

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 719**

51 Int. Cl.:

**G01N 33/18** (2006.01)

**C02F 5/08** (2006.01)

**C02F 5/14** (2006.01)

**C09K 11/06** (2006.01)

**C02F 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2012 E 12743638 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2745106**

54 Título: **Métodos para controlar el crecimiento de costra o incrustación en sistemas acuosos**

30 Prioridad:

**17.08.2011 US 201161524594 P**

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

**12.05.2016**

73 Titular/es:

**BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL,  
INC (100.0%)  
1256 North Mclean Boulevard  
Memphis, TN 38108-0305, US**

72 Inventor/es:

**MCNEEL, THOMAS E.;  
WHITTEMORE, MARILYN S.;  
CLARK, RICHARD A. y  
GRABOWICZ, JADWIGA J.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 569 719 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**

Métodos para controlar el crecimiento de costra o incrustación en sistemas acuosos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos para controlar las incrustaciones en sistemas de agua industrial, u otros sistemas acuosos, usando los polímeros indicados, y a métodos para supervisar las concentraciones de polímeros en los sistemas.

10

Antecedentes de la invención

Muchos sistemas acuosos convencionales, tal como sistemas de agua de enfriamiento industrial y otros, han usado productos de tratamiento para controlar las incrustaciones indeseables, tales como costra, corrosión y crecimiento microbiano. Los materiales de control de incrustaciones se han usado, por ejemplo, para controlar la formación de costra u otros materiales de incrustación sobre superficies de sustratos en contacto con el agua en el sistema. Los materiales de control de incrustaciones se han usado también, por ejemplo, para controlar la presencia del material de incrustación suspendido en el agua. Los materiales de control de incrustaciones han incluido materiales orgánicos e inorgánicos. Los polímeros, por ejemplo, se han usado para controlar la costra y otros materiales de incrustación en sistemas acuosos. Un polímero de tratamiento añadido al agua de un sistema acuoso puede consumirse por una o más razones diversas, por ejemplo puede consumirse según realiza una función deseada para controlar un material de incrustación, o puede perderse en un desagüe de un sistema de enfriamiento, o por otras razones. La supervisión de la concentración de un polímero de tratamiento en el agua del sistema de aguas y la sustitución de las cantidades perdidas de polímero de tratamiento se ha realizado para mantener el control de las incrustaciones.

Se han usado diversos métodos analíticos para medir la cantidad de polímero de tratamiento añadido al agua en sistemas de agua industriales. Los compuestos trazadores fluorescentes inertes (es decir, que no confieren tratamiento) y los métodos de uso de los mismos se han mostrado, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.783.314.; 4.992.380 y 5.171.450. Otros agentes de control de incrustaciones que se han usado en sistemas de agua industriales son polímeros marcados con una unidad de repetición o monómero fluorescente. Como se muestra por ejemplo en la Patente de Estados Unidos n.º 5.986.030, una concentración de un polímero de tratamiento se ha determinado usando un fluorómetro para medir la señal fluorescente de una unidad de repetición o monómero fluorescente del mismo. Se muestran polímeros marcados que incorporan monómeros fluorescentes de sal cuaternaria sintetizados químicamente, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos n.º 7.179.384 B2 y 7.875.720 B2. Algunos polímeros marcados previos han requerido síntesis química tanto de los monómeros fluorescentes como de los polímeros que incorporan estos constituyentes. Puede suponer coste adicional y complejidad de producción si los monómeros sintéticos deben fabricarse antes de que se incorporen en los polímeros marcados.

40

Los presentes investigadores han reconocido que es deseable tener un método para controlar el crecimiento de costra u otros materiales de incrustación en sistemas acuosos que pueden usar polímeros marcados, que pueden obtenerse más fácilmente sin necesidad de síntesis química extensiva y/o que los polímeros marcados pueden detectarse con precisión y supervisarse en un sistema acuoso a concentraciones relativamente bajas, que son compatibles con otros agentes de tratamiento del agua, y que son respetuosos con el medio ambiente. Los presentes investigadores también han reconocido una necesidad de abordar un ruido de fondo e interferencia que puede afectar a la precisión y consistencia de la supervisión espectrofotométrica o espectrofluorométrica y la dosificación de materiales de tratamiento de agua en el sistema acuoso que está bajo tratamiento.

50 Sumario de la invención

Una característica de esta invención es proporcionar un método para controlar la concentración de un polímero de tratamiento de agua en un sistema acuoso usando un polímero marcado mejorado.

Para conseguir estas y otras ventajas y, de acuerdo con los fines de la presente invención, como se encarna y describe ampliamente en el presente documento, la presente invención se refiere a un método para controlar la concentración de un polímero de tratamiento de agua en un sistema acuoso, que comprende introducir, en el sistema acuoso, una composición de tratamiento de agua que comprende un polímero marcado y, opcionalmente, al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente, para proporcionar agua tratada. El polímero marcado comprende al menos una unidad monomérica fluorescente derivada de un fluoróforo, que tiene al menos un extremo terminal que comprende un grupo olefínico. El polímero marcado es sensible al pH. Puede extraerse una muestra del agua tratada, y el pH de la muestra extraída puede ajustarse para proporcionar una señal de fluorescencia potenciada. La señal de fluorescencia potenciada se mide, y la concentración del polímero marcado en la muestra puede determinarse usando la señal de fluorescencia potenciada medida. Si se usa al menos un producto químico o aditivo de tratamiento de agua diferente, entonces, conociendo la proporción del polímero marcado introducido y al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente, puede determinarse una concentración del producto

65

químico de tratamiento de agua diferente, por ejemplo, a partir de la concentración determinada del polímero marcado. La concentración determinada del polímero marcado puede compararse con un punto de consigna de límite inferior seleccionado y, si la concentración determinada es menor que el punto de consigna de límite inferior seleccionado, la concentración del polímero marcado y, opcionalmente, la concentración de al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente puede ajustarse en el sistema acuoso añadiendo una cantidad nueva de composición de tratamiento de agua al sistema acuoso. La cantidad nueva añadida de la composición de tratamiento de agua puede ser una cantidad que al menos cubre parcialmente la deficiencia detectada de la concentración de la composición de tratamiento en el sistema tratado. Esta sucesión de etapas puede repetirse cualquier número de veces durante un periodo de supervisión. Los diferentes productos químicos de tratamiento de agua pueden ser poliméricos, no poliméricos o comprender combinaciones o mezclas de ambos tipos de productos químicos de tratamiento. El método puede mantener las cantidades de la composición de tratamiento de agua en el sistema acuoso en cantidades en las que puede interactuar con el sistema acuoso suficientemente para controlar la acumulación de al menos un material de incrustación en el sistema acuoso.

Los polímeros marcados, que se usan en el método de tratamiento de agua indicado u otros métodos, comprenden al menos una unidad monomérica fluorescente derivada de un fluoróforo que tiene al menos un extremo terminal que comprende un grupo olefínico y al menos una unidad monomérica diferente. El polímero marcado es sensible al pH, de manera que al ajustar el pH, la fluorescencia del polímero marcado puede potenciarse (por ejemplo aumentarse). El fluoróforo puede comprender, por ejemplo, quinina o un isómero de la misma, tal como quinidina. El polímero marcado puede ser, por ejemplo, un terpolímero o copolímero de quinina o un isómero de la misma, con al menos un monómero diferente. El monómero diferente puede ser, por ejemplo, acrilamida, ácido acrílico o sales del mismo, ácidos metacrílicos o sales de los mismos, ácido maleico o sales del mismo, anhídrido maleico, ácido crotónico o sales del mismo, ácido itacónico o sales del mismo, metacrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano (AMPS) o sales del mismo, monometacrilato de polietilenglicol, ácido vinil fosfónico o sales del mismo, ácidos estireno sulfónicos o sales de los mismos, ácido vinil sulfónico o sales del mismo, ácido 3-aliloxi-2-hidroxiopropano sulfónico o sales del mismo, N-alquil-(met)acrilamida, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de N-alquilo, (met)acrilato de N-alcanol-N-alquilo, cloruro de dimetildialilamonio (DMAAC o DADMAC), acetato de vinilo, (met)acrilato de 2-hidroxi N-alquilo, alquil vinil éter, acrilato de alcoxiétilo, N-alcanol (metacrilamida, N,N-dialquil (met)acrilamida, vinil-2-pirrolidinona o cualquier monómero o monómeros con funcionalidad de doble enlace, o cualquier combinación de los mismos.

En ciertos polímeros se mantiene una funcionalidad hidroxilo, permitiendo así que permanezca la sensibilidad al pH y de esta manera los polímeros marcados se consideran sensibles al pH. Esta característica difiere de los materiales previos empleados en la industria. Ajustar el pH permite la reducción o eliminación de la interferencia de fondo, mejorando así la precisión y exactitud con la que se supervisa la dosificación de polímero. Los fluoróforos que pueden usarse en este sentido incluyen, por ejemplo, quinina y quinidina. La quinina y la quinidina son productos naturales, de química "verde", que tienen algún uso dietario y farmacológico aceptado. La quinina, por ejemplo, se ha usado en medicina como un producto antimalaria y también en la industria de los alimentos/bebidas mientras que la quinidina, por ejemplo, se ha usado como un antipirético y depresivo de la fibrilación cardíaca, y sus diferentes acciones farmacológicas son el resultado de sus diferentes geometrías.

El polímero puede tener uno, dos o tres monómeros además del monómero fluorescente. La iniciación por radicales libres o redox del proceso de polimerización incorporará la quinina (quinidina) en la estructura básica del polímero.

La quinina o el isómero de la misma pueden usarse, por ejemplo, como un componente minoritario del polímero y proporcionar rendimiento de fluorescencia adecuado para la supervisión de un polímero de tratamiento de agua y controlar el material de incrustación en sistemas acuosos. La otra unidad o unidades monoméricas en el polímero marcado, en una opción, puede tener una propiedad o efecto de control de incrustaciones, en un sistema acuoso tratado. El polímero marcado, por ejemplo, puede ser un polímero de supervisión, un polímero de tratamiento de agua o ambos.

La presente invención puede aplicarse en una diversidad de sistemas acuosos y procesos, incluyendo aunque sin limitación sistemas de agua de enfriamiento (por ejemplo sistemas de torre de enfriamiento), sistemas de agua de recirculación tanto abiertos como cerrados, sistemas de agua para incendios, fuentes decorativas, cámaras de lavado con aire, esterilizadores, sistemas de retorta, intercambiadores de calor, calderas, calderas de agua, piscinas, sistemas de agua potable, jacuzzis, sistemas de agua entrante, sistemas de agua saliente y otros sistemas de agua industriales, recreativos o residenciales.

Para los fines de este documento, "incrustación" puede incluir la acumulación de material no deseado sobre superficies sólidas en contacto con agua de un sistema acuoso, o material suspendido en agua de un sistema acuoso o ambos. Un "material de incrustación" puede ser, por ejemplo, una sustancia inanimada (orgánica o inorgánica), o un organismo vivo o ambos. El material de incrustación puede ser, por ejemplo, costra, corrosión, aceites, grasas y/o contaminantes orgánicos de fugas de proceso, organismos microbianos, algas, sólidos suspendidos o cualquier combinación de los mismos. El material de incrustación puede controlarse para que sea solo una costra. El control de las incrustaciones puede usarse para prevenir o reducir la cantidad o concentración de al menos un material de incrustación tal como costra, en el sistema acuoso.

El término "control" en referencia al crecimiento de al menos un material de incrustación puede ser, por ejemplo, la reducción o prevención del nuevo crecimiento o la reducción o completa eliminación del crecimiento existente en el sistema acuoso bajo tratamiento.

5 La expresión "polímero marcado" puede hacer referencia a un polímero fluorescente que puede detectarse con fluorometría y cuantificarse en las muestras extraídas de una composición o sistema que lo contienen.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son únicamente ejemplares.

10 Los dibujos adjuntos, que se incorporan y constituyen una parte de esta solicitud, ilustran algunas de las características de la presente invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la presente invención.

15 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso de un método para controlar la concentración de una composición de tratamiento de agua que contiene un polímero marcado y, opcionalmente, al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente en un sistema acuoso de acuerdo con un ejemplo de la presente invención.

20 La Figura 2 es una vista esquemática de un sistema para realizar un método de la Figura 1.

La Figura 3 muestra estructuras químicas de quinina y quinidina.

25 La Figura 4 muestra la Tabla 1, que incluye los resultados de los experimentos descritos en los ejemplos de este documento, en los que las intensidades de emisión de las muestras tratadas con polímeros fluorescentes (marcados) que se usaron en diferentes concentraciones (ppm) en diferentes sistemas acuosos, se midieron con fluorometría (espectrometría de fluorescencia) a varios tiempos diferentes.

Descripción detallada

30 La presente invención proporciona métodos para controlar el crecimiento del material de incrustación en sistemas acuosos u otros usos, usando un polímero marcado mejorado. Con más detalle, el polímero marcado puede ser o incluir un polímero fluorescente que tiene al menos una unidad monomérica fluorescente derivada de un fluoróforo que tiene al menos un extremo terminal que comprende un grupo olefínico. El polímero marcado puede tener y mantener al menos una funcionalidad hidroxilo en el fluoróforo para retener la sensibilidad al pH. El polímero marcado que es sensible al pH y que incluye un componente fluorescente puede tener una señal fluorescente o fluorescencia potenciada ajustando el pH del polímero marcado o de la solución o del sistema que contiene el polímero marcado. El polímero marcado puede usarse, por ejemplo, en composiciones de tratamiento de agua. El polímero marcado o al menos una unidad monomérica diferente del polímero marcado, en una opción, puede tener una propiedad o efecto de control de incrustaciones, tal como control de costra, en un sistema acuoso que se está tratando. Cambiar el pH de una solución que contiene el polímero marcado o la composición que contiene el mismo antes o después de al menos una medición fluorométrica puede enmascarar el ruido de fondo o crear una interferencia o proporcionar de otra manera una señal más exacta y precisa correlacionada con la cantidad de polímero marcado en la muestra. De esta manera, puede proporcionarse un método y sistema más consistentes y exactos para supervisar los niveles de compuesto de tratamiento en un sistema acuoso, tal como un sistema de aguas industriales. Con respecto al cambio del pH, como se ha indicado, los polímeros marcados son sensibles al pH. Dependiendo de la química de la funcionalidad del fluoróforo (o componente fluorescente) que está presente en el polímero marcado, la fluorescencia o señal fluorescente puede potenciarse (por ejemplo aumentarse) ajustando el pH de la funcionalidad fluoróforo (o componente fluorescente) que está presente en el polímero marcado. Típicamente, el ajuste del pH puede ocurrir ajustando el pH global de la solución acuosa que contiene el polímero marcado. Dependiendo de la funcionalidad fluoróforo (o componente fluorescente) que está presente en el polímero marcado, potenciar la fluorescencia o señal fluorescente puede conseguirse ya sea elevando el pH o bajando el pH. Por ejemplo, cuando el fluoróforo se deriva de una quinina o un isómero de la misma, la potenciación de la señal fluorescente se consigue bajando el pH, por ejemplo con un ácido. Los expertos en la materia saben que la señal fluorescente puede mejorarse subiendo el pH o bajando el pH basándose en la química de fluoróforo particular presente en el polímero diana siempre y cuando el fluoróforo sea sensible al pH. El polímero diana es sensible al pH, y/o el componente fluoróforo que está presente como parte del polímero diana puede considerarse sensible al pH y/o la muestra o solución que contiene el polímero diana puede considerarse sensible al pH. En cada uno de estos casos, la sensibilidad al pH se proporciona al menos en parte, si no completamente, por el componente fluoróforo presente en el polímero marcado, que es sensible al pH. El ajuste del pH puede ser en cualquier cantidad. Por ejemplo, el ajuste del pH puede ser un cambio de pH (basado en el valor de pH no ajustado de la solución que contiene el polímero marcado) de 0,1 o mayor, tal como 0,2, 0,5, 0,7, 1, 1,2, 1,5, 1,7, 2, 2,2, 2,5, 2,7, o 3 o mayor con respecto a un cambio de pH. Como otro ejemplo, el polímero marcado de la presente invención puede comprender al menos un fluoróforo (o componente o funcionalidad fluoróforo) que es sensible al pH y al menos una unidad monomérica (diferente del fluoróforo) que tiene al menos una propiedad de tratamiento de agua, tal como la capacidad de proporcionar control de costra y/o propiedades antiincrustaciones.

65

Los polímeros marcados pueden usarse como inhibidores de costra u otro material incrustación en sistemas de agua industrial u otros sistemas acuosos. El polímero o polímeros marcados usados pueden considerarse ingredientes activos como productos químicos de tratamiento de agua y tienen la capacidad por sí mismo de controlar el ensuciamiento, tal como la formación de costras. Puesto que estos polímeros marcados pueden consumirse realizando esa función de control de incrustaciones, o por otras razones, la señal de fluorescencia de un polímero marcado en un sistema acuoso puede disminuir con el tiempo de uso y, de esta manera, una disminución detectada en la señal de fluorescencia puede usarse para indicar que una costra no deseada u otro tipo de incrustación puede estar teniendo lugar en el sistema y/o que la concentración de los polímeros marcados se ha reducido por otra causa dentro del sistema. Un método para controlar el crecimiento de al menos un material de incrustación en un sistema acuoso puede incluir las etapas de añadir el polímero marcado al sistema acuoso que se va a tratar, supervisar fluorométricamente la concentración del polímero marcado y ajustar, según sea necesario, la concentración del polímero marcado y, opcionalmente, en cualquier otro producto químico de tratamiento de agua (que pueda estar presente) eficaz para controlar el crecimiento de al menos un material de incrustación en el sistema acuoso. Estos ajustes pueden realizarse al tratamiento de los sistemas acuosos en tiempo real o tiempo sustancialmente real. La concentración eficaz o intervalo de concentración de las composiciones de tratamiento de agua puede variar de acuerdo con el material o materiales de tratamiento particulares y las particularidades del sistema acuoso que se va a tratar y puede determinarlo un experto en la materia en vista de la divulgación proporcionada en el presente documento.

Los métodos de la presente invención son útiles para preservar o controlar el crecimiento de material de incrustación en diversos tipos de sistemas acuosos susceptibles de ataque por los mismos. Los sistemas acuosos que pueden tratarse con las presentes composiciones de tratamiento de agua pueden ser, por ejemplo, sistemas de agua de enfriamiento, intercambiadores de calor, calderas, calentadores de agua, sistemas de agua de recirculación, sistemas de agua potable, agua recreativa, agua entrante a una planta, agua saliente, y otros sistemas acuosos. Un sistema de agua de enfriamiento puede comprender, por ejemplo, una torre de enfriamiento, intercambiadores de calor, bombas y tuberías necesarias para transportar el agua a través del sistema. Una o más de estas localizaciones pueden ser susceptibles de formación de costra u otro material de incrustación u otro problema sin un tratamiento apropiado con agentes de tratamiento de agua activos dispersados en el agua del sistema a niveles adecuados, aunque preferentemente no excesivos (y más costosos) de una manera sostenida.

El monómero fluorescente no requiere una síntesis química intensiva y los polímeros fabricados con este monómero fluorescente pueden supervisarse eficazmente a concentraciones relativamente bajas (por ejemplo, al menos de aproximadamente 20 ppm de polímero marcado, u otros valores, tal como se describe en el presente documento). Otra ventaja de los polímeros marcados es que el constituyente de monómero fluorescente de los mismos puede ser relativamente estable, que no se ve afectado significativamente por otras estructuras en el polímero o por otros ingredientes en el sistema. El polímero marcado puede ser capaz de funcionar como material antiincrustación por derecho propio en el sistema acuoso. Como una opción, el polímero marcado puede usarse como un componente minoritario (por ejemplo como un trazador) en combinación con otros agentes de tratamiento de agua, productos químicos o materiales introducidos en el sistema acuoso que se va a tratar, con el polímero marcado mantenido en una cantidad suficiente al menos para fines de supervisión, tal como se describe en el presente documento. Como una opción, la composición de tratamiento puede incluir al menos un producto químico o aditivo de tratamiento de agua que puede ser esencialmente igual que el polímero marcado, pero sin el monómero fluorescente, o puede ser diferente del polímero marcado. Si al menos un producto químico o aditivo de tratamiento de agua está presente junto con el polímero o polímeros marcados, es ventajoso que el producto químico o aditivo de tratamiento de agua no sea el polímero marcado que tenga una química similar al polímero marcado puesto que el producto químico o aditivo de tratamiento de agua que tiene una química similar reaccionará o podría reaccionar y/o afectar de otra manera al sistema que se está tratando, de manera que la reducción en la concentración de un producto químico o aditivo de tratamiento de agua similar será la misma o muy similar a la del polímero marcado, puesto que el polímero marcado tendrá los mismos componentes activos como parte del polímero marcado, pero también el monómero fluorescente. Para fines de la presente invención, sin embargo, si uno o más productos químicos o aditivos de tratamiento de agua están presentes, la química del producto químico o aditivo de tratamiento de agua (por ejemplo el polímero no marcado) pueden ser iguales o diferentes de la del polímero marcado con respecto al producto químico activo o las unidades poliméricas activas presentes que es capaz de controlar la incrustación en un sistema.

Los presentes métodos pueden controlar la formación de depósitos de incrustaciones orgánicas y/o inorgánicas, y/o inhibir la corrosión limitando las condiciones de oxidación diferencial asociadas con los incrustantes y/o reducir la proliferación microbiológica y/o sus consecuencias (bioincrustación y corrosión inducida microbiológicamente (MIC) o cualquier combinación de estos). Como se indica, en los métodos de la presente invención, los presentes compuestos y composiciones pueden usarse para controlar el crecimiento de al menos un material de incrustación en el sistema acuoso. Por ejemplo, el "control" del crecimiento de al menos un material de incrustación puede significar que el crecimiento del material de incrustación se previene, en el que no hay crecimiento o esencialmente ningún crecimiento del material de incrustación. El "control" del crecimiento de al menos un material de incrustación alternativamente puede significar la acción de que el agente de tratamiento del agua para reducir la acumulación de costra completamente (incluso a límites indetectables, por ejemplo acumulación cero) o al menos a un nivel más bajo que el que ocurriría en el sistema sin tratamiento. El tratamiento de sistemas acuosos susceptibles de formación de material de incrustación con los presentes compuestos y composiciones, por ejemplo, puede evitar o al

menos reducir la velocidad de esta acumulación y los efectos perjudiciales resultantes provocados por el material de incrustación.

Haciendo referencia a la Figura 1, se muestra un método 100 para controlar la concentración de una composición de tratamiento de agua en un sistema acuoso que incluye las etapas 101, 102, 103, 104A-B, 105, 106, 107 y 108. En la etapa 101, una composición de tratamiento de agua que comprende un polímero marcado (por ejemplo, un polímero fluorescente) puede introducirse en una relación o proporción seleccionada o conocida "x" para al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente a un sistema acuoso para proporcionar agua tratada. El polímero marcado comprende al menos una unidad monomérica fluorescente derivada de un fluoróforo que tiene al menos un extremo terminal que comprende un grupo olefínico. El polímero marcado se describe con mayor detalle en otras secciones de este documento. En la etapa 102, se extrae una muestra del agua tratada. Una alícuota de la muestra extraída se ajusta con respecto al pH (por ejemplo, se acidifica) en la etapa 103 antes del análisis de fluorometría en la etapa 104B, y otra alícuota se somete directamente al análisis de fluorometría en la etapa 104A sin ajuste del pH. En la etapa 104A, una señal de fluorescencia (por ejemplo la intensidad de emisión relativa) de la muestra extraída puede medirse ("Señal n.º 1") usando una longitud de onda de excitación apropiada predeterminada (por ejemplo, el pico o la longitud de onda de absorción máxima) y usándose una intensidad de emisión relativa medida a una longitud de onda de emisión apropiada predeterminada (por ejemplo, el pico o la longitud de onda de emisión máxima) para el polímero marcado. En la etapa 104B, una señal de fluorescencia (por ejemplo, la intensidad de emisión relativa) de la muestra con pH ajustado se mide ("Señal n.º 2") usando la misma longitud de onda de excitación y con la intensidad de emisión medida en la misma longitud de onda que la medición tomada en la etapa 104A. En la opción 1 mostrada en la Figura 1, los análisis de fluorometría se realizan en paralelo sobre alícuotas de la muestra extraída. En otra opción mostrada en la Figura 2 (opción 2), las etapas pueden realizarse en serie, en las que una secuencia de etapas 104A, 103 y 104B puede realizarse sobre la muestra extraída de la etapa 102. En una opción, la señal de fluorescencia puede medirse, por ejemplo en las etapas 104A y 104B usando el mismo instrumento o tipo de instrumento, ajustes, condiciones y escala de intensidad de emisiones, de manera que los resultados puedan normalizarse. En la etapa 105, la señal de fluorescencia de la señal extraída puede corregirse para el ruido de fondo y la interferencia restando la señal de la muestra no acidificada (es decir, Señal n.º 1) de la muestra con pH ajustado (es decir, Señal n.º 2). Los residuos suspendidos y sólidos en la muestra pueden provocar el ruido y la interferencia encontrados durante las mediciones de fluorescencia. Usando la señal de diferencia como se ha descrito anteriormente, el ruido de fondo y la interferencia pueden reducirse o eliminarse; y cambiando el pH la señal de fluorescencia se maximiza para una sensibilidad óptima. En la etapa 106, una concentración del polímero marcado en la muestra extraída puede determinarse usando la señal de fluorescencia corregida de la etapa 105. Como alternativa, la concentración del polímero marcado puede determinarse tal como en una manera no corregida más aproximada, directamente a partir de la etapa 104B sin corrección de la etapa 105 (no mostrada). Conociendo la proporción de polímero marcado añadido y al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente en la composición de tratamiento añadida originalmente, una concentración de al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente también es determinable a partir de la concentración determinada del polímero marcado. En el método, la concentración del polímero marcado puede correlacionarse proporcionalmente a un único producto químico de tratamiento diferente o múltiples productos químicos de tratamiento diferentes. En la etapa 107, la concentración determinada del polímero marcado (por ejemplo, polímero fluorescente) se compara con un punto de consigna de límite inferior seleccionado (o intervalo de concentración seleccionado). Si la concentración determinada es menor que el punto de consigna del límite inferior seleccionado (o intervalo de concentración seleccionado), puede ajustarse la concentración del polímero marcado así como cualquier otro compuesto de tratamiento de agua en la formulación, en la etapa 108, añadiendo al sistema acuoso cantidades nuevas de estos componentes en la misma relación o proporción seleccionada o conocida "x" que la usada en la etapa 101. Si se determina que la concentración no está por debajo del punto de consigna, la etapa de ajuste 108 se salta. La sucesión de etapas 102-108 puede repetirse cualquier número de veces durante un periodo de supervisión en una base regular o aleatoria. El método puede mantener cantidades de la composición de tratamiento de agua en el sistema acuoso en cantidades en las que puede interactuar con el sistema acuoso suficientemente para controlar el crecimiento de al menos un material de incrustación en el sistema acuoso.

Para los fines de realizar las etapas de análisis de fluorometría 104A y 104B en la Figura 1, los métodos convencionales pueden adaptarse para usarlos para predeterminar una longitud de onda de absorción máxima (normalmente la misma que el máximo de excitación) y la longitud de onda de la intensidad de emisión relativa máxima del polímero marcado que comprende el fluoróforo (es decir, el polímero fluorescente). Un monómero fluorescente (o componente) del polímero marcado, que se describe con mayor detalle en otras secciones de este documento, puede ser la única o principal fuente de la propiedad de fluorescencia del polímero marcado que se detecta espectroscópicamente y se analiza en los presentes métodos. Una concentración de la muestra extraída puede calcularse, por ejemplo, por comparación del valor de intensidad relativa medido para la muestra extraída con un valor de intensidad de emisión relativa observado para al menos una formulación normalizada de concentración conocida del polímero marcado con sus otros co-ingredientes activos usando el mismo instrumento y ajustes. La correlación de concentraciones del polímero marcado y los valores de intensidad de emisión relativa, como tal como se determina por los métodos de fluorometría indicados en el presente documento, se trata como una función directa o lineal. Por ejemplo, si el valor de intensidad de emisión relativa medido para una muestra extraída es 10, y la muestra normalizada que contiene los mismos productos químicos de tratamiento de agua, incluyendo el polímero marcado en una concentración conocida (por ejemplo 5 ppm de polímero marcado), tiene un valor de intensidad de

emisión relativa en unas condiciones de medición de excitación y emisión similares de 20, entonces puede calcularse que la muestra extraída tiene una concentración de polímero marcado de 2,5 ppm de polímero marcado (por ejemplo  $j = 5 \times (10/20) = 2,5$  ppm), donde  $j$  es la concentración desconocida del polímero marcado en la muestra extraída que se va a calcular). Además, donde el polímero marcado se usa opcionalmente en una relación o proporción conocida respecto a otros productos químicos de tratamiento de agua, la determinación de la concentración del componente fluorescente en la muestra extraída en los métodos tal como se ha indicado, permite calcular las concentraciones de otros productos químicos de tratamiento diferentes de una manera directa basándose en su relación de uso conocida. Por ejemplo, si el polímero marcado se usa para tratar un sistema acuoso a una relación de adición conocida o constante de 1:10 respecto a un polímero de tratamiento no marcado (por ejemplo el polímero no marcado es similar excepto que no incluye el monómero fluorescente), una concentración determinada de 1 ppm para el polímero marcado en una muestra extraída permite que la concentración del polímero no marcado se calcule como de 10 ppm consistente con su relación de uso conocida indicada (es decir 1:10).

En la Figura 2 se muestra un sistema para dosificar automáticamente una composición de tratamiento de agua que incluye un polímero marcado en un sistema acuoso. Como se representa en la Figura 2, un sistema refrigerante de agua 200 puede comprender un aparato de enfriamiento de agua 202, por ejemplo una torre de enfriamiento de agua. El agua refrigerante 214, que contiene la composición de tratamiento y componentes de la misma tal como se ejemplifica en el presente documento, circula a través de las tuberías o conductos 216 que forman parte del sistema de enfriamiento 200 (mostrado en parte). Una porción del fluido que circula en los conductos 216, por ejemplo, puede desviarse como una corriente 210 desde el conducto 216, por ejemplo, usando una válvula de control 211 que controla el flujo de fluido desviado a un conducto de derivación 212. La corriente 210 puede desviarse al sistema de análisis de corriente lateral 219 para exploración de fluorometría y cuantificación de la concentración de los agentes de tratamiento. La corriente desviada 210 puede introducirse en una sección de tubería con forma de T 213 que alimenta porciones respectivas 220 y 221 de la muestra de fluido desviada 210 a través de las ramificaciones de conducto respectivas 222 y 223. Los conductos 222 y 223 alimentan las corrientes de fluido divididas a un primer fluorómetro (espectrómetro de fluorescencia) 224 y un segundo fluorómetro 225, respectivamente. Puede usarse una válvula de control 226 (bidireccional o unidireccional, como se explica en el presente documento) para controlar el movimiento de flujo a ambas o a cualquiera de las ramificaciones del conducto 222 y 223. En una opción, la válvula 226 se ajusta para permitir el flujo de la corriente desviada 210 hacia ambas ramificaciones 222 y 223. La porción de alimentación 220 en la ramificación 222 se ajusta a su pH en la estación 226 antes de su introducción en el primer fluorómetro 224. Por ejemplo, el suministro de ácido (o suministro de base) y la introducción del dispositivo/sistema 227 puede introducir suficiente ácido (o base) a la muestra para subir (o bajar) el pH de la muestra. En el caso de usar ácido, el pH puede ajustarse de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 u otros pH ácidos (por ejemplo de 0,1 a 6,9). El ácido puede ser un ácido mineral, ácido inorgánico o ácido orgánico y puede ser, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido cítrico u otros ácidos. El ácido puede seleccionarse como un ácido que no degrada el polímero marcado antes de que la medición de fluorescencia pueda completarse en el fluorómetro 224. Análogamente, si se usa una base para ajustar el pH, la base puede seleccionarse de manera que la base no degrade al polímero marcado antes de que se haga la medición de fluorescencia. La base puede ser cualquier tipo de base, tal como hidróxido potásico, hidróxido de bario, hidróxido de cesio, hidróxido sódico, hidróxido de estroncio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de litio, hidróxido de rubidio y/o productos químicos capaces de subir el pH de la solución que contiene el polímero marcado. La porción de alimentación 221 alimentada en la ramificación 223 al segundo fluorómetro 225 no tiene el pH ajustado, y se mide al pH del sistema acuoso (por ejemplo aproximadamente 7,0 o 7 o mayor). Cada fluorómetro puede comprender un diseño convencional u otra configuración adecuada comparable adaptada para medir una propiedad de fluorescencia (por ejemplo intensidad de emisión relativa) sobre los presentes polímeros marcados. Por ejemplo, un aparato que puede adaptarse para su uso para medir fluorescencia activa de las muestras extraídas del sistema acuoso puede ser un dispositivo en estado sólido tal como el mostrado en la Patente de Estados Unidos n.º 7.301.158 B1, cedida a Turner Designs, Inc., Sunnyvale, California. La configuración de los fluorómetros puede comprender, por ejemplo, una célula portamuestras o cubeta localizada entre un diodo emisor de luz que puede generar luz a una longitud de onda de excitación relevante para el polímero diana (por ejemplo, el máximo de excitación) y, en el lado opuesto de la misma célula, un filtro de paso de banda y un detector de fotodiodo para la detección de la luz emitida a una longitud de onda de emisión relevante para el polímero marcado (por ejemplo, el máximo de emisión).

Como alternativa, en la opción 219A, los fluorómetros 225 y 224' (similar al fluorómetro 224) pueden disponerse en serie y se muestran en líneas discontinuas en la Figura 2. En esta alternativa, la medición de la muestra con pH no ajustado ocurre (por ejemplo a aproximadamente pH 7 o por encima de 7 de un sistema acuoso) en primer lugar en el fluorómetro 225, seguido de ajuste del pH (por ejemplo, por acidificación) de la muestra en la estación 226' (similar a la estación 226), y se realiza la remediación al pH ajustado en el fluorómetro 224' (similar al fluorómetro 224). Las muestras escaneadas en los fluorómetros 224 y 225 pueden lavarse o retirarse de otra manera de cualquier modo conveniente antes de que se introduzca la siguiente muestra en su interior para exploración.

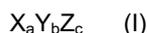
En la Figura 2, las líneas de comunicación 228, 229 y 236-239 representan líneas de comunicación entre un controlador 230 y los diversos dispositivos descritos en el presente documento, tal como para transmitir señales sobre valores detectados, órdenes de control o ambas, dependiendo del dispositivo. Las líneas de comunicación

pueden ser por cable, radiofrecuencia, internet u otros medios. Las señales de salida 228 y 229 de los fluorómetros 224 y 225 o, si fuera aplicable, las señales 228' y 229 de los fluorómetros 224' y 225, tienen una interfaz con el controlador 230. El controlador 230 puede comprender un procesador informático programable digital con memoria, que puede procesar e interpretar las señales de fluorescencia adquiridas de los fluorómetros. El controlador 230 puede configurarse, por ejemplo, para aplicar logaritmos a las señales de salida recibidas desde los fluorómetros para calcular la diferencia de las señales para corregir el ruido de fondo. El controlador 230 puede programarse para correlacionar la señal de salida corregida con una concentración del polímero marcado (por ejemplo polímero fluorescente) en la muestra extraída. La concentración de al menos un compuesto de tratamiento de agua diferente añadido en una proporción conocida con el polímero marcado en el sistema acuoso puede calcularse a partir de la concentración del polímero marcado que se ha determinado. Basándose en estas determinaciones de la concentración de al menos el polímero marcado y al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente (por ejemplo polímero), pueden compararse una o ambas de las concentraciones determinadas con un punto de consigna de límite inferior o intervalo de concentración seleccionado introducido y almacenado en el controlador. Estas entradas pueden introducirse, por ejemplo, mediante un teclado en el propio controlador (no mostrado), remotamente a través de una interfaz gráfica de usuario o teclado de otro dispositivo en comunicación con el controlador (no mostrado), o pueden incluirse en la programación cargada en el controlador. Si las comparaciones muestran que la concentración o concentraciones han caído por debajo del punto de consigna de límite inferior o intervalo seleccionado, puede emitirse una señal desde el controlador 230 para accionar la operación de una bomba química 231 para añadir producto de tratamiento de agua adicional nuevo 232 almacenado en un contenedor de suministro 234 en el sistema acuoso. El producto de tratamiento de agua adicional nuevo 232 contiene el polímero marcado o el polímero marcado y al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente (por ejemplo polímero) en una proporción preseleccionada. Aunque la Figura 2 ilustra un único punto de introducción 235 para la adición de producto de tratamiento de agua nuevo en el sistema de refrigerante de agua 200, pueden proporcionarse múltiples puntos, por ejemplo, en diferentes localizaciones convenientes dentro del sistema de refrigerante de agua 200. Asimismo, aunque la ilustración en la Figura 2 muestra la introducción común del polímero marcado o el polímero marcado y al menos un compuesto de tratamiento de agua diferente en forma de un producto premezclado 232, los diferentes ingredientes y compuestos pueden introducirse por separado de una manera coordinada usando el controlador 230 usando suministros y bombas especializados diferentes (no mostrados). Como se indica, la concentración del polímero marcado puede correlacionarse proporcionalmente a un único producto químico de tratamiento diferente o múltiples productos químicos de tratamiento diferentes. La cantidad de composición nueva de enmascarado añadida al sistema acuoso puede ser una cantidad fija o una cantidad calculada por el controlador usando un algoritmo programado para compensar la deficiencia medida para la muestra extraída frente al punto de consigna de límite inferior o valor diana.

Como se ha indicado, la presente invención está basada en parte en el descubrimiento de que los polímeros de tratamiento marcados que contienen ciertos monómeros fluorescentes que son útiles en su preparación, siendo capaces los polímeros de tratamiento marcados de proporcionar la capacidad de supervisar en sistemas de agua industriales y otros sistemas acuosos a concentraciones relativamente bajas (por ejemplo a menos de 100 ppm de polímero marcado, a menos de 50 ppm de polímero marcado o menos de 25 ppm de polímero marcado o menos de 10 ppm de polímero, o menos de 7 ppm de polímero marcado o menos de 5 ppm de polímero marcado, o menos de 4 ppm de polímero marcado o menos de 3 ppm de polímero marcado o de 1 ppm a 25 ppm de polímero marcado u otros valores). Puede conseguirse "marcar" el polímero durante el uso de los monómeros fluorescentes de esta invención, por ejemplo sintetizando el polímero en presencia de al menos un monómero fluorescente en el que el monómero fluorescente forma una unidad monomérica de la estructura de polímero sintetizada. El monómero fluorescente, como una opción, puede ser un compuesto natural que puede incorporarse directamente en el polímero sin derivatización. El monómero fluorescente puede proporcionar un resto químicamente reactivo, tal como por ejemplo, un grupo olefínico terminal, que puede usarse para la incorporación del monómero en el polímero marcado. El resto químicamente reactivo puede ser un grupo que contiene insaturación etilénica terminal, y puede estar opcionalmente unido a una estructura de anillo. El monómero fluorescente debe ser sensible a al menos una longitud de onda de la luz que puede supervisarse con un fluorómetro y puede ser sensible al pH, como se describe en el presente documento. Aunque la siguiente ilustración muestra dos tipos diferentes de monómeros no fluorescentes, se apreciará que no hay límite en el número de tipos diferentes de monómeros no fluorescentes que pueden incorporarse en el polímero marcado con el monómero fluorescente. Por ejemplo, el número de diferentes tipos de monómeros no fluorescentes incorporados en el polímero marcado con el monómero fluorescente puede ser de uno, dos, tres, cuatro, cinco o números mayores. También es posible incorporar más de un tipo de monómero fluorescente en el polímero marcado, en el que los diferentes tipos de monómeros fluorescentes pueden seleccionarse, por ejemplo, para responder a diferentes longitudes de onda de luz que pueden supervisarse con un fluorómetro. El polímero fluorescente o polímero marcado puede ser, por ejemplo, un polímero soluble en agua.

Como una opción, el polímero marcado contiene unidades derivadas, por ejemplo, de un monómero fluorescente como se indica en el presente documento; con o sin ninguno de los siguientes: (1) un monómero carboxílico o sales del mismo; (2) una unidad derivada de ciertos monómeros exentos de carboxilo o sales de los mismos, (3) monómeros de tipo no ionizable insaturados o (4) sus combinaciones.

El polímero tratamiento marcado puede ser, por ejemplo, de la fórmula:



en la que c tiene un valor positivo distinto de cero (es decir, valores > 0). Como una opción, la fórmula (I) representa un terpolímero, en el que a, b y c son todos valores positivos. Cada uno de X, Y y Z puede ser únicamente un tipo de monómero o uno o más de X, Y y Z pueden estar representados en el polímero por diferentes tipos de monómeros dentro de cada categoría.

Cada X o Y en la fórmula (I) puede ser, independientemente, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido vinilacético, ácido fumárico, anhídrido tetrahidroftálico o sales del mismo, acrilamida, metacrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico ("AMPS"), ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, tercbutilacrilamida, isopropilacrilamida, tetraoctilacrilamida, butoximetilacrilamida, dimetilacrilamida, dietilacrilamida, N-alquil-(met)acrilamida, N-alcanol(metilacrilamida, N,N-dialquil (met)acrilamida, sales cuaternarias de dimetilaminopropil acrilamida metil sulfato, sales cuaternarias de dimetilaminopropil metacrilamida metil sulfato, cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), cloruro de dimetildialil amonio (DMDAAC), vinil formamida, cloruro de metacrilamidopropil trimetil amonio, cloruro de acrilamidopropil trimetil amonio, metilen bis acrilamida, trialilamina, sales de ácidos de trialilamina, acrilato de etilo, acrilato de butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de N-alquilo, (met)acrilato de 2-hidroxi N-alquilo, (met)acrilato de N-alcanol-N-alquilo, dimetacrilato de etilenglicol, hidroximetilacrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, acrilato de alcoxitilo, monometacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, metacrilato de glicidilo, alquil vinil éter, ácido acrilamidometilpropano sulfónico y la sal sódica del mismo, sales cuaternarias de cloruro de dimetilaminoetilacrilmetilo, sales cuaternarias de cloruro de dimetilaminoetil acrilato bencilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminoetil acrilato metilo, sales cuaternarias de dimetilaminoetil metacrilato metil sulfato, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminoetil acrilamida metilo, ácido estireno sulfónico, ácido vinil sulfónico, ácido alil sulfónico, ácido 3-aliloxi-2-hidroxiopropano sulfónico, alcohol vinílico, acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona, vinil-2-pirrolidona o sales de las mismas o derivados de los mismos o cualquier combinación de los mismos. X o Y pueden ser, por ejemplo, un monómero carboxílico insaturado; o un monómero que proporcione unidades monómero no ionizable insaturado en los compuestos de fórmula (I), tal como (met)acrilamida y similares. X o Y pueden ser, por ejemplo, un monómero exento de carboxilo, tal como AMPS y similares. Las sales pueden ser, por ejemplo, sales de sodio, potasio o amonio.

Cada Z en la fórmula (I) puede ser, independientemente, una unidad fluorescente derivada de un monómero fluoróforo que tiene al menos un extremo terminal que comprende un grupo olefínico o sal del mismo (por ejemplo un grupo que contiene insaturación etilénica, opcionalmente fijado a una estructura de anillo. La sal puede ser, por ejemplo, sulfato, clorhidrato, diclorhidrato, bisulfato o gluconato. Como una opción, el grupo olefínico es un grupo terminal reactivo de la estructura.

Los ejemplos de fluoróforos incluyen, por ejemplo, quinina e isómeros de la misma, tales como quinidina. Como una opción, Z puede derivarse de compuestos tales como quinina, que tienen al menos un grupo hidroxilo (por ejemplo un grupo hidroxilo (-OH) o dos grupos hidroxilo, o más), en el que esta funcionalidad hidroxilo se mantiene en el residuo de quinina u otro monómero que forma el resto Z del polímero de tratamiento marcado (I).

La Figura 3 muestra estructuras ejemplares de quinina y quinidina. Estos tipos de compuestos tienen la estructura deseada indicada que incluye que tienen al menos un extremo terminal con un grupo olefínico (por ejemplo insaturación etilénica), que puede incorporarse en los polímeros marcados sin necesidad de derivatización adicional por adelantado de su uso en la síntesis del polímero marcado. Como se indica, la quinina es un compuesto natural y también puede sintetizarse. Como se muestra en la Figura 3, la quinina contiene dos sistemas de anillo condensado principales, que son quinolina aromática y la quinuclidina bicíclica. Un nombre IUPAC para la quinina es (R)-(6-metoxiquinolin-4-il) (2S, 4S, 8R)-8-vinilquinuclidin-2-il) metanol. La quinina se ha descrito con el n.º CAS 130-95-0. La quinina es una amina básica y normalmente se presenta como una sal. Diversas formas de sal que existen incluyen, por ejemplo, sulfato de quinina, clorhidrato de quinina, diclorhidrato de quinina, bisulfato de quinina y gluconato de quinina. La dosificación de quinina puede tener en cuenta la forma de sal particular de una fuente de quinina al calcular el contenido de quinina obtenido a partir de la misma. La quinidina, un estereoisómero de quinina, puede tener el nombre IUPAC (9S)-6'-metoxicinchonan-9-ol. Se ha descrito con el n.º CAS 56-54-2. Pueden usarse otros fluoróforos que tienen al menos un extremo terminal que comprende un grupo olefínico, tal como una estructura de anillo que puede comprender un sistema de anillo condensado múltiple.

Como una opción, la fórmula (I) puede contener unidades monoméricas de los grupos Y y Z, X y Z, X, Y y Z o Z solo. Como una opción, la unidad monomérica X o la unidad monomérica Y o la combinación de unidades monoméricas X e Y en el polímero marcado de fórmula (I) puede tener una propiedad de control de incrustaciones o un efecto en el sistema acuoso que se está tratando.

En la fórmula (I), "a" y "b" puede ser de 0 a aproximadamente 99 y "c" puede ser de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 100. La suma de a, b y c puede ser 100 u otros valores menores, si se incorporan monómeros adicionales en el polímero.

Como una opción, el polímero marcado o polímero fluorescente puede ser un terpolímero de quinina o un isómero de la misma, ácido acrílico y acrilamida. El polímero marcado o polímero fluorescente puede comprender, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 partes en peso de quinina o un isómero de la misma, de aproximadamente 80 a aproximadamente 99 partes en peso de ácido acrílico y de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes en peso de acrilamida, basado en las partes totales en peso de dicho polímero, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 partes en peso de quinina o un isómero de la misma, de aproximadamente 84 a aproximadamente 94 partes en peso de ácido acrílico y de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 partes en peso de acrilamida, basado en las partes totales en peso de dicho polímero, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 partes en peso de quinina o un isómero de la misma, de aproximadamente 87 a aproximadamente 93 partes en peso de ácido acrílico y de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 partes en peso de acrilamida, basado en las partes totales en peso de dicho polímero.

Estos polímeros de tratamiento marcados pueden sintetizarse, por ejemplo, adaptando procedimientos para polimerización convencional por radicales libres en un medio acuoso, tal como se describe en el presente documento. Los polímeros pueden crearse en primer lugar con los restos X e Y de la Fórmula (I), y el monómero fluorescente puede añadirse en una etapa posterior de la reacción de síntesis del polímero. Por ejemplo, para aquellos polímeros de tratamiento marcados que contienen ácido acrílico y acrilamida, los polímeros pueden sintetizarse en primer lugar con acrilamida y monómeros de ácido acrílico, y después el monómero fluorescente puede añadirse durante una etapa posterior de la misma síntesis. En opciones alternativas, el monómero fluorescente puede añadirse como otras etapas de la reacción de síntesis de polímero, tal como en la fase inicial y/o en una o más fases posteriores durante la síntesis.

El procedimiento general para la fabricación de alimentación continua de polímeros de tratamiento marcados puede ser como sigue. La Patente de Estados Unidos 6.312.644 B1 y la Patente de Estados Unidos 6.310.156 B1, pueden adaptarse a la presente química y usos de la invención. Un polímero soluble en agua se obtiene realizando una reacción de polimerización usando monómeros hidrófilos que contienen ácido acrílico, acrilamida u otros monómeros solubles en agua, junto con una combinación de una sal persulfato y bisulfito como iniciadores a pH reducido. Los tipos y cantidades de componentes específicos en la fórmula (monómeros, por ejemplo) variará dependiendo del tipo de polímero (catiónico, aniónico, no iónico) que se está sintetizando.

Como un ejemplo, el agua inicial deseada puede cargarse al recipiente de reacción, que puede estar equipado con una mezcladora, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. Puede aplicarse una purga de nitrógeno con agitación vigorosa. El calentamiento comienza hasta que se alcanza la temperatura deseada, como se especifica por el peso molecular y la viscosidad deseada. Aunque la temperatura y la agitación se mantienen, comienzan alimentaciones separadas de iniciadores redox (por ejemplo, una sal persulfato y una sal bisulfito) a velocidad constante. Después de diez minutos u otro tiempo adecuado, pueden añadirse monómeros continuamente a velocidad constante junto con los iniciadores. Después de añadir la cantidad deseada de monómeros en peso o en volumen durante un periodo de tres horas u otro periodo, la adición del monómero puede detenerse mientras que la alimentación de iniciador continúa otros diez minutos para promover que se complete la reacción. Al preparar un polímero marcado con quinina, puede añadirse una solución de quinina en etanol, por ejemplo durante los treinta minutos finales de la coalimentación de monómero. La temperatura de reacción puede mantenerse durante una hora más después de detener la coalimentación de iniciador. El pH se ajusta al nivel deseado por adición de una base fuerte. El peso del lote se mide y el agua se añade para mantener una concentración de polímero de, por ejemplo 45-50 %. El material puede muestrearse para verificar la viscosidad, pH, porcentaje de sólidos, viscosidad reducida y concentración de monómero residual.

Como una opción, los polímeros marcados pueden sintetizarse en un proceso discontinuo también. El procedimiento general para la fabricación en modo discontinuo de polímeros de tratamiento marcados solubles en agua puede ser el siguiente. Los tipos y cantidades de componentes específicos en la fórmula (monómeros, por ejemplo) puede variar dependiendo del tipo de polímero (catiónico, aniónico, no iónico) que se está sintetizando. Una solución acuosa que contiene uno o más monómeros solubles en agua, así como cualquier aditivo de polimerización, tal como quelantes, tampones de pH y/o agentes de transferencia de cadena, puede cargarse a un recipiente de reacción equipado con una mezcladora, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. La solución de monómero puede mezclarse vigorosamente, calentarse hasta la temperatura deseada y, después, puede añadirse un iniciador soluble en agua. La solución puede purgarse con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se mezcla durante varias horas. Para sintetizar los presentes polímeros de tratamiento marcados, se añade el monómero fluorescente, por ejemplo después de la adición de los otros monómeros, tal como durante aproximadamente los últimos 30 minutos de la reacción. Después de este tiempo, los productos se enfrían a temperatura ambiente y cualquier aditivo post-polimerización se carga al reactor.

Todos los pesos moleculares del presente documento son pesos moleculares promedio en peso medidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) a menos que se indique de otra manera. Pueden prepararse polímeros de tratamiento marcados que tienen un amplio intervalo de pesos moleculares, tal como por los métodos descritos y referenciados en el presente documento. Los pesos moleculares (peso molecular promedio – en Dalton) de los presentes polímeros de tratamiento marcados puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 500 a aproximadamente

20.000 o mayor, o de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 20.000 o de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 20.000, o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 20.000 u otros pesos moleculares.

5 El polímero marcado que comprende un monómero fluorescente puede usarse en los sistemas de agua industriales individualmente o en combinación con otros polímeros, que no están marcados. La expresión "no marcado" significa que el compuesto no incluye que el monómero fluorescente se supervise. La velocidad de dosificación del polímero de tratamiento marcado en un sistema de agua industrial, tal como un sistema de agua de enfriamiento, tal como cuando se usa para controlar la costra u otro material de incrustación, puede ser por ejemplo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 ppm, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 ppm, o de aproximadamente 10 0,75 a aproximadamente 25 ppm, o de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 15 ppm o de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 ppm de componente sólido activo. La proporción (como una relación en peso) del polímero marcado a otros agentes de tratamiento de agua no marcados opcionalmente usados en combinación con los polímeros marcados en una proporción seleccionada o conocida puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100 polímero marcado/agente de tratamiento diferente o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 15 1:25 polímero marcado/agente de tratamiento diferente o de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:15 polímero marcado/agente de tratamiento diferente o de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 1:10 polímero marcado/agente de tratamiento diferente u otras relaciones en peso de los mismos. Estas cantidades y relaciones de uso pueden variar, por ejemplo, dependiendo de la química de los compuestos de tratamiento de agua, del material de incrustación que se quiere controlar y del tipo de sistema acuoso, en el que los valores de uso adecuados puede determinarlos un experto en la materia en vista de las descripciones en el presente documento.

25 El producto químico (o productos químicos) de tratamiento de agua que puede usarse en combinación con el polímero marcado no está necesariamente limitado. Pueden ser orgánicos o inorgánicos. El producto químico de tratamiento del agua puede ser un polímero. El producto químico de tratamiento del agua puede ser un polímero similar al producto químico de las unidades monoméricas del mismo respecto al polímero marcado, excepto que el polímero omite el contenido de monómero fluorescente.

30 Los ejemplos de materiales de incrustación que pueden controlarse usando los presentes métodos y polímeros marcados fluorescentes incluyen, por ejemplo:

costra y/o incrustación por precipitación, como cristalización de sales sólidas, óxidos e hidróxidos de soluciones acuosas, por ejemplo carbonato de calcio o sulfato de calcio;  
 35 incrustaciones de partículas, es decir, acumulación de partículas, típicamente partículas coloidales sobre una superficie;  
 incrustación por corrosión, por ejemplo crecimiento *in situ* de depósitos de corrosión, por ejemplo magnetita sobre superficies de acero al carbono;  
 incrustación por reacción química, por ejemplo descomposición o polimerización de materia orgánica sobre superficies calefactoras;  
 40 incrustaciones por solidificación, tal como cuando los componentes del fluido que fluye con un bajo punto fusión se congela sobre una superficie subenfriada;  
 bioincrustaciones, tal como sedimentaciones de bacterias y algas; e  
 incrustaciones compuestas que implican más de un incrustante o mecanismo de incrustación.

45 Algunos tipos de depósitos de costra e incrustación por precipitación que pueden controlarse en sistemas acuosos usando los métodos y polímeros marcados de la presente invención incluyen, por ejemplo, sulfato de calcio (por ejemplo, anhidrita, hemihidrato, yeso), sulfato de bario, carbonato de calcio (por ejemplo, calcita, aragonita), oxalato de calcio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, silicatos (por ejemplo, serpentina, acmita, girolita, gehlenita, sílice amorfa, cuarzo, cristobalita, pectolita, xonotlita), hidróxidos de óxido de aluminio (por ejemplo, boehmita, gibbsita, diáspora, corindón), aluminosilicatos (por ejemplo, analcita, cancrinita, noselita), cobre (por ejemplo, cobre metálico, cuprita, tenorita), fosfatos (por ejemplo, hidroxiapatita), magnetita o ferrita de níquel.

55 El método de la presente invención puede usarse en sistemas acuosos industriales o recreativos que requieren control de costra u otro control de incrustaciones. Tales sistemas acuosos incluyen, aunque sin limitación, sistemas de agua de enfriamiento (torres de enfriamiento, aguas de enfriamiento de entrada y aguas de enfriamiento de salida), intercambiadores de calor, calderas, calentadores de agua, sistemas de agua de recirculación, sistemas de agua de control de incendios, retortas, cámaras de lavado de aire, sistemas de almacenamiento de agua, piscinas, jacuzzis, fuentes decorativas, lagunas de enfriamiento y otros sistemas acuosos. En general, cualquier sistema de agua industrial, recreativo o residencial puede beneficiarse de la presente invención.

60 Aunque se muestran realizaciones en las que el compuesto de monómero fluorescente, tal como quinina o un isómero de la misma se incorpora químicamente en el polímero de tratamiento que incluye diferentes materiales de monómero, también es posible usar el compuesto fluorescente en forma libre (por ejemplo, como marcador/trazador únicamente y no como un ingrediente activo) en el sistema acuoso que se está tratando y supervisarse para las concentraciones de compuesto de tratamiento.  
 65

La presente invención se aclarará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que pretenden ser ejemplares de la presente invención

## Ejemplos

- 5 Ejemplo 1:
- 10 Se realizaron experimentos para analizar fluorométricamente polímeros marcados en sistemas acuosos. Los polímeros marcados se supervisaron en los sistemas cuando se usan a diferentes concentraciones y durante un periodo de tiempo en los sistemas. Estos sistemas implicaban cuatro repeticiones, denominadas en el presente documento Ensayo A, B, C y D. Los diferentes sistemas acuosos ensayados eran ácido diluido ( $H_2SO_4$  0,05 N, pH 1,86), agua de torre de enfriamiento (acidificada a pH 1,86) y aguas cloradas a 150 ppm de  $Cl^-$  y 500 ppm de  $Cl^-$ . Los resultados de la fluorometría de los estudios se resumen en la Tabla 1 mostrada en la Figura 4.
- 15 Para estos experimentos, un terpolímero de ácido acrílico/acrilamida marcado con monómero de quinina se preparó usando el mismo método de síntesis. El polímero de tratamiento marcado se sintetizó adaptando procedimientos para síntesis de polímero soluble en agua convencional, tal como se describe en el presente documento. En cada caso, se añadieron ácido acrílico, acrilamida y el catalizador redox simultánea y continuamente durante un periodo de tres horas. Durante los últimos treinta minutos de este periodo de tiempo, una solución de clorhidrato de quinina en etanol también se añadió simultánea y continuamente. Las proporciones añadidas totales a los tres monómeros fueron 5 partes en peso de quinina, 91 partes en peso de ácido acrílico y 5 partes en peso de acrilamida, basado en las partes totales en peso del polímero.
- 20 El polímero marcado se ensayó a diferentes concentraciones (1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm) en diferentes sistemas acuosos a 24 horas (día 1), 48 horas (día 2) y 120 horas (día 5) como se indica en la Tabla 1 mostrada en la Figura 4. Las muestras de agua extraídas de la torre de enfriamiento se acidificaron a pH 1,86 con ácido sulfúrico 0,05 N y después se analizaron para intensidad de emisión con un fluorómetro. Los duplicados de las muestras extraídas se miden sin acidificación para obtener una medida del ruido de fondo y la interferencia. Estos resultados se restaron de las medidas de los valores de emisión para las muestras acidificadas y la diferencia se muestra como el resultado en la Tabla 1.
- 25 Las muestras extraídas se analizaron usando un espectrofluorómetro Perkin-Elmer Modelo LS-5B, con la longitud de onda de excitación ajustada a 345 nm; y la luz emitida se midió a 450 nm, y la intensidad de emisión relativa se midió con el mismo dispositivo. Los valores de intensidad de emisión en la Tabla 1 están basados en una escala normalizada. Los resultados de estos experimentos se indican en la Tabla 1 mostrada en la Figura 4.
- 30 Las entradas de "fuera de escala" en la Tabla 1 se refieren a lecturas de fluorómetro que superan el límite superior del ajuste de "ganancia" seleccionado del instrumento para mostrar la lectura de las intensidades de emisión de las muestras. Como se entiende de forma general, aumentar el ajuste de "ganancia" en un fluorómetro puede aumentar la sensibilidad del instrumento, por lo que pueden usarse diluciones de las muestras o reducción en el ajuste de "ganancia" para evitar las lecturas fuera de escala del instrumento.
- 35 Los resultados demuestran que los polímeros marcados pueden supervisarse fluorométricamente de una manera precisa y fiable cuando se usan a concentraciones relativamente bajas en diversos sistemas acuosos.
- 40 Además, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da en cualquiera intervalo, intervalo preferido o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, esto debe entenderse como que desvela específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, independientemente de que los intervalos se desvelen por separado. Donde un intervalo de valores numéricos se cita en el presente documento, a menos que se indique de otra manera, el intervalo pretende incluir los puntos finales del mismo, y todos los enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención esté limitado a los valores específicos citados cuando se define un intervalo.
- 45 Otras realizaciones de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de la consideración de la presente memoria descriptiva y la práctica de la presente invención desvelada en el presente documento.
- 50
- 55

## REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar la concentración de una composición de tratamiento de agua en un sistema acuoso, que comprende:
- 5 (a) introducir en dicho sistema acuoso una composición de tratamiento de agua que comprende al menos un polímero marcado sensible al pH para proporcionar agua tratada, en el que el polímero marcado sensible al pH comprende al menos una unidad monomérica fluorescente derivada de un fluoróforo que tiene al menos un extremo terminal que comprende un grupo olefínico;
- 10 (b) extraer una muestra del agua tratada;
- (c) medir una señal de fluorescencia de fondo del agua extraída;
- (d) ajustar el pH de la muestra extraída para proporcionar una muestra con pH ajustado que tiene una señal de fluorescencia potenciada;
- 15 (e) medir la señal de fluorescencia potenciada;
- (f) determinar una concentración del polímero marcado en la muestra usando la diferencia entre las señales de fluorescencia medidas en (c) y (e) anteriores;
- (g) introducir una cantidad nueva de la composición de tratamiento de agua en el sistema acuoso, si la concentración del polímero marcado determinada en (f) está por debajo de un punto de consigna seleccionado,
- 20 en el que la composición de tratamiento de agua controla el crecimiento de al menos un material de incrustación en el sistema acuoso.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de tratamiento de agua comprende además al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente.
- 25 3. El método de la reivindicación 1, en el que el fluoróforo comprende quinina o un isómero de la misma.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el fluoróforo comprende quinina o quinidina.
- 30 5. El método de la reivindicación 1, en el que el polímero marcado es un copolímero o terpolímero de (a) quinina o un isómero de la misma y (b) al menos un monómero que es ácido acrílico o una sal del mismo, ácido metacrílico o una sal del mismo, ácido maleico o una sal del mismo, anhídrido maleico, ácido crotonico o una sal del mismo, ácido itacónico o una sal del mismo, acrilamida, metacrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS) o una sal del mismo, monometacrilato de polietilenglicol, ácido vinil fosfónico o una sal del mismo, ácido estireno sulfónico o una sal del mismo, ácido vinil sulfónico o una sal del mismo, ácido 3-aliloxi-2-hidroxiopropano sulfónico o una sal del mismo, N-alquil-(met)acrilamida, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de N-alquilo, (met)acrilato de N-alcanol-N-alquilo, cloruro de dimetildialil amonio (DMDAAC), cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), acetato de vinilo, (met)acrilato de 2-hidroxi N-alquilo, alquil vinil éster, acrilato de alcoxi etilo, N-alcanol(met)acrilamida, N,N-dialquil (met)acrilamida, vinil-2-pirrolidona o cualquier combinación de los mismos.
- 35 6. El método de la reivindicación 1, en el que el polímero marcado comprende de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 partes en peso de quinina o un isómero de la misma, de aproximadamente 80 a aproximadamente 99 partes en peso de monómero carboxílico insaturado y de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes en peso de acrilamida, basado en las partes totales en peso de dicho polímero marcado.
- 40 7. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de tratamiento de agua comprende de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 100 % en peso del polímero marcado y de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 99,9 % en peso de al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente.
- 45 8. El método de la reivindicación 1, en el que el polímero marcado se mantiene en el sistema acuoso dentro de un intervalo de concentración de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 200 ppm.
- 50 9. El método de la reivindicación 2, en el que se mantiene el al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente en el sistema acuoso dentro de un intervalo de concentración de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 100 ppm.
- 55 10. El método de la reivindicación 1, que comprende además: repetir las etapas (b)-(g) al menos una vez.
- 60 11. El método de la reivindicación 1, en el que medir la señal de fluorescencia comprende excitar la muestra con pH ajustado con luz a una longitud de onda de excitación y detectar la intensidad de la luz emitida a una longitud de onda de emisión de la luz emitida por la muestra con pH ajustado.

12. El método de la reivindicación 11, que comprende además corregir la intensidad de la luz emitida medida de la muestra con pH ajustado restando una intensidad de luz emitida medida por separado de una muestra extraída del agua tratada que no tiene el pH ajustado.
- 5 13. El método de la reivindicación 11, en el que la longitud de onda de excitación es de aproximadamente 345 nm y la longitud de onda de la intensidad de emisión es de aproximadamente 450 nm.
14. El método de la reivindicación 2, en el que el al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente controla un material de incrustación en el sistema acuoso que comprende costra.
- 10 15. El método de la reivindicación 2, en el que el al menos un producto químico de tratamiento de agua diferente controla la costra en el sistema acuoso.
16. El método de la reivindicación 1, que comprende además:
- 15 (i) proporcionar al menos una localización de muestreo donde el fluido extraído del sistema acuoso se somete a análisis espectrofluorométrico con un fluorómetro para medir la señal de fluorescencia; y
- (ii) proporcionar un controlador operable para controlar automáticamente la introducción de la composición de tratamiento de agua adicional en el sistema acuoso desde un suministro de material, basándose en el valor medido
- 20 de la señal de fluorescencia de la muestra extraída.

FIG. 1

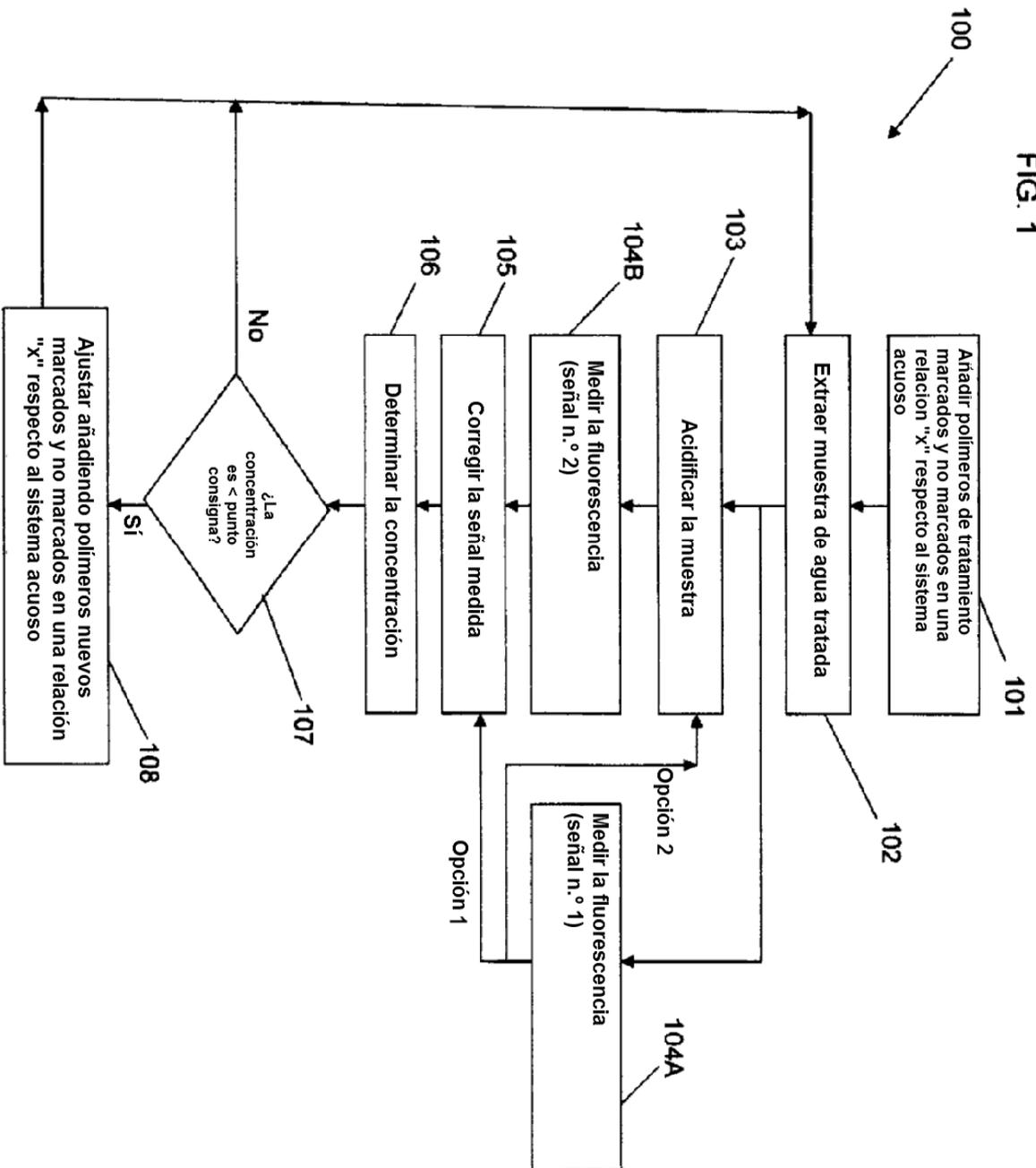


FIG. 2

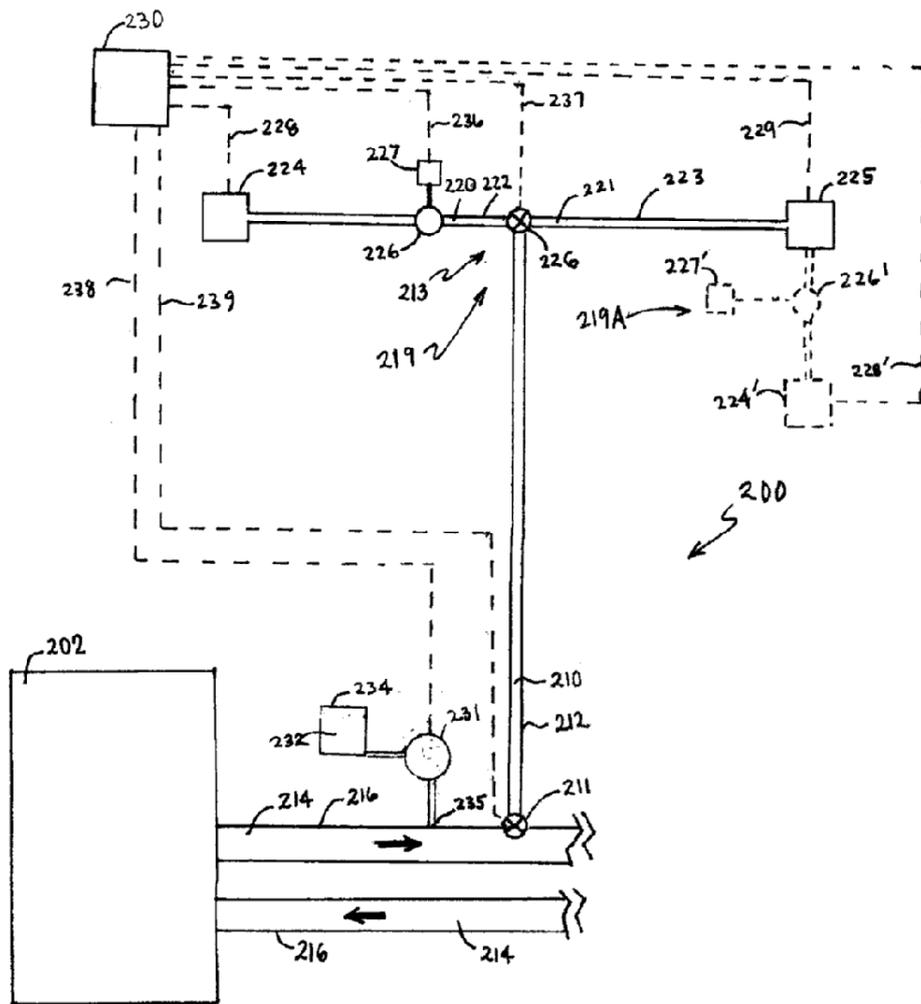
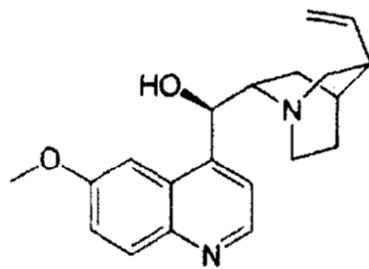


FIG. 3

Quinina



Quinidina

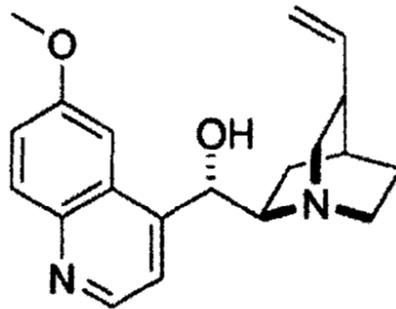


Tabla 1

FIG. 4

Polímero marcado (ppm)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 N (pH 1,86)			pH de la torre de enfriamiento (1,86)			Cl <sup>-</sup> 150 ppm			Cl <sup>-</sup> 500 ppm		
	Día 1	Día 2	Día 5	Día 1	Día 2	Día 5	Día 1	Día 2	Día 5	Día 1	Día 2	Día 5
Ensayo 1												
1 ppm	16,5	11,2	11,1	19,3	13,4	12,9	10,3	10,7	11,1	7,9	7,8	8,2
5 ppm	68,6	48,3	46,2	69,7	48,6	55	34,3	35,1	50,1	20,4	19,7	21,2
10 ppm	132	92,1	90,2	128,2	89,3	90,1	63,2	63,8	63,5	35,4	34,7	35,7
20 ppm	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	114,8	116,3	114	63,7	62,7	57,5
Ensayo 2												
1 ppm	11,2	11,8	11,5	16,6	15,7	16,7	13,5	13,7	13,2	9,1	9,1	9,5
5 ppm	50,5	50,1	49,5	51,6	51,6	52,5	39,0	39,6	34,9	24,3	24,0	24,6
10 ppm	95,3	94,1	94,7	92,0	90,8	92,8	67,1	67,5	71,5	42,7	41,8	43,4
20 ppm	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	124,6	-	-	76,7	76,2	78,3
Ensayo 3												
1 ppm	12,2	11,4	11,5	16,1	18,5	16,5	12,3	13,5	-	9,5	9,1	9,6
5 ppm	50,9	51,2	50,3	52,7	53,9	53,2	37,8	38,9	-	23,6	23,5	24,8
10 ppm	96,4	95,2	95,6	91,0	90,9	91,6	66,8	70,8	-	40,9	40,4	46,0
20 ppm	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	123,8	124,8	-	73,8	72,9	82,6
Ensayo 4												
1 ppm	13,8	13,4	13,4	18,0	19,0	18,9	14,3	16,4	-	9,5	10,1	9,6
5 ppm	55,0	54,5	54,4	58,1	56,1	57,3	42,4	42,1	-	24,4	24,9	24,8
10 ppm	106,3	106,3	101,4	104,3	103,9	105,1	77,6	78,4	78,3	45,4	44,4	46,0
20 ppm	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	fuera de escala	82,5	81,2	82,6