

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 793**

51 Int. Cl.:

C02F 5/10 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2010 E 10752670 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2473539**

54 Título: **Método para inhibir los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato en sistemas acuosos**

30 Prioridad:

02.09.2009 US 552991

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

30.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl Bosch Strasse 38
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

HIRSCH, KEITH A.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 440 793 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

Método para inhibir los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato en sistemas acuosos

Antecedentes de la Invención

1. Campo de la invención

- 5 La invención objeto se relaciona de manera general con un método para inhibir los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato sobre una superficie en un sistema acuoso. Más específicamente, la invención objeto se relaciona con un método para inhibir los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato sobre una superficie en un sistema acuoso al agregar un polímero al sistema acuoso.

2. Descripción de la Técnica Relacionada

- 10 La formación, precipitación y depósito de escamas es problemático en un sistema acuoso, tal como un sistema generador de vapor, un sistema de agua de refrigeración, un sistema de separación de membrana, y similares. Un número de enfoques se han desarrollado en un esfuerzo para prevenir el depósito de escamas en el sistema acuoso.

- 15 La formación de escamas en el sistema acuoso se origina a partir de diversas causas. Normalmente, los sulfatos, sílice, silicatos, altas concentraciones de fosfato, así como también carbonatos de calcio y magnesio, ya sea de origen natural o agregados al agua en el sistema acuoso para otros propósitos, reaccionan para formar la escama. La escama comprende calcio, magnesio, sílice y/o compuestos de silicato, y otros compuestos.

- Un tipo particular de escama, la escama de sílice, comprende sílice y/o compuestos de silicato. La sílice y/o silicatos están naturalmente presentes en el agua. Cuando el agua se recicla en el sistema acuoso, una concentración de sílice y/o silicatos aumenta hasta el punto en que ocurre la precipitación de escama de sílice del agua del sistema acuoso. Algunas veces la precipitación de escama de sílice procede por una polimerización de la sílice en sí misma, lo que resulta en un gel de sílice (es decir, un compuesto de silicato). Normalmente, para que ocurra la precipitación de la escama de sílice, la concentración de sílice y/o silicato debe ser mayor que 200 ppm. Sin embargo, los cambios en el pH del agua afectan la precipitación de escama de sílice. Específicamente, la precipitación de escama de sílice es más favorable a un pH de 8.0 a 8.5. Más aún, cuando los cationes están presentes en el sistema acuoso, la precipitación de escama de sílice puede ocurrir cuando la concentración de sílice y/o silicato es menor de 200 ppm. Adicionalmente, los cationes pueden promover la precipitación de escama de sílice a partir de un sistema acuoso que tiene un pH mayor que 8.0. Los cationes que promueven la precipitación de escama de sílice incluyen, pero no se limitan a, Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , y Fe^{3+} .

- 30 La formación y precipitación de escama de sílice es seguida por el depósito de escamas de sílice sobre una superficie de un componente interno, tal como un tubo, una membrana, un material de empaque, y un componente similar del sistema acuoso. Normalmente, el depósito de escamas de sílice se produce en la superficie del componente interno que resulta en una incrustación dura de escama de sílice. El depósito de escamas de sílice en el componente interno restringe la circulación del agua del sistema acuoso. En algunos casos, el sistema acuoso requiere calentamiento y/o enfriamiento del agua para diversos propósitos. En otros casos, el depósito de la escama de sílice en el componente interno impide las funciones de transferencia de calor del sistema acuoso. En aún otros casos, el depósito de escamas de sílice en los componentes internos resulta en calidad del agua inadecuada. Como tal, el depósito de escamas de sílice reduce la eficiencia operativa del sistema acuoso.

- 40 Una vez que se deposita la escama de sílice sobre el componente interno del sistema acuoso, la forma de eliminar la escama de sílice es con un lavado ácido. En muchos casos, el depósito de escamas de sílice necesita la sustitución del componente interno del sistema acuoso.

- Un método para evitar el depósito de escamas de sílice en el sistema acuoso hace uso de un tratamiento externo del agua. Normalmente, el tratamiento externo incluye métodos tales como la coagulación, filtración, y ablandamiento del agua antes de uso en el sistema acuoso. El uso del tratamiento externo es sólo moderadamente efectivo en prevenir la formación, la precipitación, y el depósito de escamas de sílice en el sistema acuoso. En todos los casos, el tratamiento externo no impide la formación, la precipitación, y el depósito de escamas de sílice desde lodos, fangos, y los iones que imparten dureza se escapan del tratamiento externo y se introducen en el sistema acuoso.

Otro método para evitar el depósito de escamas de sílice en el sistema acuoso hace uso de un tratamiento interno del agua. Normalmente, el tratamiento interno incluye agregar un inhibidor de escamas de sílice al agua del sistema

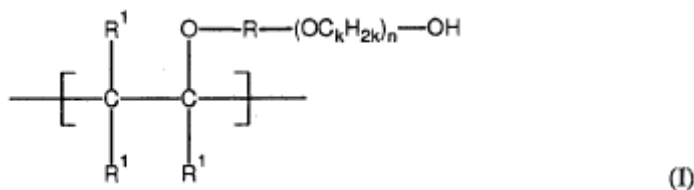
acuoso. La adición del inhibidor de escamas de sílice mantiene la sílice y/o silicatos disueltos en el agua del sistema acuoso.

Se han agregado diversos monómeros, oligómeros y polímeros a los sistemas acuosos como el inhibidor de escamas de sílice. Los inhibidores de escamas de sílice poliméricos, tales como polímeros que comprenden el producto de reacción de óxido de etileno y óxido de propileno, se han agregado a los sistemas acuosos. Otros inhibidores de escamas de sílice polimérica conocidos incluyen polímeros que tienen una cadena principal de poliéter con grupos hidrófobos espaciados regularmente o aleatoriamente dispuestos a lo largo de la cadena principal de poliéter y polímeros que tienen cadenas principales de policarboxilato con éter de alilo o éster ligado a cadenas laterales de poliéter. Sin embargo, los enlaces de éter o éster de alilo pueden no ser adecuados bajo ciertas condiciones en las que el agua del sistema acuoso tiene un pH básico de más de 8.0, debido a la mayor incidencia de precipitación de escama de sílice, como se describió anteriormente, y adicionalmente debido a la inestabilidad de los polímeros en los pH básicos.

En vista de lo anterior, subsiste la oportunidad de proporcionar inhibidores de escamas de sílice que son diferentes de inhibidores de escamas de sílice conocidos y que alivian algunos de los problemas asociados con los inhibidores de escamas de sílice poliméricos conocidos.

Resumen de la Invención y Ventajas

La invención actual proporciona un método para inhibir los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato sobre una superficie en un sistema acuoso. El método incluye la etapa de agregar un polímero al sistema acuoso. El polímero comprende por lo menos una unidad constitucional (i) y por lo menos una unidad constitucional adicional (ii). La unidad constitucional (i) se representa por la fórmula:



en donde R es un grupo alquilo por lo menos 2 átomos de carbono; R^1 se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un éster, una amida, y una imida; k es 2 a 4; y n es por lo menos aproximadamente 10. La unidad constitucional adicional (ii) contiene por lo menos un grupo seleccionado del grupo de grupos carbonilo, grupos sulfonato, y grupos fosfato.

El polímero exhibe excelente actividad e inhibición de escama de sílice mejorando de esta manera el desempeño de los inhibidores de escama de sílice.

Breve Descripción de los Dibujos

Otras ventajas de la presente invención se apreciarán fácilmente, ya que las mismas se entienden mejor mediante referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considera en relación con el dibujo adjunto.

La Figura 1 es una gráfica de barras que ilustra la concentración de sílice estabilizada después de 22 horas a pH 7.0 y 40° Celsius de polímeros 1-3 y Polímeros comparativos (Comp.) 1-10.

Descripción Detallada de la Invención

Se proporciona un método para inhibir los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato sobre una superficie en un sistema acuoso. La formación y precipitación de la sílice y/o compuestos de silicato resultan en depósito de la sílice y/o compuestos de silicato sobre las superficies como una incrustación de escama de sílice. Los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato en la superficie en el sistema acuoso generalmente reduce la eficiencia operacional del sistema acuoso. El método proporcionado aquí inhibe la formación, precipitación, y depósito de sílice y/o compuestos de silicato sobre las superficies en sistemas acuosos incluso bajo condiciones que promueven el depósito de la sílice y/o compuestos de silicato.

El sistema acuoso normalmente comprende un componente acuoso que está en contacto con la superficie en el sistema acuoso. El componente acuoso puede ser cualquier clase de solución de agua tal como, pero no se limita a, agua fresca, agua salada, agua de grifo, agua residual, y/o agua recuperada. Normalmente, el componente acuoso comprende agua en una cantidad de por lo menos aproximadamente 90 a aproximadamente 99.5 por ciento en peso

con base en 100 partes en peso del componente acuoso. Más normalmente, el componente acuoso comprende agua en una cantidad de por lo menos aproximadamente 95 por ciento en peso con base en 100 partes en peso del componente acuoso.

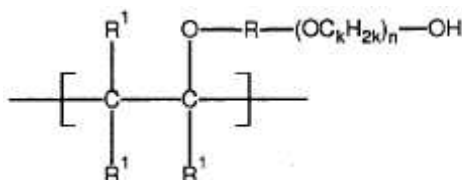
El componente acuoso incluye, adicionalmente al agua, sílice y/o silicatos disueltos aquí. Ejemplos de silicatos incluyen, pero no se limitan a, silicato de sodio, sílice coloidal, y silicato de magnesio. La sílice y/o silicatos se encuentran comúnmente en muchas diferentes fuentes de agua. La sílice y/o compuestos de silicato que se depositan en la superficie en el sistema acuoso pueden ser los mismos como la sílice y/o silicatos o, alternativamente, la sílice y/o compuestos de silicato pueden ser el producto de reacción de la sílice y/o silicatos y otras impurezas como se describe en más detalle adelante. Si bien sería deseable que la sílice y/o silicatos no esté presente del componente acuoso con el fin de evitar los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato en la superficie en el sistema acuoso, esto no es siempre posible. El método de la invención actual por lo menos niega parcialmente los efectos debido a la presencia de la sílice y/o silicatos en el componente acuoso del sistema acuoso en términos para inhibir los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato sobre las superficies en el sistema acuoso.

Se promueve los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato cuando el componente acuoso tiene un pH básico y/o contiene impurezas tales como limo, arcilla, residuos orgánicos, sílice soluble, silicato soluble, sílice polimerizado, silicato polimerizado, y cationes que incluyen, pero no se limitan a, Al^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , y Fe^{3+} . El componente acuoso puede tener un pH básico de mayor de aproximadamente 7.0, y, alternativamente, mayor de aproximadamente 8.0.

La superficie en la que se inhibe los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato se define adicionalmente como cualquier superficie que está en contacto con el componente acuoso. Por ejemplo, el sistema acuoso puede incluir cualquier aparato que tiene la superficie en contacto con el componente acuoso del sistema acuoso. El aparato puede ser cualquier dispositivo que incluye, pero no se limita a, aparatos de enfriamiento de agua, aparatos de agua de caldera, aparatos de producción de vapor, aparatos de desalinización, aparatos de depuración de gas, aparatos de evaporador, aparatos de fabricación de papel, aparatos para minería y aparatos de separación o de filtración que tienen una membrana tal como aparatos de ósmosis inversa, aparatos de ultrafiltración y aparatos de nanofiltración. La superficie puede ser cualquier componente del aparato en el que la sílice y/o compuestos de silicato pueden depositar y pueden incluir, pero no se limitan a, tubos, dispositivos de recolección, dispositivos de agitación, filtros, membranas y materiales de empaque. La superficie puede incluir cualquier tipo de material tal como, pero no se limita a, hierro, acero, cobre, cerámica, plástico, vidrio, y materiales convencionalmente utilizados para formar membranas.

El método comprende la etapa de agregar un polímero al sistema acuoso. En una realización, la etapa de agregar el polímero se puede definir adicionalmente como agregar directamente el polímero al componente acuoso que incluye la sílice y/o silicatos disueltos aquí. En otra realización, la etapa de agregar el polímero se puede definir adicionalmente como agregar el polímero a un portador de fluido para formar una solución y luego agregar la solución al componente acuoso. Por ejemplo, se puede proporcionar el polímero como un gel, comprimido, polvo, o concentrado. El gel, comprimido, o polvo se puede agregar directamente al componente acuoso o se pueden agregar al portador de fluido, que luego se puede agregar directamente al componente acuoso. En una realización, el polímero comprende:

(i) por lo menos una unidad constitucional representada por la fórmula:



(I)

en donde R es un grupo alquilo por lo menos 2 átomos de carbono; R^1 se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un éster, una amida, y una imida; k es 2 a 4; y n es por lo menos aproximadamente 10; y

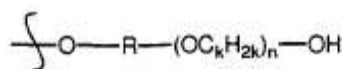
(ii) por lo menos una unidad constitucional adicional que contiene por lo menos un grupo seleccionado del grupo de grupos carbonilo, grupos sulfonato, y grupos fosfato. En otra realización, el polímero comprende el producto de reacción de:

(i) un éter de vinilo alcoxilado que tiene por lo menos 10 grupos alquilenoxi presentes en una cadena de poliéter de los mismos; y

(ii) un compuesto insaturado que contiene por lo menos un grupo seleccionado del grupo de grupos carbonilo, grupos sulfonato, y grupos fosfato.

El polímero inhibe los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato en la superficie en el sistema acuoso. Sin estar limitado por ninguna teoría particular, se considera que el polímero une la sílice y/o silicatos dentro del componente acuoso y permanece en solución, evitando de esta manera el depósito de sílice y/o compuestos de silicato.

Normalmente, se produce el polímero que comprende unidades constitucionales (i) y (ii) mediante polimerización de radical libre de por lo menos dos precursores diferentes que corresponden a unidades constitucionales (i) y (ii), respectivamente, cada una tiene un grupo vinilo. En otras palabras, los precursores de las unidades constitucionales (i) y (ii), antes de polimerización, cada una tiene un grupo vinilo. El polímero que comprende las unidades constitucionales (i) y (ii) se puede denominar como un polímero "peine" debido a la estructura del mismo, que comprende una estructura principal que resulta de la polimerización de radical libre de los grupos de vinilo de los precursores, y que comprende adicionalmente grupos pendientes que se extienden desde la estructura principal tal como la porción de la fórmula (I) representada por:



(aquí en adelante denominado como la "cadena de polímero") desde por lo menos una unidad constitucional (i) y por lo menos los grupos carbonilo, sulfonato, o fosfonato de por lo menos una unidad constitucional adicional (ii).

El precursor de por lo menos una unidad constitucional (i) se denomina de manera general como un éter de vinilo alcoxilado y se puede preparar de métodos conocidos en la técnica tal como, pero no se limita a, alcoxilar un éter de alcoxi vinilo con un óxido de alquileo que tiene la fórmula OC_kH_{2k} donde k es la misma como se definió anteriormente. Por ejemplo, el óxido de alquileo se puede seleccionar del grupo de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, y combinaciones de los mismos. Se aprecia que cualquier combinación de óxido de etileno, óxido de propileno, u óxido de butileno se puede utilizar durante la alcoxilación del éter de alcoxi vinilo. Se aprecia que bajo algunas circunstancias, el polímero puede comprender más de una unidad constitucional (i) representada por la fórmula general (I). En una realización, por lo menos una unidad constitucional (i) definida adicionalmente como por lo menos dos unidades constitucionales diferentes cada una tiene la fórmula (I) con los precursores para por lo menos dos unidades constitucionales diferentes (i-1) y (i-2) se preparan de forma diferente entre sí. Por ejemplo, el precursor para por lo menos una de las unidades constitucionales (i-1) se puede preparar al alcoxilar un éter de alcoxi vinilo con óxido de etileno y el precursor para por lo menos una de las otras unidades constitucionales (i-2) se puede preparar al alcoxilar un éter de alcoxi vinilo con óxido de propileno y/o óxido de butileno. El precursor de por lo menos una unidad constitucional (i) se utiliza para incorporar la cadena de poliéter en el polímero. Sin estar limitado por ninguna teoría particular, se considera que el enlace de éter que se dispone inmediatamente adyacente al grupo vinilo proporciona excelente estabilidad, cuando se compara con ésteres, éteres de alilo, u otros éteres que no incluyen o un enlace de éter dispuesto inmediatamente adyacente a un grupo vinilo, de tal manera que el polímero resultante inhibe los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato incluso cuando el componente acuoso tiene un pH básico.

En la fórmula (I) para por lo menos una unidad constitucional (i), el valor de n determina la longitud de la cadena de poliéter y sustancialmente controla un peso molecular promedio en número de por lo menos una unidad constitucional (i). El peso molecular promedio en número de por lo menos una unidad constitucional (i) sustancialmente controla un peso molecular promedio en número del polímero. Sin estar limitado por ninguna teoría particular, se considera que la cadena de poliéter permite que el polímero se envuelva alrededor de las moléculas y/o pequeñas partículas de sílice y/o silicatos que se disuelven en el componente acuoso y que de otra forma podrían ser propensos a precipitación, con el polímero inhibiendo por lo tanto la precipitación y depósito de la sílice y/o compuestos de silicato. Para propósitos de la actual solicitud, el valor de n es por lo menos 10 como se estableció anteriormente. Alternativamente, n es desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 150, alternativamente desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 135. Se aprecia que bajo algunas circunstancias, el polímero puede comprender más de una unidad constitucional (i) representada por la fórmula general (I). En una realización, por lo menos una unidad constitucional (i) se define adicionalmente según por lo menos dos unidades constitutivas diferentes cada una tiene la fórmula (I) en donde n es desde aproximadamente 20 hasta 60 en por lo menos una de las unidades constitucionales (i-1) representadas por la fórmula (I) y en donde n es mayor de 60 en por lo menos una de las otras unidades constitucionales (i-2) representadas por la fórmula (I). Alternativamente, n es desde aproximadamente 20 hasta 60 en por lo menos una de las unidades constitucionales (i-1) representadas por la fórmula (I) y n es mayor de 125 en por lo menos una de las otras unidades constitucionales (i-2) representadas por la fórmula (I).

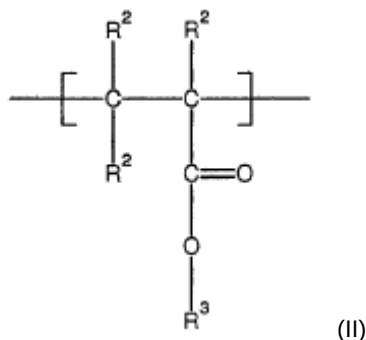
Para el polímero que comprende por lo menos dos unidades constitucionales diferentes (i-1) y (i-2) y por lo menos una unidad constitucional adicional (ii), las unidades constitucionales (i-1) y (i-2) están presentes normalmente en una relación molar de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1 a otra. Como se muestra en los Ejemplos

adelante, los polímeros que tiene por lo menos dos unidades constitucionales diferentes (i-1) y (i-2), presente en el anterior rango de relaciones molares, han maximizado la efectividad en algunas circunstancias.

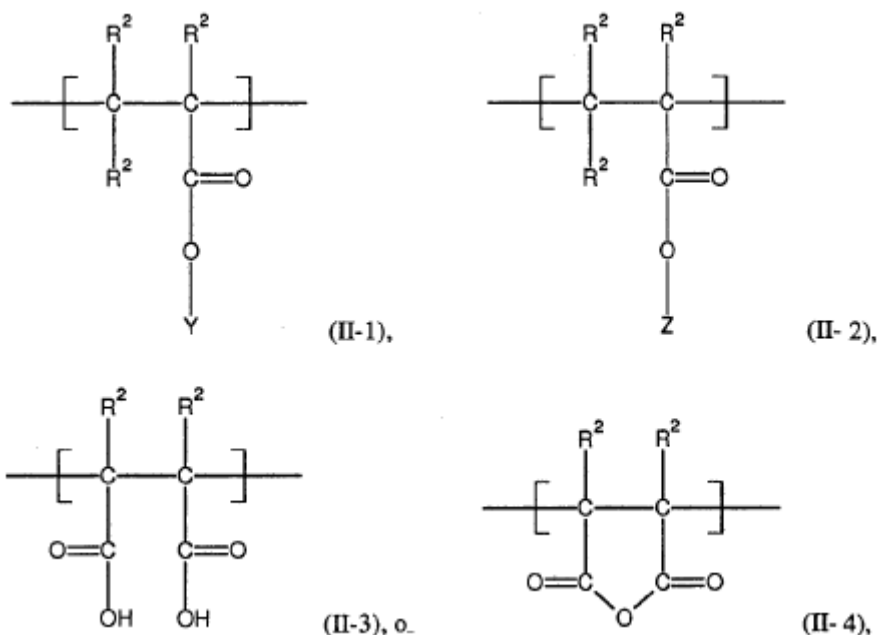
Como se estableció anteriormente, R en la fórmula (I) es un grupo alquilo por lo menos 2 átomos de carbono, y normalmente tiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono. R¹ en la fórmula (I) se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un éster, una amida, y una imida. En una realización, por lo menos uno de los grupos R¹ en la fórmula (I) es el éster, amida, o imida. El éster, amida, y/o imida se puede alcoxilar con un óxido de alquileo que tiene la fórmula OC_kH_{2k} donde k es el mismo como se definió anteriormente. Por ejemplo, el óxido de alquileo se puede seleccionar del grupo de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, y combinaciones de los mismos. Como tal, cuando está presente el éster, amida, y/o imida en unidad constitucional (i) y se alcoxila, dichos grupos están presentes además de la cadena de poliéter descrita anteriormente. Los ejemplos específicos de precursores adecuados de por lo menos una unidad constitucional (i) incluyen éteres monovinílicos de polietilenglicol que tienen un peso molecular de aproximadamente 1,000 a aproximadamente 10,000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 1,000 a aproximadamente 6,000 g/mol, cuyos pesos moleculares se controlan sustancialmente por el valor de n en la fórmula (I).

Para el polímero que comprende por lo menos una unidad constitucional (i) y por lo menos una unidad constitucional adicional (ii), por lo menos una unidad constitucional (i) está presente normalmente en un molar por ciento de aproximadamente 15 a aproximadamente 50, más normalmente desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 40, con base en la cantidad total de todas las unidades constitucionales del polímero.

El grupo carbonilo se puede definir adicionalmente como un derivado de ácido monocarboxílico insaturado tal como cualquiera de los indicados en la patente Estadounidense No. 7,482,405, cuya porción recita derivados de ácidos monocarboxílicos insaturados que se incorporan aquí mediante referencia. Ejemplos adicionales de grupos carbonilo adecuados incluyen diésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados tales como cualquiera de aquellos indicados en la patente Estadounidense No. 7,482,405, cuya porción menciona diésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados que se incorporan por la presente mediante referencia. El precursor de por lo menos una unidad constitucional adicional (ii) comprende por lo menos un grupo seleccionado del grupo de carbonilo, sulfonato, y grupos fosfato. Adicionalmente, el grupo carbonilo puede incluir una amida, un éster, o alcoxilato de la amida o éster. Normalmente, por lo menos una unidad constitucional adicional (ii) tiene una estructura representada por la fórmula (II), o un anhídrido de la misma:



en donde R² se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, y un grupo carbonilo; y R³ se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, y un grupo hidroxialquilo. Por ejemplo, en una realización, R³ es un átomo de hidrógeno y el precursor de por lo menos una unidad constitucional adicional (ii) puede ser ácido acrílico. Alternativamente, en otra realización, R³ es un grupo hidroxialquilo y el precursor de por lo menos una unidad constitucional (ii) puede ser un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo. La unidad constitucional adicional (ii) normalmente se representa adicionalmente mediante por lo menos una de las siguientes fórmulas:



en donde R² se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, y un grupo carbonilo; Y se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, y un grupo arilo; y Z es un grupo hidroxialquilo. En una realización, por lo menos una unidad constitucional adicional (ii) se define adicionalmente como por lo menos dos diferentes unidades constitucionales adicionales (ii) cada una tiene la fórmula (II), y los precursores de por lo menos dos diferentes unidades constitucionales adicionales (ii) se pueden seleccionar de cualquiera de los compuestos mencionados anteriormente establecidos atrás que son adecuados para el precursor de por lo menos una unidad constitucional adicional (ii).

Para el polímero que comprende por lo menos una unidad constitucional (i) y por lo menos dos diferentes unidades constitucionales adicionales (ii), por lo menos dos diferentes unidades constitucionales adicionales (ii) normalmente están presentes en una relación molar de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1.

Sin estar limitado por ninguna teoría particular, se considera que bajo algunas circunstancias el polímero que comprende por lo menos dos diferentes unidades constitucionales adicionales (ii), presentes en las relaciones molares anteriores, poseen propiedades de solubilidad mejoradas. La solubilidad mejorada del polímero es benéfica porque después que el polímero se envuelve alrededor de las moléculas y/o partículas pequeñas de sílice y/o silicatos del componente acuoso, el polímero que posee sílice y/o silicatos capturados puede en sí mismo de otra forma precipitarse y depositarse sobre las superficies en el sistema acuoso si el polímero no es muy soluble para permanecer en solución en el componente acuoso.

Normalmente, el polímero solo comprende por lo menos una unidad constitucional (i) y por lo menos una unidad constitucional adicional (ii) como se describió anteriormente. Sin embargo, se aprecia que el polímero no se limita solo a comprender unidades constitucionales (i) y (ii) y, bajo ciertas circunstancias, el polímero puede comprender unidades constitucionales opcionales diferentes de aquellas descritas aquí.

Normalmente, el polímero tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 25,000 a aproximadamente 45,000 y, más normalmente, desde aproximadamente 30,000 a aproximadamente 40,000 g/mol.

El polímero está presente en el sistema acuoso en una cantidad suficiente para inhibir la precipitación de sílice y/o compuestos de silicato disueltos en el componente acuoso. A estos últimos, se puede agregar el polímero al componente acuoso en una cantidad de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 500, más normalmente desde aproximadamente 0.8 a aproximadamente 350, y más normalmente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ppm.

La presencia del polímero en el componente acuoso dentro de las cantidades establecidas anteriormente inhibe la sílice y/o compuestos de silicato desde la precipitación y depósito en la superficie en el sistema acuoso. Normalmente, por lo menos aproximadamente 50 por ciento, y más normalmente por lo menos aproximadamente 70 por ciento en peso, de la sílice y/o silicatos disueltos en el componente acuoso antes de agregar el polímero restante disuelto en el componente acuoso a 40° Celsius, un pH de aproximadamente 7.0, y 22 horas después de la adición

del polímero al sistema acuoso. Se considera que se pueden obtener resultados similares cuando el componente acuoso tiene un pH más básico.

Como se mencionó anteriormente, la presencia del polímero en el componente acuoso inhibe los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato en las superficies en el sistema acuoso. Adicionalmente, el polímero exhibe estabilidad y propiedades de inhibición superiores incluso en los componentes acuosos que tienen un pH básico. La estabilidad y las propiedades de inhibición del polímero, especialmente cuando el componente acuoso tiene un pH básico, son comparables a y, en algunas circunstancias, mejoran en gran medida en comparación con otros inhibidores de escamas de sílice disponibles comercialmente.

En una realización, el polímero se agrega al sistema acuoso solo para inhibir el depósito de la sílice y/o compuestos de silicato en la superficie en el sistema acuoso. En otra realización, el polímero se utiliza en combinación con uno o más monómeros, oligómeros, y/o polímeros para inhibir el depósito de la sílice y/o compuestos de silicato en la superficie en el sistema acuoso, y/o en combinación con otros agentes para el tratamiento de agua. Otros monómeros, oligómeros, y/o polímeros incluyen, pero no se limitan a, polímeros y copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y polímeros y copolímeros de anhídrido maleico. Otros agentes de tratamiento de agua incluyen, pero no se limitan a, ácidos fosfóricos y sus sales, agentes quelantes de metales, inhibidores de corrosión, dispersantes de control de escalas de polímero, microbicidas, floculantes, coagulantes, secuestrantes de oxígeno, aminas neutralizantes, e inhibidores de escala.

Las realizaciones de la presente invención descrita anteriormente se han presentado con propósitos de ilustración y descripción. Las realizaciones no están destinadas a ser exhaustivas o a limitar la presente invención. Las realizaciones se eligieron y describieron con el fin de explicar mejor el principio de la invención y sus aplicaciones prácticas para permitir que otros expertos en la técnica utilicen mejor la invención en sus diversas realizaciones y con diversas modificaciones que sean adecuadas para el uso particular contemplado.

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención y no son para ser vistos en ninguna forma como limitantes del alcance de la invención.

EJEMPLOS

Diversos inhibidores de escalas de sílice se forman a partir de una pluralidad de precursores que resultan en polímeros que tienen diferentes unidades constitucionales. Los polímeros 1-3 son inhibidores de escamas de sílice utilizados de acuerdo con el método de la presente invención. Las descripciones químicas de los precursores utilizados para formar los polímeros 1-3 se proporcionan adelante.

Por lo menos una unidad constitucional (i) está presente en los polímeros 1-3 en un porcentaje molar de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 con base en la cantidad total de todas las unidades constitucionales presentes en los polímeros 1-3. donde por lo menos una unidad constitucional (i) comprende por lo menos dos unidades constitucionales diferentes, cada una representada por la fórmula (I), por lo menos una de las unidades constitucionales (i-1) y por lo menos una de las otras unidades constitucionales (i-2) están presentes en una relación molar de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. Un éter de vinilo alcoxilado es representativo de un precursor de por lo menos una unidad constitucional (i) en los polímeros 1-3.

Por lo menos una unidad constitucional adicional (ii) también está presente en los polímeros 1-3. donde por lo menos una unidad constitucional adicional (ii) comprende por lo menos dos diferentes unidades constitucionales adicionales cada una representada por la fórmula (II), por lo menos dos unidades constitucionales adicionales están presentes en una relación molar de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. El ácido acrílico, anhídrido maleico, y acrilato de hidroxialquilo son representativos de precursores de por lo menos una unidad constitucional adicional (ii) en los polímeros 1-3. Todos los precursores de los polímeros 1-3 se hacen reaccionar en condiciones óptimas para minimizar, si no evitar completamente, las reacciones secundarias.

El polímero 1 comprende el producto de polimerización de ácido acrílico y un éter de vinilo alcoxilado que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 3,000 g/mol.

El polímero 2 comprende el producto de polimerización de ácido acrílico, anhídrido maleico, y un éter de vinilo alcoxilado que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 5,800 g/mol.

El polímero 3 es el producto de polimerización de anhídrido maleico, un acrilato de hidroxialquilo, y dos éteres de vinilo alcoxilado diferentes que tienen un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1,100 y 5,800 g/mol.

Los polímeros comparativos 1-10 son inhibidores de escalas disponibles comercialmente que comprenden polímeros que no están de acuerdo con la presente invención. Los Ejemplos Comparativos 1-10 se incluyen para proporcionar una base para la comparación con las propiedades de rendimiento de los Polímeros 1-3 tal como se utiliza de acuerdo con el método de la presente invención.

- 5 El polímero comparativo 1 es un terpolímero de ácido acrílico, ácido metacrílico, y un éster metílico de polietilenglicol de ácido metacrílico que tiene un peso molecular en número de aproximadamente 13,000 g/mol.

El polímero comparativo 2 es un ácido poliacrílico con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 4,000 g/mol.

- 10 El polímero comparativo 3 es un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico en una forma de sal de sodio que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 50,000 g/mol.

El polímero comparativo 4 es un mezcla de poli(2-etiloxazolina) y copolímero de ácido acrílico vendido como un inhibidor de escama de sílice y disponible comercialmente bajo el nombre CARBOSPERSE® K-XP212 de The Lubrizol Corporation.

El polímero comparativo 5 es un terpolímero de ácido acrílico, ácido metacrílico, y un monómero de taurina-acrílico.

- 15 El polímero comparativo 6 es un ácido poliacrílico modificado que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 3,000 g/mol.

- 20 El polímero comparativo 7 es un terpolímero de ácido acrílico, t-butil acrilamida, y ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 5,000 g/mol vendido como un inhibidor de escala de sílice y disponible comercialmente bajo el nombre ACUMER® 5000 de Dow Chemical Company.

El polímero comparativo 8 es un ácido poliacrílico modificado que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 20,000 g/mol.

El polímero comparativo 9 es un copolímero de ácido maleico en una forma de sal de sodio e isobuteno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 4,000 g/mol.

- 25 El polímero comparativo 10 es un ácido poliacrílico, probablemente modificado por un comonomero de anhídrido maleico, vendido como un inhibidor de escala de sílice y disponible comercialmente bajo el nombre Versaflex® Si de Akzo Nobel.

- 30 Los polímeros 1-3 y los polímeros comparativos 1-10 se evalúan para determinar las propiedades de desempeño que incluyen inhibición de precipitación de sílice y/o compuestos de silicato desde un componente acuoso que incluye agua, sílice disuelta (silicato de sodio), iones de calcio (Ca^{2+}), iones de magnesio (Mg^{2+}), y iones e cloruro (Cl^-) a un pH de 7.0 y a 40° Celsius. Se mide la capacidad del polímero para inhibir la precipitación de la sílice y/o compuestos de silicato a partir del componente acuoso a través de una prueba de inhibición para determinar una cantidad de la sílice disuelta y/o silicatos que permanecen en el componente acuoso. Para realizar la prueba, se preparan tres soluciones madre acuosas: una solución de Na_2SiO_3 0.2 M, una solución CaCl_2 0.2 M y una solución MgCl_2 0.2 M, y una solución de polímero que comprende aproximadamente 1,000 ppm del polímero en agua.

- 35 Se prepara un componente acuoso de prueba de 200.0 mL que contiene 5.0 mL de la solución de polímero, 8.6 mL de la solución de Na_2SiO_3 0.2 M, y 5.0 mL de la solución de MgCl_2 0.2 M/ CaCl_2 0.2 M, con el volumen ajustado a 200.0 mL con agua destilada. El componente acuoso de prueba se ajusta a un pH de 7.0 que se mantiene durante toda la prueba. El componente acuoso de prueba contiene las siguientes concentraciones: 450 a 640 ppm de sílice disuelta presente como SiO_2 , 200 ppm de Ca^{2+} , 120 ppm de Mg^{2+} , y 25 ppm de polímero. El componente acuoso de prueba se coloca en beaker que contiene un tapón de caucho para 2 agujeros. Una abertura se utiliza para una sonda de pH y la segunda para el muestreo. El componente acuoso de prueba se agita mientras se calienta a 40° C en un baño de circulación. Una muestra de 3.0 a 5.0 mL se retira y se pasa a través de un filtro periódicamente. Se toma una muestra de 2.0 mL del filtrado y se diluye a 25.0 mL con agua destilada. Los contenidos de un Almohada Reactiva de Molibdato para alto rango de sílice (disponible de Hach Co., Loveland, Colorado) se agrega a 10.0 mL de la muestra diluida y la muestra diluida se mezcla para disolver el reactivo de molibdato. Los contenidos de una Almohada Reactiva de ácido (disponible de Hach Co., Loveland, Colorado) luego de agregan a la muestra diluida y la muestra diluida se mezcla para disolver el reactivo ácido. Se deja la muestra diluida en reposo durante 10 minutos. Los contenidos de una Almohada de Ácido Cítrico (disponible de Hach Co., Loveland, Colorado) luego se agregan a la muestra diluida y la muestra diluida se mezcla para disolver el ácido cítrico. Se deja la muestra diluida en reposo durante 2 minutos antes de determinar la concentración de sílice y/o silicatos disueltos en la muestra

diluida. El reactivo de molibdato reacciona con cualquier ácido silícico/silicato y cuantitativamente forma un compuesto de color amarillo. La intensidad del color del compuesto amarillo es proporcional a una cantidad de sílice y/o silicatos presentes en el componente acuoso de prueba disuelto. La intensidad de color se determina al medir la absorbancia del compuesto amarillo con un espectrofotómetro a 450 nm.

- 5 La absorbancia se obtiene para el componente acuoso de prueba inmediatamente después de su preparación y 22 horas después de la preparación. La cantidad de sílice disuelta y/o silicatos presentes 22 horas después de la preparación representa una concentración de sílice estabilizada. De manera general, las concentraciones de sílice estabilizadas mayores son un indicador de una mayor efectividad del polímero como un inhibidor de depósito de sílice y/o compuestos de silicato.
- 10 Debido a que la concentración de los polímeros utilizados en toda la prueba de inhibición permanece constante, independientemente de la concentración de la sílice y/o silicatos disueltos, la cantidad de sílice y/o silicatos disueltos presentes 22 horas después de la preparación indica con precisión la eficacia de la polímero como un inhibidor de depósito de sílice y/o compuestos de silicato. Sin limitarse a ninguna teoría particular, se considera que cuando cantidades finitas o fijas de polímero están presentes en el componente acuoso junto con la sílice y/o silicatos disueltos, el polímero se une a la sílice y/o silicatos disueltos. Cuando las cantidades excesivas de sílice y/o silicatos disueltos están presentes en el componente acuoso, el polímero puede ser abrumado a un punto donde el polímero está completamente o sustancialmente unido con sílice y/o silicatos, es decir, "agotado". En este punto, cualquier sílice y/o silicatos disueltos restantes son libres para reaccionar con cationes o como sílice y/o silicatos disueltos, llevando por lo tanto eventualmente a precipitación y deposición de sílice y/o compuestos de silicato.
- 15
- 20 Los polímeros 1-3 y los polímeros comparativos 1-10 se evalúan utilizando la prueba de inhibición descrita anteriormente. Los resultados de las evaluaciones se establecen en la Tabla 1 adelante.

TABLA 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Polímero	1	2	3
Sílice y/o silicatos disueltos inicialmente, ppm	574.9	600.3	524.8
Sílice y/o silicatos disueltos después de 22 horas, ppm	387.5	425.0	487.5

	Ej. 1 Comp.	Ej. 2 Comp.	Ej. 3 Comp.	Ej. 4 Comp.	Ej. 5 Comp.
Polímero Comparativo	1	2	3	4	5
Sílice y/o silicatos disueltos inicialmente, ppm	463.0	500.0	463.0	493.8	500.0
Sílice y/o silicatos disueltos después de 22 horas, ppm	175.0	175.0	187.5	200.0	200.0

	Ej. 6 Comp.	Ej. 7 Comp.	Ej. 8 Comp.	Ej. 9 Comp.	Ej. 10 Comp.
Polímero Comparativo	6	7	8	9	10
Sílice y/o silicatos disueltos inicialmente, ppm	512.8	450.2	487.4	500.0	N/A
Sílice y/o silicatos disueltos después de 22 horas, ppm	200.0	212.5	212.5	212.5	212.5

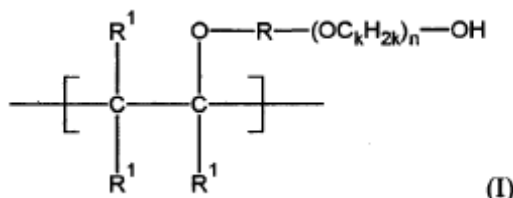
5 Como se puede observar a partir de los datos presentados en las Tablas, los Ejemplos 1-3 indican que se obtiene excelentes concentraciones de sílice estabilizadas cuando se utilizan los polímeros 1-3, en contraste con los Ejemplos Comparativos 1-10. Haciendo referencia a la tabla de la Figura 1, los excelentes resultados de los Ejemplos 1-3 se muestran visualmente en relación con los Ejemplos Comparativos 1-10. De acuerdo con lo anterior, los Ejemplos 1-3 exhiben un rendimiento superior en comparación con el rendimiento de los Ejemplos Comparativos 1-10. El Ejemplo 3 supera todos los Ejemplos y Ejemplos Comparativos probados. Se considera que este rendimiento resulta, en parte, a partir del polímero y las estructuras del mismo.

10 La presente invención se ha descrito de una manera ilustrativa, y se ha de entender que la terminología que se ha utilizado pretende estar en la naturaleza de las palabras de la descripción más que de limitación. Obviamente, son posibles muchas modificaciones y variaciones de la presente invención a la luz de las enseñanzas anteriores. Por lo tanto, se debe entender que dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, se puede poner en práctica la presente invención de otro modo que como se describe específicamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato sobre una superficie en un sistema acuoso, dicho método comprende la etapa de agregar un polímero al sistema acuoso, el polímero comprende:

(i) por lo menos una unidad constitucional representada por la fórmula:



5

en donde R es un grupo alquilo por lo menos 2 átomos de carbono; R¹ se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un éster, una amida, y una imida; k es 2 a 4; n es por lo menos aproximadamente 10; y (ii) por lo menos una unidad constitucional adicional que contiene por lo menos un grupo seleccionado del grupo de grupos carbonilo, grupos sulfonato, y grupos fosfato.

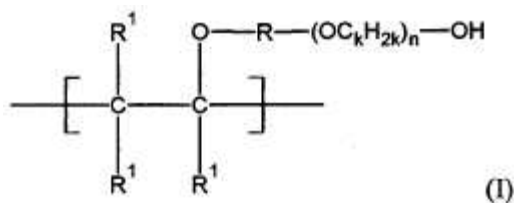
10 2. Un método para inhibir los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato sobre una superficie en un sistema acuoso, dicho método que comprende las etapas de:

proporcionar agua en el sistema acuoso;

hacer circular el agua en el sistema acuoso; e

introducir un polímero al agua, el polímero comprende:

15 (i) por lo menos una unidad constitucional representada por la fórmula:



en donde R es un grupo alquilo por lo menos 2 átomos de carbono; R¹ se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un éster, una amida, y una imida; k es 2 a 4; n es por lo menos aproximadamente 10; y

20 (ii) por lo menos una unidad constitucional adicional que contiene por lo menos un grupo seleccionado del grupo de grupos carbonilo, grupos sulfonato, y grupos fosfato.

3. Un método como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en donde el sistema acuoso incluye un aparato de osmosis inversa.

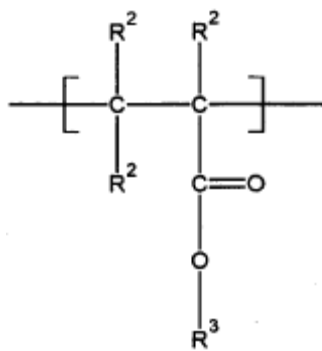
25 4. Un método como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde n es por lo menos 60 en por lo menos una de las unidades constitucionales (i).

5. Un método como se establece en la reivindicación 4 en donde n es por lo menos 125 en por lo menos una de las unidades constitucionales (i).

30 6. Un método como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde por lo menos una unidad constitucional (i) se define adicionalmente como por lo menos dos unidades constitucionales diferentes, cada una representada por la fórmula (I) en donde n es mayor de aproximadamente 20 en por lo menos una de las unidades constitucionales (i-1) representada por la fórmula (I) y en donde n es mayor de aproximadamente 60 en por lo menos una de las otras unidades constitucionales (i-2) representadas por la fórmula (I).

7. Un método como se establece en la reivindicación 6 en donde las unidades constitucionales (i-1) y (i-2) están presentes en una relación molar de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1.

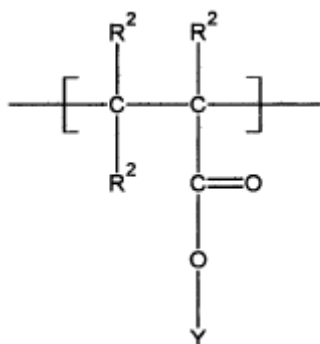
8. Un método como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde la unidad constitucional adicional (ii) se representa adicionalmente por la fórmula (II) o un anhídrido de la misma:



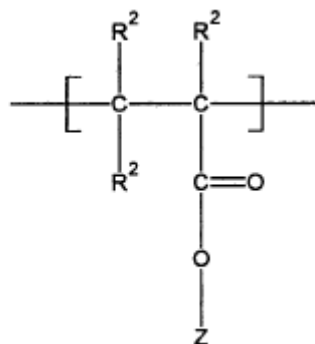
(II)

en donde R^2 se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, y un grupo carbonilo; y R^3 se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, y un grupo hidroxialquilo.

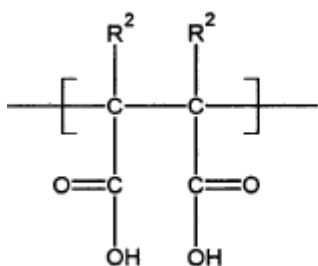
9. Un método como se establece en la reivindicación 8 en donde la unidad constitucional adicional (ii) se representa adicionalmente mediante por lo menos una de las siguientes fórmulas:



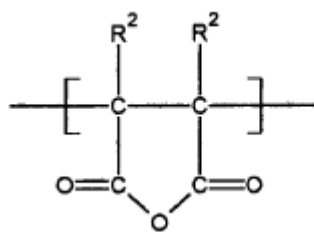
(II-1),



(II-2),



(II-3), o



(II-4),

en donde R^2 se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, y un grupo carbonilo; Y se selecciona del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, y un grupo arilo; Z es un grupo hidroxialquilo.

10. Un método como se establece en la reivindicación 9 en donde por lo menos una unidad constitucional adicional (ii) se define adicionalmente como por lo menos dos diferentes unidades constitucionales adicionales seleccionadas del grupo representado por las fórmulas (II-1) a (II-4).

11. Un método como se establece en la reivindicación 10 en donde por lo menos dos diferentes unidades constitucionales adicionales están presentes en una relación molar de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1.

12. Un método como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en donde el sistema acuoso incluye un componente acuoso que comprende sílice y/o silicatos disueltos aquí.

13. Un método como se establece en la reivindicación 12 en donde el polímero se agrega al componente acuoso en una cantidad de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 500 ppm.

5 14. Un método como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13 en donde por lo menos aproximadamente 50% de la sílice y/o silicatos disueltos en el componente acuoso antes de agregar el polímero restante disuelto en el componente acuoso 22 horas después de la adición del polímero.

10 15. Un método para inhibir los depósitos de sílice y/o compuestos de silicato sobre una superficie en un sistema acuoso, dicho método comprende la etapa de agregar un polímero al sistema acuoso, el polímero comprende el producto de reacción de:

(i) un éter de vinilo alcoxilado que tiene por lo menos 10 grupos alquilenoxi presentes en una cadena de poliéter de los mismos; y

(ii) un compuesto insaturado que contiene por lo menos un grupo seleccionado del grupo de grupos carbonilo, grupos sulfonato, y grupos fosfato.

15

FIGURA 1
Concentración de sílice estabilizada después de 22 horas a pH 7.0 y 40° Celsius

