

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

Teléfono: (57-1) 347 3611
Telefax: (57-1) 211 8650
(57-1) 700 4814
Fax in U.S.A.: (1-305) 675 7743

Señor Director
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-019700- -00005-0000

Fecha: 2012-11-28 16:08:44
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 523 RESPUESTA

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 45

Trámite : 011
Evento : 378
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 09.019.700
Asunto : Solicitud de patente para **MEJORADOR DE FLUJO DE LÁTEX INHIBIDO CON HIDRATO**
Solicitante : CONOCOPHILLIPS COMPANY
Fecha de solicitud : 26 de Febrero de 2009

1. Yo, Luz Clemencia DE PÁEZ, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, me refiero al oficio No. 15417 notificado por fijación en lista el 4 de Septiembre de 2012.

2. Mediante oficio No. 15417 se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Las observaciones realizadas en el oficio se refieren a la claridad del pliego reivindicatorio, a la claridad del capítulo descriptivo, a la novedad de las reivindicaciones 1, 2, 7, 8, 9, 11 a 15 y 17 en vista del documento D1: US 5,639,925, al nivel inventivo de las reivindicaciones 3 a 6 en vista de los documentos D1 y D2: US 2004/0216780, y al nivel inventivo de las reivindicaciones 18 a 27 en vista de los documentos D1 y D3: US 3,857,402.

3. Respuesta a las objeciones

De este modo y con el objeto de atender las objeciones arriba mencionadas, se desea presentar las siguientes modificaciones, aclaraciones y argumentos:

3.1 Modificación de una solicitud en trámite

De acuerdo con el artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, donde se establece que la modificación de una solicitud es posible en cualquier momento del trámite mientras no implique una ampliación de la solicitud inicial, me permito presentar un nuevo pliego reivindicatorio conformado por 12 reivindicaciones, junto con un nuevo capítulo descriptivo.

3.2 Argumentos a favor de la claridad del pliego reivindicatorio

Se han eliminado las expresiones “aproximadamente”, “al menos”, “por lo menos”, “suficiente” y “pluralidad” de las reivindicaciones con el fin de definir la invención de forma más precisa.

Las expresiones objetadas por ser resultados a alcanzar han sido eliminadas del pliego reivindicatorio.

Adicionalmente, se han corregido todos los errores de traducción o digitación, con el fin de favorecer aún más la claridad del pliego reivindicatorio.

En consecuencia de lo anterior, se considera que las objeciones formuladas en cuanto a la falta de claridad de las reivindicaciones han sido superadas.

3.3 Argumentos a favor de la claridad del capítulo descriptivo

Se han corregido todos los errores de traducción, digitación y numeración en la descripción con el fin de divulgar la invención de manera apropiada e inequívoca.

Adicionalmente, se han convertido todas las unidades en las reivindicaciones y en la descripción al sistema internacional (SI).

3.4 Argumentos a favor de la patentabilidad del pliego reivindicatorio

Las reivindicaciones independientes 1 y 12 del nuevo pliego reivindicatorio están dirigidas a un método de producción de un reductor de resistencia. Puede notarse que los pasos reclamados no habían sido divulgados en ninguno de los documentos como estado de la técnica, por sí solos o en combinación.

Puede notarse en específico que las nuevas reivindicaciones independientes comprenden los pasos de:

- Agitar una mezcla en un ambiente libre de oxígeno, en donde la mezcla comprende
 - agua
 - uno o más surfactantes
 - un inhibidor de hidratos
 - un monómero
- polimerizar el monómero en la emulsión agitada mediante un iniciador y un catalizador

Ninguna posible combinación de los documentos del estado del arte citados tendrá como resultado el proceso reivindicado con todas sus características.

Adicionalmente, se le informa que la solicitud de patente en los Estados Unidos de América, homóloga a la presente, fue concedida con un pliego reivindicatorio esencialmente igual al presentado con el presente oficio. Se adjunta una copia de dicha publicación concedida.

Como consecuencia de lo anterior, las reivindicaciones independientes 1 y 12 son novedosas e inventivas sobre el estado del arte citado. Consecuentemente, las reivindicaciones 2 a 11 son también novedosas e inventivas en virtud de su dependencia de la reivindicación 1.

De acuerdo a todos los argumentos presentados, la presente solicitud cumple a cabalidad con los requerimientos exigidos en la Decisión 486 y las objeciones formuladas por el Examinador se ven superadas.

4. Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por el Examinador, se solicita atentamente proceder al otorgamiento de la solicitud de patente. En este sentido, respetuosamente recordamos al Examinador que la patente no podrá ser negada con base en

objeciones diferentes a las expuestas en la acción oficial No. 15417, toda vez que al no haber sido trasladadas a mi representada, dicha decisión violaría tanto el tenor literal del artículo 45 de la Decisión 486 como el derecho constitucional al debido proceso. En este evento, y con base en el inciso 2 del artículo 45, respetuosamente solicitamos al Examinador expedir una nueva acción oficial que permita a mi representada contra argumentar las mismas o modificar la solicitud con el fin de cumplir los requisitos de patentabilidad.

5. Anexos

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 12 reivindicaciones
- Nuevo capítulo descriptivo.
- Formulario de modificaciones en solicitud pendiente
- Solicitud concedida en los Estados Unidos de América

Señor Director,


LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

T.P.A. No. 23.555

COLO-13953-0841-005-7

☞ SML\SML\ID-231066\WPC13953
No. M-2012-231066\SML

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	Espacio reservado para el adhesivo de radicación
---	--

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
MODIFICACIONES Y/O CORRECCIONES

1. Identificación del Trámite

☐ Error material

☒ Modificación a una Solicitud en trámite

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ Registro de Diseño Industrial

☐ Esquema de Trazado de Circuitos Integrados

2. Datos del solicitante

Persona Natural

☐

Persona Jurídica

☒

CONOCOPHILLIPS COMPANY

Nombre o denominación / Nombre o razón social completa

Nombre representante legal

Tipo de empresa Micro ☐ Pequeña ☐ Mediana ☐ Otra ☐

Documento de identificación: ☐ C.C. ☐ C.E. ☐ NIT ☐ Otro Número _____

Nacionalidad/País de constitución	Dirección y domicilio del titular	Ciudad
Estados Unidos de América	600 North Dairy Ashford, Texas 77079,	Houston
Dirección electrónica		No. Fax
clientes@cavelier.com		2 11 86 50
		Número telefónico
		3 47 36 11

☐ Autorizo expresamente a la Superintendencia de Industria y Comercio para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico

3. Datos del apoderado:

Apellidos y Nombre
De Páez Luz Clemencia

Documento de identificación
C.C. 35.456.344

Tarjeta profesional
T.P.A. 23.555

Dirección y domicilio		Ciudad
Carrera 4ª No. 72 –35		Bogotá
Dirección electrónica	No. Fax	Número telefónico
cavelier@cavelier.com	2 11 86 50	3 47 36 11

En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de su radicación o protocolo de poder general

4. Datos del trámite

Corrección:

Expediente No 09.019.700

Aparece

Debe ser

Modificación:



Modificación al capítulo reivindicatorio.

Presento nuevo capítulo reivindicatorio compuesto por 12 reivindicaciones y pido respetuosamente que el examen de patentabilidad sea realizado sobre estas nuevas reivindicaciones presentadas. Respetuosamente manifiesto que a pesar de eliminar materia del pliego reivindicatorio originalmente presentado, mi representada no renuncia a la protección que pueda obtener sobre dicha materia y se reserva el derecho de presentar una solicitud divisional que la contenga durante el trámite de la presente solicitud, beneficiándose de la fecha de prioridad inicialmente reivindicada.



Modificación al capítulo descriptivo.

Presento nuevo capítulo descriptivo , el cual solicito que sea tenido en cuenta al realizar del examen de patentabilidad



Modificación al resumen.



Modificación a los dibujos.



Modificación al solicitante.

5. Anexos



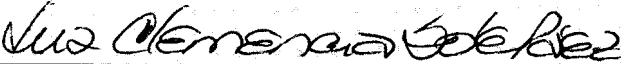
Poder, si fuere el caso.



Documento que contiene las modificaciones o correcciones.



Copia de la solicitud y sus anexos en formato magnético.

6. Firma	
Nombre y apellidos	Firma
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
C.C. 35.456.344 DE Usaquén	Tarjeta Profesional 23.555

 SML\NCA\WPC13953\ID-231244

MEJORADOR DE FLUJO DE LÁTEX INHIBIDO CON HIDRATO

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la Invención

La presente invención se relaciona generalmente con sistemas para la producción de fluidos (por ejemplo, petróleo o gas natural) desde formaciones subterráneas y para el transporte de fluidos producidos a través de oleoductos. En otro aspecto, la invención tiene que ver con el uso de un reductor de resistencia al avance de látex (mejorador de flujo) para reducir la caída de presión asociada con el flujo turbulento de un fluido que contiene hidrocarburo a través de oleoductos submarinos.

2. Descripción de la técnica anterior

Una variedad de reductores de resistencia al avance se han utilizado en el pasado para reducir la caída de presión asociada con el flujo turbulento de un fluido a través de un oleoducto. Los polímeros con peso molecular ultra alto son conocidos por funcionar bien como reductores de resistencia al avance. En general, incrementar el peso molecular y la concentración de un polímero en el reductor de resistencia al avance incrementa la efectividad del reductor de resistencia al avance, con la limitación de que el polímero debe ser capaz de disolverse en el fluido huésped. Sin embargo, el reductor de resistencia al avance que contiene una gran concentración de polímeros con alto peso molecular generalmente no se puede transportar a través de las pequeñas líneas sobre grandes distancias porque ciertos tipos de reductores de resistencia al avance con alta viscosidad (por ejemplo, reductores de resistencia al avance del tipo gel) requieren presiones en la línea de suministro inaceptablemente altas y otros tipos de reductores de resistencia al avance que contengan partículas de polímeros sólidos (por ejemplo, reductores de resistencia al avance del tipo suspensión) pueden taponar las líneas de suministro. En el pasado, reductores de resistencia al avance de gel y suspensión no se habían enviado a ubicaciones submarinas debido a que una entrega submarina económica hubiese requerido pasar a través de largos conductos que tuvieran diámetros pequeños.

Se ha descubierto recientemente que ciertos tipos de reductores de resistencia al avance de látex se pueden transportar efectivamente a través de largos conductos que tengan diámetros pequeños debido a que tales reductores de resistencia al avance tienen relativamente una baja viscosidad y contienen relativamente pequeñas partículas del polímero de reducción de resistencia al avance. Sin embargo, la presencia de agua en los reductores de resistencia al avance de látex presenta una desventaja potencial para la

implementación de dichos reductores de resistencia al avance en usos donde ellos podrían entrar en contacto con gas natural bajo condiciones de baja temperatura y/o alta presión (por ejemplo, condiciones submarinas). Cuando un reductor de resistencia al avance de látex que contiene agua entra en contacto con gas natural a bajas temperaturas y/o altas presiones, se pueden formar hidratos de gas natural. Si los hidratos de gas forman se forman en el conducto que transporta el reductor de resistencia al avance, el conducto puede taponarse. Así, los reductores de resistencia al avance de látex que contienen agua no se han utilizado para uso submarino donde pueden entrar en contacto con gas natural a bajas temperaturas y altas presiones.

RESUMEN DE LA INVENCION

En una modalidad de la presente invención, se suministra un método que comprende: (a) transportar un reductor de resistencia al avance de látex a través de un conducto de inyección de una línea umbilical submarina; y (b) introducir el reductor de resistencia al avance transportado en una ubicación submarina en un fluido que se origina de una formación subterránea, en donde el reductor de resistencia al avance comprende un inhibidor de hidrato en una cantidad suficiente para prevenir la formación de hidratos de gas del contacto del reductor de resistencia al avance con el gas natural bajo condiciones en las que el reductor de resistencia al avance se introduce en el fluido.

En otra modalidad de la presente invención, se suministra un reductor de resistencia al avance que comprende una fase continua de líquido y una fase dispersa. La fase continua de líquido comprende agua y un inhibidor de hidrato, mientras que la fase dispersa comprende partículas de un polímero de reducción de resistencia al avance. La proporción de peso del inhibidor de hidrato con el agua en la fase continua está en el intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. Las partículas del polímero de reducción de resistencia al avance en la fase dispersa tiene un tamaño de partícula principal menor de aproximadamente 10 micras. El inhibidor de hidrato de la fase continua es una composición que cuando se mezcla con agua destilada en una proporción de 1:1 produce una mezcla de líquido inhibido con hidrato que tiene una temperatura de formación con hidrato de gas a 13.79 MPa que es al menos -12.22°C menor que la temperatura de formación con hidrato de gas del agua destilada a 13.79 MPa.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Una modalidad preferida de la presente invención se describe en detalle abajo en referencia a los dibujos adjuntos, en donde:

La Figura 1 es una representación simplificada de un sistema de producción mar adentro que incluye una pluralidad de pozos submarinos conectados a un múltiple de producción común el cual está unido a una plataforma mar adentro por medio de una línea de flujo submarina, particularmente ilustra una línea umbilical que corre desde la plataforma mar adentro hasta el múltiple de producción;

La Figura 2 es una vista parcialmente cortada de una línea umbilical, particularmente ilustra los diferentes conductos eléctricos y de fluido contenidos en la línea umbilical;

La Figura 3 es una representación simplificada de un pozo abierto usado para producir un fluido de una formación subterránea, cuando el pozo se equipa con un conducto de entrega aditivo para la introducción en fondo de pozo de uno o más aditivos, que pueden contener un reductor de resistencia al avance inhibido con hidrato, en un fluido producido antes para transportar el fluido a la superficie sólida; y

La Figura es un gráfica simulada por computadora de una formación con hidrato de gas para agua y para dos diferentes mezclas de agua y glicol monetileno (MEG), particularmente que ilustra cómo la temperatura de la formación con hidrato de gas varía con la presión y con la concentración de MEG.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

En referencia inicialmente a la Figura 1, se ilustra un sistema de producción mar adentro simplificado que incluye una pluralidad de pozos submarinos 10, un múltiple de producción común 12, una plataforma mar adentro 14, una línea de flujo submarina 16 y una línea umbilical 18. Cada pozo 10 se opera para extraer un fluido que contenga hidrocarburo de una formación subterránea 20. En una modalidad de la presente invención, el fluido que contiene hidrocarburo puede contener al menos 10, al menos 25 o al menos 50 por ciento de petróleo crudo. Los fluidos que contienen hidrocarburos producidos por cada pozo 10 pueden combinarse en el múltiple de producción 12 y después de eso trasportarse por medio de la línea de flujo 16 a una plataforma 14. Un primer extremo 22 de la línea umbilical 18 se conecta con una instalación de control en la plataforma 14, mientras que el segundo extremo 24 de la línea umbilical 18 se conecta a los pozos 10, al múltiple 12 y/o a la línea de flujo 16.

En referencia ahora a la Figura 2, la línea umbilical 18 puede incluir una pluralidad de conductos eléctricos 26, una pluralidad de conductos de fluido y una pluralidad de

capas protectoras 30 que rodean los conductos eléctricos 26 y los conductos de flujo 28. En referencia a las Figuras 1 y 2, los conductos eléctricos 26 pueden llevar energía de la plataforma 14 a los pozos 10 y/o al múltiple 12. Los conductos de fluido 28, comúnmente referidos como líneas de inyección química, son típicamente usados para inyectar químicos de aseguramiento de flujo de baja viscosidad en los fluidos producidos que contienen hidrocarburos transportados a la plataforma 14 por medio de la línea de flujo 16. Los químicos de aseguramiento de flujo que se inyectan a través de los conductos de fluido incluyen, pero no están limitados, inhibidores de corrosión, inhibidores de parafina, inhibidores de escala, inhibidor de incrustación, pesticidas, desmulsificador, depurador de sulfuro de hidrogeno, depurador de oxígeno, tratamientos de agua e inhibidores de asfalteno. La longitud de la línea umbilical y la línea de flujo puede ser de al menos 152.4 m, de al menos 304.8 m, o en un intervalo desde 1524 m hasta 48.28 km. El diámetro interior promedio de cada conducto de fluido 28 puede ser de aproximadamente 127 mm o menor, de aproximadamente 63.5 mm o menor, de aproximadamente 25.4 mm o menor, de aproximadamente 12.7 mm o menor o de 6.35 mm.

De acuerdo con una de las modalidades de la presente invención, un reductor de resistencia al avance, descrito en detalle abajo, se transporta a través de al menos un conducto de fluido 28 de la línea umbilical 18. Después de transportarse a través del conducto de fluido 28, el reductor de resistencia al avance se puede introducir en el fluido huésped que contiene hidrocarburo originado de una formación subterránea 20. La ubicación submarina donde el reductor de resistencia al avance se introduce en el fluido huésped que contiene hidrocarburo puede ser en la línea de flujo 16, en el múltiple 12 y/o en cada pozo individual 10, como se describe en detalle abajo.

Generalmente, la temperatura del reductor de resistencia al avance durante el transporte a través del conducto de fluido 28 es relativamente baja debido al frío ambiente submarino alrededor de la línea umbilical 18. Además, la presión a la cual el reductor de resistencia al avance se transporta a través del conducto de flujo 28 es relativamente alta debido a la carga estática y a la retropresión de la línea. En una modalidad, el reductor de resistencia al avance se puede inyectar en un fluido huésped que contiene hidrocarburo en la ubicación submarina donde la temperatura está en el intervalo desde aproximadamente -3.89 a aproximadamente 37.78°C , aproximadamente -1.11 a aproximadamente 23.89°C , o 1.67 a 10°C , y la presión está en el intervalo de desde aproximadamente 3.45 MPa a aproximadamente 68.94 MPa, aproximadamente 3.45 a aproximadamente 51.71 MPa o 6.89 a 34.47 MPa. En una modalidad, la temperatura en la ubicación submarina donde el reductor de resistencia al avance se inyecta en el fluido huésped que contiene hidrocarburo es de al menos aproximadamente 10 , aproximadamente -6.67 o aproximadamente -1.11°C inferior a la temperatura de

formación de hidrato de gas del agua destilada en la presión de la ubicación submarina de inyección. Típicamente, la temperatura del reductor de resistencia al avance en el punto de introducción en el fluido huésped será la mínima temperatura del reductor de resistencia al avance en el conducto de fluido 28 de la línea umbilical 18, mientras la presión del reductor de resistencia al avance al punto de introducción en el fluido producido será la máxima presión del reductor de resistencia al avance en el conducto de fluido 28 de la línea umbilical 18. Los reductores de resistencia al avance capaces de implementación en la presente invención pueden poseer propiedades físicas que les permitan ser bombeados a través del conducto de fluido 28 de la línea umbilical 18 en las condiciones de operación típicas con una caída de presión de menos de aproximadamente 113.1 kPa por metro, de menos de aproximadamente 56.55 kPa por metro o de menos de 22.62 kPa por metro.

La Figura 3 ilustra una modalidad de la presente invención donde el reductor de resistencia al avance se introduce en un fluido huésped que contiene hidrocarburo en una ubicación de fondo de pozo. Como se muestra en la Figura 3, el pozo puede incluir una tubería de revestimiento exterior 32, una tubería de producción interior 34 y un conducto de inyección aditiva 36. Durante la operación del pozo 10, un aditivo que contiene un reductor de resistencia al avance y suministrado por una línea umbilical 18 se transporta al fondo de pozo por medio de un conducto de inyección aditiva 36. El reductor de resistencia al avance contenido en el aditivo será descrito en detalle abajo. El aditivo puede comprender al menos aproximadamente 10, al menos aproximadamente 50, al menos aproximadamente 75 o al menos 90 porcentaje en peso de reductor de resistencia al avance. En una modalidad, el aditivo contiene el reductor de resistencia al avance en combinación con uno o más químicos de aseguramiento de flujo convencionales. El aditivo puede comprender en un intervalo desde aproximadamente 5 a aproximadamente 75 por ciento en peso de partículas de polímero reductoras de resistencia al avance sólidas, en un intervalo desde aproximadamente 10 a aproximadamente 60 por ciento en peso de partículas de polímero reductoras de resistencia al avance, o en un intervalo desde 15 a 45 por ciento en peso de partículas de polímero reductoras de resistencia al avance.

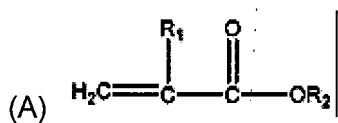
En referencia de nuevo a la Figura 3, durante la operación del pozo 10, el fluido huésped que contiene hidrocarburo pasa desde una formación subterránea 20, a través de la perforación 40 en la tubería de revestimiento exterior 32, y en la tubería de revestimiento interior 32, donde se combina con el aditivo para así producir un fluido combinado/tratado que comprende el reductor de resistencia al avance y el fluido huésped. El resultado del fluido tratado puede por ello transportarse ascendentemente a través de la tubería de producción interior 34 a o cerca del lecho marino 38.

La cantidad de reductor de resistencia al avance combinado con el fluido huésped que contiene hidrocarburo se puede expresar en términos de concentración del polímero de reducción de resistencia al avance en el líquido que contiene hidrocarburo del fluido huésped. La concentración de polímero de reducción de resistencia al avance en un componente líquido que contiene hidrocarburo puede estar en un intervalo desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500 ppmw, en un intervalo desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 200 ppmw, en un intervalo desde aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ppmw o en un intervalo desde 2 a 50 ppmw. Cuando se introduce el aditivo en el fluido huésped que contiene hidrocarburo, al menos aproximadamente 50 por ciento en peso, al menos aproximadamente 75 por ciento en peso o al menos 95 por ciento en peso de las partículas polímero de reducción de resistencia al avance sólidas se pueden disolver por el fluido huésped.

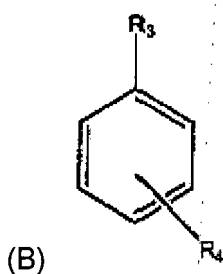
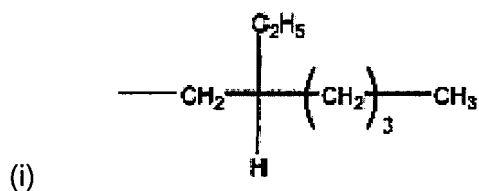
En referencia a las Figuras 1 y 3, después de ser llevado a o cerca del lecho marino, el fluido tratado puede transportarse a un múltiple 12 y finalmente a una plataforma mar adentro 14 por medio de la línea de flujo 16. Después de que el fluido tratado contiene el reductor de resistencia al avance, la caída de presión asociada con el flujo del fluido tratado a través de la tubería de producción 34 y la línea de flujo 16 se reduce relativa a la caída de presión que sería asociada con el flujo del producto líquido no tratado.

En una modalidad de la presente invención, el reductor de resistencia al avance empleado en la presente invención puede ser un reductor de resistencia al avance de látex que comprende un polímero de alto peso molecular disperso en una fase continua acuosa. El reductor de resistencia al avance de látex se puede preparar por medio de polimerización de emulsión de una mezcla de reacción que comprende uno o más monómeros, una fase continua, al menos un tensoactivo y un sistema de iniciación. La fase continua generalmente comprende al menos un componente seleccionado de un grupo que consiste de agua, líquidos orgánicos polares y mezclas de éstos. Cuando el agua es el constituyente seleccionado de la fase continua, la mezcla de reacción puede también comprender un amortiguador. Como se describe además abajo, la fase continua comprende también un inhibidor de hidrato.

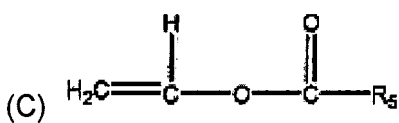
El monómero usado para formar el polímero de reducción de avance de alto peso molecular puede incluir, pero no estar limitado a, uno o más de los monómeros seleccionados del grupo que consiste de:



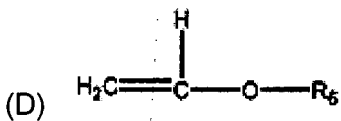
Donde R_1 es H o un radical alquilo C1-C10, más preferiblemente R_1 es H, CH_3 o C_2H_5 , y R_2 es H o un radical alquilo C1-C30, más preferiblemente R_2 es un radical alquilo C4-C18, y es más preferiblemente representado por la fórmula (i) que sigue



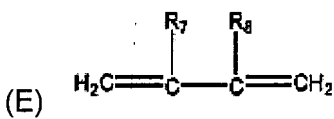
En donde R_3 es $\text{CH}=\text{CH}_2$ o $\text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}_2$ y R_4 es H o un radical alquilo C1-C30, más preferiblemente R_4 es H o un radical alquilo C4-C18, un anillo fenilo con 0-5 sustituyentes, un anillo naftilo con 0-7 sustituyente, o un anillo piridilo con 0-4 sustituyentes;



En donde R_5 es H o un radical alquilo C1-C30, y preferiblemente R_5 es un radical alquilo C4-C18;

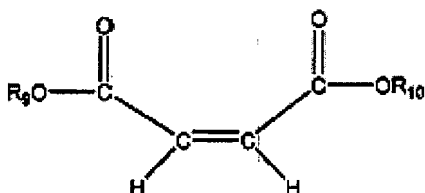


En donde R_6 es un H o un radical alquilo C1-C30, preferiblemente R_6 es un radical alquilo C4-C18.



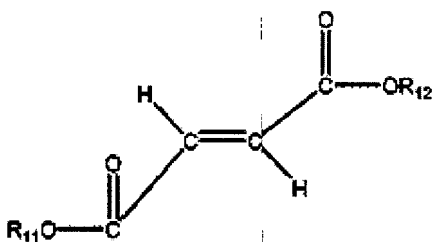
En donde R_7 es un radical H o alquilo C1-C18, más preferiblemente R_7 es radical un H o alquilo C1-C16, y R_8 es un radical H o alquilo C1-C18, más preferiblemente R_8 es H o un radical alquilo C1-C6, y más preferiblemente R_8 es H o CH_3 , también, los H_2 en los carbonos 1 y 4 representados arriba pueden ser reemplazados por radicales alquilo C1-C18 o radicales alquilo C1-C6;

(F) maleatos tales como



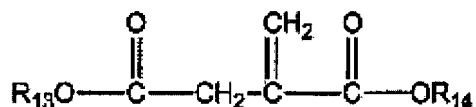
En donde R_9 y R_{10} son independientemente los radicales H, alquilo C1-C30, arilo, cicloalquilo o heterocíclico;

(G) fumaratos tales como



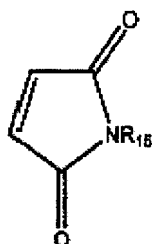
En donde R_{11} y R_{12} son los radicales independientemente H, alquilo C1-C30, arilo, cicloalquilo o heterocíclico;

(G) itaconatos tales como



En donde R_{13} y R_{14} son independientemente los radicales H, alquilo C1-C30, arilo, cicloalquilo o heterocíclico;

(H) maleimidas tales como



En donde R₁₅ es un radical H, un alquilo C1-C30, arilo, cicloalquilo o heterocíclico.

5 En otra modalidad, los monómeros de fórmula (A) son preferidos, especialmente monómeros metacrilatos de la fórmula (A), y más especialmente los monómeros 2-etilexil metacrilato de la fórmula (A).

10 El tensoactivo usado en la mezcla de reacción puede incluir al menos un tensoactivo aniónico o no iónico con HLB alto. El término "número HLB" se refiere al balance hidrófilo-lipófilo de un tensoactivo en una emulsión. El número HLB se determina por el método descrito por W.C. Griffin en *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1, 311 (1949) y *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 55, 249 (1954), que se incorpora aquí como referencia. Como se usa aquí, "HLB alto" debe denotar un número HLB de 7 o mayor. El número de tensoactivos para uso con la formación de la mezcla de reacción puede ser al menos aproximadamente 8, aproximadamente 10 o aproximadamente 12.

20 Ejemplarmente los tensoactivos aniónicos con alto HLB incluyen alquil sulfatos con HLB alto, alquil éter sulfatos, dialquil sulfosuccinatos, alquilo fosfatos, alquil aril sulfonatos y sarcosinatos. Ejemplos comerciales de tensoactivos aniónicos con alto HLB incluyen laurilsulfato sódico (disponible como RHODAPONTM LSB de Rhodia Incorporated, Cranbury, NJ), sulfosuccinato sódico de dioctilo (disponible como AEROSOLTM OT de Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ), sal de 2-etilexil polifosfato sodio (disponible de Jarchem Industries Inc., Newark, NJ), dodecilbenceno sulfonato sódico (disponible como NORFOXTM 40 de Norman, Fox & Co., Vernon, CA), y lauroil sarcosinato de sodio (disponible como HAMPOSYLTM L-30 de Hampshire Chemical Corp., Lexington, MA).

30 Ejemplarmente los tensoactivos no iónico con alto HLB incluyen ésteres de sorbitán, ésteres de ácidos grasos PEG, ésteres de glicerina etoxilados, aminas de grasa etoxiladas, ésteres de sorbitán etoxilados, tensoactivos de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, ésteres de alcohol/ácidos grasos, alcoholes etoxilados, ácidos grasos etoxilados, aceites de ricino alcoxilados, ésteres de glicerina, alcoholes lineales etoxilados y alquil feholes etoxilados. Ejemplos comerciales de tensoactivos no iónicos con alto HLB incluyen nonilfenoxi y octilfenoxi poli(etileneoxi) etanoles (disponibles como la serie IGEPALTM CA y CO, respectivamente de Rhodia, Cranbury, NJ), alcoholes primarios etoxilados, C8 a C18 (tales como RHODASURFTM LA-9 de Rhodia Inc.,

Cranbury, NJ), alcoholes secundarios etoxilados C11 a C15 (disponibles como la serie TERGITOL™ 15-S, que incluye 15-S-7, 15-S-9, 15-S-12, de Dow Chemical Company, Midland, MI), ésteres de ácidos grasos polioxietileno de sorbitán (disponible como la serie TWEEN™ de tensoactivos de Uniquema, Wilmington, DE), oleil éter de óxido de polietileno (25) (disponible como SIPONIC™ Y-500-70 de Americal Alcolac Chemical Co., Baltimore, MD), alcoholes poliéter de alquilarilo (disponible como la serie TRITON™ X, que incluye X-100, X-165, X-305 y X-405, de Dow Chemical Company, Midland, MI).

El sistema de iniciación para use en la mezcla de reacción puede ser cualquier sistema adecuado para la generación de radicales libres necesario para facilitar la polimerización de la emulsión. Los iniciadores posibles incluyen persulfatos (por ejemplo, persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio), persulfatos peroxi y peróxidos (por ejemplo, hidroperóxido terc-butil) usado solo o en combinación con uno o más componentes de reducción y/o aceleradores. Los posibles componentes de reducción incluyen, pero no están limitados a, bisulfitos, metabisulfitos, ácido ascórbico, ácido eritórbico y formaldehído sulfoxilato de sodio. Los posibles aceleradores incluyen, pero no están limitados a, cualquier composición que contenga un metal de transición que contenga dos estados de oxidación tales como, por ejemplo, sulfato ferroso y sulfato ferroso de amonio. Alternativamente, las técnicas de iniciación térmicas y de radiación conocidas se pueden emplear para generar radicales libres.

Cuando el agua se usa para formar la mezcla de reacción, el agua puede ser agua purificada tales como agua destilada o desionizada. Sin embargo, la fase continua de emulsión puede también comprender líquidos orgánicos polares o soluciones acuosas de líquidos orgánicos polares, tales como aquellos enunciados abajo.

Como se notó previamente, la mezcla de reacción puede incluir opcionalmente un amortiguador. El amortiguador puede comprender cualquier amortiguador conocido que sea compatible con el sistema de iniciación tal como, por ejemplo, amortiguadores de carbonato, fosfato y/o borato.

Como se anotó previamente, la mezcla de reacción puede incluir opcionalmente al menos un inhibidor de hidrato. El inhibidor de hidrato puede ser un inhibidor de hidrato termodinámico tal como, por ejemplo, un alcohol y/o un poliol. En una modalidad, el inhibidor de hidrato puede comprender uno o más alcoholes polihídricos y/o uno o más éteres de alcoholes polihídricos. Alcoholes polihídricos adecuados incluyen, pero no están limitados a, monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, monopropilenglicol y/o dipropilenglicol. Éteres de alcoholes polihídricos adecuados incluyen, pero no están limitados a, éter monometílico de etileno glicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol y éter monometílico de dipropilenglicol.

Generalmente, el inhibidor de hidrato puede ser cualquier composición que cuando se mezcle con agua destilada en una proporción en peso de 1:1 produzca una mezcla líquida inhibida con hidrato que tiene una temperatura de formación de hidrato de gas a 13.79 MPa que es menos que la temperatura de formación de hidrato de gas del agua destilada a 13.79 MPa por una cantidad en un intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 65.55°C, aproximadamente -66.67 a aproximadamente 26.67°C, o -1.11 a 15.55°C. Por ejemplo, el monoetilenglicol se clasifica como un inhibidor de hidrato debido a que la temperatura de formación de hidrato de gas del agua destilada a 13.79 MPa es de aproximadamente 21.11°C, mientras que la temperatura de formación de hidrato de gas de una mezcla 1:1 de agua destilada y monoetilenglicol a 2.000 es de aproximadamente -2.22°C. Así, el monoetilenglicol reduce la temperatura de formación de hidrato de gas del agua destilada a 13.79 MPa en aproximadamente 55.55°C cuando se agrega al agua destilada en una proporción en peso de 1:1. Se debe notar que la temperatura de formación de hidrato de gas de un líquido particular puede variar dependiendo de la constitución composicional del gas natural usado para determinar la temperatura de formación de hidrato de gas. Por lo tanto, cuando la temperatura de formación de hidrato de gas se usa aquí para definir qué constituye un "inhibidor de hidrato", se presume que dicha temperatura de formación de hidrato de gas se determine usando una composición de gas natural que contiene 92 moles por ciento de metano, 5 moles por ciento de etano y 3 moles por ciento de propano.

En la formación de mezclas de reacción, el monómero, el agua, al menos un tensoactivo y opcionalmente un inhibidor de hidrato pueden combinarse bajo una atmósfera sustancialmente libre de oxígeno que se mantiene a menos de aproximadamente 1.000 ppmw de oxígeno o a menos de 100 ppmw de oxígeno. La atmósfera libre de oxígeno se puede mantener mediante una limpieza constante del recipiente de reacción con un gas inerte tal como nitrógeno y/o argón. La temperatura del sistema puede mantenerse a un nivel de desde el punto de congelación de la fase continua hasta aproximadamente 60°C, o desde aproximadamente 0 a aproximadamente 45°C, o desde 0 a 30°C. La presión del sistema puede mantenerse en un intervalo desde aproximadamente 34.47 a aproximadamente 689.48 kPa, o aproximadamente 68.95 a aproximadamente 172.37 kPa, o aproximadamente atmosférica. Sin embargo, altas presiones de hasta aproximadamente 2.07 MPa pueden ser necesarias para polimerizar ciertos monómeros, tales como diolefinas. A continuación, un amortiguador se puede agregar, si se requiere, seguido de una adición del sistema de iniciación, o todos al tiempo o sobre el tiempo. La reacción de polimerización se lleva a cabo con una cantidad suficiente de tiempo para alcanzar al menos una conversión del 90 por ciento en peso de los monómeros. Típicamente, este periodo de tiempo está en un intervalo desde

aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas, o 3 a 5 horas. Durante la polimerización, la mezcla de reacción puede agitarse continuamente.

La siguiente tabla establece los intervalos de anchura y estrechez para las cantidades de los ingredientes presentados en la mezcla de reacción.

Ingrediente	Intervalo de anchura	intervalo de estrechez
Monómero (% en peso de la mezcla de reacción)	10-60%	40-50%
Agua (% en peso de la mezcla de reacción)	20-80%	50-60%
Tensoactivo (% en peso de la mezcla de reacción)	0,1-10%	0,25-6%
Sistema de iniciación		
Monómero: Iniciador (proporción molar)	$1 \times 10^3:1 - 5 \times 10^6:1$	$1 \times 10^4:1 - 2 \times 10^6:1$
Monómero: Composición de reducción (proporción molar)	$1 \times 10^3:1 - 5 \times 10^6:1$	$1 \times 10^4:1 - 2 \times 10^6:1$
Acelerador: Iniciador (proporción molar)	$0,01:1 - 10:1$	$0,01 - 1:1$
Amortiguador	0 a la cantidad necesaria para alcanzar el pH de iniciación (el indicador dependiente típicamente entre aproximadamente 6,5 – 10)	
Inhibidor de hidrato	proporción en peso de inhibidor de hidrato a agua desde aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, desde aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, o 2:3 a 3:2	

La reacción de polimerización de emulsión produce una composición de látex que comprende una fase dispersa de partículas sólidas y una fase continua de líquido. El látex puede ser una dispersión coloidal estable que comprende una fase dispersa de partículas de polímero con alto peso molecular y una fase continua que comprende agua. Las partículas coloidales pueden estar comprendidas en un intervalo desde aproximadamente 10 a aproximadamente 60 por ciento en peso de látex, o en un intervalo desde aproximadamente 40 a aproximadamente 50 por ciento en peso de látex. La fase continua

puede comprender agua, tensoactivo con alto HLB, el inhibidor de hidrato (si lo presenta) y amortiguador como se necesite. El agua se presenta en un intervalo desde aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento en peso de látex, o aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso de látex. El tensoactivo con alto HLB se forma en un intervalo desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso de látex, o desde aproximadamente 0,25 a aproximadamente 6 por ciento en peso de látex. Como se notó en la tabla anterior, el amortiguador se presenta en una cantidad necesaria para alcanzar el pH requerido para la iniciación de la reacción de polimerización y depende del iniciador. Típicamente, el pH requerido para iniciar una reacción está en el intervalo desde 6.5 a 10.

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

La cantidad específica de inhibidor de hidrato empleado en el látex puede variar dependiendo de las condiciones de temperatura y presión bajo las que el reductor de resistencia al avance de látex será expuesto al gas natural y a la constitución composicional del gas natural. Generalmente, la cantidad de inhibidor de hidrato presente en el reductor de resistencia al avance de látex será al menos la menor cantidad necesario para reducir la temperatura de formación de hidrato de gas del reductor de resistencia al arrastre debajo de la temperatura a la cual hará contacto con el gas natural en la presión de contacto. La Figura 4 suministra una ilustración de cómo la temperatura, la presión y la concentración del inhibidor de hidrato (por ejemplo, monoetilenglicol (MEG)) afectan la formación de hidratos de gas natural. Las curvas de formación de hidrato ilustradas en la Figura 4 fueron desarrolladas usando un programa computacional con propietario de modelación. Estas curvas de formación de hidrato de gas fueron generadas por metano que contiene un porcentaje en peso de 92 moles de gas natural, 5 moles por ciento en peso de etano en peso y 3 moles por ciento en peso de propano. En general, las curvas de la Figura 4 muestran que la temperatura de formación de hidrato de gas descende con la presión de descenso e incrementan la concentración MEG (inhibidor de hidrato).

El polímero de reducción de resistencia al avance de la fase dispersa del látex puede tener un peso molecular promedio en peso (M_p) de al menos aproximadamente

1x10⁶ g/mol, o de al menos 5 x 10⁶ g/mol. Las partículas coloidales del polímero de reducción de resistencia al avance pueden tener un tamaño de partícula principal menor de aproximadamente 10 micras, menor de aproximadamente 1.000 nm (1 micra), en un intervalo desde aproximadamente 10 a aproximadamente 500 nm, o en un intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 250 nm. Al menos aproximadamente 95 por ciento en peso de partículas coloidales pueden ser mayores de aproximadamente 10 nm y menores de aproximadamente 500 nm. Al menos aproximadamente 95 por ciento en peso de las partículas puede ser mayor de aproximadamente 36 nm y menor de aproximadamente 250 nm. El polímero de la fase dispersa puede exhibir poca o ninguna ramificación o reticulación. La fase continua puede tener un pH en un intervalo desde aproximadamente 4 a aproximadamente 10, o desde aproximadamente 6 a aproximadamente 8, y contiene pocos si es que algunos cationes multivalente.

Para que el polímero funcione como un reductor de resistencia al avance, el polímero se debe disolver o ser sustancialmente solvente en un fluido producido (por ejemplo, petróleo crudo y/o agua). La eficacia de las partículas de polímero con alto peso molecular como reductores de resistencia al avance cuando se agregan directamente a un fluido producido depende en gran medida de la temperatura del fluido producido. Por ejemplo, a temperaturas inferiores, el polímero se disuelve en un rango menor en el fluido producido, por lo tanto, se puede alcanzar una menor reducción de resistencia al avance. Sin embargo, cuando la temperatura del fluido producido está sobre aproximadamente 30°C o aproximadamente 40°C, el polímero se disuelve más rápidamente y se alcanza una reducción en la resistencia al avance apreciable.

El reductor de resistencia al avance empleado en la presente invención debe ser relativamente estable para que así se pueda almacenar por largos periodos de tiempo y después de esto ser empleado como un reductor de resistencia al avance efectivo sin modificaciones adicionales. Como se usa aquí, "estabilidad de anaquel" debe denotar la capacidad de una dispersión coloidal de estar almacenada por periodos significativos de tiempo sin que una cantidad significativa de la fase sólida dispersa se disuelva en la fase continua de líquido. El reductor de resistencia al avance modificado puede exhibir una estabilidad de anaquel tal que se disuelva menos de aproximadamente 25, aproximadamente 10 o aproximadamente 5 por ciento en peso de las partículas sólidas de los polímeros con alto peso molecular en una fase continua sobre un periodo de almacenamiento de 6 meses, donde el reductor de resistencia al avance se almacena sin agitación a una presión y temperatura estándar (STP) durante el periodo de almacenamiento de 6 meses.

Los reductores de resistencia al avance empleados en la presente invención pueden suministrar un porcentaje significativo de reducción de resistencia al avance (%DR). Por ejemplo, los reductores de resistencia al avance pueden suministrar al menos aproximadamente 5 por ciento de reducción de resistencia al avance, al menos aproximadamente 15 por ciento de reducción de resistencia al avance, o al menos 20 por ciento de reducción de resistencia al avance. La reducción de resistencia al avance porcentual y la forma en la que se calcula son descritas completamente en el ejemplo 3, abajo.

10 EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preparación de un Reductor de Resistencia al Avance Inhibido con Hidrato

15 En este ejemplo, un látex de reducción de resistencia al avance inhibido con hidrato fue preparado por polimerización de 2 etilexil metacrilato en una emulsión que comprende agua, tensoactivo, iniciador y un amortiguador.

20 La polimerización se llevó a cabo en un caldero de reacción forrado de 1.000 mL con un condensador, un agitador mecánico, un termopar, puertos del septo y entradas/salidas de nitrógeno.

25 El caldero se cargó con 200,00 gramos de 2-etilexil metacrilato (monómero), 140,82 gramos de etileno glicol (inhibidor de hidrato), 93,88 gramos de agua destilada, 18,80 gramos de Polystep® B-5 (tensoactivo, disponible de Stepan Company of Northfield, Illinois), 20,00 grmasos de Tergitol™ 15-S-7 (tensoactivo disponible de Dow Chemical Company of Midland, Michigan), 0,57 gramos de fosfato de potasio monobásico (amortiguador de pH), 0,44 gramos de fosfato de potasio dibásico (amortiguador de pH) u 0,001 gramos de sulfato ferroso amoniaco (acelerador de polimerización).

30 La mezcla se agitó usando un mezclador de tipo hoja a 400 rpm para emulsificar el monómero en el transportador de agua, glicol y tensoactivo. La mezcla fue entonces limpiada con nitrógeno para remover cualquier rastro de oxígeno en el reactor y enfriada a aproximadamente 5°C.

35 La reacción de polimerización se inició agregando en el reactor 10,0 mL de una solución de persulfato de amonio (0,3222 gramos de persulfato de amonio disuelto en 10 mL de agua destilada) en un intervalo de 1,00 mL por hora y 10,0 mL de una solución de formaldehído sulfoxilato sódico (0,0224 gramos de formaldehído sulfoxilato sódico disuelto

en 10,0 mL de agua destilada) en un intervalo de 1,00 mL por hora usando una jeringa de inflado por medio de un tubo de perforación pequeña. La reacción de polimerización fue llevada a cabo con agitación por aproximadamente 16 horas.

5 **Ejemplo 2: Preparación de un Reductor de Resistencia al Avance de Látex sin Inhibidor de hidrato**

En este ejemplo, un látex de reducción de resistencia al avance se preparó polimerizando el 2-etilexil metacrilato en una emulsión que comprende agua, tensoactivo, iniciador y amortiguador.

La polimerización se desarrolló en un caldero de reacción forrado de mL con un condensador, un agitador mecánico, un termopar, puertos de septo y entradas/salidas de nitrógeno.

El caldero se cargó con 0,231 g de hidrogenfosfato de sodio, 0,230 g de dihidrogenfosfato de potasio y 4,473 g de dodecil sulfonato de sodio. El caldero se limpió con nitrógeno toda la noche. A continuación, el caldero se cargó con 125 g de agua desoxigenada con grado PLC, los contenidos del caldero se mezclaron a 300 rpm, y la temperatura del caldero se fijó a 5°C utilizando el baño de circulación. El monómero 2-etilexil metacrilato (100 mL, 88,5 g) fue entonces purificado para remover cualquier inhibidor de polimerización presente, desoxigenado (burbujeando gas de nitrógeno a través de la solución), y transferido al caldero.

En este ejemplo, se prepararon cuatro iniciadores para adición al caldero: una solución de persulfato de amonio (APS) disolviendo 0,131 g de APS en 50,0 mL de agua; una solución de formaldehído sulfoxilato sódico (SFS) disolviendo 0,175 g de SDS en 100,0 mL de agua; una solución de sulfato ferroso disolviendo 0.021 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 10.0 mL de agua; y una solución de terc-butil hidroperóxido (TBHP) disolviendo 0,076 g de 70% de TBHP en 50,0 mL de agua.

El caldero se cargó entonces con 1,0 mL de solución de sulfato ferroso y durante un periodo de dos horas, 1,0 mL de solución de APS y 1,0 mL de solución de SFS se añadió concurrentemente. Luego de la adición de APS y SFS, se añadieron 1,0 mL de solución de TBHP y 1,0 mL de solución de SFS concurrentemente durante un periodo de dos horas.

El látex final se recolectó después de que la temperatura descendiera de nuevo a la temperatura inicial. El látex final (216, 58 g) comprendió 38,3% de polímero y una pequeña cantidad de coagulo (0,41 g).

5 Ejemplo 3: Mediciones de reducción de resistencia al avance del reductor de resistencia al avance de látex inhibido con hidrato y el reductor de resistencia al avance no inhibido con hidrato

Se realizó una prueba de circuito de flujo para evaluar la efectividad del látex como reductor de resistencia al avance. La reducción de resistencia al avance porcentual (%DR) se midió en una tubería de 30.48 m de longitud y 25.4 mm nominal (24.3 mm de diámetro interior) que contenía combustible diesel fluyendo a 45.32 litros por minuto. Antes de la prueba, se añadió el látex a una mezcla de 3 partes de keroseno a 2 partes de alcohol isopropilo por masa y se disolvió lentamente en condiciones de cortadura bajas para hacer una solución polimérica que contenía 0,43 a 0,45% de polímero por masa. La solución se inyectó en un intervalo de 16,8 mL/min en el diesel en el circuito de flujo. Esto corresponde a concentraciones de 1,8 a 2,0 ppm por masa en el diesel. La tasa de flujo volumétrico de diesel se mantuvo constante durante la prueba, y la caída de presión por fricción se mide sobre los 30.48 m de la tubería sin la presencia del reductor de resistencia al avance y con el reductor de resistencia al avance presente. El porcentaje de reducción de resistencia al avance se calculó de las medidas de presión que siguen:

$$\%DR = \frac{\Delta P_{lineabase} - \Delta P_{tratado}}{\Delta P_{lineabase}} \times 100\%$$

25 Donde $\Delta P_{lineabase}$ = la caída de presión por fricción no tratada con el reductor de resistencia al avance

$\Delta P_{tratado}$ = la caída de presión por fricción tratada con el reductor de resistencia al avance.

30 La composición del Ejemplo 1 se probó mediante el método descrito arriba y dio como resultado un 28 %DR. La composición del Ejemplo 2 se probó de la misma manera y dio como resultado un 25 %DR.

35 Ejemplo 4: Medición de la Formación de Hidrato en un Reductor de Resistencia al Avance de Látex inhibido con hidrato

La composición del Ejemplo 1 se envió a la prueba de formación de hidrato colocando 20 mL del látex en una celda de presión seguida de 32 cm³ de un gas natural

sintético (92% metano, 5% etano y 3% propano, todos porcentajes de mol) a 27.58 MPa manométrica. La celda se coloca con una pequeña ventana transparente para que el contenido pueda ser visualmente observable.

5 La celda se enfrió entonces a 4.44°C y se dejó a esta temperatura por un periodo de 24 horas. La presión en la celda se mantiene a 27.58 MPa manométrica mediante el uso de un pistón en la celda. El volumen de la celda desciende significativamente si se forman los hidratos (como el gas natural se absorbe en el fluido) y el pistón se mueve para mantener la presión de la celda a 27.58 MPa manométrica. No se observo ningún cambio en el volumen de la celda durante las 25 horas de la prueba. No se observaron indicaciones visibles de formación de hidratos de gas a través de la ventana.

Ejemplo 5: Medición de la Formación de Hidrato en el Reductor de Resistencia al Arrastre sin el Inhibidor de Hidrato

15 La composición del Ejemplo 2 se envió a la prueba de formación de hidrato colocando 20 mL del látex en una celda de presión seguida de 32 cm³ de gas natural sintético (92% metano, 5% etano y 3% propano, todos porcentajes de mol) a 27.58 MPa manométrica. La celda se coloca con una pequeña ventana transparente para que el contenido pueda ser visualmente observable.

25 La celda se enfrió entonces a 40°C y se dejó a esta temperatura por un periodo de 24 horas. La presión en la celda se mantiene a 27.58 MPa manométrica mediante el uso de un pistón en la celda. El volumen de la celda desciende significativamente si se forman los hidratos (como el gas natural se absorbe en el fluido) y el pistón se mueve para mantener la presión de la celda a 27.58 MPa. Se observó un cambio significativo en el volumen de la celda durante la prueba de 24 horas. Se observó una indicación visible de formación de hidrato de gas a través de la ventana.

30 Las formas preferidas de la invención descritas abajo son para ser utilizadas únicamente como ilustración, y no deben ser utilizadas en un sentido limitante para interpretar el alcance de la presente invención. Se pueden realizar prontamente modificaciones obvias a las modalidades ejemplares, establecidas anteriormente, por aquellos expertos en la técnica sin alejarse del espíritu de la presente invención.

INTERVALOS NUMÉRICOS

La presente descripción utiliza intervalos numéricos para cuantificar ciertos parámetros que se relacionan con la invención. Se debe entender que cuando se

suministran intervalos numéricos, tales intervalos son para interpretarse para suministrar un soporte literal para las limitaciones reivindicadas que sólo enumeren el valor inferior del intervalo así como también las limitaciones reivindicadas que sólo enumeren el valor superior del intervalo. Por ejemplo, un intervalo numérico descrito de 10 a 100 suministra un soporte literal para una reivindicación que indique "mayor a 10" (sin límites superiores) y una reivindicación que indique "menor a 100" (sin límites inferiores).

La presente descripción usa valores numéricos específicos para cuantificar ciertos parámetros que se relacionan con la invención, donde los valores numéricos específicos no son expresamente parte de un intervalo numérico. Se debe entender que cada valor numérico específico suministrado es para interpretarse para suministrar un soporte literal para un intervalo ancho, intermedio o estrecho. El intervalo amplio asociado con cada valor numérico específico es el valor numérico de más o menos 6 por ciento del valor numérico, aproximado a dos dígitos significativos. El intervalo intermedio asociado con cada valor numérico específico es un valor numérico de más o menos 30 por ciento del valor numérico, aproximado a dos dígitos significativos. El intervalo estrecho asociado con cada valor específico es el valor numérico de más o menos 15 por ciento del valor numérico, aproximado a dos dígitos significativos. Por ejemplo, si la especificación describe una temperatura específica de 16.67°C, tal descripción suministra un soporte literal para un intervalo numérico amplio de -3.89°C a 37.22°C (16.67°C +/- 20.55°C), un intervalo numérico intermedio de 6.11°C a 27.22°C (16.67°C +/- 10.55°C) y un intervalo numérico estrecho de 11.67°C a 21.667°C (16.67°C +/- 5°C). Estos intervalos numéricos amplio, intermedio y estrecho deben ser aplicados no sólo a los valores específicos, sino que también deben aplicarse a las diferencias entre valores específicos. Así, si la especificación describe una primera presión de 758.42 kPa y una segunda presión de 330.95 kPa (una diferencia de 427.47 kPa), los intervalos amplio, intermedio y estrecho para la diferencia de presión debería ser de 172.37 a 682.58 kPa, de 296.47 a 558.48 kPa y de 365.42 a 489.53 kPa, respectivamente.

DEFINICIONES

Como se utiliza aquí, el término "hidrato de gas" denota un material similar al hielo que contiene una celosía sólida abierta de agua que abarca, sin enlaces químicos, moléculas ligeras de hidrocarburo que se encuentran normalmente en el gas natural.

Como se utiliza aquí, el término "temperatura de formación de hidrato de gas" denota la temperatura en la cual un líquido acuoso que está en contacto con el gas natural que contiene 92 moles % de metano, 5 moles % de etano y 3 moles % de propano a una presión dada inicialmente cambia de estado líquido a sólido para así formar un

hidrato de gas. Por ejemplo, como se ilustra en la Figura 4, la temperatura de formación de hidrato de gas del agua destilada a 13.79 MPa puede ser de aproximadamente -2.22°C ; la temperatura de formación de hidrato de gas de una mezcla 1:3 de monoetilenglicol (MEG) y agua destilada a 13.79 MPa puede ser de aproximadamente 13.89°C ; y la temperatura de formación de hidrato de gas de una mezcla 1:3 de MEG y agua destilada a 2.000 puede ser de aproximadamente 21.11°C .

Como se utiliza aquí, el término “inhibidor de hidrato de gas” e “inhibidor de hidrato” denotan una composición que cuando se mezcla con un líquido acuoso produce una mezcla de líquido inhibido con hidrato que tiene una temperatura de formación de hidrato de gas inferior que el líquido acuoso original.

Como se utiliza aquí, el término “reductor de resistencia al avance” denota una composición que cuando se añade a un fluido huésped, es efectiva para reducir la caída de presión asociada con el flujo turbulento de un fluido huésped a través de un conducto.

Como se utiliza aquí, el término “reductor de resistencia al avance de látex” denota una composición que contiene una fase continua de líquido acuoso y una fase dispersa que comprende partículas de polímeros de reducción de resistencia al avance. Cuando el polímero de reducción de resistencia al avance de un reductor de resistencia al avance de látex se forma mediante polimerización de emulsión, la fase continua del reductor de resistencia al avance de látex puede formarse al menos parcialmente de un líquido empleado para la polimerización de emulsión o la fase continua se puede formar de un líquido completamente diferente desde un líquido empleado para la polimerización de emulsión. Sin embargo, la fase continua del reductor de resistencia al avance de látex debe ser un no solvente para una fase dispersa.

Como se utiliza aquí, el término “diámetro interior promedio” denota el diámetro interior de un conducto promediado a lo largo del conducto.

Como se utiliza aquí, los términos “que comprende”, “comprenden”, y “comprende” son términos de transición abierta usados para la transición de un sujeto enunciado antes por el término a uno o elementos enunciados después del término, donde el elemento o los elementos listados después del término de transición no son necesariamente los únicos elementos que constituyen al sujeto.

Como se utiliza aquí, los términos “que incluye”, “incluye”, e “incluyen” tienen el mismo significado abierto que “que comprende”, “comprende”, y “comprenden”.

Como se utiliza aquí, los términos “que tiene”, “tiene”, y “tienen” tienen el mismo significado abierto que “que comprende”, “comprende”, y “comprenden”.

5 Como se utiliza aquí, los términos “que contiene”, “contiene”, y “contienen” tienen el mismo significado abierto que “que comprende”, “comprende”, y “comprenden”.

Como se utiliza aquí, los términos “un”, “el”, y “dicho” significan uno o más.

10 Como se utiliza aquí, el término “y/o”, cuando se usa en una lista de dos o más elementos, significa que cualquiera de los elementos listados puede ser empleado por sí solo o que se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los elementos listados. Por ejemplo, si se describe una composición que contiene componentes A, B y/o C, la composición puede contener A solo; B solo; C solo; A y B combinados; A y C combinados; B y C combinados; o A, B y C combinados.

15

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende:

a) Agitar una mezcla en un ambiente libre de oxígeno para producir una emulsión agitada, en donde la mezcla comprende:

- i. agua;
- ii. uno o más surfactantes;
- iii. un inhibidor de hidrato; y
- iv. un monómero,

polimerizar el monómero en la emulsión agitada mediante un iniciador para generar radicales libres y un catalizador, para formar un reductor de resistencia de látex inhibido con hidrato.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el surfactante comprende un surfactante aniónico de alto HLB y un surfactante no iónico de alto HLB.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el inhibidor de hidrato es un alcohol polihídrico.

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el monómero es un monómero de metacrilato o acrilato.

5. El proceso de la reivindicación 1, en donde la mezcla comprende una solución reguladora.

6. El proceso de la reivindicación 5, en donde la solución reguladora mantiene el pH de la emulsión entre 6.5 y 10.

7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el iniciador para generar radicales libres se selecciona del grupo que consiste de: persulfato, persulfato peroxi y peróxido.

8. El proceso de la reivindicación 1, en donde la cantidad de inhibidor de hidrato en la mezcla es mayor al 25% en peso de la fase líquida continua de agua y el inhibidor de agua.

9. El proceso de la reivindicación 1, en donde el reductor de resistencia de látex inhibido de hidrato no se globuraliza después de un ciclo de congelamiento/descongelamiento.

5

10. El proceso de la reivindicación 1, en donde la temperatura para agitar la solución iniciadora está entre el punto de fusión de la mezcla y 50°C.

11. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador comprende un metal de transición que tiene dos estados de oxidación.

10

12. Un proceso que comprende:

a) Agitar una mezcla en un ambiente libre de oxigeno para producir una emulsión agitada, en donde la mezcla comprende:

15

- i. agua;
- ii. un surfactante que comprende un surfactante aniónico de alto HLB y un surfactante no iónico de alto HLB;
- iii. 25% o más en peso de un glicol en una mezcla portadora de agua y glicol; y
- iv. un monómero de metacrilato o acrilato,
- v. una cantidad necesaria de solución reguladora para mantener un pH entre 6.5 y 10 en la emulsión,

20

en donde la agitación no causa precipitados y ocurre entre la temperatura de fusión de la mezcla y 60°C,

b) polimerizar el monómero en la emulsión agitada mediante un iniciador para generar radicales libres y un catalizador, para formar un reductor de resistencia de látex inhibido con hidrato, en donde el reductor de resistencia de látex inhibido con hidrato no se globuraliza después de cinco ciclos consecutivos de congelamiento/descongelamiento.

25

30

RESUMEN

Un sistema para la reducción de la caída de presión asociada con el flujo de fluido turbulento a través de conductos submarinos. Tal reducción en la caída de presión se logra mediante el transporte de un reductor de resistencia al avance inhibido con hidrato a través de un conducto largo de diámetro pequeño, y después de esto inyectar un reductor de resistencia al avance en un fluido huésped en una ubicación submarina, para hacer un fluido tratado. El fluido se extrae entonces de la ubicación submarina por medio de un conducto de producción/transporte. La presencia del reductor de resistencia al avance en el fluido tratado reduce la caída de presión asociada con el flujo a través del conducto de producción/transporte.

15

SML\SML\ID-231067\WPC13953



US007884144B2

(12) **United States Patent**
Smith et al.

(10) **Patent No.:** **US 7,884,144 B2**
(45) **Date of Patent:** **Feb. 8, 2011**

(54) **HYDRATE INHIBITED LATEX FLOW IMPROVER**

(75) Inventors: **Kenneth W. Smith**, Tonkawa, OK (US);
Wayne R. Dreher, Jr., Katy, TX (US);
Timothy L. Burden, Ponca City, TX (US)

(73) Assignee: **ConocoPhillips Company**, Houston, TX (US)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 133 days.

(21) Appl. No.: **12/469,541**

(22) Filed: **May 20, 2009**

(65) **Prior Publication Data**
US 2010/0130681 A1 May 27, 2010

Related U.S. Application Data
(63) Continuation-in-part of application No. 11/460,689, filed on Jul. 28, 2006, now abandoned.

(51) **Int. Cl.**
C09K 3/00 (2006.01)
(52) **U.S. Cl.** **523/175**
(58) **Field of Classification Search** **523/175**
See application file for complete search history.

(56) **References Cited**
U.S. PATENT DOCUMENTS

3,857,402	A	12/1974	Schuh
4,881,566	A	11/1989	Ubels et al.
5,639,925	A	6/1997	Sloan et al.
5,993,608	A	11/1999	Abry et al.
6,723,683	B2	4/2004	Crossman et al.
6,825,290	B2 *	11/2004	Adam et al. 526/75
2002/0065352	A1	5/2002	Johnston et al.
2003/0191030	A1	10/2003	Blair et al.
2004/0216780	A1	11/2004	Hammonds et al.
2005/0049327	A1	3/2005	Jovancicevic et al.
2006/0144595	A1	7/2006	Milligan et al.
2006/0148928	A1	7/2006	Harris et al.

* cited by examiner
Primary Examiner—Edward J Cain

(57) **ABSTRACT**

A process in which a mixture is agitated in a substantially oxygen-free environment to produce an agitated emulsion. The mixture comprises water, one or more surfactants, a hydrate inhibitor, and a monomer. The monomer is then polymerized in the emulsion using an initiator and a catalyst to form a hydrate inhibited latex drag reducer.

12 Claims, 4 Drawing Sheets

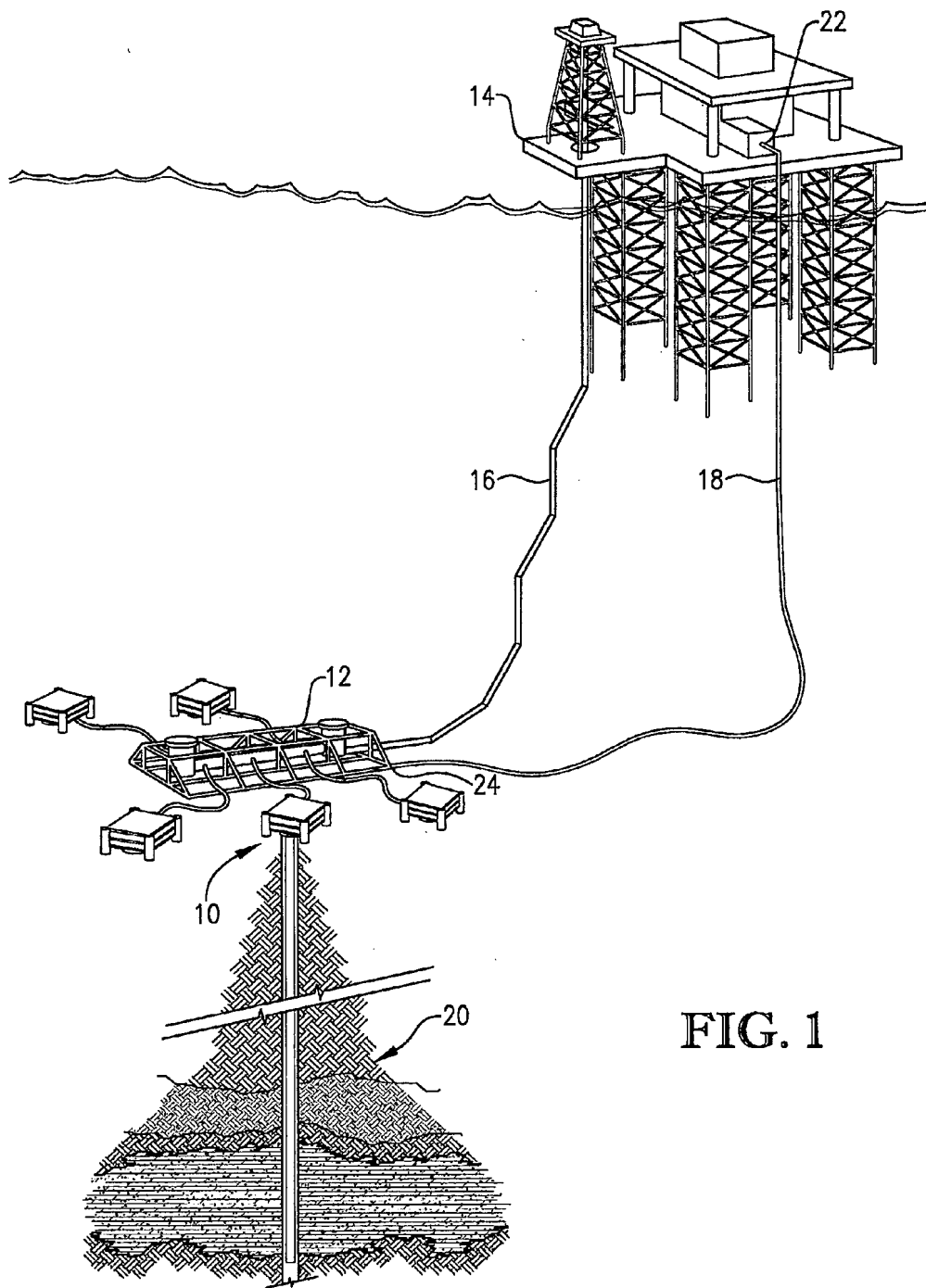


FIG. 1

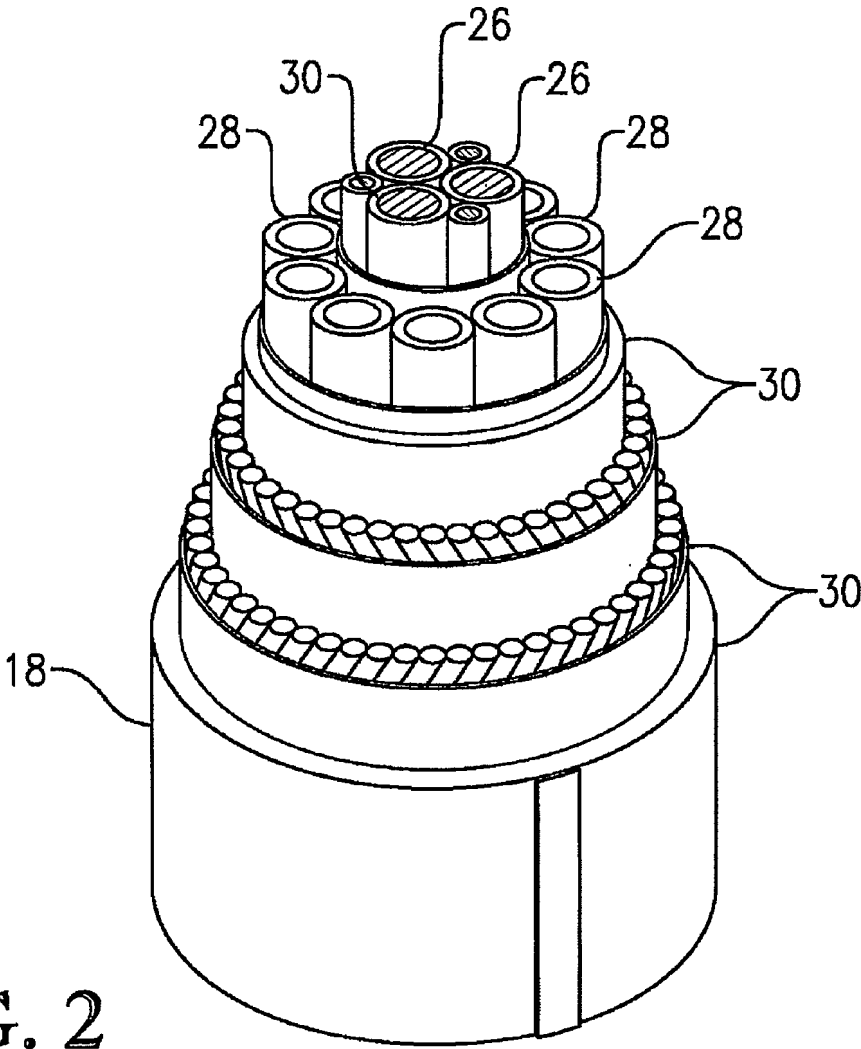


FIG. 2

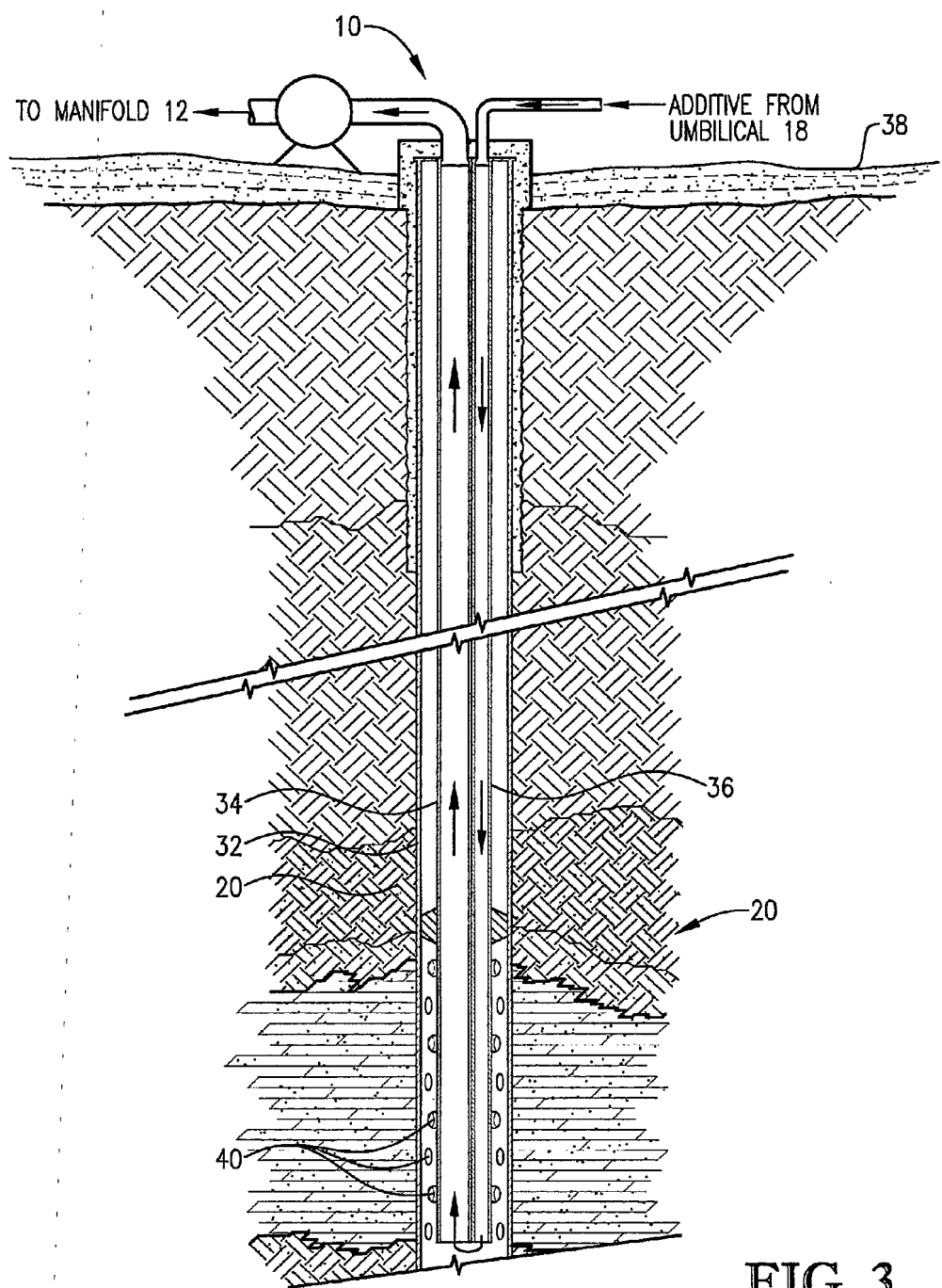


FIG. 3

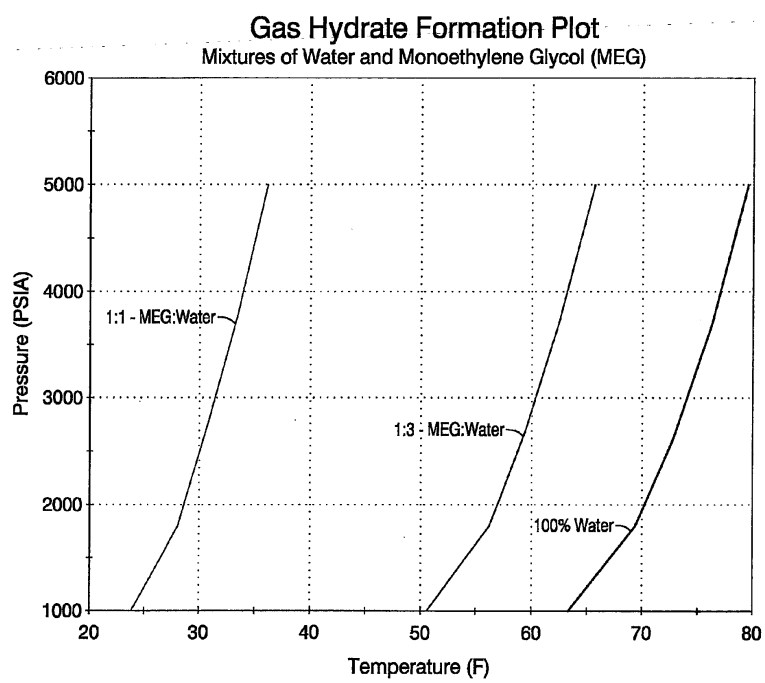


FIG. 4

1

HYDRATE INHIBITED LATEX FLOW IMPROVER

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

Continuation-in-part application of application Ser. No. 11/460,689 filed on Jul. 28, 2006 now abandoned.

STATEMENT REGARDING FEDERALLY SPONSORED RESEARCH OR DEVELOPMENT

None

FIELD OF THE INVENTION

Process for creating hydrate inhibited latex drag reducer during an emulsion polymerization batch process.

BACKGROUND OF THE INVENTION

A variety of drag reducers have been used in the past to reduce pressure loss associated with turbulent flow of a fluid through a pipeline. Ultra-high molecular weight polymers are known to function well as drag reducers. In general, increasing the molecular weight and concentration of the polymer in the drag reducer increases the effectiveness of the drag reducer, with the limitation that the polymer must be capable of dissolving into the host fluid. However, drag reducers containing large concentrations of high molecular weight polymers generally can not be transported through small lines over large distances because certain types of drag reducers with high viscosities (e.g., gel-type drag reducers) require unacceptably high delivery line pressures and other types of drag reducers containing polymer particles (e.g., suspension-type drag reducers) can plug the delivery lines. In the past, gel and suspension drag reducers have not been delivered to subsea locations because economical subsea delivery would require passage through long conduits having small diameters.

It has recently been discovered that certain types of latex drag reducers can be effectively transported through long conduits having small diameters because such drag reducers have a relatively low viscosity and contain relatively small particles of the drag-reducing polymer. However, the presence of water in latex drag reducers presents a potential drawback for implementing such drag reducers in applications where they might come into contact with natural gas under conditions of low temperature and/or high pressure (e.g., subsea conditions). When a water-containing latex drag reducer contacts natural gas at low temperatures and/or high pressures, natural gas hydrates may form. If gas hydrates form in the conduit carrying the drag reducer, the conduit can become plugged. Thus, water-containing latex drag reducers have not been employed for subsea applications where they might come into contact with natural gas at low temperatures and high pressures.

SUMMARY OF THE INVENTION

A process in which a mixture is agitated in a substantially oxygen-free environment to produce an agitated emulsion. The mixture comprises water, one or more surfactants, a hydrate inhibitor, and a monomer. The monomer is then polymerized in the emulsion using an initiator and a catalyst solution to form a hydrate inhibited latex drag reducer.

2

In another embodiment, the a mixture is agitated in a substantially oxygen-free environment to product an agitated emulsion. The mixture comprises water, a surfactant comprising a high HLB anionic surfactant and a high HLB non-ionic surfactant, at least about 25% of a glycol in a carrier mixture of water and glycol, a methacrylate or acrylate monomer and a amount of buffer necessary to achieve a pH from 6.5 to 10 in the emulsion. The agitation does not cause any precipitation and occurs at a temperature that can range from the freezing point of the mixture to 60° C. The agitated emulsion is then polymerized with a catalyst solution to form a hydrate inhibited latex drag reducer were the catalyst solution comprises an accelerator and a solution for generating free radicals. In this embodiment the hydrate inhibited latex drag reducer does not precipitate after five consecutive freeze/thaw cycles.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The invention, together with further advantages thereof, may best be understood by reference to the following description taken in conjunction with the accompanying drawings. FIG. 1 is a simplified depiction of an offshore production system including a plurality of subsea wells connected to a common production manifold which is tied back to an offshore platform via a subsea flowline, particularly illustrating an umbilical line running from the offshore platform to the production manifold; FIG. 2 is a partial cut-away view of an umbilical line, particularly illustrating the various electrical and fluid conduits contained in the umbilical line; FIG. 3 is a simplified depiction of a subsea wellbore used to produce a fluid from a subterranean formation, where the well is equipped with an additive delivery conduit for the down-hole introduction of one or more additives, which can contain a hydrate inhibited drag reducer, into the produced fluid prior to transporting the fluid to the ground surface; and FIG. 4 is a computer-simulated gas hydrate formation plot for water and for two different mixtures of water and monethylene glycol (MEG), particularly illustrating how gas hydrate formation temperature varies with pressure and with the MEG concentration.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Referring initially to FIG. 1, a simplified offshore production system is illustrated as including a plurality of subsea wells 10, a common production manifold 12, an offshore platform 14, a subsea flowline 16, and an umbilical line 18. Each well 10 is operable to extract a hydrocarbon-containing fluid from a subterranean formation 20. In one embodiment of the present invention, the hydrocarbon-containing fluid produced by wells 10 contains oil and/or natural gas. For example, the hydrocarbon-containing fluid can contain at least about 10, at least about 25, or at least 50 weight percent crude oil. The hydrocarbon-containing fluids produced by each well 10 can be combined in production manifold 12 and thereafter transported via flowline 16 to platform 14. A first end 22 of umbilical line 18 is connected to a control facility on platform 14, while a second end 24 of umbilical line 18 is connected to wells 10, manifold 12, and/or flowline 16. Referring now to FIG. 2, umbilical line 18 can include a plurality of electrical conduits 26, a plurality of fluid conduits 28, and a plurality of protective layers 30 surrounding electrical conduits 26 and fluid conduits 28. Referring to FIGS. 1 and 2, electrical conduits 26 can carry power from platform 14 to wells 10 and/or manifold 12. Fluid conduits 28, com-

3

monly referred to as chemical injection lines, are typically used to inject low-viscosity flow assurance chemicals into the produced hydrocarbon-containing fluids transported back to platform 14 via flowline 16. Typical flow assurance chemicals that are injected through fluid conduits 28 include, but are not limited to, corrosion inhibitors, paraffin inhibitors, scale inhibitors, biocides, demulsifiers, hydrogen sulfide scavengers, oxygen scavengers, water treatments, and asphaltene inhibitors. The length of umbilical line 18 and flowline 16 can be at least about 500 feet, at least about 1,000 feet, or in the range of from 5,000 feet to 30 miles. The average inside diameter of each fluid conduit 28 can be about 5 inches or less, about 2.5 inches or less, about 1 inch or less, about 0.5 inches or less, or 0.25 inches or less.

In accordance with one embodiment of the present invention, a drag reducer, described in detail below, is transported through at least one fluid conduit 28 of umbilical line 18. After being transported through fluid conduit 28, the drag reducer can be introduced into the hydrocarbon-containing host fluid originating from subterranean formation 20. The subsea location where the drag reducer is introduced into the hydrocarbon-containing host fluid can be in flowline 16, in manifold 12, and/or in each individual well 10, as described in further detail below.

Generally, the temperature of the drag reducer during transportation through fluid conduit 28 is relatively low due to the cool subsea environment around umbilical line 18. Further, the pressure at which the drag reducer is transported through fluid conduit 28 is relatively high due to the static head and line back pressure. In one embodiment, the drag reducer can be injected into the hydrocarbon-containing host fluid at a subsea location where the temperature is in the range of from about 25 to about 100° F., about 30 to about 75° F., or 35 to 50° F., and the pressure is in the range of from about 500 to about 10,000 psia, about 500 to about 7,500 psi, or 1,000 to 5,000 psi. In one embodiment, the temperature at the subsea location where the drag reducer is injected into the hydrocarbon-containing host fluid is at least about 10, about 20, or 30° F. lower than the gas hydrate formation temperature of distilled water at the pressure of the subsea injection location. Typically, the temperature of the drag reducer at the point of introduction into the host fluid will be the minimum temperature of the drag reducer in fluid conduit 28 of umbilical line 18, while the pressure of the drag reducer at the point of introduction into the produced fluid will be the maximum pressure of the drag reducer in fluid conduit 28 of umbilical line 18. Drag reducers capable of implementation in the present invention, can possess physical properties that allow them to be pumped through fluid conduit 28 of umbilical line 18 at typical operating conditions with a pressure drop of less than about 5 psi (pounds per square inch) per foot, less than about 2.5 psi per foot, or less than 1 psi per foot.

FIG. 3 illustrates an embodiment of the present invention where the drag reducer is introduced into the hydrocarbon-containing host fluid at a downhole location. As shown in FIG. 3, well 10 can include an outer casing 32, an inner production tubing 34, and an additive injection conduit 36. During operation of well 10, an additive containing a drag reducer and provided by umbilical line 18 is transported downhole via additive injection conduit 36. The drag reducer contained in the additive will be described in detail below. The additive can comprise at least about 10, at least about 50, at least about 75, or at least 90 weight percent drag reducer. In one embodiment, the additive consists essentially of the drag reducer alone. In another embodiment, the additive contains the drag reducer in combination with one or more conventional flow assurance chemicals. The additive can comprise in

4

the range of from about 5 to about 75 weight percent of drag-reducing polymer particles, in the range of from about 10 to about 60 weight percent of drag-reducing polymer particles, or in the range of from 15 to 45 weight percent of drag-reducing polymer particles.

Referring again to FIG. 3, during operation of well 10, the hydrocarbon-containing host fluid passes from subterranean formation 20, through perforations 40 in outer casing 32, and into the inside of casing 32, where it is combined with the additive to thereby produce a combined/treated fluid comprising the drag reducer and the host fluid. The resulting treated fluid can thereafter be transported upwardly through production tubing 34 to or near the seafloor 38.

The amount of drag reducer combined with the hydrocarbon-containing host fluid can be expressed in terms of concentration of drag-reducing polymer in the hydrocarbon-containing liquid component of the host fluid. The concentration of the drag-reducing polymer in the hydrocarbon-containing liquid component can be in the range of from about 0.1 to about 500 ppmw, in the range of from about 0.5 to about 200 ppmw, in the range of from about 1 to about 100 ppmw, or in the range of from 2 to 50 ppmw. When the additive is introduced into the hydrocarbon-containing host fluid, at least about 50 weight percent, at least about 75 weight percent, or at least 95 weight percent of the drag-reducing polymer particles can be dissolved by the host fluid.

Referring to FIGS. 1 and 3, after being brought to or near seafloor 38, the treated fluid can be transported to manifold 12 and ultimately to offshore platform 14 via flowline 16. Since the treated fluid contains a drag reducer, the pressure drop associated with the flow of treated fluid through production tubing 34 and flowline 16 is reduced relative to the pressure drop that would be associated with the flow of the untreated production fluid.

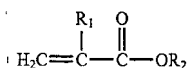
In one embodiment of the present invention, the drag reducer employed in the present invention can be a latex drag reducer comprising a high molecular weight polymer dispersed in an aqueous continuous phase. The latex drag reducer can be prepared via emulsion polymerization of a reaction mixture comprising one or more monomers, a continuous phase, at least one surfactant, and an initiation system. The continuous phase generally comprises at least one component selected from the group consisting of water, polar organic liquids, and mixtures thereof. When water is the selected constituent of the continuous phase, the reaction mixture can also comprise a buffer. As further described below, the continuous phase can also comprise a hydrate inhibitor.

Post-addition of a hydrate inhibitor to the latex drag reducer is one way to make a latex drag reducer that is hydrate inhibited. However, post-addition of a hydrate inhibitor to the latex drag reducer destabilizes the polymer latex and causes the polymer to agglomerate, thus producing a material that is not easily pumpable and would plug small tubing in the injection process into the pipeline. A benefit of one embodiment of this invention is that the hydrate inhibitor is part of the emulsion polymerization process to create the latex drag reducer and is not added to the latex drag reducer after the polymerization is complete. The ability to polymerize a latex drag-reducing polymer in the presence of a hydrate inhibited carrier fluid without agglomeration of the polymer particles permits it to be pumpable through small tubing lines without having solids that would plug the line. Since the present embodiment allows for polymerization of a latex drag reducer, without agglomeration occurring due to the presence of the hydrate inhibitor, it is beneficial over a latex drag reducer in which the hydrate inhibitor is added post-polymer-

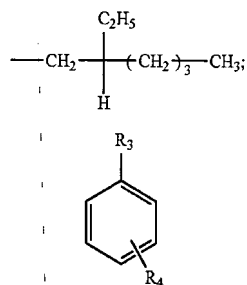
5

ization. Simply post-adding a hydrate to a latex drag reducer is an acceptable method of producing a hydrated inhibited latex; however, doing so causes solids to be present and will render the drag reducer unacceptable for pumping material down injection tubing.

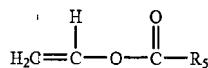
The monomer used to form the high molecular weight drag-reducing polymer can include, but is not limited to, one or more of the monomers selected from the group consisting of:



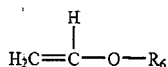
wherein R_1 is H or a C1-C10 alkyl radical, more preferably R_1 is H, CH_3 , or C_2H_5 , and R_2 is H or a C1-C30 alkyl radical, more preferably R_2 is a C4-C18 alkyl radical, and is most preferably represented by formula (i) as follows



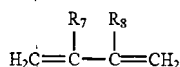
wherein R_3 is $\text{CH}=\text{CH}_2$ or $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ and R_4 is H or a C1-C30 alkyl radical, more preferably R_4 is H or a C4-C18 alkyl radical, a phenyl ring with 0-5 substituents, a naphthyl ring with 0-7 substituents, or a pyridyl ring with 0-4 substituents;



wherein R_5 is H or a C1-C30 alkyl radical, and preferably R_5 is a C4-C18 alkyl radical;

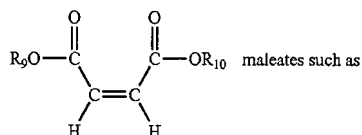


wherein R_6 is H or a C1-C30 alkyl radical, preferably R_6 is a C4-C18 alkyl radical;



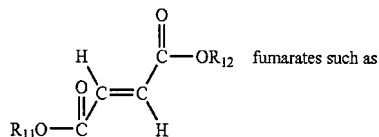
6

wherein R_7 is H or a C1-C18 alkyl radical, more preferably R_7 is H or a C1-C6 alkyl radical, and R_8 is H or a C1-C18 alkyl radical, more preferably R_8 is H or a C1-C6 alkyl radical, and most preferably R_8 is H or CH_3 , also, the H_2 's on the 1 and 4 carbons depicted above could be replaced by C1-C18 alkyl radicals or C1-C6 alkyl radicals;



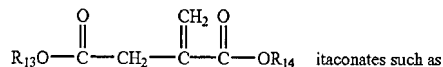
maleates such as

wherein R_9 and R_{10} are independently H, C1-C30 alkyl, aryl, cycloalkyl, or heterocyclic radicals;



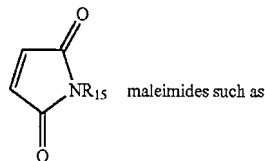
fumarates such as

wherein R_{11} and R_{12} are independently H, C1-C30 alkyl, aryl, cycloalkyl, or heterocyclic radicals;



itaconates such as

wherein R_{13} and R_{14} are independently H, C1-C30 alkyl, aryl, cycloalkyl, or heterocyclic radicals;



maleimides such as

wherein R_{15} is H, a C1-C30 alkyl, aryl, cycloalkyl, or heterocyclic radical.

In one embodiment, monomers of formula (A) are preferred, especially methacrylate monomers of formula (A), and most especially 2-ethylhexyl methacrylate monomers of formula (A). In another embodiment the monomer can be a combination of 2-ethylhexyl methacrylate and n-butyl acrylate.

The surfactant used in the reaction mixture can include at least one high HLB anionic or nonionic surfactant. The term "HLB number" refers to the hydrophile-lipophile balance of a surfactant in an emulsion. The HLB number is determined by the method described by W. C. Griffin in J. Soc. Cosmet. Chem., 1, 311 (1949) and J. Soc. Cosmet. Chem., 5, 249 (1954), which is incorporated by reference herein. As used herein, "high HLB" shall denote an HLB number of 7 or

more. The HLB number of surfactants for use with forming the reaction mixture can be at least about 8, about 10, or 12.

Exemplary high HLB anionic surfactants include high HLB alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, dialkyl sulfosuccinates, alkyl phosphates, alkyl aryl sulfonates, and sarcosinates. Commercial examples of high HLB anionic surfactants include sodium lauryl sulfate (available as RHODAPON™ LSB from Rhodia Incorporated, Cranbury, N.J.), dioctyl sodium sulfosuccinate (available as AEROSOL™ OT from Cytac Industries, Inc., West Paterson, N.J.), 2-ethylhexyl polyphosphate sodium salt (available from Jarchem Industries Inc., Newark, N.J.), sodium dodecylbenzene sulfonate (available as NORFOX™ 40 from Norman, Fox & Co., Vernon, Calif.), and sodium lauroylsarcosinic (available as HAMPOSYL™ L-30 from Hampshire Chemical Corp., Lexington, Mass.).

Exemplary high HLB nonionic surfactants include high HLB sorbitan esters, PEG fatty acid esters, ethoxylated glycerine esters, ethoxylated fatty amines, ethoxylated sorbitan esters, block ethylene oxide/propylene oxide surfactants, alcohol/fatty acid esters, ethoxylated alcohols, ethoxylated fatty acids, alkoxylated castor oils, glycerine esters, linear alcohol ethoxylates, and alkyl phenol ethoxylates. Commercial examples of high HLB nonionic surfactants include nonylphenoxy and octylphenoxy poly(ethyleneoxy)ethanols (available as the IGEPAL™ CA and CO series, respectively from Rhodia, Cranbury, N.J.), C8 to C18 ethoxylated primary alcohols (such as RHODASURF™ LA-9 from Rhodia Inc., Cranbury, N.J.), C11 to C15 secondary-alcohol ethoxylates (available as the TERGITOL™ 15-S series, including 15-S-7, 15-S-9, 15-S-12, from Dow Chemical Company, Midland, Mich.), polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters (available as the TWEEN™ series of surfactants from Uniquema, Wilmington, Del.), polyethylene oxide (25) oleyl ether (available as SIPONIC™ Y-500-70 from Americal Alcolac Chemical Co., Baltimore, Md.), alkylaryl polyether alcohols (available as the TRITON™ X series, including X-100, X-165, X-305, and X-405, from Dow Chemical Company, Midland, Mich.).

The initiation system for use in the reaction mixture can be any suitable materials/solutions for generating free radicals necessary to facilitate emulsion polymerization. Any of these materials/solutions can be added to the process as solids are in solution as the process requires. Possible initiators include persulfates (e.g., ammonium persulfate, sodium persulfate, potassium persulfate), peroxy persulfates, and peroxides (e.g., tert-butyl hydroperoxide) used alone or in combination with one or more reducing components and/or accelerators. Possible reducing components include, but are not limited to, bisulfites, metabisulfites, ascorbic acid, erythorbic acid, and sodium formaldehyde sulfoxylate. Possible catalysts include, but are not limited to, any composition containing a transition metal having two oxidation states such as, for example, ferrous sulfate and ferrous ammonium sulfate. Alternatively, known thermal and radiation initiation techniques can be employed to generate the free radicals.

When water is used to form the reaction mixture, the water can be a purified water such as distilled or deionized water. However, the continuous phase of the emulsion can also comprise polar organic liquids or aqueous solutions of polar organic liquids, such as those listed below.

As previously noted, the reaction mixture optionally can include a buffer. The buffer can comprise any known buffer that is compatible with the initiation system such as, for example, carbonate, phosphate, and/or borate buffers.

As previously noted, the reaction mixture optionally can include at least one hydrate inhibitor. The hydrate inhibitor

being present in the reaction mixture allows for having a latex drag reducer with no agglomerate present which could cause pluggage of small injection tubes. In addition, the hydrate inhibitor being present in the reaction mixtures does not have a negative effect on the molecular weight of the polymer and yet does provide sufficient hydrate inhibition for a variety of production applications. The hydrate inhibitor also allows the latex drag reducer to be freeze-thaw stable and decreases the freezing point of the mixture. The hydrate inhibitor can be a thermodynamic hydrate inhibitor such as, for example, an alcohol and/or a polyol. In one embodiment, the hydrate inhibitor can comprise one or more polyhydric alcohols and/or one or more ethers of polyhydric alcohols. Suitable polyhydric alcohols include different types of glycols. Examples of such glycols include but are not limited to, monoethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, monopropylene glycol, and/or dipropylene glycol. Suitable ethers of polyhydric alcohols include, but are not limited to, ethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, and dipropylene glycol monomethyl ether.

Generally, the hydrate inhibitor can be any composition that when mixed with distilled water at a 1:1 weight ratio produces a hydrate inhibited liquid mixture having a gas hydrate formation temperature at 2,000 psia that is lower than the gas hydrate formation temperature of distilled water at 2,000 psia by an amount in the range of from about 10 to about 150° F., about 20 to about 80° F., or 30 to 60° F. For example, monoethylene glycol qualifies as a hydrate inhibitor because the gas hydrate formation temperature of distilled water at 2,000 psia is about 70° F., while the gas hydrate formation temperature of a 1:1 mixture of distilled water and monoethylene glycol at 2,000 psia is about 28° F. Thus, monoethylene glycol lowers the gas hydrate formation temperature of distilled water at 2,000 psia by about 42° F. when added to the distilled water at a 1:1 weight ratio. It should be noted that the gas hydrate formation temperature of a particular liquid may vary depending on the compositional make-up of the natural gas used to determine the gas hydrate formation temperature. Therefore, when gas hydrate formation temperature is used herein to define what constitutes a "hydrate inhibitor," such gas hydrate temperature is presumed to be determined using a natural gas composition containing 92 mole percent methane, 5 mole percent ethane, and 3 mole percent propane.

In forming the reaction mixture, the monomer, water, the at least one surfactant, and optionally the hydrate inhibitor, can be combined under a substantially oxygen-free atmosphere that is maintained at less than about 1000 ppmw oxygen, less than about 100 ppmw oxygen or less than 50 ppm oxygen. The oxygen-free atmosphere can be maintained by continuously purging the reaction vessel with an inert gas such as nitrogen and/or argon. The temperature of the system can be kept at a level from the freezing point of the continuous phase up to about 60° C., or from about 0 to about 45° C., or from 0 to 30° C. The system pressure can be maintained in the range of from about 5 to about 100 psia, or about 10 to about 25 psia, or about atmospheric. However, higher pressures up to about 300 psia can be necessary to polymerize certain monomers, such as diolefins. Next, a buffer can be added, if required, followed by addition of the initiation system, either all at once or over time. The polymerization reaction is carried out for a sufficient amount of time to achieve at least 90 percent conversion by weight of the monomers. Typically, this time period is in the range of from between about 1 to about 10 hours, or 3 to 5 hours. During polymerization, the reaction mixture can be continuously agitated.

11

The polymerization was performed in a 1000 mL jacketed reaction kettle with a condenser, mechanical stirrer, thermo-

couple, septum ports, and nitrogen inlets/outlets. The kettle was charged with 200.00 grams of 2-ethylhexyl methacrylate (monomer), 140.82 grams of ethylene glycol (hydrate inhibitor), 93.88 grams of distilled water, 18.80 grams of Polystep™ B-5 (surfactant, available from Stepan Company of Northfield, Ill.), 20.00 grams of Tergitol™ 15-S-7 (surfactant, available from Dow Chemical Company of Midland, Mich.), 0.57 grams of potassium phosphate monobasic (pH buffer), 0.44 grams of potassium phosphate dibasic (pH buffer), and 0.001 grams of ferrous ammonium sulfate (polymerization accelerator).

The mixture was agitated using a blade type stirrer at 400 rpm to emulsify the monomer in the water, glycol, and surfactant carrier. The mixture was then purged with nitrogen to remove any traces of oxygen in the reactor and cooled to about 41° F.

The polymerization reaction was initiated by adding into the reactor 10.0 mL of a solution of ammonium persulfate (0.0322 grams of ammonium persulfate dissolved in 10 mL of distilled water) at a rate of 1.00 mL per hour and 10.0 mL of a solution of sodium formaldehyde sulfoxylate (0.0224 grams of sodium formaldehyde sulfoxylate dissolved in 10.0 mL of distilled water) at a rate of 1.00-mL per hour using a syringe pump via small-bore tubing. The polymerization reaction was carried out with agitation for about 16 hours.

Example 2

Preparation of Latex Drag Reducer without Hydrate Inhibitor

In this example, a drag-reducing latex was prepared by polymerizing 2-ethylhexyl methacrylate in an emulsion comprising water, surfactant, initiator, and a buffer.

The polymerization was performed in a 300 mL jacketed reaction kettle with a condenser, mechanical stirrer, thermo-

couple, septum ports, and nitrogen inlets/outlets. The kettle was charged with 0.231 g of disodium hydrogenphosphate, 0.230 g of potassium dihydrogenphosphate, and 4.473 g of sodium dodecyl sulfonate. The kettle was purged with nitrogen overnight. Next, the kettle was charged with 125 g of deoxygenated HPLC-grade water, the kettle contents were stirred at 300 rpm, and the kettle temperature set to 5° C. using the circulating bath. The 2-ethylhexyl methacrylate monomer (100 mL, 88.5 g) was then purified to remove any polymerization inhibitor present, deoxygenated (by bubbling nitrogen gas through the solution), and transferred to the kettle.

In this example, four initiators were prepared for addition to the kettle: an ammonium persulfate (APS) solution by dissolving 0.131 g of APS in 50.0 mL of water; a sodium formaldehyde sulfoxylate (SFS) solution by dissolving 0.175 g of SFS in 100.0 mL of water; a ferrous sulfate solution by dissolving 0.021 g of FeSO4.7H2O in 10.0 mL water; and a tert-butyl hydroperoxide (TBHP) solution by dissolving 0.076 g of 70% TBHP in 50.0 mL of water.

The kettle was then charged with 1.0 mL of ferrous sulfate solution and over a two hour period, 1.0 mL of APS solution and 1.0 mL of SFS solution were added concurrently. Following APS and SFS addition, 1.0 mL of TBHP solution and 1.0 mL of SFS solution were added concurrently over a two hour period.

12

The final latex was collected after the temperature cooled back to the starting temperature. The final latex (216.58 g) comprised 38.3% polymer and a small amount of coagulum (0.41 g).

Example 3

Drag Reduction Measurements of Hydrate-Inhibited Latex Drag Reducer and Non-Hydrate Inhibited Latex Drag Reducer

Flow loop testing was performed to evaluate the effectiveness of the latex as a drag reducer. Percent drag reduction (% DR) was measured in a 100-ft long, 1-inch nominal pipe (0.957-inch inner diameter) containing diesel fuel flowing at 9.97 gallons per minute. Prior to testing, the latex was added to a mixture of 3 parts kerosene to 2 parts isopropyl alcohol by mass and slowly dissolved under low shear conditions to make a polymeric solution that contains 0.43 to 0.45% polymer by mass. The solution was injected at a rate of 16.8 mL/min into the diesel in the flow loop. This corresponded to 1.8 to 2.0 ppm by mass concentration in the diesel. The diesel volumetric flow rate was held constant during the test, and frictional pressure drop is measured over the 100-foot pipe with no drag reducer present and with drag reducer present. Percent drag reduction was calculated from the pressure measurements as follows:

$$\% DR = \frac{\Delta P_{baseline} - \Delta P_{treated}}{\Delta P_{baseline}} \times 100\%$$

where $\Delta P_{baseline}$ =frictional pressure drop with no drag reducer treatment $\Delta P_{treated}$ =frictional pressure drop with drag reducer treatment.

The composition from Example 1 was tested by the above-described method and resulted in 28% DR. The composition from Example 2 was tested in the same manner and resulted in 25% DR.

Example 4

Measurement of Hydrate Formation in Hydrate-Inhibited Latex Drag Reducer

The composition from Example 1 was submitted for hydrate formation testing by placing 20 mL of the latex into a pressure cell followed by 32 cm³ of a synthetic natural gas (92% methane 5% ethane, and 3% propane, all mole percents) at 4000 psig. The cell is fitted with a small transparent window so that the contents can be visually observed.

The cell was then cooled to 40° F. and left at this temperature for a period of 24 hours. The pressure in the cell is maintained at 4,000 psig through the use of a piston in the cell. The volume of the cell decreases significantly if hydrates form (as the natural gas is absorbed into the fluid) and the piston moves to keep the cell pressure at 4000 psig. No change in the volume of the cell during the 24 hour test was observed. No visible indication of gas hydrate formation was observed through the viewing window.

Example 5

Measurement of Hydrate Formation in Latex Drag Reducer without Hydrate Inhibitor

The composition from Example 2 was submitted for hydrate formation testing by placing 20 mL of the latex into a

13

pressure cell followed by 32 cm³ of a synthetic natural gas (92% methane 5% ethane, and 3% propane, all mole percents) at 4000 psig. The cell is fitted with a small transparent window so that the contents can be visually observed.

The cell was then cooled to 40° F. and left at this temperature for a period of 24 hours. The pressure in the cell is maintained at 4,000 psig through the use of a piston in the cell. The volume of the cell decreases significantly if hydrates form (as the natural gas is absorbed into the fluid) and the piston moves to keep the cell pressure at 4000 psig. A significant change in the volume of the cell was observed during the 24 hour test. Visible indication of gas hydrate formation was observed through the viewing window.

Example 6

In this example, a hydrate-inhibited drag-reducing latex was prepared by polymerizing 2-ethylhexyl methacrylate in an emulsion polymerization batch process with 10% ethylene glycol in continuous phase of water and ethylene glycol.

The polymerization was performed in a substantially oxygen-free 1000 mL jacketed reaction kettle with a condenser, mechanical stirrer, thermocouple, septum ports, and nitrogen inlets/outlets.

The kettle was charged with 200.00 grams of 2-ethylhexyl methacrylate, 23.47 grams of ethylene glycol, 211.23 grams of distilled water, 18.80 grams of sodium lauryl sulfate, 20.00 grams of a nonionic secondary alcohol ethoxylate, 10 grams of an ammonium persulfate solution (0.133 grams of ammonium persulfate dissolved into 40.00 grams of distilled water) and an amount of phosphate buffer necessary to achieve a pH between 6.5 and 10. In this situation the amount of phosphate buffer necessary was 6.5 grams (the phosphate buffer is composed of 87 grams of potassium dihydrogen phosphate and 68 grams of potassium hydrogen phosphate dissolved into 1.0 liter of distilled water).

The mixture was agitated for a minimum of four hours using a blade type stirrer at 400 rpm to emulsify the components at a temperature of 5° C.

A catalyst solution was prepared by dissolving a source of ferrous ion (ferrous ammonium sulfate, hexahydrate) into a dilute (0.01 M) sulfuric acid solution. The solution contained 0.1428 grams of ferrous ammonium sulfate hexahydrate dissolved into 200 mL of 0.01M sulfuric acid.

9.40 mL of the catalyst solution was injected via a syringe pump at 470 µl/hr and left to react for 16 hours. It was observed from this reaction that no precipitate was formed.

The following table depicts different formulations of a hydrate-inhibited drag-reducing latex with differing amounts of ethylene glycol. These formulations created using the same procedures as example 6 only changing the amounts of ethylene glycol and water.

% ethylene glycol	% monomer conversion	% drag reducing	Precipitation
10%	96.2%	26.9%	None
20%	97.2%	25.9%	None
30%	96.2%	29.1%	None
40%	97.8%	26.8%	None
50%	96.75%	28.1%	None
60%	98.58%	28.8%	None

The following table depicts different types and quantities of glycols that can be used in addition to ethylene glycol to form a hydrate-inhibited drag-reducing latex. These formu-

14

lations were created using the same principles as example 6 only changing the amounts and type of glycol used and the amount of water used. When referring to the freeze/thaw stability, the test refers to the ability for a hydrate-inhibited drag-reducing latex to show stability after a freeze thaw test.

A freeze thaw test is commonly conducted by placing a sample of latex into a glass bottle and lowering its temperature from room temperature to -100° F. in a dry ice/acetone bath over the course of two hours. It is then removed from the dry ice/acetone bath and allowed to warm up to room temperature without any external heating. The latex is considered stable if it does not have any significant agglomeration of polymer, precipitate (that can be determined by filtration), globulars, coagulation, or any significant change in viscosity.

Glycol Type	Percentage of glycol	Freeze/Thaw	Precipitation
Ethylene Glycol	0%	Fail	None
Propylene Glycol	10%	Fail	None
Propylene Glycol	20%	Fail	None
Ethylene Glycol	30%	Success	None
Propylene Glycol	30%	Success	None
Ethylene Glycol	40%	Success	None
Propylene Glycol	40%	Success	None
Diethylene Glycol	50%	Success	None
Triethylene Glycol	50%	Success	None
Propylene Glycol	60%	Success	None

The preferred forms of the invention described above are to be used as illustration only, and should not be used in a limiting sense to interpret the scope of the present invention. Obvious modifications to the exemplary embodiments, set forth above, could be readily made by those skilled in the art without departing from the spirit of the present invention.

Numerical Ranges

The present description uses numerical ranges to quantify certain parameters relating to the invention. It should be understood that when numerical ranges are provided, such ranges are to be construed as providing literal support for claim limitations that only recite the lower value of the range as well as claims limitation that only recite the upper value of the range. For example, a disclosed numerical range of 10 to 100 provides literal support for a claim reciting "greater than 10" (with no upper bounds) and a claim reciting "less than 100" (with no lower bounds).

The present description uses specific numerical values to quantify certain parameters relating to the invention, where the specific numerical values are not expressly part of a numerical range. It should be understood that each specific numerical value provided is to be construed as providing literal support for a broad, intermediate, and narrow range. The broad range associated with each specific numerical value is the numerical value plus and minus 60 percent of the numerical value, rounded to two significant digits. The intermediate range associated with each specific numerical value is the numerical value plus and minus 30 percent of the numerical value, rounded to two significant digits. The narrow range associated with each specific numerical value is the numerical value plus and minus 15 percent of the numerical value, rounded to two significant digits. For example, if the specification describes a specific temperature of 62° F., such a description provides literal support for a broad numerical range of 25° F. to 99° F. (62° F.±37° F.), an intermediate numerical range of 43° F. to 81° F. (62±19° F.), and a narrow numerical range of 53° F. to 71° F. (62±9° F.). These broad, intermediate, and narrow numerical ranges should be applied

not only to the specific values, but should also be applied to differences between these specific values. Thus, if the specification discloses a first pressure of 110 psia and a second pressure of 48 psia (a difference of 62 psi), the broad, intermediate, and narrow ranges for the pressure difference would be 25 to 99 psi, 43 to 81 psi, and 53 to 71 psi, respectively.

DEFINITIONS

As used herein, the term "gas hydrate" denotes an ice-like material containing an open solid lattice of water that encloses, without chemical bonding, light hydrocarbon molecules normally found in natural gas.

As used herein, the term "gas hydrate formation temperature" denotes the temperature at which an aqueous liquid that is in contact with natural gas containing 92 mole % methane, 5 mole % ethane, and 3 mole % propane at a given pressure initially changes from the liquid to the solid state to thereby form a gas hydrate. For example, as illustrated in FIG. 4, the gas hydrate formation temperature of distilled water at 2,000 psia can be about 28° F.; the gas hydrate formation temperature of a 1:3 mixture of monoethylene glycol (MEG) and distilled water at 2,000 psia can be about 57° F.; and the gas hydrate formation temperature of a 1:1 mixture of MEG and distilled water at 2,000 psia can be about 70° F.

As used herein, the terms "gas hydrate inhibitor" and "hydrate inhibitor" denote a composition that when mixed with an aqueous liquid produces a hydrate inhibited liquid mixture having a lower gas hydrate formation temperature than the original aqueous liquid.

As used herein, the term "drag reducer" denotes a composition that when added to a host fluid is effective to reduce pressure loss associated with turbulent flow of the host fluid through a conduit.

As used herein, the term "latex drag reducer" denotes a composition containing an aqueous liquid continuous phase and a dispersed phase comprising particles of a drag reducing polymer. When the drag reducing polymer of a latex drag reducer is formed by emulsion polymerization, the continuous phase of the latex drag reducer can be formed at least partly of the liquid employed for emulsion polymerization or the continuous phase can be formed of a liquid entirely different from the liquid employed for emulsion polymerization. However, the continuous phase of the latex drag reducer should be a non-solvent for the dispersed phase.

As used herein the term "average inside diameter" denotes the inside diameter of a conduit averaged along the length of the conduit.

As used herein, the terms "comprising," "comprises," and "comprise" are open-ended transition terms used to transition from a subject recited before the term to one or elements recited after the term, where the element or elements listed after the transition term are not necessarily the only elements that make up of the subject.

As used herein, the terms "including," "includes," and "include" have the same open-ended meaning as "comprising," "comprises," and "comprise."

As used herein, the terms "having," "has," and "have" have the same open-ended meaning as "comprising," "comprises," and "comprise."

As used herein, the terms "containing," "contains," and "contain" have the same open-ended meaning as "comprising," "comprises," and "comprise."

As used herein, the terms "a," "an," "the," and "said" mean one or more.

As used herein, the term "and/or," when used in a list of two or more items, means that any one of the listed items can be

employed by itself or any combination of two or more of the listed items can be employed. For example, if a composition is described as containing components A, B, and/or C, the composition can contain A alone; B alone; C alone; A and B in combination; A and C in combination; B and C in combination; or A, B, and C in combination.

The preferred embodiment of the present invention has been disclosed and illustrated. However, the invention is intended to be as broad as defined in the claims below. Those skilled in the art may be able to study the preferred embodiments and identify other ways to practice the invention that are not exactly as described herein. It is the intent of the inventors that variations and equivalents of the invention are within the scope of the claims below and the description, abstract and drawings are not to be used to limit the scope of the invention.

The invention claimed is:

1. A process comprising:

a) agitating a mixture in a substantially oxygen-free environment to produce an agitated emulsion, wherein the mixture comprises:

- i) water;
- ii) one or more surfactants;
- iii) a hydrate inhibitor; and
- iv) a monomer,

b) polymerizing the monomer in the agitated emulsion using an initiator to generate free radicals and a catalyst, to form a hydrate inhibited latex drag reducer.

2. The process of claim 1, wherein the surfactant comprises both a high HLB anionic surfactant and a high HLB nonionic surfactant.

3. The process of claim 1, wherein the hydrate inhibitor is a polyhydric alcohol.

4. The process of claim 1 wherein the monomer is a methacrylate or acrylate monomer.

5. The process of claim 1, wherein the mixture contains a buffer.

6. The process of claim 5, wherein the buffer is used to maintain a pH in the emulsion from 6.5 to 10.

7. The process of claim 1, wherein the initiator for generating free radicals is selected from the group consisting of: persulfate, peroxy persulfates and peroxides.

8. The process of claim 1, wherein the amount of the hydrate inhibitor in the mixture is more than about 25 wt % of the continuous liquid phase of water and the hydrate inhibitor.

9. The process of claim 1, wherein the hydrate inhibited latex drag reducer does not globularize after a freeze/thaw cycle.

10. The process of claim 1, wherein the temperature for agitating the initiation solution occurs between the freezing point of the mixture to 50° C.

11. The process of claim 1, wherein the catalyst comprises of a transition metal having at least two oxidation states.

12. A process comprising:

a) agitating a mixture in a substantially oxygen-free environment to produce an agitated emulsion, wherein the mixture comprises:

- i) water;
- ii) a surfactant comprising a high HLB anionic surfactant and a high HLB nonionic surfactant;
- iii) at least about 25 wt % of a glycol in the carrier mixture of water and glycol;
- iv) a methacrylate or acrylate monomer; and
- v) an amount of buffer necessary to achieve a pH from 6.5 to 10 in the emulsion,

5
2

17

wherein the agitation does not cause any precipitation and occurs between the freezing point of the mixture to 60° C.,
b) polymerizing the monomer in the agitated emulsion using an initiator and a catalyst, to form a hydrate inhib-

18

ited latex drag reducer, wherein the hydrate inhibited latex drag reducer does not globularize after five consecutive freeze/thaw cycles.

* * * * *