

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 330**

51 Int. Cl.:

C08F 2/32

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2011 PCT/US2011/022602**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2011 WO11094333**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2011 E 11737595 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2528951**

54 Título: **Polimerización de miniemulsión para preparar reductores de resistencia al avance**

30 Prioridad:

28.01.2010 US 299200 P

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

10.05.2018

73 Titular/es:

**LIQUIDPOWER SPECIALTY PRODUCTS INC.
(100.0%)
2000 West Sam Houston Parkway South, 3rd
Floor
Houston, TX 77042-3615, US**

72 Inventor/es:

**BAO, ZHIYI y
SMITH, KENNETH W.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 667 330 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polimerización de miniemulsión para preparar reductores de resistencia al avance

5 Campo de la invención

Un procedimiento para producir un reductor de resistencia al avance de látex polimérico a partir de una miniemulsión

10 Antecedentes de la invención

15 Un reductor de resistencia al avance es una composición capaz de reducir sustancialmente la pérdida de fricción asociada con el flujo turbulento de un fluido a través de un conducto. Cuando los líquidos se transportan a largas distancias, como en el caso de tuberías de petróleo y otras tuberías de hidrocarburos líquidos, estas pérdidas por fricción producen ineficiencias que aumentan los costos de los equipos y las operaciones. Se sabe que los polímeros de peso molecular ultra alto funcionan bien como reductores de resistencia al avance, particularmente en líquidos hidrocarbonados. En general, la reducción de resistencia al avance depende en parte del peso molecular del aditivo del polímero y su capacidad para disolverse en el hidrocarburo bajo flujo turbulento. Los polímeros que reducen la resistencia al avance de forma efectiva típicamente tienen pesos moleculares superiores a cinco millones.

20 En el pasado, se ha propuesto que los reductores de resistencia al avance que comprenden emulsiones poliméricas de látex pueden usarse para reducir la pérdida de fricción asociada con el flujo turbulento de fluido comúnmente propuesto para aplicación al flujo de corrientes de hidrocarburos (por ejemplo, petróleo crudo, gasolina, combustible diésel, etc.) a través de tuberías. Para ser más efectivo, el reductor de resistencia al avance debe disolverse en la corriente de hidrocarburos.

25 Actualmente, se están adoptando una serie de enfoques comerciales diferentes para abordar el problema de preparar, disolver, transportar y usar dichos polímeros reductores de resistencia al avance. Un procedimiento comercial común es preparar el polímero en soluciones diluidas en un disolvente inerte tal como queroseno u otro material de solvatación. Este procedimiento utiliza una solución de polímero de alto peso molecular adecuada para usar como agente reductor de resistencia al avance cuando se produce por polimerización de alfa olefinas en un disolvente de hidrocarburo. La mezcla completa, que contiene poliolefina, disolvente y partículas de catalizador, se usa sin separación para formar soluciones diluidas del polímero en petróleo crudo o hidrocarburos terminados.

35 Otro enfoque comercial actual para la reducción de resistencia al avance es polimerizar alfa olefinas en forma masiva, moler el polímero a granel en partículas pequeñas (50 μ a 500 μ) y luego suspender las partículas en un medio líquido acuoso o de otro tipo (no disolvente). Este procedimiento permite niveles mucho más altos de polímero reductor de resistencia al avance activo en el producto final (hasta aproximadamente el 25 %).

40 Otro procedimiento más es polimerizar monómeros con ligera solubilidad en agua usando polimerización en emulsión. Este procedimiento tiene la ventaja de que se pueden preparar suspensiones que contienen altos niveles de polímero de reducción activa de resistencia al avance (hasta 45 %). Desafortunadamente, los tipos de monómeros que se pueden usar en la polimerización en emulsión no siempre son las mejores opciones para fabricar polímeros reductores de resistencia al avance para su uso en fluidos hidrocarbonados (petróleo crudo, gasolina y combustible diésel).

45 El uso de técnicas de polimerización en miniemulsión para la producción de polímero de reducción de resistencia al avance preparado con monómeros muy insolubles en agua resuelve el problema del uso de los mejores monómeros insolubles en agua para la producción de reductores de resistencia al avance para uso en líquidos de hidrocarburos.

50 El documento US 2006/148928 se refiere a un procedimiento de polimerización para producir un reductor de resistencia al avance que puede tener en algunas realizaciones un peso molecular de al menos 5 millones. El procedimiento se ilustra en el ejemplo 1 en el que se prepara una solución que contiene agua, un tensioactivo y un tampón y se mezcla con una solución que contiene un monómero (metacrilato de 2-etilhexilo). Se utiliza un iniciador redox y se agrega a la solución mixta.

55 El documento WO 2005/090851 se refiere al uso de nanoemulsiones como reductores de resistencia al avance poliméricos. Las nanoemulsiones se preparan combinando las partes componentes con agitación y/o mezcla suficiente para formar gotitas de polímero/agua solubles en agua de un tamaño aceptablemente pequeño.

60 Sumario de la invención

65 Un procedimiento para producir un reductor de resistencia al avance de látex polimérico. El procedimiento comienza formando una solución acuosa que comprende un tensioactivo, un tampón y agua. El procedimiento luego forma una solución orgánica que comprende un monómero y un coestabilizador. La solución acuosa y la solución orgánica se mezclan para formar una emulsión. La emulsión se somete a continuación a un dispositivo de alto cizallamiento para

producir una miniemulsión, en la que los monómeros se rompen en pequeñas gotitas seguido de polimerización de la miniemulsión con la adición de un iniciador, en donde se produce una nucleación en las pequeñas gotitas de monómero.

5 Descripción detallada de la invención

El presente procedimiento proporciona un procedimiento para producir un reductor de resistencia al avance de látex polimérico. El procedimiento comienza con la formación de una solución acuosa con un tensioactivo, un tampón y agua además de formar una solución orgánica a partir de un monómero y un coestabilizador. La solución acuosa y la solución orgánica se mezclan para formar una emulsión. La emulsión se somete luego a un dispositivo de alto cizallamiento, tal como un sonicador, para producir una miniemulsión, en donde los monómeros se rompen en pequeñas gotitas. La miniemulsión se polimeriza luego con la adición de un iniciador que comprende un oxidante y un reductor, en donde la nucleación se produce en las gotitas pequeñas. El iniciador puede ser soluble en agua o soluble en aceite y solo se agrega después de someter la emulsión a un dispositivo de alto cizallamiento. El iniciador también se puede producir mezclando un oxidante y un reductor o incluso, un tampón secundario, un oxidante y un reductor. El procedimiento de polimerización produce un reductor de resistencia al avance de látex polimérico.

Hay muchos beneficios que pueden atribuirse al uso de una miniemulsión para producir un producto reductor de resistencia al avance. Un beneficio es la capacidad mejorada de mezclar monómeros insolubles en agua. Dado que la nucleación se produce en pequeñas gotitas de monómero, es posible que los monómeros se mezclen más a fondo. Un segundo beneficio es el aumento de las propiedades reductoras de resistencia al avance. Las propiedades reductoras de resistencia al avance pueden mejorar 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 o incluso 50 % mediante el uso de procedimiento de miniemulsión. Las propiedades de reducción de resistencia al avance del polímero no afectan la viscosidad del petróleo crudo, más específicamente del crudo pesado en el que se coloca. En cambio, los polímeros reductores de resistencia al avance pueden romper el flujo turbulento en las tuberías en las que fluye el crudo pesado, mejorando así el flujo del petróleo en la tubería. Otro beneficio que proporciona la polimerización en miniemulsión es que el monómero insoluble en agua no necesita transferirse de las gotitas de monómero a las micelas para iniciar la polimerización como en la polimerización en emulsión convencional. La etapa de la difusión del monómero se elimina.

Ejemplos adecuados de crudos pesados incluyen, pero no se limitan a, crudo pesado de Merey, crudo pesado de Petrozuata, crudo pesado de Corocoro, crudo pesado de Albian, crudo pesado del Bow River, crudo pesado Maya y crudo pesado del Valle de San Joaquín. Además, el petróleo crudo puede ser una mezcla de petróleo crudo pesado con hidrocarburos más ligeros o diluyentes. Los ejemplos adecuados de aceites crudos mezclados incluyen, pero no se limitan a, Western Canadian Select y Marlim Blend.

La solución acuosa contiene un tensioactivo, un tampón y agua que se agitan juntos. La solución acuosa homogénea resultante puede tener las siguientes propiedades.

Reactivo	Gama amplia	Gama reducida
Tensioactivo (% en peso de solución acuosa)	0-20 %	0,002-5 %
Tampón (% en peso de solución acuosa)	0-20 %	0,001-5 %
Agua (% en peso de solución acuosa)	50-100 %	80-99,99 %

El tensioactivo utilizado puede incluir al menos un tensioactivo aniónico o no iónico de alto HLB. El término "número HLB" se refiere al equilibrio hidrófilo-lipófilo de un tensioactivo en una emulsión. El número HLB está determinado por los procedimientos descritos por W.C. Griffin en J. Soc. Cosmet. Chem., 1, 311 (1949) y J. Soc. Cosmet. Chem., 5, 249 (1954). Como se usa en el presente documento, el término "alto HLB" indicará un número HLB de 7 o más. El número HLB de tensioactivos para uso con la formación de la mezcla de reacción puede ser al menos aproximadamente 8, al menos aproximadamente 10, o al menos 12.

Los ejemplos de tensioactivos aniónicos de alto HLB incluyen, pero no se limitan a, alquilsulfatos de alto HLB, alquil éter sulfatos, dialquil sulfosuccinatos, alquil fosfatos, alquil aril sulfonatos y sarcosinatos. Los ejemplos adecuados de tensioactivos aniónicos de alto HLB disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a, lauril sulfato de sodio (disponible como RHODAPON LSB de Rhodia Incorporated, Cranbury, NJ), dioctil sulfosuccinato de sodio (disponible como AEROSOL OT de Cytec Industries, Inc., West Paterson, NJ), sal sódica de 2-etilhexil-polifosfato (disponible a través de Jarchem Industries Inc., Newark, NJ), dodecilbenceno sulfonato de sodio (disponible como NORFOX 40 de Norman, Fox & Co., Vernon, CA), y lauroilsarcosina sódica (disponible como HAMPOSYL L-30 de Hampshire Chemical Corp., Lexington, MA).

Los ejemplos de tensioactivos no iónicos de alto HLB incluyen, pero sin limitación, ésteres de sorbitán de alto HLB, ésteres de ácido graso de PEG, ésteres de glicerina etoxilados, aminas grasas etoxiladas, ésteres de sorbitán etoxilados, agentes tensioactivos de óxido de etileno / óxido de propileno en bloque, alcohol / ésteres de ácido graso, alcoholes etoxilados, ácidos grasos etoxilados, aceites de ricino alcoxilados, ésteres de glicerina, etoxilatos de alcohol lineales y etoxilatos de alquil fenol. Los ejemplos adecuados de tensioactivos no iónicos de alto HLB disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a, nonilfenoxi y octilfenoxi poli(etileno)etanolos

(disponibles como las series IGEPAL CA y CO, respectivamente a través de Rhodia, Cranbury, NJ), alcoholes primarios etoxilados C8 a C18 (tales como RHODASURF LA-9 de Rhodia Inc., Cranbury, NJ), etoxilatos de alcohol secundario C11 a C15 (disponible 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 de polioxietilensorbitán (disponibles como la serie TWEEN de tensioactivos de Uniquema, Wilmington, DE), oleil éter del óxido de polietileno (25) (disponible como SIPONIC Y-500-70 de Americal Alcolac Chemical Co., Baltimore, MD), alcoholes de alquilaril poliéter (disponible como la serie TRITON X, que incluye X-100, X-165, X-305 y X-405, de Dow Chemical Company, Midland, MI).

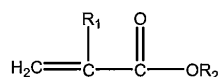
El tampón puede comprender cualquier tampón conocido que sea compatible con el sistema de iniciación tal como, por ejemplo, tampones de carbonato, fosfato y/o borato. Los tampones específicos que se pueden utilizar incluyen el dihidrogenofosfato de potasio y el hidrogenofosfato dipotásico.

La solución orgánica contiene un monómero y un coestabilizador que se agitan juntos. La solución orgánica homogénea resultante tiene las siguientes propiedades: el coestabilizador está totalmente disuelto en el monómero

Reactivo	Gama amplia	Gama reducida
Monómero (% en peso de solución orgánica)	80-99,99 %	90-99 %
Coestabilizador (% en peso de solución orgánica)	0,01-20 %	1-10 %

En una realización de la presente invención, el polímero reductor de resistencia al avance puede comprender una pluralidad de unidades repetitivas de los residuos de uno o más de los monómeros seleccionados del grupo que consiste en:

(A)

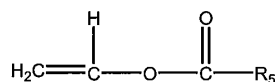


en la que R₁ es H o un radical alquilo C1-C10, y R₂ es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical alquilo C1-C10 sustituido con arilo, un radical $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}_A$ o $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x\text{R}_A$ en el que x está en el intervalo de 1 a 50 y R_A es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical alquilarilo C6-C30;

(B) R₃-areno-R₄

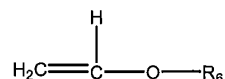
en la que areno es un fenilo, naftilo, antraceno o fenantrenilo, R₃ es CH=CH₂ o CH₃-C=CH₂, y R₄ es H, un radical alquilo C1-C30, un radical de cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, Cl, SO₃, OR_B, o COOR_C, en el que R_B es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, o un radical alquilo C1-C10 sustituido con arilo, y en el que R_C es H, un radical alquilo C1-C30, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, o un radical alquilo C1-C10 sustituido con arilo;

(C)



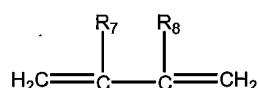
en la que R₅ es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido;

(D)



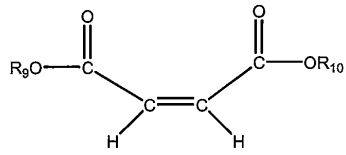
en la que R₆ es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido;

(E)



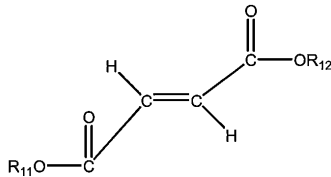
en la que R₇ es H o un radical alquilo C1-C18, y R₈ es H, un radical alquilo C1-C18, o Cl;

(F)



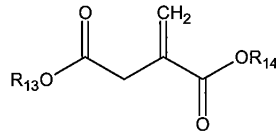
5 en la que R₉ y R₁₀ son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;

(G)



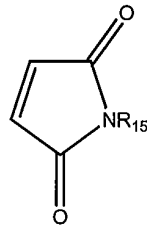
10 en la que R₁₁ y R₁₂ son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;

(H)



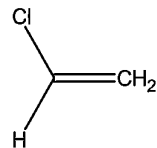
15 en la que R₁₃ y R₁₄ son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;

(I)

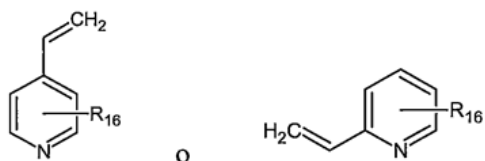


20 en la que R₁₅ es H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;

(J)



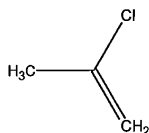
(K)



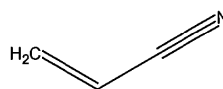
25

en las que R₁₆ es H, un radical alquilo C1-C30, o un radical arilo C6-C20;

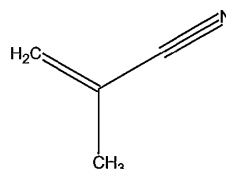
(L)



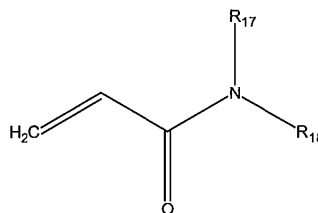
(M)



(N)

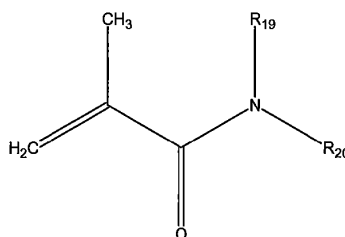


(O)



5 en las que R₁₇ y R₁₈ son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido, o radicales heterocíclicos;

(P)



10 en la que R₁₉ y R₂₀ son independientemente H, un radical alquilo C1-C30, un radical arilo C6-C20 sustituido o no sustituido, un radical cicloalquilo C5-C30 sustituido o no sustituido o radicales heterocíclicos.

15 En una realización de la presente invención, el polímero reductor de la resistencia al avance puede comprender unidades repetitivas de los residuos de alquilo C4-C20, arilo C6-C20 sustituidos o no sustituidos, o derivados de alquil éster C1-C10 sustituido con arilo del ácido metacrílico o ácido acrílico. En otra realización, el polímero reductor de resistencia al avance puede ser un copolímero que comprende unidades repetitivas de los residuos de metacrilato de 2-etilhexilo y los residuos de al menos otro monómero. En otra realización más, el polímero reductor de resistencia al avance puede ser un copolímero que comprende unidades repetitivas de los residuos de monómeros de metacrilato de 2-etilhexilo y monómeros de acrilato de butilo. En otra realización más, el polímero reductor de resistencia al avance puede ser un homopolímero que comprende unidades repetitivas de los residuos de metacrilato de 2-etilhexilo.

En una realización de la presente invención, el polímero reductor de resistencia al avance puede comprender los residuos de al menos un monómero que tiene un heteroátomo. Como se indicó anteriormente, el término "heteroátomo" incluye cualquier átomo que no sea un átomo de carbono o hidrógeno. Los ejemplos específicos de heteroátomos incluyen, pero sin limitarse a, átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y/o cloro. En una realización, el polímero reductor de resistencia al avance puede comprender al menos aproximadamente 10 por ciento, al menos aproximadamente 25 por ciento, o al menos 50 por ciento de los residuos de monómeros que tienen al menos un heteroátomo. Además, el heteroátomo puede tener una carga parcial. Como se usa en el presente documento, el término "carga parcial" se define como una carga eléctrica, ya sea positiva o negativa, que tiene un valor de menos de 1.

El coestabilizador puede ser cualquier molécula pequeña altamente insoluble en agua que se conozca actualmente en la técnica. Los ejemplos de coestabilizadores que se pueden usar incluyen alcoholes grasos (C₁₂-C₂₀), hexadecano, isohexadecano y oligómeros hidrófobos tales como estireno. Algunos de los coestabilizadores más ampliamente utilizados incluyen alcohol cetílico y hexadecano. El coestabilizador es requerido para estabilizar de manera efectiva el alto cizallamiento que se requiere para formar la miniemulsión. Debido a la alta solubilidad del coestabilizador en el monómero insoluble en agua, el coestabilizador evita que las partículas de monómero se coagulen y estabiliza las partículas de monómero después del cizallamiento.

La solución orgánica y la solución acuosa se mezclan luego entre sí para formar una emulsión. La emulsión se somete luego a un dispositivo de alto cizallamiento. Los dispositivos de alto cizallamiento pueden ser cualquier dispositivo comúnmente conocido en la técnica, tal como sonicador, microfluidizadores, mezclador estático u homogeneizadores. Los dispositivos de alto cizallamiento deberían ser capaces de producir dispersiones submicrométricas de gotitas de monómero cuyos tamaños de gotita pueden oscilar entre 20 y 1.000 nm o incluso entre 50 y 500 nm. Al reducir el tamaño de las gotitas, se producirán loci primarios de nucleación en las gotitas en lugar de en las micelas. Esto aumenta la posibilidad de que la polimerización de los monómeros hidrófobos tenga lugar en las gotitas de monómero, lo que a su vez permite que la miniemulsión prepare polímeros solubles en aceite como productos reductores de resistencia al avance.

La miniemulsión se polimeriza luego con la adición de un iniciador. El iniciador puede comprender solamente un oxidante y un reductor o puede contener un tampón secundario, un oxidante y un reductor. El iniciador también puede ser acuoso.

Reactivo	Gama amplia	Gama reducida
Tampón secundario (% en peso de polímero)	0-20 %	0-5 %
Oxidante (% en peso de polímero)	0-1 %	0-0,1 %
Reductor	0-1 %	0-0,02 %

El tampón secundario puede ser cualquier tampón usado comúnmente. Los tampones ideales son aquellos utilizados descritos anteriormente que se usaron en la producción de la solución acuosa homogénea.

La solución oxidante puede ser cualquier solución oxidante comúnmente utilizada. En una realización, la solución oxidante son iniciadores de persulfatos, peróxidos o azonitrilo. Los posibles oxidantes de persulfato que se pueden usar incluyen persulfato de amonio, persulfato de sodio y persulfato de potasio. Los posibles peróxidos que se pueden usar incluyen peróxido de hidrógeno y peróxidos orgánicos.

El reductor se selecciona para reducir el oxidante. En una realización, el reductor es una sal. El reductor pueden ser sulfitos tales como bisulfito o hidrosulfito, ácidos tales como ácido ascórbico o ácido eritórbico, reductores basados en hierro o incluso sulfoxilato de formaldehído sódico. Un ejemplo de un reductor que se usa con frecuencia es sulfato de amonio ferroso, hexahidratado, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O.

Un componente opcional es un tensioactivo secundario. El tensioactivo secundario puede ser cualquier agente tensioactivo comúnmente usado. Los tensioactivos ideales son aquellos usados descritos anteriormente que se usaron en la producción de la solución acuosa homogénea.

Ejemplos

Cálculo de las propiedades de reducción de resistencia al avance. Las pruebas de campo de tuberías se realizaron con tuberías de diversos diámetros y diversos crudos. Para cada una de las pruebas, se determinó la reducción del porcentaje de resistencia al avance (% de DR) midiendo la caída de presión en el segmento de tubería que se estaba probando antes de agregar agente reductor de resistencia al avance (ΔP_{base}) y midiendo la caída de presión en el segmento de tubería sometido a prueba después de la adición del agente reductor de resistencia al avance ($\Delta P_{tratado}$). El porcentaje de reducción de resistencia al avance se determinó de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\%DR = ((\Delta P_{base} - \Delta P_{tratado}) / \Delta P_{base}) \times 100 \%$$

Ejemplo 1

Polimerización por lotes - Reactor de 300 mL

5

Reactivos poliméricos

Componente	Receta (gramos)	±	Real (g)
Agua desionizada	93,88	0,20	93,90
Polystep B-5	7,52	0,05	7,53
Tergitol 15-S-7	8,00	0,05	8,00
Tampón de fosfato (87,0 g de dihidrógeno fosfato de potasio, 68,0 g de hidrógeno fosfato de potasio en 1.000 mL de agua desionizada)	2,60	0,02	2,60
Solución de persulfato de amonio	4,00	0,02	4,02
Metacrilato de 2-etilhexilo	80,00	0,20	80,00

Solución oxidante

10

Componente	Peso (g)	±	Real (g)
Persulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,133	0,005	0,1331
Agua desionizada	40,00	0,05	40,02

La emulsión se realizó en un reactor durante cuatro horas bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura ajustada en torno a 2,0 °C. El agitador se ajustó a 400 rpm. Luego se añadió una solución catalizadora a la emulsión cuando la temperatura era de 5 °C.

15

Solución catalizadora (hierro):

Componente	Peso (g)	±	Real (g)
Sulfato de amonio ferroso, hexahidratado, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,357	0,004	0,3573
Solución de ácido sulfúrico 0,010 M (3,71 gramos de ácido sulfúrico concentrado en 3.785 mL de agua desionizada)	50,00	0,05	50,00

La solución catalizadora se inyectó durante 21 horas a razón de 188 $\mu\text{L}/\text{h}$ con un volumen total inyectado de 3,18 mL.

20

El peso final del producto del polímero fue 200,92 gramos con las siguientes características.

muestra #	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	% de Sólidos	% Promedio de sólidos	% Promedio de polímeros
GLT-8220-203R-a	1,2308	0,5311	43,15	42,81	37,53
GLT-8220-203R-b	1,2424	0,5277	42,47		

muestra #	% Teórico de sólidos	% Teórico de polímero	% de Conversión
GLT-8220-203R	45,27	39,99	93,85

25

La propiedad de reducción de resistencia al avance del polímero se probó a 28,8 % a 2 ppm.

Ejemplo 2

Polimerización por lotes - Reactor de 300 mL

30

Solución acuosa

Componente	Receta (gramos)	±	Real
Agua desionizada	93,90	0,50	93,91
Polystep B-5	4,32	0,02	4,33
Tergitol 15-S-7	8,00	0,02	8,00
Tampón de fosfato (87,0 g de dihidrógeno fosfato de potasio, 68,0 g de hidrógeno fosfato de potasio en 1.000 mL de agua desionizada)	2,60	0,02	2,61

35

Solución orgánica

ES 2 667 330 T3

Componente	Receta (gramos)	±	Real
Metacrilato de etilhexilo	80,00	0,50	80,05
Alcohol cetílico	3,20	0,02	3,21

La solución acuosa y la solución orgánica se mezclaron y se sometieron a un dispositivo de alto cizallamiento. La temperatura de la chaqueta se ajustó a alrededor de 2,0 °C y el agitador a 400 rpm. La emulsión se sometió a cizallamiento bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 hora.

5

Solución oxidante

Componente	Peso (g)	±	Real
Persulfato de amonio, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,133	0,001	0,133
Agua desionizada	40,00	0,05	40,01

10 La solución oxidante se inyectó en la miniemulsión a razón de 0,10 mL/minuto durante 40 minutos mientras estaba todavía bajo atmósfera de nitrógeno.

Solución catalizadora (hierro):

Componente	Peso (g)	±	Real
Sulfato ferroso de amonio, hexahidratado, Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	0,1428	0,001	0,1428
Solución de ácido sulfúrico 0,010 M (3,71 gramos de ácido sulfúrico concentrado en 3.785 mL de agua desionizada)	200,0	0,05	200,0

15 La solución catalizadora (hierro) se inyectó en la miniemulsión cuando la miniemulsión estaba a 5 °C. La bomba de la jeringa se programó para suministrar a 188 µL/h durante 21 horas, un total de 2,91 mL del catalizador.

El peso del producto final del polímero fue de 187,52 gramos con las siguientes características.

muestra #	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	% de sólidos	% Promedio de sólidos	% Promedio de polímeros
GLT8220-61	2,2937	1,0780	47,00	47,06	40,26
	2,2736	1,0710	47,11		

20

muestra #	% Teórico de sólidos	% Teórico de polímero	% de Conversión
GLT8220-61	49,22	42,42	94,91

La propiedad de reducción de resistencia al avance del polímero se ensayó a 36,4 % a 2 ppm.

Ejemplo 3

25

Polimerización por lotes - Reactor de 300 mL

Reactivos poliméricos

Componente	Receta (gramos)	±	Real
Agua desionizada	93,88	0,20	93,88
Polystep B-5	7,52	0,05	7,52
Tergitol 15-S-7	8,00	0,05	8,01
Tampón de fosfato (87,0 g de dihidrógeno fosfato de potasio, 68,0 g de hidrógeno fosfato de potasio en 1.000 mL de agua desionizada)	2,60	0,02	2,60
Solución de persulfato de amonio	4,00	0,02	4,00
Metacrilato de isodecilo	80,00	0,20	80,05

30

Solución oxidante

Componente	Peso (g)	±	Real
Persulfato de amonio, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,133	0,005	0,133
Agua desionizada	40,00	0,05	40,00

35 El reactor se purgó durante cuatro horas bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura ajustada alrededor de 5,0 °C antes de iniciar la polimerización. El agitador se ajustó a 400 rpm. Luego se añadió una solución catalizadora a la emulsión cuando la temperatura era de 5 °C.

Solución catalizadora (hierro):

Componente	Peso (g)	±	Real
Sulfato ferroso de amonio, hexahidratado, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1428	0,001	0,1428
Solución de ácido sulfúrico 0,010 M (3,71 gramos de ácido sulfúrico concentrado en 3.785 mL de agua desionizada)	400,0	0,05	400,01

La solución catalizadora se inyectó durante 24 horas a 330 $\mu\text{L}/\text{h}$ con un volumen total inyectado de 4,92 mL.

El peso del producto final del polímero fue de 197,97 gramos con las siguientes características.

muestra #	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	% de Sólidos	% Promedio de sólidos	% Promedio de polímeros
GLT8220-104	1,5202	0,6725	44,24	44,27	38,97
	1,5206	0,6737	44,30		

muestra #	% Teórico de sólidos	% Teórico de polímero	% de Conversión
GLT8220-104	45,53	40,23	96,87

La propiedad de reducción de resistencia al avance del polímero se probó al 0 % a 2 ppm.

Ejemplo 4

Polimerización por lotes - Reactor de 300 mL

Solución acuosa

Componente	Receta (gramos)	±	Real
Agua desionizada	97,90	0,50	97,90
Polystep B-5	4,30	0,02	4,30
Tampón de fosfato (87,0 g de dihidrógeno fosfato de potasio, 68,0 g de hidrógeno fosfato de potasio en 1.000 mL de agua desionizada)	2,60	0,02	2,61

Solución orgánica

Componente	Receta (gramos)	±	Real
Metacrilato de isodecilo	80,00	0,50	80,00
Hexadecano	3,20	0,02	3,20

La solución acuosa y la solución orgánica se mezclaron luego durante 10 minutos y se sometieron a un dispositivo de alto cizallamiento. El dispositivo de alto cizallamiento utilizado fue un sonicador Branson en la configuración de potencia de salida de ocho y un ciclo de trabajo del 50 %. Después de la sonicación, la solución se enfrió a aproximadamente 5,0 °C, colocada en nitrógeno durante 1 hora.

Solución oxidante

Componente	Peso (g)	±	Real
Persulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,133	0,001	0,1330
Agua desionizada	40,00	0,05	40,00

La solución oxidante se inyectó en la miniemulsión a razón de 0,10 mL/minuto durante 40 minutos mientras estaba todavía bajo atmósfera de nitrógeno.

Solución catalizadora (hierro):

Componente	Peso (g)	±	Real
Sulfato ferroso de amonio, hexahidratado, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1428	0,001	0,1449
Solución de ácido sulfúrico 0,010 M (3,71 gramos de ácido sulfúrico concentrado en 3.785 mL de agua desionizada)	400,0	0,05	400,00

ES 2 667 330 T3

La solución catalizadora (hierro) se inyectó en la miniemulsión cuando la miniemulsión era de 5 °C. La bomba de jeringa se programó para suministrar a razón de 330 $\mu\text{L/h}$ durante 24 horas, un total de 7,71 mL del catalizador.

- 5 El peso del producto final del polímero fue de 196,60 gramos con las siguientes características.

muestra #	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	% de Sólidos	% Promedio de sólidos	% Promedio de polímeros
GLT-8391-048L-a	1,7202	0,7002	40,70	40,68	38,24
GLT-8391-048L-b	1,6791	0,6828	40,66		

muestra #	% Teórico de sólidos	% Teórico de polímero	% de conversión
GLT-8391-048L	42,93	40,49	94,44

- 10 La propiedad de reducción de resistencia al avance del polímero se probó a 19,25 % a 2 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar un reductor de resistencia al avance de polímero de látex, que comprende:
- 5 formar una solución acuosa que comprende un tensioactivo, un tampón y agua;
formar una solución orgánica que comprende un monómero y un coestabilizador;
mezclar la solución acuosa y la solución orgánica para formar una emulsión;
- 10 someter la emulsión a un dispositivo de alto cizallamiento para producir una miniemulsión, en la que los monómeros se rompen en pequeñas gotitas; y
polimerizar la miniemulsión con la adición de un iniciador, en el que el iniciador comprende un oxidante y un reductor, en la que se produce una nucleación en las pequeñas gotitas de monómero;
- 15 en el que la polimerización produce un reductor de resistencia al avance de látex polimérico; y
en el que el iniciador solo se agrega después de someter la emulsión a un dispositivo de alto cizallamiento.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el coestabilizador se selecciona del grupo que consiste en alcohol cetílico, hexadecano y combinaciones de los mismos.
- 25 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el dispositivo de alto cizallamiento se usa para producir gotitas que varían de 50 a 500 nm.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el dispositivo de alto cizallamiento comprende un sonicador, un microfluidizador, un mezclador estático o un homogeneizador.
- 30 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el iniciador es acuoso.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el iniciador comprende además un tampón secundario.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución acuosa y la solución orgánica son homogéneas.