuentra dicho sustituyente alquilo.

De esta forma, la persona versada en la materia, a la cual va dirigida la presente solicitud, reconocería que los alquil estirenos y vinilalquilnaftalenos son derivados de los siguientes compuestos:



sustituidos por una cadena alquílica que, como ya se mencionó anteriormente, no ejerce un efecto significativo sobre las propiedades de dichos monómeros durante la reacción de copolimerización, independientemente de la posición en la cual se encuentre localizada dicha cadena alquílica.

Tal como lo ilustra la descripción de la solicitud en estudio (página 14), dichos monómeros vinil aromáticos útiles para la obtención de los copolímeros de la invención pueden ser entre otros 4-metilestireno, 3-metilestireno, α -metilestireno y terbutilestireno.

De este modo, no puede considerarse que el hecho que no se mencione específicamente el sitio de sustitución de los grupos alquilo sobre los monómeros vinil aromáticos le reste claridad al capítulo reivindicatorio.

Por otro lado, el señor Examinador señala que en la reivindicación 1 de la solicitud en estudio *"en cuanto al monómero α -olefina: no se están indicando las posiciones de los dobles enlaces en la cadena carbonada y el número de los mismos cuando se tenga la presencia de cadenas de más de cuatro átomos de carbono en la cadena carbonada"*.

A este respecto me permito señalar que para la persona versada en la materia es claro que la designación de " α -olefinas" es corrientemente empleada para este tipo de monómeros y **define la localización del doble enlace en la parte terminal de la cadena carbonada**.

Sobre este punto, me permito citar la definición de alfa olefinas que se consigna en el libro Donald L. Burdick, *"Petrochemicals in nontechnical language"* (3ra edición, PennWell Books, USA, 2001, página 329):

"Alfa olefinas= olefinas de cadena lineal con el doble enlace en la posición alfa, es decir, en el primer enlace carbono-carbono de la cadena. Las Alfa olefinas empiezan con los butenos y van hasta C₃₀ o más".

Adicionalmente, la persona versada en la materia reconocería de modo evidente que si se emplearan en la reacción de copolimerización una olefina con dos enlaces dobles dentro de su estructura se obtendrían ramificaciones y entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas que conducirían a materiales de características diferentes a las deseadas en la invención.

Por lo tanto, me permito resaltar que **todos los monómeros** designados en la solicitud en estudio como α -olefinas corresponden a la definición convencional dentro de este campo tecnológico de cadenas carbonadas con **un sólo enlace doble en la posición 1** de la molécula.

Este hecho es claramente sustentado en los ejemplos específicos incluidos en la descripción de la presente solicitud:

"Los ejemplos no exclusivos de estos monómeros de α -olefina incluyen 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno y mezclas de los mismos" (página 15).

Por lo tanto, la expresión " α -olefina" por sí sola define completamente el monómero al cual se está haciendo referencia por lo que no se requiere ninguna precisión adicional a este respecto para que la reivindicación 1 sea clara al reclamar los polímeros materia de la presente solicitud.

De otro lado, el señor Examinador manifiesta que en dicha reivindicación 1, al referirse al copolímero reclamado "***se indica que tiene un peso molecular mayor de 5 millones sin especificar la unidad en la cual se está indicando esta magnitud***".

Con respecto a este particular me permito señalar que dentro de este campo de la tecnología dicha falta de unidades es una práctica común y la persona versada en este campo técnico claramente identificaría que se está haciendo referencia al promedio de masas moleculares en gramos por mol.

Como se ha señalado, esta forma de referirse al valor de peso molecular de un polímero es corrientemente empleada dentro de la literatura técnica de este tipo de materiales y es debida a que dichas masas moleculares se calculan dividiendo la masa obtenida en la determinación por la masa de un átomo de hidrógeno.

De esta forma, para la persona versada en la materia sería claro a qué se está refiriendo el solicitante cuando declara "*un peso molecular mayor de 5 millones*" aún cuando no se estén incluyendo las unidades de este valor, por lo que dicha falta de unidades no podría afectar la claridad del capítulo reivindicatorio.

Finalmente, me permito manifestar que, con el fin de brindar mayor claridad a la reivindicación 1, es deseo del solicitante sustituir la expresión "*una primera α -olefina*" por "***una o dos α -olefinas***", de manera que dicha reivindicación cubiera todas las posibles realizaciones de los copolímeros materia de la presente solicitud. Esta realización de más de un monómero α -olefina dentro de los copolímeros de la invención se encuentra considerada en las páginas 15 y 30 de la descripción.

Por otra parte, el señor Examinador también señala que esta reivindicación es necesario especificar "***los compuestos*** que se encuentran formando parte del copolímero objeto de la invención así como las proporciones en las cuales se encuentran estos ***compuestos***" (resaltado fuera de texto).

Al respecto, me permito señalar que la persona versada en la materia reconocería que la reivindicación 1 claramente establece el tipo de **monómeros** que constituyen los copolímeros de la invención, y, tal como se manifiesta en las reivindicaciones 2 y 3, dichos copolímeros materia de la presente solicitud mantienen sus propiedades como reductores de resistencia teniendo desde el 1 hasta el 50% en peso monómero vinil aromático (o lo que es lo mismo de 99 a 50% en peso de monómero o monómeros de α -olefina).

De la misma forma, para dicha persona versada en la materia sería evidente que no es posible restringir a una sola composición los copolímeros de la invención, ya que ha sido demostrado por el solicitante que si se tiene un copolímero cuyos comonomeros sean un monómero vinil aromático y uno o dos monómeros de α -olefina, con un peso molecular ultra alto, se tendrán las mismas propiedades de reducción de resistencia con diferentes proporciones de comonomeros, por lo que la reivindicación 1 establece claramente la composición de los copolímeros de la invención.

Si se tiene en consideración lo anteriormente expuesto la **reivindicación 1** tal como está presentada muestra de **forma clara y concisa** las características más importantes de la invención.

- Como segunda medida el señor Examinador señala que en la reivindicación 3 se presenta como una reivindicación dependiente pero se hace depender de la misma reivindicación 3.

A este respecto, me permito señalar que dicha dependencia obedece a un error involuntario cometido en la solicitud internacional después de la modificación del capítulo reivindicatorio. Por lo tanto, dicha reivindicación ha sido modificada para que dependa correctamente de la reivindicación 2.

Dicha modificación se encuentra sustentada en solicitudes internacionales de la presente invención, por ejemplo, en la U.S. 6,576,732.

- Como tercer punto el señor Examinador señala que la reivindicación 4 presenta *"una composición que contiene además un segundo monómero α -olefina, este nuevo componente de la composición debería estar presente en la reivindicación 1..."*.

Con respecto a este particular, me permito señalar que gracias a la modificación realizada a la reivindicación 1, el caso particular en el cual el **copolímero** objeto de la presente solicitud está constituido por un monómero vinil aromático y **dos** α -olefinas, se encuentra considerado específicamente en dicha reivindicación 1.

Por lo tanto la reivindicación 4 sería de menor alcance y sólo considera el tipo de segundo monómero α -olefina que puede ser empleado en los copolímeros de la invención.

Como consecuencia de la mencionada modificación realizada sobre la reivindicación 1, **se ha eliminado de la reivindicación 4 la expresión "que comprende además por lo menos un segundo monómero de α olefina"**.

- Por otro lado, acerca de la reivindicación 5 el señor Examinador asegura que *"se está presentando un método para fabricar el copolímero de peso molecular alto este método se presenta de forma muy general ya que no se especifican las condiciones de temperatura, presión, catalizadores o solvente utilizados en la reacción de polimerización"*.

A este respecto me permito señalar que la persona versada en la materia, a la cual va dirigida la presente solicitud, reconocería claramente que las condiciones exactas a las cuales habría que realizar el proceso de polimerización dependerán del tipo de maquinaria empleada, los monómeros específicos involucrados y la cantidad de estos tal como se manifiesta en la descripción de la solicitud en estudio:

"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" (página 31).

Por lo tanto no es posible fijar valores exactos para estos parámetros. Sin embargo, la persona versada en la materia estaría familiarizada con el hecho que **la polimerización en masa** requiere el uso de un iniciador o un catalizador, **no requiere solvente** (algunas veces se emplea una mínima cantidad de este) y se lleva a cabo a **presión normal** (siendo los monómeros líquidos). Al ser una reacción exotérmica **no requiere calentamiento**, más bien una eliminación de calor que dependerá de la masa total de carga del reactor.

De esta forma, dicha persona versada en la materia encontraría que el proceso de obtención de los copolímeros de la invención, tal como se reclama en la reivindicación 5, es completamente claro.

Adicionalmente, el señor Examinador resalta que *"las etapas que se presentan en las reivindicaciones 7 y 17 debería ser presentada en la reivindicación 5 indicando específicamente los compuestos que se encuentran involucrados en esta etapa como son el monómero vinil aromático, el primer y segundo monómeros de α olefina. De igual forma se deben presentar los compuestos de la reivindicación 9"*.

En relación con lo anterior, me permito señalar que dichas reivindicaciones consideran casos particulares del proceso reclamado en la reivindicación 5 que, tal como se estableció anteriormente, brinda información clara y suficiente para que se comprenda el proceso al cual se está haciendo referencia, por lo que la

145

inclusión de estos casos particulares no sería necesaria para que la persona versada en la materia pudiera comprender y ejecutar dicho proceso.

- Por otro lado el señor Examinador asegura que *"en la reivindicación 9 se deberían presentar las condiciones en las cuales se adiciona el segundo monómero de la olefina así como las características que hacen diferente al segundo monómero de α olefina con respecto al primero"*.

A este respecto, me permito señalar que para la persona versada en la materia sería claro que en una reacción de copolimerización en masa como la descrita en la presente solicitud **todos los monómeros** se adicionan al tiempo al reactor, y no en secuencia. Además, para dicha persona versada en la materia sería claro que si se manifiesta que una α -olefina es distinta a otra dicha diferencia radicaría en el número de átomos de carbono que estén presentes en su cadena carbonada.

Por lo tanto, esta reivindicación es clara al considerar el método de obtención de los copolímeros de la invención en donde se obtendrá un terpolímero conformado por un monómero vinil aromático y dos α -olefinas diferentes.

- Con respecto a la reivindicación 10, el señor Examinador considera que el proceso allí reclamado *"se encuentra presentado de forma muy general"*, sin especificar a que compuesto o grupos de compuestos se está haciendo referencia.

Me permito señalar que, tal como en el caso de la reivindicación 5, la persona versada en la materia encontraría clara esta reivindicación y sabría que al hacer referencia a *"un iniciador, un catalizador y un promotor"* el solicitante esta aludiendo a las sustancias que corrientemente se emplean en la polimerización de olefinas, ya sea por vía radical, iónica o por coordinación.

De igual forma la persona versada en la materia reconocería que la elección de este tipo de sustancias va a depender de la disponibilidad, costo y compatibilidad con los monómeros específicos que se estén utilizando.

De este modo, no se requeriría la inclusión de los compuestos considerados en las reivindicaciones independientes 14 a 16, toda vez que estas reivindicaciones hacen referencia a casos particulares del proceso reclamado en la reivindicación 10, que es clara por sí sola tal como esta presentada.

- Por otro lado el señor Examinador considera que las reivindicaciones 18 a 26 no presentan de forma adecuada el método para la obtención de una suspensión del copolímero reductor de resistencia.

A este respecto me permito señalar que, al igual que en las reivindicaciones anteriores, la persona versada en la materia encontraría de forma clara a partir de las citadas reivindicaciones que el proceso para obtener la suspensión de copolímero reductor de resistencia consiste en obtener primero dicho copolímero de ultra alto peso molecular constituido por un monómero vinil aromático y al menos un monómero de α -olefina, luego la producción de partículas finas de este copolímero por molienda y posteriormente la suspensión de dichas partículas en un fluido adecuado.

Así mismo, me permito resaltar que la persona versada en la materia reconocería que el fluido para la suspensión es un compuesto líquido que no sirve como disolvente para el copolímero, cuya escogencia dependerá específicamente del tipo de copolímero obtenido, de la distribución de cada monómero en la cadena y del peso molecular final. Por lo tanto, no es posible restringir esta reivindicación a un solo tipo de fluido de suspensión.

- Por último el señor Examinador resalta que la reivindicación 27 no define los componentes de la solución de copolímero y sus proporciones.

En relación con ésta objeción, me permito señalar que esta reivindicación claramente establece que la solución de dicho copolímero está constituida por el copolímero materia de la presente solicitud, reclamado en la reivindicación 1, y un hidrocarburo pesado.

Para la persona versada en la materia sería claro que al referirse a "*un hidrocarburo pesado*" el solicitante está considerando un compuesto orgánico constituido únicamente por hidrógeno y carbono, de alto peso molecular, y que dicho hidrocarburo no puede ser restringido a un solo compuesto porque cada copolímero, dependiendo de su proporción de comonómeros y de su peso molecular, se disolverá selectivamente en uno u otro hidrocarburo.

De igual forma la cantidad de dicho hidrocarburo por gramo de copolímero necesaria para obtener la solución reductora de la resistencia dependerá también de las mencionadas propiedades moleculares del copolímero.

Por último me permito señalar que, al igual que en el capítulo descriptivo, a lo largo de todo el capítulo reivindicatorio se han sustituido las expresiones "*a granel*" y "*peso molecular muy alto*" por sus traducciones correctas "**en masa**" y "**ultra alto peso molecular**".

Finalmente, me permito manifestar que, considerando las modificaciones realizadas y los argumentos técnicos discutidos anteriormente, se ha establecido que el capítulo reivindicatorio es claro al reclamar los polímeros reductores de resistencia materia de la presente solicitud, cumpliendo de esta forma con lo preceptuado en el Artículo 30 de la Decisión 486 de 2000.

5. **UNIDAD DE INVENCION**

De otro lado el señor Examinador considera que la presente solicitud "está presentando **tres composiciones** diferentes ya que una de ellas se encuentra conformada por un monómero vinil aromático, un monómero de olefina; otra composición comprende además de los componentes anteriores un segundo monómero de α -olefina y la tercera composición es una solución de un polímero que comprende cualquiera de los dos polímeros considerados y un hidrocarburo pesado".

El señor Examinador además asegura que "la solicitud esta reclamando **composiciones diferentes** las cuales no se encuentran guardando un único concepto inventivo ya que el copolímero de peso moleculares muy alto está conformado por componentes diferentes ya que un una **composición** se esta considerando un monómero de α -olefina y en la segunda se considera un monómero de α -olefina diferente, por lo que se consideran diferentes las composiciones" (resaltado fuera de texto).

Para dar respuesta a esta objeción me permito dirigir la atención a ese despacho al hecho que el objetivo de la presente invención es del de proporcionar **polímeros reductores de resistencia** para ser empleados en el transporte de hidrocarburos líquidos.

En este sentido el capítulo reivindicatorio reclama que dicho polímero reductor de resistencia de la invención es un **copolímero constituido por dos o tres comonómeros**: un monómero vinil aromático y uno o dos monómeros de α -olefina, como lo define clara y completamente la reivindicación 1, modificada tal como se expuso anteriormente.

De igual forma me permito señalar que, contrario a lo asegurado por el señor Examinador, la presente solicitud no reclama "composiciones" sino **copolímeros** que están constituidos por dos o tres comonómeros, y que tienen como característica común que poseen ultra alto peso molecular y son útiles como reductores de resistencia de fluidos.

Dentro de este marco de ideas, el capítulo reivindicatorio hace referencia a **una sola Unidad de Invención** que se constituye en dichos copolímeros que permiten la reducción de la resistencia de fluidos al ser transportados.

Por otro lado, y como sería claro para la persona versada en la materia, dichos copolímeros no pueden ser empleados directamente en la tubería de transporte de fluidos para cumplir su función de reductores de resistencia, para tal fin deben presentarse en forma de suspensión o solución.

Por lo tanto las reivindicaciones incluidas dentro de la presente solicitud hacen igualmente referencia a las suspensiones y soluciones obtenidas con los copolímeros de ultra alto peso molecular materia de la invención.

Si se tiene en consideración que dichas suspensiones y soluciones contienen el copolímero de la invención y están encaminadas al mismo propósito de ser empleadas como reductoras de resistencia, todo el capítulo reivindicatorio está cobijado por un solo concepto inventivo y se constituye por tanto en una sola unidad de invención.

Consecuentemente, me permito señalar que los argumentos anteriores demuestran que la presente solicitud se refiere a **una sola invención** la cual se refiere a **polímeros reductores de resistencia**, que son **copolímeros** de ultra alto peso molecular que están constituidos por un comonomero vinil aromático y uno o dos comonomeros α -olefina, y las suspensiones o soluciones que los contienen, que son útiles para reducir las pérdidas por fricción en el transporte de fluidos.

6. CONCLUSIÓN

Para finalizar, me permito señalar que las modificaciones realizadas sobre el capítulo reivindicatorio junto con los argumentos expuestos demostraron que dicho capítulo es totalmente claro al reclamar los polímeros reductores de resistencia materia de la presente solicitud.

De igual forma, los argumentos discutidos establecieron de forma incontrovertible que la presente solicitud hace referencia a copolímeros reductores de resistencia que se constituyen en **una sola unidad de invención**.

7. Anexo me permito presentar:

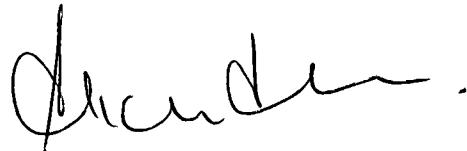
- (a) Recibo número 08 - 38,909 expedido por la Superintendencia de Industria y Comercio, que acredita el pago de las modificaciones mencionadas;
- (b) Texto de la descripción completo donde se han realizado algunas modificaciones; y
- (c) Nuevo capítulo reivindicatorio, donde se han realizado las modificaciones antes expuestas.

JOSE LLOREDA CAMACHO & CO.

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

8. En vista de lo anterior, atentamente me permito solicitar a ese Despacho, proceder a estudiar nuevamente la solicitud a la luz de las modificaciones realizadas y de los argumentos aquí expuestos y con base en ellos conceder el privilegio de patente solicitado.

Señor Superintendente,



ALICIA LLOREDA RICAURTE
T.P. 53.215



ALICIA LLOREDA RICAURTE
C.C. No. 39.690.713 de Uşaquén



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 03-045321- -00008-0000

Fecha: 2008-05-21 16:19:36 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 53

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 38,909
JA : MAYO 15 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
LA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	574682	15/05/2008	1,180,000.00

***** CONCEPTO *****

RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	12 MARCAS Y LENAS COMERCIALES	103,000.00
	TOTAL :	\$ 103,000.00

SON: CIENTO TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

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 en masa 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.

152

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 ultra alto peso molecular, mediante polimerización en masa.

Un agente reductor de resistencia es aquel que reduce sustancialmente la pérdida por 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 ultra alto peso molecular 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.

11

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. 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

15A

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 empaclado dado que el flujo frío es notablemente grave. Además, los tiempos de disolución para tales materiales reductores de resistencia del estado de polímero en masa 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

155

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 ultra alto peso molecular 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

21

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

159

utilizan procesos de 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 en masa. Los polímeros reductores de resistencia polimerizados en masa deben tener cinco características: 1) menos de 5% de material no polimerizado debe permanecer en el material polimerizado en masa; 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 ultra alto peso molecular

constituido de un monómero vinilaromático y un monómero de α olefina en donde el monómero de α olefina 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 ultra alto peso molecular en donde una mezcla de una α olefina que tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono y un material vinil aromático se polimerizaron en masa para formar un copolímero de ultra alto peso molecular. El copolímero de ultra alto peso molecular tiene un peso molecular mayor de 1 millón. En otra modalidad adicional, se describe un método para la elaboración de un copolímero de ultra alto peso molecular, en donde el copolímero de ultra alto peso molecular se fabrica al formar una mezcla de monómero constituido de un monómero de α -olefina 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 ultra alto peso molecular. El copolímero de ultra alto peso molecular 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 α -olefina con una

161

sustancia vinilaromática en donde la α -olefina tiene una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono. El copolímero de ultra alto peso molecular después se muele a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del copolímero de ultra alto peso molecular 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 copolímero de ultra alto peso molecular, que tiene un monómero vinil aromático y un monómero de α -olefina 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 resistencia.

En la presente invención, los polímeros reductores de resistencia se producen por medio de polimerización en masa para elaborar un polímero reductor de arrastre de ultra alto peso molecular, soluble en hidrocarburos, sustancialmente no cristalino. El polímero se produce por copolimerización en masa de α -olefinas 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 ultra 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 en masa 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 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 en masa" significa que el medio de polimerización contiene un catalizador primario, monómeros de α olefinas 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 en masa de la presente invención se pueden llevar a cabo utilizando cualquier catalizador de polimerización de alfa olefina, aunque se prefieran los catalizadores de Ziegler-Natta. Los catalizadores de Ziegler-Natta utilizados pueden ser de

165

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 metaloceno aplicables. En los sistemas de polimerización en masa, 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 en masa. 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

166

en masa 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 α -olefina. Uno o varios de los componentes de monómero de α -olefina 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 α -olefina en la medida en que la totalidad de los monómeros de α olefina tengan longitudes de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono. Los ejemplos no exclusivos de estos monómeros de α -olefina 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 en

masa 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 α -olefina y los monómeros vinilaromáticos se denominan colectivamente como comonómeros. A diferencia de los polímeros formados únicamente de monómeros de α -olefina, los copolímeros vinilaromáticos y de α -olefina generalmente son más solubles que los polímeros formados únicamente de monómeros de α -olefina 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 en masa 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 en masa con el fin de obtener pesos moleculares ultra 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 ultra alto peso molecular 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 ultra alto peso molecular.

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 en masa 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 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 adecuados 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 tiempo suficiente para incrementar la viscosidad de la mezcla

172

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 ultra alto peso molecular 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

173

ultra alto peso molecular es transportado a un molino o triturador 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

174

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 una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea 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

175

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 ultra alto peso molecular. 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 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 criogénico 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

176

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 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 ultra alto peso molecular. De manera muy habitual se utiliza agua. Para muchas otras mezclas, también se pueden utilizar

177

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 ultra alto peso molecular. 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,

178

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 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

179

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, 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 ultra alto peso molecular 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) uno o dos monómeros de α -olefina que tienen una longitud de cadena de carbono de entre 2 y 20 átomos de carbono;

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

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

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

vinil aromático en peso del copolímero de ultra alto peso molecular.

4. El copolímero de ultra alto peso molecular, de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 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 ultra alto peso molecular útil como un reductor de resistencia, que comprende:

(a) polimerizar en masa 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 ultra alto peso molecular, en donde el copolímero de ultra alto peso 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 ultra alto peso molecular, 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 ultra alto peso molecular, en donde el copolímero de ultra alto peso molecular 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, por 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, por 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 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 ultra alto peso

molecular 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 ultra alto peso molecular a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del copolímero de ultra alto peso molecular 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 ultra 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 ultra alto peso molecular.

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 en masa o polimerización en solución.

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

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

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 disel, 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 ultra alto peso molecular tiene un peso molecular que excede de 5 millones.