

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 785**

51 Int. Cl.:

C01F 7/06 (2006.01)
C02F 5/12 (2006.01)
C02F 1/00 (2006.01)
C02F 5/00 (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01)
C23F 14/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2007** **E 07843186 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013** **EP 2081872**

54 Título: **Inhibidores poliamínicos de las incrustaciones modificados hidrófobamente**

30 Prioridad:

13.10.2006 US 829411 P

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

27.06.2013

73 Titular/es:

CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)
300 DELAWARE AVENUE
WILMINGTON, DELAWARE 19801, US

72 Inventor/es:

HEITNER, HOWARD I. y
SPITZER, DONALD P.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 409 785 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

Inhibidores poliamínicos de las incrustaciones modificados hidrófobamente.

Antecedentes de la InvenciónCampo de la Invención

- 5 Esta invención se refiere a poliaminas y métodos de utilizar las mismas para tratamiento de las incrustaciones en diversas corrientes de procesos industriales. Realizaciones preferidas se refieren a poliaminas que contienen Si modificadas hidrófobamente, que se ha encontrado son particularmente útiles para el tratamiento de las incrustaciones de aluminosilicatos en corrientes de procesos industriales difíciles de tratar, por ejemplo en el proceso Bayer de la alúmina, corrientes de residuos nucleares y corrientes efluentes de fábricas de papel Kraft.

10 Descripción de la Técnica Afín

- La formación de incrustaciones es un problema en numerosas corrientes de procesos industriales. Las incrustaciones están constituidas por materiales sólidos que se forman generalmente en las superficies del equipo que están expuestas a corrientes de procesos acuosas. Las incrustaciones contienen típicamente materiales inorgánicos que tienen solubilidad en agua relativamente baja, e incluyen por ejemplo diversos materiales
- 15 aluminosilicatos de sodio hidratados tales como aluminosilicatos amorfos (v.g. hidrogel de aluminosilicato), zeolitas, sodalitas y canerinitas. La eliminación de las incrustaciones por métodos mecánicos, v.g., por raspado, es a menudo indeseable debido a que tales procedimientos pueden implicar gastos considerables en términos de tiempo de parada del proceso, y pueden ser impracticables en los casos en que las incrustaciones se forman en superficies del equipo de proceso que son difíciles de acceder.

- 20 Diversos tratamientos químicos han sido desarrollados para eliminar las incrustaciones y/o inhibir la formación de incrustaciones en diversas corrientes de procesos industriales. Tales tratamientos químicos se aplican generalmente entremezclando del producto químico de tratamiento con la corriente de proceso, permitiendo así el manejo de superficies que son difíciles de acceder y reduciendo o eliminando el tiempo de parada. Cierta número de polímeros que contienen Si han sido desarrollados en los últimos años y aplicados al tratamiento de las incrustaciones. US
- 25 5.415.782A (columna 7, líneas 14-24) da a conocer el uso de inhibidores de las incrustaciones preparados por reacción de una alquileno-poliamina con una halohidrina polifuncional tal como epiclorhidrina. WO 96/33953A (ejemplo 4) da a conocer el uso de inhibidores de las incrustaciones preparados por reacción de una polietileno-poliamina con un epoxi-succinato disódico. Véanse, v.g., la Patente U.S. No. 6.814.873; Núms. de Publicación de Patente U.S. 2005/0010008, 2004/0162406, 2006/0124553, 2004/0162406, 2004/0011744, y 2005/0274926, y WO
- 30 2004/009006 Las Publicaciones de Patente que anteceden son particularmente relevantes para el propósito de describir diversos tipos de incrustaciones, así como polímeros particulares que contienen Si y su uso como anti-incrustantes en ciertas corrientes de procesos industriales.

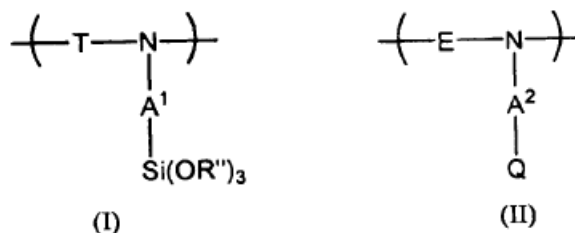
- Los polímeros que contienen Si y métodos de utilización de los mismos arriba descritos presentan un avance importante en la técnica, pero no han resuelto por completo el problema de la formación de incrustaciones en las
- 35 corrientes de procesos industriales. Las corrientes de procesos industriales difíciles de tratar son particularmente molestas. Por ejemplo, hay una necesidad sentida desde hace largo tiempo de tratamientos químicos y métodos de reducción y/o inhibición de las incrustaciones en corrientes de procesos que contienen un nivel relativamente alto de sulfato, óxido de hierro finamente dispersado (v.g., "barro rojo"), sodalitas finamente dispersada, y/o nitrato/nitrito combinados.

- 40 Una diversidad de polímeros que contienen Si han sido desarrollados para otros propósitos, pero sin ninguna motivación particular para aplicar dicha técnica no análoga al tratamiento de las incrustaciones. Véanse, v.g., Núms. de Patente U.S. 3.560.543; 5.354.829; 6.262.216; 6.410.675; 6.429.275; 6.486.287; y 6.743.882; Publicación de Patente U.S. Núm. 2006/0159975; ídem de Canadá CA 2.193.155; Yang et al. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc.. Div. Fuel Chem. 2004, 49(2). 599-600; y Macromol. Symp. 2004, 210, 329.

45 Sumario de la Invención

Se han desarrollado ahora nuevos polímeros que contienen Si y métodos para el tratamiento de las incrustaciones en corrientes de procesos industriales. Sorprendentemente, se ha encontrado que polímeros que contienen Si relativamente hidrófobos pueden proporcionar una eficiencia sustancialmente mayor que polímeros comparables por lo demás, de menor hidrofobicidad.

- 50 Una realización proporciona un polímero que comprende una unidad recurrente de la fórmula (I) y una unidad recurrente de la fórmula (II):



en donde:

T y E son cada uno independientemente un primer radical hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende de 2 a 40 carbonos;

Q es un segundo radical hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende de 1 a 20 carbonos;

A¹ y A² son cada uno independientemente un enlace directo o un grupo enlazador orgánico que comprende de 1 a 20 carbonos;

R'' = H, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido, C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido, ion metálico del Grupo I, ion metálico del Grupo II, o NR¹₄, en donde cada R¹ se selecciona independientemente de H, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido y C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido; y

el polímero tiene un peso molecular medio ponderal de al menos 500;

con la salvedad de que Q no contiene un grupo Si(OR'')₃;

con la salvedad de que A² no es -C(=O)-alquilo insustituido.

Otra realización proporciona una composición que comprende un producto de reacción polímero de al menos una poliamina, un primer compuesto reactivo con el nitrógeno, y un segundo compuesto reactivo con el nitrógeno, teniendo el producto de reacción polímero un peso molecular medio ponderal de al menos 500, en donde:

el primer compuesto reactivo con el nitrógeno comprende un Grupo -Si(OR'')₃ y un grupo reactivo con el nitrógeno, donde R'' = H, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido, C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido, ion metálico del Grupo I, ion metálico del Grupo II, o NR¹₄, seleccionándose cada R¹ independientemente de H, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido, y C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido;

el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno comprende un grupo reactivo con nitrógeno y no contiene un grupo Si(OR'')₃; y

al menos uno de la poliamina y el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno comprende un radical hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende de 2 a 40 carbonos.

Otra realización proporciona un método para reducir o eliminar las incrustaciones en un proceso industrial, que comprende añadir al proceso un polímero o composición como se describe en esta memoria.

Estas y otras realizaciones se describen con mayor detalle más adelante.

Descripción Detallada de las Realizaciones Preferidas

Términos tales como "tratamiento" y "manejo", en el contexto de la descripción de los métodos para el tratamiento de las incrustaciones, son términos amplios que se utilizan en esta memoria en su sentido ordinario tal como es entendido por los expertos en la técnica, e incluyen por tanto métodos que dan como resultado la inhibición y/o la prevención de la formación de incrustaciones, así como la reducción, retirada y/o eliminación de las incrustaciones existentes.

El término "incrustaciones" es un término amplio que se utiliza en esta memoria en su sentido ordinario tal como es entendido por los expertos en la técnica, e incluye por tanto diversos depósitos fundamental o completamente inorgánicos formados en las superficies del equipo expuesto a corrientes de procesos industriales. Ejemplos de incrustaciones incluyen materiales de aluminosilicato de sodio hidratado tales como aluminosilicatos amorfos (v.g., hidrogel de aluminosilicato), zeolitas, sodalitas y canerinitas.

Términos utilizados en esta memoria para describir materiales químicos, tales como "anti-incrustante", "inhibidor de las incrustaciones", "aditivo reductor de las incrustaciones", etc., son términos amplios que se utilizan en esta memoria en su sentido ordinario tal como es entendido por los expertos en la técnica e incluyen por tanto materiales químicos (tales como polímeros) que son útiles para el tratamiento de las incrustaciones.

El término "polímero" es un término amplio que se utiliza en esta memoria en su sentido ordinario tal como es entendido por los expertos en la técnica, e incluye por tanto copolímeros. La referencia en esta memoria al peso molecular de un polímero debe entenderse que es una referencia al peso molecular medio ponderal tal como se mide por cromatografía de exclusión de tamaños (detección por dispersión de la luz). En diversas realizaciones, polímeros que contienen Si (con inclusión, por ejemplo, del polímero P1 descrito en esta memoria) pueden tener un

peso molecular de al menos aproximadamente 500, al menos aproximadamente 1000, al menos aproximadamente 2000, o al menos aproximadamente 5000. En algunas realizaciones, se prefieren pesos moleculares mayores o menores. Aunque puede hacerse referencia en esta memoria a algunos polímeros como "modificados hidrófobamente", debe entenderse que este término se utiliza por razones de conveniencia, y que tales polímeros no están limitados a los producidos por modificación hidrófoba de un polímero preexistente.

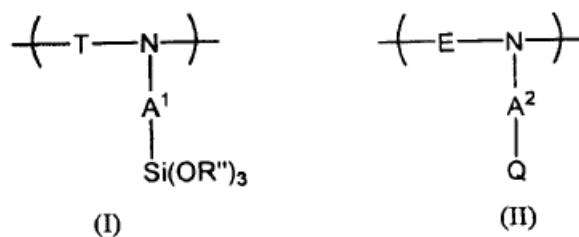
Los términos "hidrocarburo" e "hidrocarbilo" son términos amplios que se utilizan en esta memoria en su sentido ordinario tal como es entendido por los expertos en la técnica, e incluyen por tanto compuestos o radicales orgánicos constituidos exclusivamente por los elementos carbono e hidrógeno. Estos restos incluyen restos alquilo, alqueno, alquenoilo, alquinoilo, y arilo. Estos restos incluyen también restos alquilo, alquenoilo, alquinoilo y arilo sustituidos con otros grupos hidrocarbonados alifáticos o cíclicos, tales como alcarilo, alquenoarilo y alquinarilo. A no ser que se indique otra cosa, estos restos comprenden preferiblemente 1 a 40 átomos de carbono. Los radicales hidrocarbilo pueden estar sustituidos con diversos grupos que no están constituidos exclusivamente por los elementos carbono e hidrógeno, y así, un radical hidrocarbilo sustituido puede contener uno o más heteroátomos tales como oxígeno y/o nitrógeno.

El término "sustituido", vaya precedido o no por el término "opcionalmente", es un término amplio que se utiliza en esta memoria en su sentido ordinario tal como es entendido por los expertos en la técnica. "Sustituido" incluye así el reemplazamiento de uno o más radicales hidrógeno en una estructura dada con uno o más grupos sustituyentes, que pueden ser cualesquiera sustituyentes orgánicos permisibles de la estructura dada. Ejemplos de sustituyentes que pueden ser permisibles para una estructura dada incluyen hidroxilo; C₁-C₁₀ alquilo; C₁-10 alqueno; alilo; halógeno; C₁-10 haloalquilo; C₁-10 alcoxi; hidroxilo-C₁-10 alquilo; carboxilo; C₁-10 carboxalcoxi (al que se hace referencia también como alcóxido); C₁-10 carboxialcoxi; C₁-10 carboxamido (al que se hace referencia también como alquilaminocarbonilo); ciano; formilo; C₁-10 acilo; nitro; amino; C₁-10 alquilamino; C₁-10 dialquilamino; anilino; mercapto; C₁-10 alquilitio; sulfóxido; sulfona; C₁-10 acilamino; amidino; fenilo; bencilo; heteroarilo; heterociclo; fenoxi; benzoilo; benzoilo sustituido con amino, hidroxilo, metoxi, metilo o halo; benciloxi y heteroariloxi. Cuando el grupo que está sustituido contiene un segmento alquilo, dos átomos de hidrógeno en el mismo átomo de carbono pueden estar reemplazados por un solo sustituyente doblemente unido al átomo de carbono, v.g., oxo (=O).

Se describen en esta memoria diversas composiciones, que incluyen polímeros y productos polímeros de reacción, junto con diversos métodos para utilización de tales composiciones. Será entendido por los expertos en la técnica que las diversas composiciones descritas en esta memoria pueden utilizarse en cualquiera de los métodos descritos, y que los métodos descritos, y que los métodos descritos pueden emplear cualquiera de las composiciones descritas. Así, se entenderá que las invenciones descritas en esta memoria no están limitadas a las descripciones de las realizaciones particulares.

Composiciones y Métodos de Producción de las Mismas

Una realización proporciona un polímero que comprende una unidad recurrente de la fórmula (I) y una unidad recurrente de la fórmula (II):



como se describen anteriormente en esta memoria.

El término "polímero P1" puede utilizarse en esta memoria para hacer referencia a polímeros que comprenden una unidad recurrente de la fórmula (I) y una unidad recurrente de la fórmula (II). En una realización, el polímero P1 comprende unidades recurrentes de la fórmula (I) en la cual Rⁿ es un ion metálico del Grupo I (v.g., Na), un ion metálico del Grupo (II) (v.g., K) y/o NR₄¹ (v.g., amonio). Se comprenderá que el polímero P1 puede comprender además otras unidades recurrentes. Por ejemplo en una realización, un polímero que comprende una unidad recurrente de la fórmula (I) y una unidad recurrente de la fórmula (II) comprende además una unidad recurrente de la fórmula $-(CH_2)_n-NH-$, en donde n es un número entero comprendido en el intervalo de 2 a 10. Las cantidades de unidad recurrente del polímero P1 pueden variar dentro de un amplio intervalo. Por ejemplo, en una realización, el polímero P1 comprende al menos aproximadamente 0,1 por ciento molar, con preferencia al menos aproximadamente 1 por ciento molar de unidades recurrentes de la fórmula (I) y al menos aproximadamente 0,1 por ciento molar, preferiblemente al menos aproximadamente 1 por ciento molar de unidades recurrentes de la fórmula (II), basadas en los moles totales de unidades recurrentes en el polímero P1.

Como se ha indicado arriba, las unidades recurrentes de las fórmula (I) y (II) en el polímero P1 incluyen A¹ y A², que son independientemente cada una un enlace directo o un grupo enlazador orgánico que comprende desde aproximadamente 1 a aproximadamente 20 carbonos. Ejemplos de grupos enlazadores orgánicos adecuados incluyen aquéllos en los cuales A¹ y A² se representan cada uno independientemente por -A³-A⁴-A⁵-A⁶-, donde:

- 5 A³ = un enlace directo, NR' u O, donde R' es H o C₁₋₃-alquilo;
 A⁴ = un enlace directo, C=O, C₁-C₁₀ alquileo opcionalmente sustituido, o C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido;
 A⁵ = un enlace directo, O, NR'', amida, uretano o urea, donde R'' es H o C₁₋₃ alquilo; y
 A⁶ = un enlace directo, O, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₂-C₂₀ alqueno opcionalmente sustituido o
 10 C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido.

Ejemplos de grupos enlazadores orgánicos A¹ y A² incluyen -CH(OH)-CH₂-, -CH₂-CH(OH)-, -CH(OH)-CH₂-O-, -CH₂-CH(OH)-O-, -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-, -C(=O)-CH(CO₂M)-, -C(=O)-CH(CH₂CO₂M)- y -C(=O)-CH₂-CH(CO₂M)-, donde M es H, un catión metálico tal como Na, un catión amonio tal como tetraalquilamonio o NH₄, o un grupo orgánico tal como C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo
 15 opcionalmente sustituido, o C₂-C₂₀ alqueno opcionalmente sustituido. En una realización preferida, al menos uno de los grupos enlazadores orgánicos A¹ y A² es -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-.

Los expertos en la técnica apreciarán que la hidrofobicidad puede incorporarse de diversas maneras en el polímero P1. En una realización, al menos uno de los radicales hidrocarbilo primero y segundo T, E y Q es C₁-C₂₀ alquilo
 20 opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido, o C₂-C₂₀ alqueno opcionalmente sustituido. Por ejemplo, en algunas realizaciones, al menos uno de los primeros radicales hidrocarbilo T y E se selecciona de -(CH₂)₂- y un hidroxipropileno, v.g., -CH₂-CH(OH)-CH₂-. Q se selecciona preferiblemente de propilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, C₇-C₂₀ alquilfenilo (v.g., cresilo, nonilfenilo), cetilo, octenilo, y octadecilo. En algunas realizaciones, Q se selecciona de butilo, 2-etilhexilo, fenilo, cresilo, nonilfenilo, cetilo, octenilo, y octadecilo.

- 25 Otra realización proporciona una composición que comprende un producto de reacción polímero de al menos una poliamina, un primer compuesto reactivo con el nitrógeno, y un segundo compuesto reactivo con el nitrógeno, teniendo el producto de reacción polímero un peso molecular medio ponderal de al menos 500, en donde:

- el primer compuesto reactivo con el nitrógeno comprende un grupo -Si(OR'')₃ y un grupo reactivo con el nitrógeno, donde R'' = H, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido, C₂-C₂₀ alqueno opcionalmente sustituido, ion metálico del Grupo I, ion metálico del Grupo II, o NR¹, seleccionándose cada R¹ independientemente de H, C₁-C₂₀ alquilo
 30 opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido, y C₂-C₂₀ alqueno opcionalmente sustituido;

- el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno comprende un grupo reactivo con el nitrógeno y no contiene un grupo -Si(OR'')₃; y

- al menos uno del compuesto poliamínico y el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno comprende un radical hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende desde aproximadamente 2 a aproximadamente 40 carbonos.

El término "PRP1" puede utilizarse en esta memoria para hacer referencia a un producto de reacción polímero de este tipo. Para producir PRP1 pueden utilizarse diversas poliaminas. Por ejemplo, en una realización, la poliamina comprende una unidad recurrente de la fórmula -(CH₂)_r-NR''', donde r es un número entero comprendido en el intervalo de 1 a aproximadamente 20 y R''' es H, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₁-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido, o C₂-C₂₀ alqueno opcionalmente sustituido. En otra realización, la poliamina comprende un resto (NR⁴)₂-J-(NR⁴)₂, en donde J es un fragmento hidrocarbilo
 45 opcionalmente sustituido que comprende desde aproximadamente 2 a aproximadamente 40 carbonos; y cada R⁴ es independientemente H, C₁₋₈ alquilo opcionalmente sustituido, o C₆₋₁₀ arilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente, el fragmento hidrocarbilo J es C₃-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, grupo C₃-C₂₀ alqueno opcionalmente sustituido o C₃-C₂₀ arilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente, la poliamina es una diamina alifática C₆-C₂₀. Ejemplos de poliaminas adecuadas incluyen polietilenimina, trietilenotetraamina, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,5-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, diaminoisoforona, aminoanilina, y aminometilbencilamina.

Diversos compuestos reactivos con el nitrógeno que contienen Si pueden utilizarse para producir PRP1. Compuestos reactivos con el nitrógeno que contienen Si adecuados comprenden un grupo reactivo con el nitrógeno, v.g., que contiene funcionalidades haluro, sulfato, epóxido, isocianatos, anhídrido, ácido carboxílico, y/o cloruro de ácido configuradas convenientemente. Ejemplos de grupos adecuados reactivos con el nitrógeno incluyen haluro de alquilo, (v.g., cloropropilo, bromoetilo, clorometilo, y bromoundecilo), epoxi (v.g., glicidoxipropilo, 1,2-epoxiamilo, 1,2-epoxidecilo or 3,4-epoxiciclohexiletilo), isocianato (v.g., isocianatopropilo o isocianatometilo, que reaccionan para formar un enlace urea), anhídrido (v.g., anhídrido malónico, anhídrido succínico) y combinaciones de tales grupos, v.g., una combinación de un grupo hidroxilo y un haluro, tal como 3-cloro-2-hidroxipropilo. Anhídrido trietoxisililpropilsuccínico, glicidiloxipropil-trimetoxisilano y cloropropil-trimetoxisilano son ejemplos de compuestos reactivos con el nitrógeno que comprenden un grupo -Si(OR'')₃ y un grupo reactivo con el nitrógeno. Una diversidad
 60

de tales compuestos son conocidos por los expertos en la técnica, véase, v.g., la Patente U.S. No. 6.814.873, que se incorpora por la presente por referencia y en particular para el propósito de describir tales compuestos y métodos de incorporación de los mismos en polímeros.

5 Diversos compuestos reactivos con el nitrógeno que comprenden un grupo reactivo con el nitrógeno y que no contienen un grupo $\text{Si}(\text{OR}^{\prime\prime})_3$ pueden utilizarse para producir PRP1. Compuestos reactivos con el nitrógeno adecuados incluyen aquéllos que contienen uno o más de los grupos reactivos con el nitrógeno arriba mencionados. Ejemplos no limitantes de compuestos reactivos con el nitrógeno que comprenden un grupo reactivo con el nitrógeno y que no contienen un grupo $\text{Si}(\text{OR}^{\prime\prime})_3$ incluyen haluros de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ (v.g., cloruros, bromuros, y yoduros de alquilo tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, y octilo), haluros de alqueno tales como cloruro de alilo, haluros de aralquilo tales como cloruro de bencilo, sulfatos de alquilo tales como sulfato de dimetilo, compuestos que contienen al menos un grupo epóxido (v.g., glicidil-alcoholes, fenoles y aminas), y compuestos que contienen un grupo anhídrido, v.g., anhídridos alquénil-malónicos y/o anhídridos alquil-succínicos. Ejemplos de segundos compuestos reactivos con el nitrógeno preferidos incluyen sulfato de dimetilo, clorooctano, clorohexano, cloruro de bencilo, epiclorhidrina, glicidil-4-nonilfeniléter, butil-glicidil-éter, 2-etilhexil-glicidil-éter, fenil-glicidil-éter, alquil $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -glicidil-éter, cresil-glicidil-éter, anhídrido octenilsuccínico y anhídrido octadecenilsuccínico. En algunas realizaciones, el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno (que comprende un grupo reactivo con el nitrógeno y no contiene un grupo $\text{Si}(\text{OR}^{\prime\prime})_3$) comprende al menos dos funcionalidades reactivas con el nitrógeno, que pueden ser iguales o diferentes una de otra.

20 Una composición que comprende PRP1 puede comprender el polímero P1. Por ejemplo, en una realización, PRP1 comprende una unidad recurrente de la fórmula (I) y una unidad recurrente de la fórmula (II), en donde T, E, Q, A^1 , A^2 y $\text{R}^{\prime\prime}$ tienen los mismos significados indicados anteriormente. Se comprenderá que las salvedades arriba indicadas con respecto al polímero P1, cada una por sí sola o juntas en cualquier combinación, pueden aplicarse en el contexto de un PRP1 que comprende el polímero P1.

25 Los polímeros y composiciones descritos en esta memoria pueden producirse de diversas maneras. Por ejemplo, PRP1 y el polímero P1 se pueden preparar haciendo reaccionar juntos en condiciones adecuadas, en cualquier orden, una poliamina, un primer compuesto reactivo con el nitrógeno, y un segundo compuesto reactivo con el nitrógeno, tal como se han descrito anteriormente dichos materiales. Se comprenderá que cada uno de la poliamina, el primer compuesto reactivo con el nitrógeno, y el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno pueden comprender una mezcla de compuestos particulares. Los expertos en la técnica pueden identificar condiciones de reacción adecuadas y preparar una gran diversidad de polímeros y composiciones (v.g., PRP1 y el polímero P1), utilizando experimentación de rutina informada por las orientaciones que se proporcionan en esta memoria.

35 En una primera realización de un método de producción de PRP1 y polímero P1, una poliamina de la cadena principal (v.g., polietilenimina), que tiene típicamente un peso molecular relativamente mayor (en comparación con el monómero de amina polifuncional descrito más adelante), se funcionaliza por reacción con el primer compuesto reactivo con el nitrógeno (para incorporar con ello grupos $\text{Si}(\text{OR}^{\prime\prime})_3$), y el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno (para incorporar o aumentar con ello la hidrofobicidad). En muchos casos, la longitud global de la poliamina de la cadena principal no se incrementa, aunque el peso molecular de la poliamina aumenta por la unión del grupo que contiene Si y el grupo hidrófobo que no contiene Si. El peso molecular puede aumentarse también por reticulación. En muchos casos, la reacción no es una polimerización propiamente dicha, sino que en lugar de ello es una funcionalización de polímero (con posibles reticulaciones). En esta memoria puede hacerse referencia al producto de dicha reacción (que puede ser PRP1 o P1) como una poliamina silanizada modificada hidrófobamente. Los Ejemplos 1-6 siguientes ilustran métodos para producción de polímeros de acuerdo con esta primera realización.

45 En una segunda realización de un método de producción de PRP1 y el polímero P1, se hace reaccionar un monómero u oligómero de poliamina de peso molecular relativamente bajo (v.g., un monómero de amina polifuncional tal como trietilenotetraamina) con el primer compuesto reactivo con el nitrógeno y el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno. En esta segunda realización, al menos uno del primer compuesto reactivo con el nitrógeno y el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno comprende al menos dos funcionalidades reactivas con el nitrógeno, y puede considerarse que la formación global del polímero resultante implica una polimerización por condensación entre la poliamina y el primero y/o segundo compuestos reactivos con el nitrógeno, junto con posible reticulación. Los Ejemplos 7-15 siguientes ilustran métodos para producción de polímeros de acuerdo con esta segunda realización.

Métodos de Tratamiento de las Incrustaciones

55 Los polímeros y composiciones descritos en esta memoria (v.g., PRP1 y el polímero P1, con inclusión de todas las realizaciones descritas en esta memoria) son útiles para tratamiento de las incrustaciones (v.g., incrustaciones de aluminosilicato) en diversas corrientes de procesos industriales, v.g. corrientes del proceso Bayer, agua de calderas, corrientes de procesos de residuos nucleares, y corrientes de procesos de fábricas de papel. Los métodos para tratamiento de las incrustaciones pueden llevarse a cabo entremezclando el polímero con la corriente de proceso en una cantidad eficaz para reducir o eliminar las incrustaciones. En realizaciones preferidas, tales métodos proporcionan inesperadamente mejoras importantes en la reducción de las incrustaciones. Una realización

proporciona un método para reducir o eliminar las incrustaciones en un proceso industrial, que comprende añadir al proceso un polímero y/o composición como se describe en esta memoria, preferiblemente en una cantidad eficaz para reducir o eliminar las incrustaciones. Típicamente, la cantidad de polímero y/o composición que es eficaz para reducir o eliminar las incrustaciones (v.g., incrustaciones de aluminosilicato) en la corrientes de procesos está comprendida en el intervalo de 1 ppm a 500 ppm, en peso basado en la corrientes de procesos, aunque en algunos casos pueden ser eficaces cantidades menores o mayores. Los expertos en la técnica pueden identificar cantidades eficaces de polímero y/o composición para una corrientes de procesos particular, utilizando experimentación de rutina ayudada por las orientaciones proporcionadas en esta memoria.

En realizaciones preferidas, los polímeros y/o composiciones son particularmente útiles para el tratamiento de las incrustaciones de aluminosilicato en corrientes de procesos industriales difíciles de tratar, por ejemplo en el proceso de la alúmina Bayer, corrientes de residuos nucleares y corrientes efluentes de fábricas de papel Kraft. Una realización proporciona un método para el tratamiento de las incrustaciones en una corriente de proceso difícil de tratar, que comprende entremezclar un polímero con una corrientes de procesos y una cantidad eficaz para reducir o eliminar las incrustaciones de aluminosilicato en la corrientes de procesos. Los expertos en la técnica están familiarizados con corrientes de procesos difíciles de tratar, que pueden tener una cualquiera o más, en cualquier combinación, de las características siguientes: un nivel de sulfatos de al menos 1 g/l, un nivel de óxido de hierro dispersado finamente de al menos 20 mg/l, un nivel de sodalita finamente dispersada de al menos 20 mg/l, y/o una concentración combinada de nitrato/nitrito de al menos 0,5 molar.

EJEMPLOS

Procedimiento de Test A: Se prepara un líquido difícil de tratar y se utiliza para testar los polímeros descritos en los Ejemplos que siguen. El líquido difícil de tratar se prepara por adición de 12 ml de una solución de silicato de sodio (27,7 g/l de una solución de silicato de sodio que contiene 28,9% de SiO_2) a 108 ml de una solución de aluminato de sodio que contiene aluminato de sodio, hidróxido de sodio en exceso, carbonato de sodio, y sulfato de sodio. Después de la mezcladura, la solución contiene 0,8 g/l SiO_2 , 45 g/l Al_2O_3 , 150 g/l NaOH, 60 g/l Na_2CO_3 , y 20 g/l Na_2SO_4 . Se ponen partes alícuotas de esta solución en frascos de polietileno de 125 ml. Se añade también al frasco un polímero descrito en los ejemplos que siguen (generalmente el polímero se añade en la forma de una solución que contiene 0,1-10% de reactivo activo); se preparan también muestras en blanco (controles) sin el polímero. Los frascos herméticamente cerrados se calientan con agitación a 100°C durante 18 ± 2 horas. Al final de las 18 horas, se abren los frascos y se filtra la solución. Sin adición alguna de polímero al sistema (tests en blanco), se forma una cantidad considerable de aluminosilicato, y se recupera en el papel de filtro. El aluminosilicato total precipitado en los tests en blanco es típicamente alrededor de 200 mg. En los ejemplos que siguen, la cantidad de aluminosilicato precipitada es una medida de la actividad anti-incrustante, y se expresa como porcentaje del aluminosilicato que se formó en los correspondientes experimentos en blanco que formaban parte de la misma serie de tests. Los resultados obtenidos utilizando polímeros comparativos se indican con un "*" en las Tablas que siguen.

Este líquido difícil de tratar contiene niveles relativamente altos de sulfato y carbonato, y se considera más difícil de tratar que el líquido descrita en la Patente U.S. No. 6.814.873, y por consiguiente representa un líquido Bayer particularmente difícil de tratar. Se forman sólo aproximadamente 150 mg de precipitado en los test en blanco con el líquido descrito en la Patente U.S. No. 6.814.873, mientras que se forma una cantidad mayor (típicamente alrededor de 200 mg) de precipitado en los tests en blanco con el líquido difícil de tratar utilizado para testar los polímeros descritos en los Ejemplos que siguen.

Procedimiento de Test B: Este procedimiento se conduce de igual manera que el Procedimiento de Test A, excepto que se añaden 150 mg/l de sólidos de "barro rojo" al líquido de test. Estos sólidos de barro rojo se obtienen por lavado, secado y trituración de los residuos de barro rojo reales obtenidos de una planta de alúmina Bayer.

Procedimiento de Test C: Este procedimiento se conduce de la misma manera que el Procedimiento de Test A, excepto que se añaden 50 mg/l de sólidos de sodalita al líquido de test y el test se realiza durante sólo 4 horas en lugar de 18. Los sólidos de sodalita se obtienen por reacción de caolín con hidróxido de sodio.

EJEMPLO 1

Se prepara un producto A (comparativo) como sigue: Se mezclan 10,00 g de polietilenimina (Lupasol WF de BASF) con aproximadamente 2,19 g de glicidoxipropil-trimetoxisilano (4% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI). La mixtura se calienta a 75°C durante 16 horas para dar un producto de reacción polímero. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa a fin de producir una solución al 10% de la sal de sodio.

Se prepara un producto P1 (modificado hidrófobamente) de manera similar como sigue: se mezclan 10,00 g de polietilenimina (Lupasol WF de BASF) con 2,19 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (4% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) y 0,71 g de clorooctano (2% molar basado en el peso de unidad recurrente PEI). La mixtura se calienta a 75°C durante 16 horas para dar un producto de reacción polímero. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para obtener una solución al 10% de la sal de sodio.

Se prepara un producto B2 (modificado hidrófobamente) como sigue: Se mezclan 8,66 g de polietilenimina (Lupasol WF de BASF) con 1,90 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (4% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) y 1,34 g de cloruro de bencilo (5,26% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI). La mezcla se calienta a 75°C durante 16 horas a fin de obtener un producto de reacción polímero. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para obtener una solución al 10% de la sal de sodio.

Los test de comparación de los productos B, B1 y B2 (Tabla 1) de acuerdo con el Procedimiento de Test A muestran que los productos relativamente más hidrófobos B1 y B2 proporcionan una reducción significativamente mejor en la cantidad de sodalita precipitada.

TABLA 1: % de Sodalita Precipitada

No.	Producto	Dosis	
		5 ppm	3 ppm
1A*	A	19	35
1B	B1	0,4	4,1
1C*	A	12	
1D	B2	2,0	

EJEMPLO 2

Se prepara un Producto C (modificado hidrófobamente) como sigue: se mezclan 10,00 g de polietilenimina (Lupasol WF fabricado por BASF) con 2,19 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (4% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) y 0,64 g de glicidil-4-nonilfeniléter (1% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI). La mezcla se calienta a 75°C durante 16 horas para dar un producto de reacción polímero. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para obtener una solución al 10% de la sal de sodio.

Los tests de comparación de los productos A y C (Tabla 2) de acuerdo con el Procedimiento de Test A muestran que el Producto C relativamente más hidrófobo proporciona una reducción significativamente mejor en la cantidad de sodalita precipitada.

TABLA 2: % de Sodalita Precipitada

No.	Producto	Dosis	
		5 ppm	3 ppm
2A*	A	12	32
2B	C	0	4,9

EJEMPLO 3

Se prepara un producto D (comparativo) como sigue: Se mezclan 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) con aproximadamente 1,1 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (4% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI). La mezcla se mantiene a la temperatura ambiente durante 16 horas, y se calienta luego a 75°C durante 4 horas para dar un producto de reacción polímero. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa a fin de obtener una solución al 10% de la sal de sodio.

Se prepara un producto E (modificado hidrófobamente) como sigue: Se mezclan 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) con 1,10 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (4% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) y 0,64 g de glicidil-4-nonilfeniléter (1% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI). La mezcla se mantiene a la temperatura ambiente durante 16 horas, y se calienta luego a 75°C durante 4 horas a fin de obtener un producto de reacción polímero. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para obtener una solución al 10% de la sal de sodio.

Se preparan los productos F y G de manera similar al producto E, excepto que se utilizan 1,61 g de glicidil-4-nonilfeniléter (5% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) para preparar el producto F, y se utilizan 3,21 g de glicidil-4-nonilfeniléter (10% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) para preparar el producto G, en lugar de la cantidad de glicidil-4-nonilfeniléter utilizada para producir el producto E.

Los tests de comparación de los productos D, E, F y G (Tabla 3) de acuerdo con el Procedimiento de Test A muestran que los productos relativamente más hidrófobos E, F y G proporcionan una reducción significativamente mejor en la cantidad de sodalita precipitada.

TABLA 3: % de Sodalita Precipitada

No.	Producto	Dosis			
		20 ppm	10 ppm	5 ppm	3 ppm
3A*	D	96	100		
3B	E	0,1	1,3	20	54
3C	F	0	0,2	1,1	9,3
3D	G	0	0	25	24

EJEMPLO 4

- 5 Se prepara un producto H (comparativo) como sigue: se mezclan 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) con aproximadamente 0,92 g de cloropropil-trimetoxisilano (4% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI). La mixtura se mantiene a la temperatura ambiente durante 16 horas, y se calienta luego a 75°C durante 4 horas para dar un producto de reacción polímero. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa a fin de obtener una solución al 10% de la sal de sodio.
- 10 Se prepara un producto I (modificado hidrófobamente) como sigue: se mezclan 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) con 0,92 g de cloropropil-trimetoxisilano (4% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) y 1,46 g de sulfato de dimetilo (10% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI). La mixtura se mantiene a la temperatura ambiente durante 16 horas, y se calienta luego a 75°C durante 4 horas para dar un producto de reacción polímero. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para producir una solución al 10% de la sal de sodio.
- 15 Tests de comparación de los productos H e I (Tabla 4) de acuerdo con el Procedimiento de Test A muestran que el producto I relativamente más hidrófobo proporciona una reducción significativamente mejor en la cantidad de sodalita precipitada.

TABLA 4: % de Sodalita Precipitada

No.	Producto	Dosis	
		100 ppm	300 ppm
4A*	H	80	7,9
4B	I	4,3	0

20

EJEMPLO 5

- Se prepara un producto J (comparativo) como sigue: se mezclan 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) con aproximadamente 1,65 g de glicidoxipropil-trimetoxisilano (6% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI). La mixtura se mantiene a la temperatura ambiente durante 16 horas, y se calienta luego a 75°C durante 4 horas para dar un producto de reacción polímero. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa a fin de producir una solución al 10% de la sal de sodio.
- 25 Se preparan los productos K-R (modificados hidrófobamente) como sigue se mezclan 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) con aproximadamente 1,65 g de glicidoxipropil-trimetoxisilano (6% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) y la cantidad de un segundo compuesto reactivo con el nitrógeno (5% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) que se muestra en la Tabla 5. Las mixturas se mantienen a la temperatura ambiente durante 16 horas, y se calientan luego a 75°C durante 4 horas para dar productos de reacción polímeros. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa a fin de producir una solución al 10% de la sal de sodio.
- 30 Los tests de comparación de los productos J-R (Tabla 5) de acuerdo con el Procedimiento de Test A muestran que los productos K-R relativamente más hidrófobos proporcionan una reducción significativamente mejor en la cantidad de sodalita precipitada.
- 35

TABLA 5: % de Sodalita Precipitada

No.	Producto	Segundo Compuesto Reactivo con el Nitrógeno	Dosis (5 ppm)
5A*	J	Ninguno	100
5B	K	4-nonilfenil-glicidil-éter	0,5
5C	L	butilglicidil-éter	83
5D	M	2-etilexil-glicidil-éter	1,1
5E	N	fenil-glicidil-éter	70
5F	O	C ₁₂ -C ₁₄ alquil-glicidil-éter	8,4
5G	P	cresil-glicidil-éter	23
5H	Q	anhídrido octenil-succínico	6,5
5I	R	anhídrido octadecenil-succínico	86

EJEMPLO 6

5 Se prepara un producto S (comparativo) como sigue: se mezclan 10,00 g de polietilenimina (Lupasol WF de BASF) con aproximadamente 1,1 g de glicidoxipropil-trimetoxisilano (2% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI). La mezcla se calienta a 75°C durante 5 horas para dar un producto de reacción polímero. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa a fin de obtener una solución al 10% de la sal de sodio.

10 El producto T (modificado hidrófobamente) se prepara como sigue: se mezclan 10,00 g de polietilenimina (Lupasol WF de BASF) con 1,10 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (2% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) y 0,064 g de glicidil-4-nonilfeniléter (0,1% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI). La mezcla se calienta a 75°C durante 5 horas a fin de obtener un producto de reacción polímero. Se añade luego solución acuosa de NaOH (20 g/l) para producir una solución al 10% de la sal de sodio.

15 Se preparan productos U y V de manera similar al producto T, excepto que se utilizan 0,128 g de glicidil-4-nonilfeniléter (0,2% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) para obtener el producto U, y se utilizan 0,32 g de glicidil-4-nonilfeniléter (0,5% molar basado en el peso de la unidad recurrente PEI) para obtener el producto V, en lugar de la cantidad de glicidil-4-nonilfeniléter utilizada para obtener el producto T.

20 Los tests comparativos de los productos S, T, U y V (Tabla 6) de acuerdo con el Procedimiento de Test A muestran que los productos E, F y G relativamente más hidrófobos proporcionan una reducción significativamente mejor en la cantidad de sodalita precipitada, y que los productos que contienen niveles relativamente bajos de nonilfenilo (NP) proporcionan una eficiencia mejorada.

TABLA 6: % de Sodalita Precipitada

No.	Producto (% NP)	Dosis		
		10 ppm	5 ppm	3 ppm
6A*	S (0)	5,0	22,6	43,5
6B	T (0,1)	0,2	15,0	26,8
6C	U (0,2)	0	12,7	25,4
6D	V (0,5)	0	6,6	20,7

EJEMPLOS 7-15

25 Se disuelven 20,0 g de trietilenotetraamina (TETA) en una mezcla de 50 ml de agua desionizada y 2,0 g de hidróxido de sodio al 50%. Mientras se agita, se añaden gota a gota 7,8 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano y la mezcla resultante se agita durante una hora. Se añaden luego gota a gota 10,1 g de epiclorhidrina (Epi). La temperatura se mantiene por debajo de 30°C por enfriamiento en un baño de hielo. Una vez terminada la exotermia, se añaden gota a gota 14,6 g de hidróxido de sodio al 50%, con enfriamiento a fin de mantener la temperatura por

30 debajo de 30°C para dar un producto de reacción polímero (Ejemplo 7).

- Se preparan los productos polímeros de los Ejemplos 8-15 de manera similar, a excepción de lo siguiente: en los Ejemplos 8-11 y 13, aproximadamente una tercera parte (basada en moles) de la trietilenotetraamina se reemplaza con 1,8-diaminooctano (Ejemplo 8), diaminoisoforona (Ejemplo 9), 1,2-diaminoetano (Ejemplo 10), 1,3-diaminopropano (Ejemplo 11), o 1,6-diaminohexano (Ejemplo 13); en el Ejemplo 12, se hacen reaccionar primeramente 20,0 g de trietilenotetraamina con 0,2 moles (basado en TETA y Epi) de glicidilnonilfenol (GNP), durante 5 horas a 80°C antes de reaccionar con la epiclorhidrina, el hidróxido de sodio y el glicidiloxipropiltrimetoxisilano; y en los Ejemplos 14 y 15, se reemplaza TETA con N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina (BAPED) y N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina (BAPPD), respectivamente. Las composiciones de los polímeros resultantes se muestran en la Tabla 7A. Los valores de "% molar" se expresan como porcentajes del monómero de la cadena principal en el polímero total (suma de todas las aminas y epiclorhidrina).

TABLA 7A: Composiciones de polímero

Ejemplo	Amina oligómera	Diamina	Moles Tetraamina	% Molar Tetraamina	Moles Diamina	% Molar Diamina	Moles Epi	% Molar Epi	Moles polímero total cadena principal	Moles GNP	Moles silano	% Molar silano
7	TETA	Ninguno	1	55,56		0,00	0,80	44,44	1,80		0,24	13,33
8	TETA	1,8-diaminooctano	0,7	33,33	0,60	28,57	0,80	38,10	2,10		0,24	11,43
9	TETA	diaminoisoforona	0,7	33,33	0,60	28,57	0,80	38,10	2,10		0,24	11,43
10	TETA	1,2-diaminoetano	0,7	33,33	0,60	28,57	0,80	38,10	2,10		0,24	11,43
11	TETA	1,3-diaminopropano	0,7	33,33	0,60	28,57	0,80	38,10	2,10		0,24	11,43
12	TETA	ninguno	1	55,56		0,00	0,80	44,44	1,80	0,20	0,24	13,33
13	TETA	1,6-diaminohexano	0,7	33,33	0,60	28,57	0,80	38,10	2,10		0,24	11,43
14	BAPED	ninguno	1	55,58		0,00	0,80	44,44	1,80		0,24	13,33
15	BAPPD	ninguno	1	55,56		0,00	0,80	44,44	1,80		0,24	13,33
TETA = trietilenotetraamina, BAPED=N,N'-Bis(3-aminopropil)etilenodiamina, BAPPD=N,N'-Bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, Epi = epiclorhidrina												
El Ejemplo 12 se preparó con 0,2 moles GMP												

- Los polímeros de los Ejemplos 7-15 comprenden una unidad recurrente de la fórmula (I) y una unidad recurrente de la fórmula (II) en la cual E es $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, A^1 es $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, R" es Na, y en la cual A^2 , T y Q se muestran a continuación en la Tabla 7B.

TABLA 7B: Composiciones de polímero

Ex.	A^2	T	Q
7	ninguno	$-(\text{CH}_2)_2-$	H
8	ninguno	$-(\text{CH}_2)_8- + -(\text{CH}_2)_2-$	H
9	ninguno	Isoforona 5-(1,3,3-trimetilciclohexilmetil) + $-(\text{CH}_2)_2-$	H
10	ninguno	$-(\text{CH}_2)_2-$	H
11	ninguno	$-(\text{CH}_2)_3- + -(\text{CH}_2)_2-$	H
12	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-$	$-(\text{CH}_2)_2-$	nonilfenilo
13	ninguno	$-(\text{CH}_2)_6- + -(\text{CH}_2)_2-$	H
14	ninguno	$-(\text{CH}_2)_3- + -(\text{CH}_2)_2-$	H
15	ninguno	$-(\text{CH}_2)_3-$	H

EJEMPLOS 16 A-N

- Tests de comparación de los productos polímeros de los Ejemplos 7-15 de acuerdo con el Procedimiento de Test A muestran (Tabla 8) que los reactivos relativamente más hidrófobos de los Ejemplos 7-15 proporcionan generalmente

mejor reducción en la cantidad de sodalita precipitada. Para estos tests, la muestra en blanco no contiene cantidad alguna de polímero.

TABLA 8: % de Sodalita Precipitada

Ej.	Producto	Dosis			
		10 ppm	20 ppm	50 ppm	300 ppm
16A	Ejemplo 7	98	96	96	87
16B	Ejemplo 8	31	2	4	
16C	Ejemplo 9	80	46	31	
16D	Ejemplo 7	98	98		
16E	Ejemplo 10	98	97		92
16F	Ejemplo 11	99	100		97
16G	Ejemplo 8	8	1		
16H	Ejemplo 9	58	5		
16I	Ejemplo 12	66	60		
16J	Ejemplo 7	99	98		
16K	Ejemplo 8	11	1		
16L	Ejemplo 13	91	52		
16M	Ejemplo 14	24	1		
16N	Ejemplo 15	2	0		

5

EJEMPLOS 17-30

Se prepara un líquido sintético difícil de tratar (representativo de una corriente de residuos nucleares de alto nivel) por disolución de las sales apropiadas en agua a fin de proporcionar la composición que se muestra en la Tabla 9.

TABLA 9

Componente del líquido	Molaridad
OH ⁻	1,60
Al	0,50
Si	0,0156
NO ₃ ⁻	1,94
NO ₂ ⁻	1,37
CO ₃ ⁻	0,31
C ₂ O ₄ ⁻	0,00345
PO ₄ ³⁻	0,016
K	0,0090
Cl	0,010
SO ₄ ²⁻	0,028

10 Se prepara una serie de polietileniminas modificadas hidrófobamente de una manera similar a la descrita para el Producto B1 en el Ejemplo 1 anterior, excepto que se utilizan cloruro de butilo (tipo hidrófobo: B), cloruro de hexilo

- (tipo hidrófobo: H), o 4-nonilfenil-glicidil-éter (tipo hidrófobo: GNP) en lugar de clorooctano. Los tests se conducen comparando la eficiencia de los productos polímeros resultantes uno con otro, utilizando el líquido sintético difícil de tratar descrito en la Tabla 9, de acuerdo con el método de test arriba descrito. Los resultados que se muestran en la Tabla 10 ilustran la utilidad de estos productos polímeros para reducir la cantidad de sodalita precipitada en este líquido sintético difícil de tratar. En la Tabla 10, se consigna el % de incrustaciones como porcentaje de la muestra en blanco en la que no se utilizó inhibidor alguno de las incrustaciones.

TABLA 10

Ejemplo	Contenido de silano, % molar	PEI, PM	Tipo hidrófobo y % molar	Dosis, mg/L	Incrustaciones, % frente al blanco
17	4	25 k	B (5%)	300	9
18	4	25 k	B (11%)	300	10
19	4	25 k	B (18%)	300	10
20	4	25 k	B (25%)	300	14
21	4	25 k	H (5%)	300	7
22	4	25 k	H (11%)	300	9
23	4	25 k	H (18%)	300	11
24	4	25 k	H (25%)	300	12
25 *	4	1.2k	Ninguno	300	99
26	4	1.2 k	GNP (2%)	300	100
27	4	1.2 k	GNP (5%)	300	80
28	4	1.2 k	GNP (10%)	300	4
29	4	1.2 k	GNP (15%)	300	2
30	4	25 k	GNP (8%)	300	25

EJEMPLOS 31-34

- 10 Se prepara un polímero #1 de la misma manera que el Producto C en el Ejemplo 2, excepto que se utiliza una cantidad dos veces mayor de glicidil-4-nonilfenil-éter (2% molar basado en el peso de la unidad PEI).

Se prepara un polímero #2 de la misma manera que el Producto C en el Ejemplo 2, excepto que se utiliza glicidil-2-etilhexil-éter (2% molar basado en el peso de la unidad PEI) en lugar de glicidil-4-nonilfenil-éter.

- 15 Se prepara un polímero #3 de la misma manera que el Producto C en el Ejemplo 2, excepto que se utiliza glicidil-octil/decil-éter (2% molar basado en el peso de la unidad PEI) en lugar de glicidil-4-nonilfenil-éter.

Se realizan tests comparativos de los Productos #1, #2, y #3 con el Producto A de acuerdo con los Procedimientos de Test A y C (Tabla 11). Los resultados muestran que los polímeros relativamente más hidrófobos de los Ejemplos 31-33 proporcionan reducciones relativamente mejores en las incrustaciones que el Producto A menos hidrófobo para ambos líquidos difíciles de tratar.

20

TABLA 11: % de Sodalita Precipitada

No.	Producto	Procedimiento de Test	
		A (dosis 5 ppm)	B (dosis 5 ppm)
31*	A	20	46
32	Polímero #1	0	3,8
33	Polímero #2	0	0,1
34	Polímero #3	0,6	11,6

EJEMPLOS 35-52

Se preparan los Productos que se muestran en las Tablas 12 y 13 siguientes con la misma PEI y de igual manera que el Producto F en el Ejemplo 3, excepto que el grupo nonilfenilo se reemplaza con octildecilo (10% molar frente a PEI) o 2-etilhexilo (5% molar frente a PEI), y se hace variar el % molar de glicidoxipropiltrimetoxisilano frente al PEI como se muestra. Los resultados de los tests conducidos sobre estos polímeros de acuerdo con los Procedimientos de Test A, B y C muestran que los polímeros relativamente más hidrófobos proporcionan por regla general reducciones significativamente mejores en las incrustaciones que los polímeros de control para la totalidad de los 3 líquidos difíciles de tratar.

Tabla 8

% sodalita formada frente al blanco (sin adición de reactivo alguno)

		Procedimiento de Test A		Procedimiento de Test B	
		Dosis			
	<u>Grupo hidrófobo (silano)</u>	<u>4 ppm</u>	<u>10 ppm</u>	<u>5 ppm</u>	<u>10 ppm</u>
Producto D	Ninguno (4% silano)		100		
Producto #4	10% octil/decilo (4% silano)	0		4,7	3,3
Producto #5	10% octil/decilo (5% silano)	0		3,1	1,7
Producto #6	10% octil/decilo (6% silano)	0		2,0	1,8
Producto #7	10% octil/decilo (8% silano)	0		2,3	0,4
Producto F	5% nonilfenilo (4% silano)	0		8,2	0,2
Producto K	5% nonilfenilo (6% silano)	1,8		8,0	0,7
Producto #8	5% 2-etilhexilo (4% silano)	2,3		10,7	3,5
Producto M	5% 2-etilhexilo (6% silano)	0,6		4,2	0,9
Producto #9	5% 2-etilhexilo (8% silano)	4,0		5,9	1,1

Tabla 9

% sodalita formada frente al blanco (sin adición de reactivo alguno)

		Procedimiento de Test A		Procedimiento de Test B	
		Dosis			
	<u>Grupo hidrófobo (silano)</u>	<u>4 ppm</u>	<u>10 ppm</u>	<u>5 ppm</u>	<u>10 ppm</u>
Producto D	ninguno (4% silano)		100		
Producto #4	10% octil/decilo (4% silano)	0		4,7	(7,2)
Producto #5	10% octil/decilo (5% silano)	0		6,4	1,2
Producto #6	10% octil/decilo (6% silano)	0		5,7	0
Producto #7	10% octil/decilo (8% silano)	0		0	0
Producto K	5% nonilfenilo (6% silano)	1,8		0	0
Producto M	5% 2-etilhexilo (6% silano)	0,6		1,3	0
Producto #9	5% 2-etilhexilo (8% silano)	4,0		5,9	1,1

EJEMPLOS 53-104

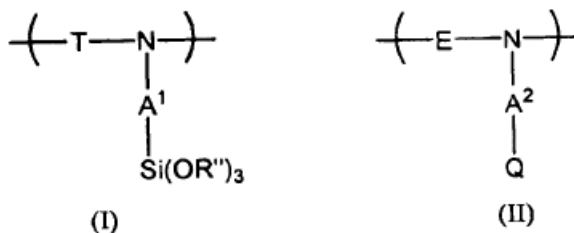
Se preparan productos polímeros y se testan como se describe en los Ejemplos 1-52 anteriores, excepto que se preparan sales de potasio de los polímeros por hidrólisis con hidróxido de potasio en lugar de hidróxido de sodio. Se obtienen resultados similares.

EJEMPLOS 105-156

Se preparan productos polímeros y se testan como se describe en los Ejemplos 1-52 anteriores, excepto que se preparan sales de potasio por hidrólisis con hidróxido de amonio en lugar de hidróxido de sodio. Se obtienen resultados similares.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero que comprende una unidad recurrente de la fórmula (I) y una unidad recurrente de la fórmula (II)



en donde:

T y E son cada uno independientemente un primer radical hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende de 2 a 40 carbonos;

Q es un segundo radical hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende de 1 a 20 carbonos;

A¹ y A² son cada uno independientemente un enlace directo o un grupo enlazador orgánico que comprende de 1 a 20 carbonos;

R'' = H, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido, C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido, ion metálico del Grupo I, ion metálico del Grupo II, o NR¹₄, en donde cada R¹ se selecciona independientemente de H, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido, y C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido; y

el polímero tiene un peso molecular medio ponderal de al menos 500;

con la salvedad de que Q no contiene un grupo Si(OR'')₃; y

con la salvedad de que A² no es -C(=O)-alquilo insustituido; y

que comprende opcionalmente además una unidad recurrente -((CH₂)_n-NH)-, en donde n es un número entero comprendido en el intervalo de 2 a 10.

2. El polímero de la reivindicación 1, en donde los grupos enlazadores orgánicos A¹ y A² se representan cada uno independientemente por -A³-A⁴-A⁵-A⁶-, donde:

A³ = un enlace directo, NR' u O, donde R' es H o C₁₋₃ alquilo;

A⁴ = un enlace directo, C=O, C₁₋₁₀ alquileo opcionalmente sustituido, o C₆₋₁₂ arilo opcionalmente sustituido;

A⁵ = un enlace directo, O, NR'', amida, uretano o urea, donde R'' es H o C₁₋₃ alquilo; y

A⁶ = un enlace directo, O, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido o C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido.

3. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde al menos uno de los grupos enlazadores orgánicos A¹ y A² se selecciona de -CH(OH)-CH₂-, -CH₂-CH(OH)-, -CH(OH)-CH₂-O-, -CH₂-CH(OH)-O-, -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-, -C(=O)-CH(CO₂M)-, -C(=O)-CH(CH₂CO₂M)- y -C(=O)-CH₂-CH(CO₂M)-, donde M se selecciona de H, un catión metálico, un catión amonio, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido, y C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido, donde también al menos uno de los grupos enlazadores orgánicos A¹ y A² es -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-.

4. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde al menos uno de los primer y segundo radicales hidrocarbilo T, E y Q es C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralquilo opcionalmente sustituido, o C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido, y/o en donde al menos uno de los primeros radicales hidrocarbilo T y E se selecciona de (CH₂)₂- y -CH₂-CH(OH)-CH₂-; y/o en donde el polímero comprende al menos aproximadamente 1 por ciento en moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) y al menos aproximadamente 1 por ciento en moles de unidades recurrentes de la fórmula (II), basado en los moles totales de unidades recurrentes en el polímero; o en donde Q se selecciona de butilo, 2-etilhexilo, fenilo, cresilo, nonilfenilo, cetilo, octenilo, y octadecilo.

5. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R'' = ion metálico del Grupo I, ion metálico del Grupo II, o NR¹₄.

6. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual al menos uno de los grupos enlazadores orgánicos A¹ y A² es -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-.

7. Una composición que comprende un polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que es el Producto de reacción polímero de al menos una poliamina, un primer compuesto reactivo con el nitrógeno, y un segundo compuesto reactivo con el nitrógeno, teniendo el Producto de reacción polímero un peso molecular medio ponderal de al menos 500, en donde:

el primer compuesto reactivo con el nitrógeno comprende un grupo -Si(OR'')₃ y un grupo reactivo con el nitrógeno, donde R'' = H, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀

aralkilo opcionalmente sustituido, C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido, ion metálico del Grupo I, ion metálico del Grupo II, o NR¹₄, seleccionándose independientemente cada R¹ de H, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralkilo opcionalmente sustituido, y C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido;

5 el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno comprende un grupo reactivo con el nitrógeno y no contiene un grupo -Si(OR'')₃; y

al menos uno de la poliamina y el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno comprende un radical hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende de 2 a 40 carbonos; y opcionalmente en donde la poliamina comprende una unidad recurrente de la fórmula -((CH₂)_r-NR''')-, donde r es un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 20 y R''' es H, C₁-C₂₀ alquilo opcionalmente sustituido, C₆-C₁₂ arilo opcionalmente sustituido, C₇-C₂₀ aralkilo opcionalmente sustituido, o C₂-C₂₀ alquenilo opcionalmente sustituido.

8. La composición de la reivindicación 7, en la cual:
la poliamina comprende un resto (NR⁴)₂-J-(NR⁴)₂;
J es un fragmento hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende de 2 a 40 átomos; y
15 cada R⁴ es independientemente H, C₁₋₈ alquilo opcionalmente sustituido, o C₆₋₁₀ arilo opcionalmente sustituido, preferiblemente en donde el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno comprende al menos dos restos reactivos con el nitrógeno.

9. La composición de la reivindicación 7, en la cual
20 la poliamina se selecciona de polietilenimina, trietilenotetraamina, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,5-diaminohexano, 1,8-diaminooctano y diaminoisoforona;
el primer compuesto reactivo con el nitrógeno se selecciona de glicidoxipropil-trimetoxisilano y cloropropil-trimetoxisilano; y
el segundo compuesto reactivo con el nitrógeno se selecciona de sulfato de dimetilo, clorooctano,
25 clorohexano, cloruro de bencilo, epiclorhidrina, glicidil-4-nonilfeniléter, butil-glicidil-éter, 2-etilhexil-glicidil-éter, fenil-glicidil-éter, C₁₂-C₁₄ alquil-glicidil-éter, cresil-glicidil-éter, anhídrido octenilsuccínico y anhídrido octadecenilsuccínico.

10. Un método para reducir o eliminar las incrustaciones en un proceso industrial, que comprende añadir el polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 al proceso.

30 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual la corriente de proceso comprende al menos una seleccionada de un nivel de sulfato de al menos aproximadamente 1 g/l, un nivel de óxido de hierro dispersado finamente de al menos aproximadamente 20 mg/l, un nivel de sodalita dispersada finamente de al menos aproximadamente 20 mg/l, y una concentración combinada nitrato/nitrito de al menos aproximadamente 0,5 molar.

12. El método de la reivindicación 11, en el cual la corriente de proceso es una corriente del proceso Bayer.

35 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en el cual la cantidad de polímero que se utiliza para reducir o eliminar las incrustaciones de aluminosilicato en la corriente de proceso está comprendida en el intervalo de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 500 ppm, en peso basado en la corriente de proceso.

14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el cual R'' = ion metálico del Grupo I, ion metálico del Grupo II, o NR¹₄.