

AGENTE REDUCTOR DE ARRASTRE

CAMPO

5 Las modalidades se refieren a agentes reductores de arrastre de baja viscosidad con un portador líquido que incluye al menos agua y métodos para elaborar los agentes reductores de arrastre de baja viscosidad con el portador líquido que incluye al menos agua.

10

INTRODUCCIÓN

Cuando los fluidos se transportan a largo distancias, tal como en tuberías y conductos, puede crearse turbulencia sustancial y fricción de pared. Estas pérdidas por fricción resultan en ineficiencias que aumentan los costos de equipos y operaciones. Se conocen agentes reductores de arrastre (DRA, por sus siglas en inglés) que reducen la fricción y los remolinos mediados por turbulencia, que, a su vez, pueden disminuir las pérdidas de fricción y la caída de presión en las tuberías de líquido de hidrocarburo. Los agentes reductores de arrastre son, típicamente, polímeros de peso molecular ultraalto (mayores que 5.000.000 g/mol) con la capacidad de disolverse en un hidrocarburo bajo un flujo turbulento.

Los sistemas de catalizadores Ziegler-Natta se usan para producir los DRA convencionales. Sin embargo, la producción de polímeros de peso molecular ultraalto mediante la catálisis Ziegler-Natta está sujeta a varias desventajas. La catálisis Ziegler-Natta para los polímeros de peso molecular ultraalto es ineficaz ya que las temperaturas de polimerización son típicamente bajas y los tiempos de reacción son largos para producir el polímero de alto peso molecular necesario para la aplicación. Además, el polímero es, típicamente, amplio en la distribución de peso molecular y las propiedades finales del polímero son, frecuentemente, difíciles de controlar.

La técnica reconoce la necesidad de agentes reductores de arrastre producidos por otro medio que la catálisis Ziegler-Natta, tal como los agentes reductores de arrastre basados en monómeros de olefina C_6-C_{14} como se describe en la publicación núm. WO/2021/202302. Además, se ha descubierto ahora que existe una necesidad de tales agentes de reducción de arrastre que se basen en agua, a diferencia de los portadores líquidos basados en hidrocarburos, con una baja viscosidad y se adaptan para mejorar el uso en aplicaciones de campo petrolífero. Las aplicaciones ilustrativas incluyen reducir el flujo turbulento o la reducción de la fricción en una tubería o conducto, tal como en aplicaciones de corriente

intermedia para los fluidos de hidrocarburos de transporte. Los fluidos de hidrocarburos ilustrativos, en los que la pérdida de fricción puede reducirse mediante la adición del agente reductor de tracción de base acuosa
5 incluyen aceites de gas, combustible diésel, aceites crudos, aceites combustibles, aceites asfálticos y aceites similares.

SUMARIO

10

Las modalidades pueden realizarse al proporcionar un agente reductor de arrastre que incluye un polímero compuesto por uno o más monómeros de α -olefina C_6-C_{14} , cuyo polímero comprende una cantidad
15 residual de zirconio y tiene un peso molecular promedio ponderado absoluto ($Mw_{(Abs)}$) mayor que 1.300.000 g/mol y un $Mw_{(Abs)}/Mn_{(Abs)}$ de 1,3 a 3,0, y que incluye un portador líquido que incluye al menos agua.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Definiciones

Cualquier referencia a la tabla periódica de
5 elementos es con respecto a la publicada por CRC Press,
Inc., 1990-1991. La referencia a un grupo de elementos en
esta tabla es por la nueva notación para grupos de
numeración.

Para la práctica de patentes de los Estados
10 Unidos, el contenido de cualquier patente, solicitud de
patente o publicación a las que se haga referencia se
incorpora como referencia en su totalidad (o su versión
estadounidense equivalente se incorpora así como
referencia) especialmente con respecto a la descripción de
15 definiciones (en la medida en que no sean inconsistentes
con cualquiera de las definiciones específicamente
proporcionadas en esta descripción) y de conocimiento
general en la técnica.

Los rangos numéricos descritos en la presente
20 descripción incluyen todos los valores desde el valor
inferior y el valor superior inclusive. Para los rangos que
contienen valores explícitos (p. ej., 1, o 2, o 3 a 5, o 6,
o 7), se incluye cualquier subrango entre dos valores
explícitos cualesquiera (p. ej., el rango 1-7 anterior
25 incluye los subrangos 1 a 2; 2 a 6; 5 a 7; 3 a 7; 5 a
6; etc.).

A menos que se indique lo contrario, sea implícito a partir del contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes son en función del peso y todos los métodos de prueba son actuales a
5 partir de la fecha de presentación de esta descripción.

Los términos “mezcla” o “mezcla de polímeros”, como se usan en la presente descripción, son una mezcla de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser miscible o no (no separada en fases a nivel molecular). Tal mezcla
10 puede estar separada en fases o no. Tal mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopía por transmisión de electrones, dispersión de luz, dispersión de rayos x y otros métodos conocidos en la técnica.

15 El término “composición” se refiere a una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

Los términos “que comprende”, “que incluye”, “que
20 tiene” y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que se describa específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier
25 aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea de

polímero o no, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier mención sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos
5 que no son esenciales para la operatividad. El término “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se defina o enumere específicamente. El término “o”, a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente así como
10 en cualquier combinación. El uso del singular incluye el uso del plural y viceversa.

El término “1-hexeno”, como se usa en la presente descripción, es una α -olefina hidrocarbonada insaturada que tiene la fórmula molecular C_6H_{12} y la
15 insaturación está en la posición alfa. 1-hexeno tiene la Estructura molecular (A) como se muestra a continuación.

Estructura (A)



20

Un “polímero a base de hexeno” es un polímero que contiene más de 50 por ciento en peso (% en peso) de monómero de hexeno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede
25 contener al menos un comonómero diferente al hexeno (tal

como uno seleccionado de α -olefina C_{2-7} y/o α -olefina C_{9-12}). El polímero a base de hexeno incluye homopolímero de hexeno y copolímero de hexeno (es decir, unidades derivadas de hexeno y uno o más comonómeros). Los términos “polímero a
5 base de hexeno” y “polihexeno” pueden usarse indistintamente.

El término “1-octeno”, como se usa en la presente descripción, es una α -olefina hidrocarbonada insaturada que tiene la fórmula molecular C_8H_{16} y la
10 insaturación está en la posición alfa. 1-octeno tiene la Estructura molecular (B) como se muestra a continuación.

Estructura (B)



15

El término “isómero de octeno”, como se usa en la presente descripción, es un hidrocarburo insaturado que tiene la fórmula molecular C_8H_{16} , y la insaturación (el doble enlace) no está en la posición alfa. En otras
20 palabras, el término “isómero de octeno” es cualquier octeno con exclusión de 1-octeno. Los ejemplos no limitantes de isómeros de octeno incluyen cis-2-octeno, trans-2-octeno, cis-3-octeno, trans-3-octeno y combinaciones de estos, así como isómeros cis-4-octeno,

trans-4-octeno, octeno ramificados y combinaciones de estos.

Un “polímero a base de octeno” es un polímero que contiene más de 50 por ciento en peso (% en peso) de monómero de octeno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero diferente al octeno (tal como uno seleccionado de α -olefina C_{2-7} y/o α -olefina C_{9-12}). El polímero a base de octeno incluye homopolímero de octeno y copolímero de octeno (es decir, unidades derivadas de octeno y uno o más comonómeros). Los términos “polímero a base de octeno” y “poliocteno” pueden usarse indistintamente.

Un “polímero” es un compuesto preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente, que en forma polimerizada proporcionan las “unidades” múltiples y/o repetitivas o “unidades mer” que forman un polímero. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término “homopolímero”, empleado usualmente para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término copolímero usualmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de al menos dos tipos de monómeros. También abarca todas las formas de copolímero, p. ej., aleatorio, de bloque, etc. Los términos “polímero de etileno/ α -olefina” y

“polímero de octeno/ α -olefina” son indicativos de un copolímero como se describió anteriormente preparado a partir de la polimerización de etileno u octeno, respectivamente, y uno o más monómeros de α -olefina polimerizables adicionales. Se observa que si bien frecuentemente se hace referencia a un polímero como “elaborado a partir de” uno o más monómeros especificados, “a base de” un monómero o tipo de monómero especificado, “que contiene” un contenido de monómero especificado, o lo similar, se entiende en este contexto que el término “monómero” se refiere al remanente polimerizado del monómero especificado y no a la especie no polimerizada. En general, en la presente descripción se hace referencia a polímeros en función de “unidades” que son la forma polimerizada de un monómero correspondiente.

Métodos de prueba

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo GPC de alta temperatura GPC-IR de PolymerChar (Valencia, España) equipado con un detector infrarrojo IR5 interno (IR5). El compartimiento del horno del automuestreador se fijó a 160° Celsius y el compartimiento de la columna se fijó a 150° Celsius. Las

columnas usadas fueron 4 columnas lineales de lecho mixto de 20 micrómetros Agilent "Mixed A" de 30 cm y una precolumna de 20 μ m. El solvente cromatográfico usado fue 1,2,4-triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). La fuente de solvente se roció con nitrógeno. El volumen de inyección usado fue 200 microlitros y la velocidad de flujo fue 1,0 mililitro/minuto.

La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 estándares de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha con pesos moleculares que variaban de 580 a 8.400.000 y se dispusieron en 6 mezclas de "cóctel" con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los estándares se adquirieron de Agilent Technologies. Los estándares de poliestireno se prepararon a razón de 0,025 gramos en 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguales a o mayores de 1.000.000, y 0,05 gramos en 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores de 1.000.000. Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80 grados Celsius con agitación suave durante 30 minutos. Se usó un poliestireno de tercer orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes de poliestireno.

El conteo total de placas del conjunto de columnas de GPC se llevó a cabo con decano (preparado a

razón de 0,04 g en 50 mililitros de TCB y disuelto durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de placas (Ecuación 2) y la simetría (Ecuación 3) se midieron en una inyección de 200 microlitros de acuerdo con las siguientes
5 ecuaciones:

$$\text{Conteo de placas} = 5,54 * \left(\frac{RV_{\text{máx. pico}}}{\text{Ancho de pico a } \frac{1}{2} \text{ altura}} \right)^2 \quad (\text{EC. 2})$$

en donde RV es el volumen de retención en mililitros, el
10 ancho de pico está en mililitros, el máximo de pico es la altura máxima del pico y $\frac{1}{2}$ altura es $\frac{1}{2}$ altura del máximo de pico.

$$\text{Simetría} = \left(\frac{\text{Pico posterior } RV_{\text{un décimo de altura}} - RV_{\text{Máx. pico}}}{RV_{\text{Máx. pico}} - \text{Pico anterior } RV_{\text{un décimo de altura}}} \right) \quad (\text{EC. 3})$$

15

en donde RV es el volumen de retención en mililitros y el ancho de pico está en mililitros, el máximo de pico es la posición máxima del pico, un décimo de altura es 1/10 de altura del máximo de pico, y donde pico posterior se
20 refiere a la cola del pico a volúmenes de retención posteriores al máximo de pico y donde pico anterior se refiere al frente del pico a volúmenes de retención anteriores al máximo de pico. El conteo de placas para el

sistema cromatográfico debe ser mayor de 18.000 y la simetría debe estar entre 0,98 y 1,22.

Las muestras se prepararon de manera semiautomática con el software “Instrument Control” de PolymerChar, en donde el peso objetivo de las muestras fue 2 mg/ml y el solvente (que contenía 200 ppm de BHT) se añadió a un vial tapado con septo previamente rociado con nitrógeno, por medio del automuestreador de alta temperatura de PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 2 horas a 160° Celsius con agitación de “baja velocidad”.

Los cálculos de $Mn_{(GPC)}$, $Mw_{(GPC)}$ y $Mz_{(GPC)}$ se basaron en los resultados de GPC mediante el detector interno IR5 (canal de medición) del cromatógrafo GPC-IR de PolymerChar de acuerdo con las Ecuaciones 4-6, usando el software PolymerChar GPCOne™, el cromatograma de IR en el que se restó la línea de base en cada punto de recolección de datos (i) igualmente espaciado, y el peso molecular equivalente de poliestireno obtenido de la curva de calibración estrecha estándar para el punto (i) de la Ecuación 1.

$$Mn_{(GPC)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(IR_i / M_{polietileno_i} \right)} \quad (EC. 4)$$

$$M_{W(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i})}{\sum_i IR_i} \quad (EC. 5)$$

$$M_{Z(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{polietileno_i})} \quad (EC. 6)$$

5

Para monitorear las desviaciones con el transcurso del tiempo, se introdujo en cada muestra un marcador de velocidad de flujo (decano) por medio de una microbomba controlada con el sistema GPC-IR de
 10 PolymerChar. Este marcador de velocidad de flujo (FM, por sus siglas en inglés) se usó para corregir linealmente la velocidad de flujo de la bomba (Velocidad de flujo(nominal)) para cada muestra mediante la alineación de RV del respectivo pico del decano dentro de la muestra
 15 (RV(FM muestra)) con la del pico del decano dentro de la calibración estrecha de estándares (RV(FM calibrado)). Se asume que cualquier cambio en el tiempo del pico del marcador decano se relaciona con un cambio lineal en la velocidad de flujo (Velocidad de flujo(efectiva)) durante
 20 la totalidad de la corrida. Para facilitar la máxima precisión de una medición de RV del pico del marcador de flujo, se usa una rutina de ajuste de mínimos cuadrados

para ajustar el pico del cromatograma de concentración del marcador de flujo en una ecuación cuadrática. Después se usa el primer derivado de la ecuación cuadrática para resolver la verdadera posición del pico. Después de
5 calibrar el sistema basado en un pico del marcador de flujo, la velocidad de flujo efectiva (con respecto a la calibración estrecha de estándares) se calcula como Ecuación 7. El procesamiento del pico del marcador de flujo se llevó a cabo por medio del *software* GPCOne™ de
10 PolymerChar. La corrección de la velocidad de flujo aceptable es tal que la velocidad de flujo efectiva debe estar dentro de +/- 0,5 % de la velocidad de flujo nominal.

$$\begin{aligned} 15 \quad & \text{Velocidad de flujo(efectiva)} = \text{Velocidad de flujo(nominal)} * \\ & (\text{RV(FM calibrado)} / \text{RV (FM muestra)}) \quad (\text{EC. 7}) \end{aligned}$$

El sistema cromatográfico, las condiciones de ejecución, el conjunto de columnas, la calibración de
20 columna y el cálculo de los momentos de peso molecular convencional y la distribución se realizaron de acuerdo con el método descrito en la cromatografía de permeación en gel (GPC).

Para la determinación de los desplazamientos
25 del detector de dispersión de luz y viscosímetro del detector IR5, el Enfoque sistemático para la

determinación de los desplazamientos de múltiples detectores se realiza de manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et. al. (Mourey y Balke, Chromatography Polym. Chpt 12, (1992)) (Balke, 5 Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992)), al optimizar los resultados del logaritmo de detector triple (MW e IV) de un amplio estándar de polietileno de homopolímero ($M_w/M_n > 3$) a los resultados de calibración de columna estándar estrecha de 10 la curva de calibración de estándares estrechos usando software PolymerChar GPCOne™.

Los datos de peso molecular absolutos se obtuvieron de una manera consistente con los publicados por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y 15 Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)) usando el software GPCOne™ de PolymerChar. La concentración inyectada general usada en la determinación del peso molecular se obtuvo del área del detector de masas, y la constante del 20 detector de masa, derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los estándares de polietileno de peso molecular promedio en peso conocidos. Los pesos moleculares calculados (usando GPCOne™) se obtuvieron usando una constante de dispersión de luz, 25 derivada de uno o más de los estándares de polietileno mencionados a continuación, y un coeficiente de

concentración del índice de refracción, dn/dc , de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masa (IR5) y la constante de dispersión de luz (determinada usando GPCOne™) deben determinarse a partir de un estándar de polietileno lineal con un peso molecular superior a aproximadamente de 120.000 g/mol. La calibración del viscosímetro (determinada usando GPCOne™) puede lograrse usando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, usando los valores publicados de estándares lineales adecuados. Se calcula una constante del viscosímetro (obtenida usando GPCOne™) que relaciona el área de viscosidad específica (DV) y la masa inyectada para el estándar de calibración con su viscosidad intrínseca. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas como para eliminar los efectos del segundo coeficiente viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

El peso molecular promedio ponderado absoluto ($Mw_{(Abs)}$) se obtiene (usando GPCOne™) del cromatograma integrado del Área de Dispersión de Luz (LS, por sus siglas en inglés) (factorizado por la constante de dispersión de luz) dividido por la masa recuperada de la constante de masa y el área del detector de masas (IR5). El peso molecular y las respuestas de viscosidad intrínseca se extrapolan en los extremos cromatográficos donde la señal a ruido se vuelve baja (usando GPCOne™).

Otros momentos respectivos, $Mn_{(Abs)}$ y $Mz_{(Abs)}$ se calculan de acuerdo con las siguientes ecuaciones 8-9:

$$Mn_{(Abs)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{Absoluto_i}} \right)} \quad (EC. 8)$$

5

$$Mz_{(Abs)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{Absoluto_i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{Absoluto_i})} \quad (EC. 9)$$

Cantidad residual de metal catalizador. Una “cantidad residual” de metal catalizador (Ti, Hf, Zr, y Ge) es de 0 ppm, o mayor que 0 ppm a menos de 300 ppm, y se determinó mediante un balance de masa basado en el catalizador agregado y la cantidad de polímero formado durante la reacción. Los resultados se informan en partes por millón (ppm).

15

Viscosidad

La viscosidad se midió usando un instrumento Anton Paar MCR102 equipado con un sistema de medición de cilindro CC27 y un sistema de calentamiento C-E-1D300 usando un método de estado estacionario de viscosidad a velocidades de cizallamiento de 0,01 - 100 1/segundo. Se agregan aproximadamente 20 ml de muestra a la taza

medidora y después se calienta a 100 °C. Después, el sistema de medición se baja en la muestra hasta que alcanza 0,0 mm. Esto se realiza durante un período de tiempo, de manera que la fuerza no alcanza más de 15 Newtons (N). Una vez que el sistema de medición ha alcanzado 0,0 mm, la muestra junto con el sistema de medición se mantiene a 100 °C durante 10 minutos para permitir que la temperatura se equilibre. Los resultados se reportan en milipascal segundo (m-Pas).

10

Análisis de espacio vacío de solvente volátil en dispersiones DRA - Análisis GC

Las muestras de GC se prepararon en frascos de espacio vacío superior a 20 mL mediante la adición de 1 g de muestra de dispersión DRA. Se utilizó un método de cromatografía de gases con detección simultánea de ionización de llama y detección selectiva de masa (GC-FID-MSD). El método usa un Agilent DB-1701 (30 m x 0,32 mm x 1,0 µm) empleado en un GC Agilent de 7890A con FID estándar y un MSD inerte Agilent 5975C con Detector de eje de Triple (350 °C capaz). El frasco de espacio vacío se equilibró a 80 °C durante 15 minutos antes de la inyección de 1000 µl de volumen de espacio vacío. El efluente de la columna se dividió entre FID y MSD. Los valores de cuantificación se basaron en el cromatograma FID y la identificación de los picos se derivaron de los

espectros de MS del componente y coincidieron con la genoteca MSD de NIST.

Medición de viscosidad

5 La viscosidad de dispersión se midió mediante un viscosímetro de placa paralela Brookfield CAP 2000 equipado con Husillo 1. Se cargan aproximadamente 0,5 mL de dispersión en el dispositivo y se someten a 1000 rpm durante 30 segundos antes de registrar la viscosidad
10 dinámica, a aproximadamente 25 °C.

Agente reductor de arrastre

El agente reductor de arrastre incluye un polímero compuesto por uno o más monómeros de α -olefina
15 C₆-C₁₄. El polímero incluye una cantidad residual de zirconio, y el polímero tiene un peso molecular promedio ponderado absoluto ($M_{w(Abs)}$) mayor que 1.300.000 g/mol y un $M_{w(Abs)}/M_{n(Abs)}$ de 1,3 a 3,0. El polímero puede representar del 5 % al 60 % en peso (p. ej., de 5 % a
20 55 % en peso, de 10 % a 50 % en peso, de 15 % a 30 % en peso, etc.) del agente reductor de arrastre. El agente reductor de tracción incluye además un portador líquido que incluye al menos agua. El agente reductor de arrastre puede tener una viscosidad de 0,1 cP (0,1 mPa·s) a
25 100,0 cP (100,0 mPa·s) (p. ej., la viscosidad puede ser de 0,5 cP a 50,0 cP, de 1 cP a 30 cP, de 1 cP a 15 cP, de

1 cP a 10 cP, etc.) a aproximadamente 25 °C (p. ej., como se mide usando viscosímetro de placas paralelas Brookfield CAP 2000+.

Un “agente reductor de arrastre” (o “DRA”), como se usa en la presente descripción, es una composición que reduce la pérdida de fricción que resulta del flujo turbulento de un fluido. El agente reductor de arrastre es un polímero, copolímero o terpolímero compuesto de uno o más monómeros de α -olefina C_6 - C_{14} ; el polímero dispersado en, o de otro modo disuelto en, el portador líquido que incluye al menos agua. Los ejemplos no limitantes de monómeros de α -olefina C_6 - C_{14} incluyen 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno y combinaciones de estos.

15

Polímero compuesto de uno o más monómeros de α -olefina C_6 - C_{14}

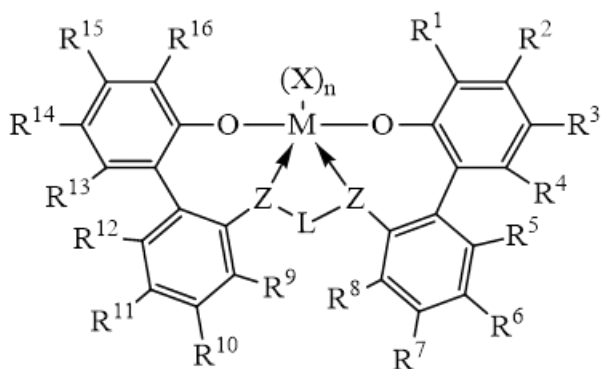
El uno o más monómeros de α -olefina se polimerizan en condiciones de polimerización, en presencia de un catalizador de bis-bifenilfenoxi, para formar un homopolímero, un copolímero o un terpolímero. Como se usa en la presente descripción, “condiciones de polimerización” son temperatura, presión, concentraciones de reactantes, selección de portador líquido, agente de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés), parámetros de mezcla/adición de reactivos y otras

25

condiciones dentro de un reactor de polimerización que promueven la reacción entre los reactivos y la formación del producto polimérico resultante, a saber homopolímero con un monómero seleccionado de α -olefina C_6-C_{14} , un
5 copolímero con dos monómeros seleccionados de α -olefina C_6-C_{14} , o un terpolímero con tres monómeros seleccionados de α -olefina C_6-C_{14} . La polimerización puede realizarse en un reactor tubular, en un reactor de autoclave agitado, un reactor de tanque agitado continuo, un reactor de
10 polimerización en fase gaseosa, un reactor de polimerización en fase de suspensión, un reactor de bucle, un reactor isotérmico, un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado y combinaciones de estos en un proceso discontinuo o un proceso continuo.

15 El uno o más monómeros de α -olefina C_6-C_{14} se ponen en contacto con un catalizador de bis-bifenilfenoxi (o denominado indistintamente "BBP") en condiciones de polimerización. El catalizador de bis-bifenilfenoxi es un complejo metal-ligando con una estructura como se muestra
20 en la Fórmula (I) a continuación:

Fórmula (I)



en donde

M es un metal seleccionado entre zirconio o hafnio, el metal está en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4;

n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y

cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de la

Fórmula (I) es en general neutro; y

cada Z es independientemente O, S, N hidrocarbilo (C_1 - C_{40}) o P hidrocarbilo (C_1 - C_{40}); y O es O (un átomo de oxígeno);

L es hidrocarbilenos (C_1 - C_{40}) o heterohidrocarbilenos (C_1 - C_{40}), en donde el hidrocarbilenos (C_1 - C_{40}) tiene una porción que

comprende una cadena principal conectora de 1 átomo de carbono a 10 átomos de carbono que conecta los dos grupos Z de la fórmula (I) (a la que L está unido) o el heterohidrocarbilenos(C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal conectora de 1 átomo de carbono a 10 átomos de carbono que conecta los dos grupos Z de la fórmula (I), en donde cada uno de los 1 a 10 átomos de la cadena principal conectora de 1 átomo de carbono a 10 átomos de carbono del heterohidrocarbilenos(C₁-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono o heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^C), o N(R^C), en donde cada R^C es independientemente hidrocarbilo(C₁-C₃₀) o heterohidrocarbilo(C₁-C₃₀); y cada R¹⁻¹⁶ se selecciona de hidrocarbilo(C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀), Ge(R^C)₃, P(R^C)₂, N(R^C)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O), R^CS(O)₂, (R^C)₂C=N, R^CC(O)O, R^COC(O), R^CC(O)N(R), (R^C)₂NC(O), átomo de halógeno, átomo de hidrógeno, y combinaciones de estos.

El catalizador de bis-bifenilfenoxi con estructura de Fórmula (I) puede hacerse catalíticamente activo poniendo en contacto el complejo metal-ligando con,

o combinando el complejo metal-ligando con, un cocatalizador activador.

Los ejemplos no limitantes de cocatalizadores de activación adecuados para su uso en la presente descripción incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes y formadores de iones (que incluyen el uso de tales compuestos bajo condiciones oxidantes). También se contemplan las combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y las técnicas de activación anteriores. El término “alquilaluminio” significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio. Los ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos incluyen metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, e isobutilalumoxano.

Los ejemplos no limitantes activadores de ácido de Lewis (cocatalizadores) incluyen compuestos de metal del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes de hidrocarbilo (C_1 - C_{20}) como se describe en la presente descripción. En una modalidad, los compuestos de metal del Grupo 13 son compuestos de tri($(C_1$ - C_{20} (hidrocarbilo)-aluminio sustituido, compuestos de tri($(C_1$ - C_{20} (hidrocarbilo)-boro, tri($(C_1$ - C_{10})alquil)aluminio,

compuestos de tri((C₆-C₁₈)aril)boro y derivados halogenados de estos (inclusive perhalogenados). En modalidades adicionales, los compuestos de metal del grupo 13 son tris(fenil fluoro-sustituido)boranos, 5 tris(pentafluorofenil)borano. En algunas modalidades, el cocatalizador activador es un tetrakis((C₁-C₂₀)hidrocarbilo)borato o un tri((C₁-C₂₀)hidrocarbilo)amonio tetrakis((C₁-C₂₀)hidrocarbilo)borato (p. ej., bis(octadecil)metilamonio tetrakis (pentafluorofenil)borato). Como se usa en la 10 presente descripción, el término “amonio” significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo(C₁-C₂₀)N(H)₃⁺, o N(H)₄⁺, en donde cada hidrocarbilo(C₁-C₂₀), cuando dos o más están presentes, pueden ser iguales o diferentes.

Los ejemplos no limitantes de combinaciones de 15 activadores de ácido de Lewis neutro (cocatalizadores) incluyen mezclas que comprenden una combinación de un compuesto de tri((C₁-C₄)alquil)aluminio y un compuesto de tri((C₆-C₁₈)aril)boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras modalidades son 20 combinaciones de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Las relaciones de los 25 números de moles de (complejo metal-ligando): (tris(pentafluoro-fenilborano): (alumoxano) [p. ej.,

(complejo de metal-ligando del Grupo 4):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:100, en otras modalidades, de 1:1:1,5 a 1:5:30.

5 El catalizador de bis-bifenilfenoxi con estructura de fórmula (I) puede activarse para formar una composición de catalizador activa mediante combinación con uno o más cocatalizadores, por ejemplo, un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis
10 fuerte o combinaciones de estos. Los cocatalizadores de activación adecuados incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminoxano de metilo, así como compuestos inertes, compatibles, no coordinantes, y que forman iones. Los cocatalizadores adecuados
15 ilustrativos incluyen, pero no se limitan a: metil aluminoxano modificado (MMAO, por sus siglas en inglés), bis(alquil de sebo hidrogenado) metil tetrakis (pentafluorofenil)borato ($1 \leftrightarrow$) amina (es decir, $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), y combinaciones de estos.

20 Uno o más de los cocatalizadores de activación anteriores se usan en combinación entre sí. En una modalidad, el cocatalizador es una mezcla de tri((C₁-C₄)hidrocarbilo)aluminio, tri((C₁-C₄)hidrocarbilo)borano o un borato de amonio con un
25 compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico. La relación entre el número total de moles de uno o más

complejos metal-ligando de Fórmula (I) y el número total de moles de uno o más de los cocatalizadores de activación es de 1:10.000 a 100:1. En algunas modalidades, la relación es al menos 1:5000, en algunas 5 otras modalidades, al menos 1: 1000; y 10:1 o menos, y en algunas otras modalidades, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como el cocatalizador de activación, la cantidad de moles del alumoxano que se usa es preferentemente al menos 100 veces la cantidad de moles 10 del complejo metal-ligando de la Fórmula (I). Por ejemplo, cuando se puede usar tris(pentafluorofenil)borano solo como cocatalizador de activación, en algunas otras modalidades, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplea con 15 respecto al número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) de 0,5: 1 a 10:1, de 1:1 a 6:1, o de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en cantidades molares aproximadamente iguales a las cantidades molares totales 20 de uno o más complejos metal-ligando de la Fórmula (I).

En una modalidad, el catalizador de bis-bifenilfenoxi con estructura de fórmula (I) incluye el metal M que es zirconio.

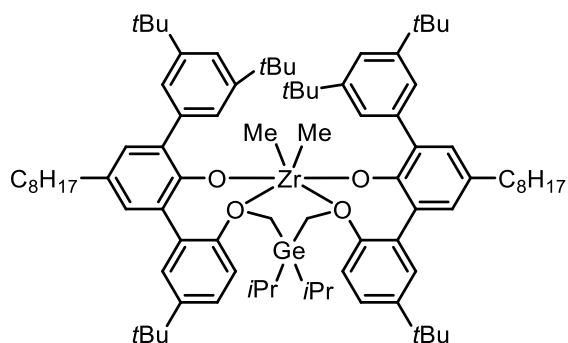
La polimerización incluye poner en contacto uno o 25 más monómeros de α -olefina C_6-C_{14} en condiciones de polimerización con el catalizador de bis-bifenilfenoxi de

fórmula (I), y formar un polímero compuesto por uno o más monómeros de α -olefina C_6-C_{14} . El polímero puede ser un homopolímero de un monómero seleccionado de α -olefina C_6-C_{14} (en adelante “un homopolímero α -olefina C_6-C_{14} ”), un
5 copolímero con dos monómeros seleccionados de α -olefina C_6-C_{14} (en adelante “un α -olefina C_6-C_{14} ”), o un terpolímero con tres monómeros seleccionados de α -olefina C_6-C_{14} (en adelante, “un terpolímero de α -olefina C_6-C_{14} ”). El polímero (es decir, el homopolímero de α -olefina C_6-C_{14} , el
10 copolímero de α -olefina C_6-C_{14} o el terpolímero de α -olefina C_6-C_{14}) contiene una cantidad residual de zirconio o hafnio y tiene un peso molecular promedio ponderado absoluto ($M_w(\text{Abs})$) superior a 1.300.000 g/mol y un $M_w(\text{Abs}) / M_n(\text{Abs})$ de 1,3 a 3,0.

15 El polímero (es decir, el homopolímero de α -olefina C_6-C_{14} , el copolímero de α -olefina C_6-C_{14} o el terpolímero de α -olefina C_6-C_{14}) incluye una cantidad residual de hafnio o zirconio, o de más de 0 ppm a 300 ppm de hafnio o zirconio.

20 En una modalidad, el catalizador de bis-bifenilfenoxi es un complejo metal-ligando que tiene la Fórmula (II) de estructura siguiente:

Fórmula (II)



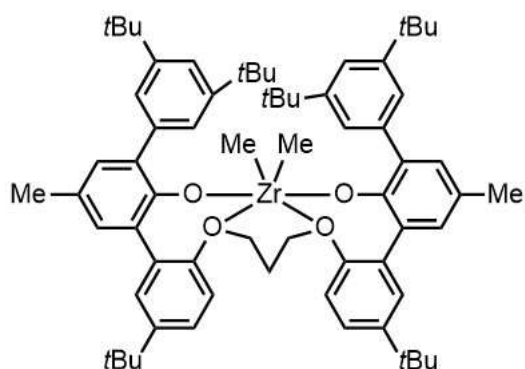
en donde Ge es germanio, Me es un grupo metilo, tBu es un
 grupo t-butilo e iPr es un grupo isopropilo. Las
 5 condiciones de polimerización incluyen poner en contacto
 una o más α -olefinas C_6-C_{14} en condiciones de
 polimerización con el catalizador de bis-bifenilfenoxi de
 fórmula (V), y formar un polímero (es decir, un
 homopolímero de α -olefina C_6-C_{14} , un copolímero α -olefina
 10 C_6-C_{14} , o un terpolímero de α -olefina C_6-C_{14}). El polímero
 (es decir, el homopolímero de α -olefina C_6-C_{14} , el
 copolímero de α -olefina C_6-C_{14} o el terpolímero de α -
 olefina C_6-C_{14}) tiene una, algunas o todas de las
 siguientes propiedades:

- 15 (i) un $Mw_{(Abs)}$ de más de 1.300.000 g/mol a
 12.000.000 g/mol, o de 1.400.000 g/mol a
 10.000.000 g/mol, o de 1.400.000 g/mol a
 9.000.000 g/mol, o de 1.500.000 g/mol a
 8.000.000 g/mol; y/o
 20 (ii) un $Mw_{(Abs)} / Mn_{(Abs)}$ de 1,3 a 3,0, o de 1,4 a
 2,9, o de 1,5 a 2,8, o de 2,1 a 2,7, o de
 2,2 a 2,6; y/o

- (iii) una cantidad residual de zirconio, o de más de 0 ppm, o de 1 ppm a menos de 300 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm, o de 15 ppm a 180 ppm, o de 20 ppm a 170 ppm, o de 30 ppm a 160 ppm de zirconio; y/o
- (iv) una cantidad residual de germanio, o de más de 0 ppm, o de 1 ppm a menos de 300 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm, o de 12 ppm a 150 ppm, o de 14 ppm a 130 ppm, o de 14 ppm a 125 ppm de germanio.

En una modalidad, el catalizador de bis-bifenilfenoxi es un complejo metal-ligando que tiene la Fórmula (III) de estructura siguiente:

Fórmula (III)



en donde Me es un grupo metilo, tBu es un grupo t-butilo. Las condiciones de polimerización incluyen poner en contacto una o más α -olefinas C_6-C_{14} en condiciones de polimerización con el catalizador de bis-bifenilfenoxi de

fórmula (VI), y formar un polímero (es decir, un homopolímero de α -olefina C₆-C₁₄, un copolímero α -olefina C₆-C₁₄, o un terpolímero de α -olefina C₆-C₁₄). El polímero (es decir, el homopolímero de α -olefina C₆-C₁₄, el
5 copolímero de α -olefina C₆-C₁₄ o el terpolímero de α -olefina C₆-C₁₄) tiene una, algunas o todas de las siguientes propiedades:

- (i) un $Mw_{(Abs)}$ de más de 1.300.000 g/mol a 12.000.000 g/mol, o de 1.400.000 g/mol a 10.000.000 g/mol, o de 1.400.000 g/mol a 9.000.000 g/mol, o de 1.500.000 g/mol a 8.000.000 g/mol; y/o
- (ii) un $Mw_{(Abs)} / Mn_{(Abs)}$ de 1,3 a 3,0, o de 1,4 a 2,9, o de 1,5 a 2,8, o de 2,1 a 2,7, o de 2,2 a 2,6; y/o
- (iii) una cantidad residual de zirconio, o de más de 0 ppm, o de 1 ppm a menos de 300 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm, o de 15 ppm a 180 ppm, o de 20 ppm a 170 ppm, o de 30 ppm a 160 ppm de zirconio (en adelante *Polímero 1*).

En una modalidad, el zirconio está presente en el polímero compuesto por una o más α -olefinas C₆-C₁₄ (*Polímero 1*) con exclusión del titanio. En una modalidad
25 adicional, el polímero compuesto por una o más α -olefinas

C₆-C₁₄ (Polímero 1) contiene de 0 ppm a menos de 10 ppm de titanio.

En una modalidad, la α -olefina C₆-C₁₄ es un monómero de octeno y el polímero resultante de la polimerización del monómero de octeno con el catalizador de fórmula (V) es un homopolímero de octeno. El homopolímero de octeno tiene una, algunas o todas las siguientes propiedades:

- (i) un $M_{w(Abs)}$ de más de 1.300.000 g/mol a 12.000.000 g/mol, o de 1.400.000 g/mol a 10.000.000 g/mol, o de 1.400.000 g/mol a 9.000.000 g/mol, o de 1.500.000 g/mol a 8.000.000 g/mol; y/o
- (ii) un $M_{w(Abs)} / M_{n(Abs)}$ de 1,3 a 3,0, o de 1,4 a 2,9, o de 1,5 a 2,8, o de 2,1 a 2,7, o de 2,2 a 2,6; y/o
- (iii) una cantidad residual de zirconio, o de más de 0 ppm, o de 1 ppm a menos de 300 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm, o de 15 ppm a 180 ppm, o de 20 ppm a 170 ppm, o de 30 ppm a 160 ppm de zirconio; y/o
- (iv) una cantidad residual de germanio, o de más de 0 ppm, o de 1 ppm a menos de 300 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm, o de 12 ppm a 150 ppm, o de 14 ppm a 130 ppm, o de 14 ppm a

125 ppm de germanio (en adelante Polímero 3).

En una modalidad, el germanio y/o el zirconio están presentes en el homopolímero de octeno (*Polímero 3*) con exclusión del titanio. En otra modalidad, el homopolímero de octeno (*Polímero 3*) contiene de 0 ppm a menos de 10 ppm de titanio.

En una modalidad, la α -olefina C_6-C_{14} es un monómero de hexeno y el polímero resultante de la polimerización del monómero de hexeno con el catalizador de fórmula (V) es un homopolímero de hexeno. El homopolímero de hexeno tiene una, algunas o todas las siguientes propiedades:

- (i) un $MW_{(Abs)}$ de más de 1.300.000 g/mol a 12.000.000 g/mol, o de 1.400.000 g/mol a 10.000.000 g/mol, o de 1.400.000 g/mol a 9.000.000 g/mol, o de 1.500.000 g/mol a 8.000.000 g/mol; y/o
- (ii) un $MW_{(Abs)} / Mn_{(Abs)}$ de 1,3 a 3,0, o de 1,4 a 2,9, o de 1,5 a 2,8, o de 2,1 a 2,7, o de 2,2 a 2,6; y/o
- (iii) una cantidad residual de zirconio, o de más de 1 ppm a menos de 300 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm, o de 15 ppm a 180 ppm, o de 20 ppm a 170 ppm, o de 30 ppm a 160 ppm de zirconio; y/o

(iv) una cantidad residual de germanio, o de más de 0 ppm, o de 1 ppm a menos de 300 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm, o de 12 ppm a 150 ppm, o de 14 ppm a 130 ppm, o de 14 ppm a 125 ppm de germanio (Polímero 4).

En una modalidad, el germanio y/o el zirconio están presentes en el homopolímero de hexeno (Polímero 4) con exclusión del titanio. En otra modalidad, el homopolímero de hexeno (Polímero 4) contiene de 0 ppm a menos de 10 ppm de titanio.

Portador líquido

Además del polímero compuesto por uno o más monómeros de α -olefina C_6 - C_{14} (el polímero con $MW_{(Abs)}$ superior a 1.300.000 g/mol, $MW_{(Abs)}/Mn_{(Abs)}$ de 1,3 a 3,0 y cantidad residual de zirconio), el agente reductor de arrastre también incluye un portador líquido que incluye al menos agua. El polímero se dispersa en, o de cualquier otra manera se disuelve en, el portador líquido. El portador líquido se selecciona (i) para dispersar el polímero como un gel, una suspensión o una lechada o (ii) disolver el polímero.

En una modalidad ilustrativa, el polímero se prepara originalmente en un portador líquido que es un hidrocarburo, denominado portador líquido hidrocarburo

original. El polímero con el portador líquido de hidrocarburo original se procesa adicionalmente para eliminar al menos parte del portador líquido de hidrocarburo original y agregar agua para formar una
5 mezcla de base acuosa. En particular, puede agregarse una cantidad suficiente de una concentración de surfactante al agua y, después, la mezcla agua-surfactante se agrega a la mezcla de portador polimérico-hidrocarburo original para elaborar una composición bifásica. Después, la
10 composición bifásica puede homogeneizarse usando un mezclador de alto cizallamiento en un proceso de reactor semicontinuo o semicontinuo, p. ej., donde la mezcla circula a través de un homogeneizador y después de vuelta al reactor. En tal proceso, el azeótropo de hidrocarburo
15 líquido-agua puede retirarse y/o eliminarse, sustancialmente, y puede agregarse agua adicional para mantener la concentración de sólidos de polímero a un nivel deseado.

Los ejemplos no limitativos de hidrocarburos
20 adecuados para el portador líquido de hidrocarburo original incluyen hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos alifáticos, y combinaciones de estos. Un ejemplo no limitante de un hidrocarburo aromático adecuado es el tolueno. En una modalidad, el vehículo líquido de
25 hidrocarburo original es un hidrocarburo alifático. El hidrocarburo alifático es un hidrocarburo alifático C₄-C₁₆ o

C₆-C₁₂ lineal, ramificado o anular. Por ejemplo, el portador líquido de hidrocarburo original se selecciona de un grupo que consiste en un portador líquido que se selecciona del grupo que consiste en un hidrocarburo alifático C₄-C₁₆ lineal, un hidrocarburo alifático C₄-C₁₄ ramificado, un hidrocarburo alifático C₄-C₁₆ en anillo y combinaciones de estos. Los ejemplos no limitantes de solventes de hidrocarburos alifáticos adecuados incluyen butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano y combinaciones de estos.

En una modalidad, el portador líquido de hidrocarburo original es un solvente parafínico tal como los solventes Isopar™ vendidos por Exxon-Mobil. Los ejemplos no limitantes de disolventes parafínicos adecuados incluyen Isopar™ E e Isopar™ L.

El polímero puede representar del 5 % al 60 % en peso (p. ej., de 5 % a 55 % en peso, de 10 % a 50 % en peso, de 15 % a 30 % en peso, etc.) del agente reductor de arrastre. El agente reductor de arrastre incluye además un portador líquido que incluye al menos agua (p. ej., al menos 10 % en peso de agua, al menos 20 % en peso de agua, al menos 30 % en peso de agua, al menos 40 % en peso de agua, al menos 50 % en peso de agua, al menos 60 % en peso de agua, al menos 70 % en peso de agua, de 70 % en peso a 99 % en peso de agua, de 70 % en peso a 95 % en peso de

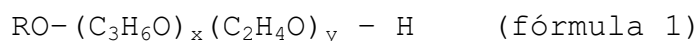
agua, de 70 % en peso a 90 % en peso de agua, de 70 % en peso a 85 % en peso de agua, etc.) basado en un peso total del agente reductor de arrastre.

5 Surfactante

La composición surfactante puede permanecer en el agente reductor de arrastre, p. ej., en una cantidad de 0,1 % en peso a 20,0 % en peso (p. ej., de 0,5 a 15,0 % en peso, 1,0 % en peso a 10,0 % en peso, 2 % en peso a 8 % en peso, 4 % en peso a 7 % en peso, etc.) basado en un peso total del agente reductor de arrastre. La composición surfactante puede incluir al menos un surfactante que es un etoxilato de alcohol secundario (p. ej., un alcohol preparado mediante la reacción de un alcohol de cadena más pequeña y al menos óxido de etileno).

Por ejemplo, la composición surfactante puede incluir al menos un surfactante que tiene la siguiente fórmula (1):

20



donde

R se selecciona del grupo de alquilo lineal, alquilo ramificado, alquilo cíclico o alcarilo

25

que tiene de 1 a 30 átomos de carbono (p. ej., 10 a 25, etc.);

x es un número entero de 0 a 20 (p. ej., x puede ser de 0 a 5, 0 a 1, etc.); y

5 y es un número entero de 1 a 50 (p. ej., y puede ser de 10 a 50, de 30 a 50, etc.).

Agente reductor de arrastre

En una modalidad, el agente reductor de arrastre
10 incluye:

(A) de 10 % en peso a 80 % en peso del polímero compuesto por uno o más monómeros de α -olefina C₆-C₁₄ (el polímero con $M_{w(Abs)}$ mayor que 1.300.000 g/mol, $M_{w(Abs)}/M_{n(Abs)}$ de 1,3 a
15 3,0 y cantidad residual de zirconio (*Polímero 1*); y

(B) de 20 % en peso a 90 % en peso del portador líquido que incluye al menos agua (p. ej., de modo que se haya eliminado sustancialmente
20 cualquier portador líquido de hidrocarburo).

En una modalidad, el agente reductor de arrastre
incluye

(A) de 10 % en peso a 80 % en peso, o de 25 % en peso a 45 % en peso de homopolímero de
25 octeno, el homopolímero de octeno que tiene

una, algunas o todas las siguientes propiedades:

- 5 (i) un $Mw_{(Abs)}$ de más de 1.300.000 g/mol a 12.000.000 g/mol, o de 1.400.000 g/mol a 10.000.000 g/mol, o de 1.400.000 g/mol a 9.000.000 g/mol, o de 1.500.000 g/mol a 8.000.000 g/mol; y/o
- 10 (ii) un $Mw_{(Abs)} / Mn_{(Abs)}$ de 1,3 a 3,0, o de 1,4 a 2,9, o de 1,5 a 2,8, o de 2,1 a 2,7, o de 2,2 a 2,6; y/o
- 15 (iii) una cantidad residual de germanio, o de más de 0 ppm, o de 1 ppm a menos de 300 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm, o de 12 ppm a 150 ppm, o de 14 ppm a 130 ppm, o de 14 ppm a 125 ppm de germanio; y/o
- 20 (iv) una cantidad residual de zirconio, o de más de 0 ppm, o de 1 ppm a menos de 300 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm, o de 15 ppm a 180 ppm, o de 20 ppm a 170 ppm, o de 30 ppm a 160 ppm de zirconio (*Polímero 3*);
- 25 (B) de 20 % en peso a 90 % en peso, o de 75 % en peso a 55 % en peso de portador líquido que incluye al menos agua (tal que se haya

eliminado sustancialmente cualquier portador
líquido de hidrocarburo); y

En una modalidad, el agente reductor de arrastre
incluye:

- 5 (A) de 10 % en peso a 80 % en peso, o de 25 % en
peso a 45 % en peso de homopolímero de
hexeno, el homopolímero de hexeno que tiene
una, algunas o todas las siguientes
propiedades:
- 10 (i) un $Mw_{(Abs)}$ de más de 1.300.000 g/mol a
12.000.000 g/mol, o de 1.400.000 g/mol
a 10.000.000 g/mol, o de
1.400.000 g/mol a 9.000.000 g/mol, o
de 1.500.000 g/mol a 8.000.000 g/mol;
- 15 y/o
- (ii) un $Mw_{(Abs)} / Mn_{(Abs)}$ de 1,3 a 3,0, o de 1,4
a 2,9, o de 1,5 a 2,8, o de 2,1 a 2,7,
o de 2,2 a 2,6; y/o
- (iii) una cantidad residual de germanio, o de
- 20 más de 0 ppm, o de 1 ppm a menos de
300 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm, o de
12 ppm a 150 ppm, o de 14 ppm a
130 ppm, o de 14 ppm a 125 ppm de
germanio; y/o
- 25 (iv) una cantidad residual de zirconio, o
de más de 0 ppm, o de 1 ppm a menos de

300 ppm, o de 10 ppm a 200 ppm, o de
15 ppm a 180 ppm, o de 20 ppm a
170 ppm, o de 30 ppm a 160 ppm de
zirconio (*Polímero 4*);

5 (B) de 20 % en peso a 90 % en peso, de 75 % en
peso a 55 % en peso de un portador líquido
que es un hidrocarburo alifático; y

Ejemplos

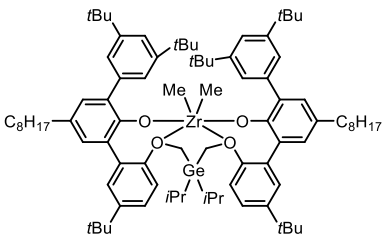
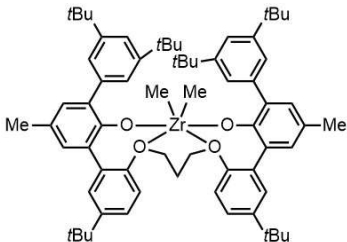
10 Los siguientes ejemplos se proporcionan para
ilustrar las modalidades ilustrativas, pero no pretenden
limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en
peso a menos que se indique de cualquier otra manera.
Para los ejemplos, la preparación del DRA incluye dos
15 etapas. Una primera etapa de preparación del DRA con el
portador líquido de hidrocarburo original y una segunda
etapa de eliminación de al menos parte del portador
líquido de hidrocarburo original para formar un DRA con
un portador líquido que incluye al menos agua.

20

Preparación de DRA ilustrativos con portador líquido de hidrocarburo

Los catalizadores usados en las muestras
comparativas (CS, por sus siglas en inglés) y los
25 ejemplos inventivos (IE, por sus siglas en inglés) se
proporcionan en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Catalizador comparativo	Catalizadores inventivos
Catalizador Ziegler-Natta. (ZN) BuEtMg, MgCl₂, Ti(OiPr)₄ 3 Ti : 40 Mg : 12 Al	Catalizador de Bis-bifenilfenoxi ("BBP") fórmula (V) BBP1  Zirconio, [[2,2'''-[bis[1-metiletil]germilen]bis(metilenoxi- .kappa.O)]bis[3'',5,5'''-tris(1,1-dimetiletil)-5'- octil[1,1':3',1''-terfenil]-2'-olato-xO]](2-)]dimetil- CAS 958647-88-6
	Catalizador de Bis-bifenilfenoxi BBP 2 Fórmula VI  Zirconio, dimetil[[2,2'''-[1,3-propandiilbis(oxi- κO)]bis[3'',5,5'''-tris(1,1-dimetiletil)-5'- metil[1,1':3',1''-terfenil]-2'-olato-κO]](2-)]-, CAS 958647-88-6; CAS 1001417-33-9

Polimerización de 1-hexeno y 1-octeno: Para la muestra comparativa 1 (CS1), la polimerización se realiza con un catalizador Ziegler-Natta (ZN), en un vial de 40 mL cargado con 4 mL de 1-octeno y 8 mL de solvente (Isopar E), catalizador de 4 μmol (ZN) y 5 eq. de Et₃Al (como activador), durante un período de doce horas y a

una temperatura de 23-25 °C. Después, se elimina el solvente bajo vacío. CS2 se polimeriza de la misma manera que CS1, pero la temperatura de la solución se mantuvo a -35 °C durante un período de 48 horas durante la polimerización.

Para los ejemplos inventivos 1-4 (IE1-4), la polimerización se realiza con un catalizador de bis-bifenilfenoxi (BBP1) en un vial de 40 mL cargado con 8 mL de 1-octeno y 12 mL Isopar-E (en Isopar E), catalizador de 4 µmol, (BBP1) y 1,2 eq. RIBS-2 ($R_2N(H)Me B(C_6F_5)_4$), en donde R es seboalquilo hidrogenado (alquilo C_{14-18}) (número CAS 200644-82-2) como activador), por un período de doce horas y a una temperatura de 23-25 °C. Después, se elimina el solvente bajo vacío.

Para el ejemplo inventivo 5 (IE5), la polimerización se realiza con un catalizador de bis-bifenilfenoxi (BBP2) en un vial de 40 mL cargado con 8 mL de 1-octeno y 12 mL Isopar-E (en Isopar E), catalizador de 4 µmol (BBP2), y 1,2 eq. RIBS-2 ($R_2N(H)Me B(C_6F_5)_4$), en donde R es seboalquilo hidrogenado (alquilo C_{14-18}) (número CAS 200644-82-2) como activador), por un período de doce horas y a una temperatura de 23-25 °C. Después, se elimina el solvente bajo vacío.

Para el ejemplo inventivo 6 (IE6), la polimerización se realiza con un catalizador de bis-bifenilfenoxi (BBP1) en un vial de 40 mL cargado con 8 mL

de 1-octeno y 12 mL Isopar-E, catalizador de 1-4 μmol , (BBP1) y 1,2 eq. RIBS-2 ($\text{R}_2\text{N(H)Me B(C}_6\text{F}_5)_4$, en donde R es seboalquilo hidrogenado (alquilo C_{14-18}) (número CAS 200644-82-2) como activador), por un período de doce
5 horas y a una temperatura de 23-25 °C. Después, se eliminan el solvente y los isómeros de hexeno sin reaccionar bajo vacío.

Las propiedades de los homopolímeros de α -olefina $\text{C}_6\text{-C}_8$ se proporcionan en la Tabla 2 a
10 continuación.

Tabla 2

	Monómero	Catalizador	Mw (Abs) (g/mol)	Mn (Abs) (g/mol)	Mw (Abs)/Mn (Abs)	Metal catalizador residual ¹	Germanio residual ¹
CS1	1-Octeno en Isopar E	ZN	1.713.128	205.888	8,32	22 ppm Ti	--
CS2 ²	1-Octeno en Isopar E	ZN	3.489.892	415.619	8,40	37 ppm Ti	--
IE1	1-Octeno en Isopar E	BBP 1	3.613.644	2.339.626	1,54	42 ppm Zr	34 ppm Ge
IE2	1-Octeno en Isopar E	BBP 1	4.560.503	2.507.790	1,82	20 ppm Zr	16 ppm Ge
IE2	1-Octeno en Isopar E	BBP 1	5.430.769	2.957.812	1,84	35 ppm Zr	28 ppm Ge
IE4	1-Octeno en Isopar E	BBP 1	6.996.782	3.402.438	2,06	17 ppm Zr	14 ppm Ge
IE5	1-Octeno en Isopar E	BBP 2	2.243.290	1.070.812	2,09	44 ppm Zr	--
IE6	1-Hexeno en Isopar-E	BBP 1	1.748.106	1.122.559	1,56	90 ppm Zr	72 ppm Ge

¹ ppm de metal catalizador residual presente en el homopolímero, basado en el peso total del homopolímero

15 ² Polimerización se llevó a cabo a -35 °C.

El DRA en el portador líquido de hidrocarburo se muestra como un agente reductor de arrastre efectivo. Rendimiento de reducción de arrastre. La Tabla 3 muestra el % de reducción de arrastre (reducción máxima teórica del 65 %) en la reducción del sistema de circuito de flujo en varias dosis de poliocteno o polihexeno.

Tabla 3

	CS 1	MC 2	IE 1	IE 2	IE 3	IE4	IE 5	IE 6
10 ppm DRA	---	11 %	---	21 %	---	---	7 %	---
20 ppm DRA	---	15 %	---	26 %	---	---	10 %	---
50 ppm DRA	19 %	27 %	37 %	49 %	42 %	35 %	17 %	11 %
100 ppm DRA	26 %	40 %	45 %	57 %	50 %	53 %	24 %	17 %
200 ppm DRA	42 %	---	57 %	66 %	62 %	65 %	---	---
400 ppm DRA	47 %	---	64 %	65 %	65 %	65 %	---	---

En particular, en todos los casos los agentes reductores de arrastre producidos usando catalizadores de BBP (BBP1/BBP2) se desempeñaron bien como agentes reductores de arrastre y de manera consistente superaron los agentes reductores de resistencia elaborados con catalizadores Ziegler-Natta. Al igual que el mismo poliocteno y/o polihexeno de peso molecular con distribución de peso molecular estrecha (IE 1-6) superó una amplia distribución de peso molecular y muestras comparativas de poliocteno (CS 1-2). Aunque se desea reducir aún más la viscosidad del DRA para permitir una aplicación más amplia.

Con referencia a las Tablas 3 y 4, la reducción de arrastre para los agentes reductores de arrastre se evalúa usando una tubería de acero inoxidable de un metro de largo, 0,635 cm (0,25 pulgadas) de diámetro o “sección de prueba”. La velocidad de flujo (Q) a través de la sección de prueba de tubería se mide usando un medidor de flujo Coriolis corriente abajo de la sección de prueba, y la caída de presión (ΔP) se mide usando un transductor de presión diferencial a lo largo de la sección de prueba de tubería.

El circuito de flujo conduce el fluido entre dos recipientes de presión o “recipientes de pintura” (PP1 y PP2). El movimiento de líquido se genera mediante un diferencial de presión aplicado entre los dos recipientes de pintura que se configuran con gas nitrógeno a ~ 70-80 psig. El montaje de válvula, mostrado en **¡Error! Fuente de referencia no encontrada.**, es tal que el fluido pueda descargarse hacia atrás y hacia adelante entre el PP1 y PP2 sin requerir ninguna abertura de línea o equipo. Además, en operaciones tanto de atrás como de adelante, el líquido viaja a través de la sección de prueba en la misma dirección que permite mediciones de ΔP consistentes. Cada recipiente de pintura está equipado con una válvula de ventilación, un manómetro, un regulador de presión y una válvula de alivio. El gas nitrógeno se mantiene a una presión de calibre positiva

en ambos recipientes de pintura para evitar cualquier problema asociado con materiales inflamables y combustibles. La configuración completa se coloca dentro de una campana extractora para seguridad adicional.

5 Además, el PP1 está equipado con un conjunto de embudo que se utiliza para introducir líquidos en la configuración sin requerir una línea o abertura de equipo.

La caída de presión a través de la longitud de
10 la sección de prueba se mide usando un transductor de presión diferencial húmedo (Omega PX 459-050DWUI). El transductor está conectado a los grifos de presión en los dos extremos de la sección de prueba (1 m aparte) usando un tubo S.S. de 0,9525 cm (3/8") de diámetro. Los grifos
15 de presión (cruces azules) están especialmente diseñados para no alterar la estructura de la capa límite turbulenta que es esencial para obtener mediciones precisas del factor de fricción, clave para cuantificar el rendimiento de reducción de arrastre. Las conexiones de 0,9525 cm (3/8
20 pulgadas) al transductor de presión se doblan a 30° en el sentido horizontal para evitar la acumulación de burbujas en las líneas y para permitir el drenaje fácil de las líneas a través de válvulas 3-P y 4-P. Las válvulas 1-P y 2-P se usan para desgasificar los grifos de presión
25 después de que las líneas se inundan durante la primera vez (antes de la primera ejecución).

La velocidad de flujo del líquido se mide usando un transductor de flujo Coriolis (MicroMotion CMF050) que se coloca corriente abajo de la sección de prueba. Se usa una válvula de control para limitar la velocidad de flujo para cada ejecución. Idealmente, esta configuración puede usarse en conjunto con LabVIEW para regular con precisión la velocidad de flujo hasta un valor de ajuste. La abertura de la válvula de control fue configurada manualmente por el usuario con el software LabVIEW y no se utilizó un circuito automático de retroalimentación de control de flujo.

Las pruebas se llevan a cabo en un portador líquido orgánico (para imitar la hidrofobicidad del petróleo crudo). El portador líquido orgánico tiene una viscosidad menor que el aceite crudo para poder alcanzar velocidades de flujo suficientemente altos (números de Reynolds) en la sección de prueba de manera que el flujo pudiera encontrarse en el régimen completamente turbulento. Como resultado, se eligió Isopar L (Exxon Mobil ISOPAR™ L FLUID) como solvente (e imita adicionalmente la hidrofobicidad del petróleo crudo). Las muestras de poliocteno sintetizadas en viales se premezclaron en Isopar L, usando calor y agitación para acelerar la disolución, para preparar las soluciones de concentrado. Las mediciones de reducción de arrastre se llevaron a cabo a concentraciones de polímero que varían de 10 ppm a 400 ppm; estas soluciones se prepararon al

tomar inicialmente 2 galones de Isopar L en la configuración y agregar las soluciones de concentrado polimérico a las cantidades crecientes. Se llevaron a cabo mediciones de reducción de arrastre para el ISOPAR™
5 L FLUID puro (validación) y cuatro soluciones de cada poliocteno.

Preparación de DRA ilustrativo con portador líquido que incluye agua

10 En primer lugar, se sintetiza un poli(1-octeno) polimerizando 1-octeno en Isopar E (Exxon Mobil ISOPAR™ E FLUID), p. ej., de acuerdo con los ejemplos. Todos los líquidos se desgasifican con nitrógeno y se almacenan en una caja de guantes llena de nitrógeno sobre tamices
15 moleculares. Se agregó el precatalizador de polimerización molecular, un activador de catalizadores y un depurador de agua a temperatura ambiente. La polimerización se realiza en la caja de guantes utilizando frascos de vidrio o de un reactor de vidrio de
20 250 mL con un agitador superior. Las muestras se recolectan periódicamente y se caracterizan para rastrear las conversiones de reacción/las conversiones de 1-octeno. Después de que la reacción se considera suficientemente completa y las conversiones diana que
25 alcanzaron la reacción se terminan mediante la adición de isopropanol. Se agrega un solvente de dilución adicional

en el reactor por lotes después de la polimerización del poliocteno con > 15 % en peso de sólidos de polímero según sea necesario para permitir la solvatación/dilución del polímero y la homogeneidad, la mezcla se mezcla a
5 400-600 rpm hasta 100 °C (~55 °C con hexano) durante 1-6 horas.

En segundo lugar, el polímero de poliocteno en hexano de arriba se trata adicionalmente para reemplazar el portador líquido de hidrocarburo hexano con agua. En
10 particular, se agrega al agua una cantidad suficiente de una concentración de surfactante y después la mezcla de agua y surfactante se agrega a la mezcla de polímero de poliocteno en hexano para hacer una composición bifásica. Después, la composición bifásica se homogeneiza usando un
15 mezclador de alto cizallamiento, de manera que el portador de solvente de hidrocarburo se elimina mediante una separación sustancial del azeótropo líquido-agua de hidrocarburo, mientras se agrega agua adicional para mantener una concentración suficiente del polímero de
20 poliocteno en agua. Al usar el proceso descrito anteriormente, puede producirse un agente reductor de arrastre de baja viscosidad, que también puede encontrarse que el agente reductor de arrastre es efectivo.

25 Con referencia a la Tabla 4, para el Ejemplo inventivo 7 (IE7), se agregan 50 gramos de solución de

tensioactivo Tergitol™ 15-S-40 al 10 % en peso (disponible de Dow Inc.) en agua al 90 % en peso a 50 gramos del polímero de poliocteno al 8 % en peso en hexano (2,3 MM g/mol). A esto le sigue la homogeneización de la mezcla a ~3000 rpm durante 2-3 minutos a temperatura ambiente usando un Rota-estator de Silverson. La mezcla se diluye adicionalmente con agua según sea necesario y se homogeneiza en consecuencia. El hexano se elimina por evaporación al vacío usando un Evaporador rotatorio a 30-35 °C y 110 rpm. Periódicamente, se agrega agua adicional para compensar el agua eliminada por medio de destilación azeotrópica de agua y hexano. Para minimizar la formación de espuma durante la destilación al vacío, se agrega una gota de aditivo antiespumante de silicona (DOWSIL™ AFE 3101). La mezcla de polietileno en agua se produce a un contenido de sólidos al 9 % en peso. Además, la medición de la reducción de arrastre se realiza a 200 ppm para IE7, usando un proceso similar como se analiza con respecto a la Tabla 3, e IE7 se encuentra eficaz como un agente reductor de arrastre incluso a la viscosidad más baja y con el portador líquido que incluye agua.

Para el Ejemplo inventivo 8 (IE8), se agregan 50 gramos de tensioactivo Tergitol™ 15-S-40 al 10 % en peso en agua al 90 % en peso a 50 gramos de polímero de poliocteno al 8 % en peso en hexano (2,3 MM g/mol). Al igual que IE7,

esto es seguido por la homogeneización, destilación azeotrópica de hidrocarburos líquido-agua, y otro intercambio de solvente de la mezcla. Periódicamente, se agrega agua adicional para compensar el agua eliminada por medio de destilación azeotrópica de agua y hexano. Para minimizar la formación de espuma durante la destilación al vacío se agrega una gota de aditivo antiespumante de silicona (DOWSIL™ AFE 3101) según sea necesario. La mezcla de polietileno en agua se produce un contenido de sólidos al 12 % en peso.

Tabla 4

	IE7	IE8
Composición (% en peso)		
Poliócteno	4,0	6,0
Agua	90,5	88,0
TERGITOL™ 15-S-40	5,0	6,0
Hexano (% en peso)	0,5	< 0,001
Propiedades		
Contenido de sólidos	9 % en peso	12 % en peso
MW (GPC Convencional)	2,3 MM g/mol	2,3 MM g/mol
PDI (GPC Convencional)	2,23	2,23
Viscosidad a ~25 °C	2,5 cP	5,3 cP
Tamaño de partícula D ₅₀	≤ 5 um	≤ 5 um
Reducción de arrastre	<u>18 %</u>	--

Si bien lo anterior se dirige a modalidades ilustrativas, otras y otras modalidades adicionales pueden diseñarse sin apartarse del alcance básico de esta, y el alcance de esta se determina por las reivindicaciones que siguen.