

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 994**

51 Int. Cl.:

C02F 5/12	(2006.01)
C09B 57/14	(2006.01)
C07D 491/06	(2006.01)
C09K 11/06	(2006.01)
C02F 103/02	(2006.01)
C02F 103/10	(2006.01)
C02F 103/16	(2006.01)
C02F 103/32	(2006.01)
C02F 103/28	(2006.01)
C02F 1/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2013 PCT/US2013/075456**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14105493**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2013 E 13869152 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2938578**

54 Título: **Polímeros de tratamiento marcados que contienen monómeros fluorescentes para usar en sistemas de aguas industriales**

30 Prioridad:
28.12.2012 US 201213730087

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2017

73 Titular/es:
**ECOLAB USA INC. (100.0%)
1 Ecolab Place
St. Paul, MN 55102, US**

72 Inventor/es:
**ATKINS, JEFFEREY M.;
MORIARTY, BARBARA E. y
ZINN, PAUL J.**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 641 994 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

Polímeros de tratamiento marcados que contienen monómeros fluorescentes para usar en sistemas de aguas industriales

Antecedentes de la invención

5 La invención se refiere a polímeros de tratamiento marcados que contienen monómeros fluorescentes. En un aspecto adicional, esta invención se refiere al uso de polímeros de tratamiento marcados que contienen monómero(s) fluorescentes en sistemas de agua industriales.

10 En muchos sistemas de aguas industriales que emplean polímeros como agentes de tratamiento del agua puede ser conveniente marcar o "etiquetar" tales polímeros para facilitar su control. El término "control" significa en este documento cualquier tipo de seguimiento o rastreo para determinar la ubicación o ruta de los polímeros y cualquier tipo de determinación de la concentración o cantidad del polímero en cualquier sitio dado, incluyendo el control único, o intermitente o continuo. Por ejemplo, puede ser conveniente controlar polímeros de tratamiento de agua en sistemas de agua, o controlar polímeros que pueden estar presentes en fluidos residuales antes de desecharlos, o controlar el polímero usado en fluidos para aplicaciones en pozos de petróleo descendentes, o controlar polímeros que pueden estar presentes en fluidos usados para lavar un producto manufacturado.

15 Como puede verse en la lista anterior de posibles aplicaciones del control de polímeros, el objetivo de tal control puede ser monitorizar, rastrear o determinar el nivel del polímero como tal o rastrear o monitorizar el nivel de alguna sustancia en asociación con el polímero, o determinar alguna propiedad del polímero o de la sustancia asociada con el polímero, por ejemplo su capacidad de lixiviado.

20 Hay muchos sistemas de agua industrial. Debido a que los recursos de agua se hacen cada vez más limitados y a que se necesita un uso eficiente del agua, se han adoptado diversos métodos para reducir la cantidad de agua usada en todos los sistemas de agua industrial. Cuando se ponen en práctica métodos para reducir la cantidad de agua, se pueden producir resultados no favorables. Estos sucesos o resultados desfavorables se producen debido a que la calidad del agua en el sistema se deteriora de manera progresiva. Estas consecuencias desfavorables pueden incluir la formación de incrustaciones.

25 Para disminuir o prevenir los resultados desfavorables, se han usado diversas clases de agentes de tratamiento para el tratamiento de sistemas de agua. Se ha encontrado que sustancias orgánicas, entre las que se incluyen ciertos tipos de polímeros de tratamiento, son eficaces para prevenir la formación de incrustaciones. Estos ciertos tipos de polímeros de tratamiento son conocidos por las personas con un conocimiento normal en la técnica del tratamiento de aguas industriales y se usan ampliamente como tales o como uno de los componentes dentro de los muchos posibles en productos inhibidores de las incrustaciones.

30 Cuando se usa un polímero de tratamiento para prevenir la formación de incrustaciones, el factor importante es la concentración de polímero de tratamiento, de tal forma que el polímero de tratamiento realice la función deseada con un buen rendimiento y eficacia. Por ejemplo, un polímero de tratamiento añadido a un sistema de agua de enfriamiento se puede consumir por muchas causas. Con el consumo, la cantidad de polímero de tratamiento disuelto en el agua de enfriamiento no sigue siendo la misma que la cantidad añadida al agua de enfriamiento. Por lo tanto, es importante para el funcionamiento óptimo de un sistema de agua industrial que se conozcan métodos prácticos para determinar la concentración de polímeros de tratamiento en el agua del sistema de agua industrial.

35 En la práctica general, la cantidad de polímero de tratamiento añadido al agua de un sistema de agua industrial se puede medir utilizando diversos métodos analíticos. El uso de un indicador fluorescente inerte o método de la medida del balance de masas para realizar este análisis, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos números 4.783.314, 4.992.380 y 5.171.450, se conoce en la técnica.

40 En el método del indicador del fluorescente inerte, se añade al sistema de agua industrial un indicador fluorescente inerte, siendo la cantidad de indicador fluorescente inerte proporcional a la cantidad de polímero de tratamiento añadido. Utilizando un fluorímetro para medir la señal de fluorescencia del indicador inerte fluorescente, se puede determinar la cantidad de indicador fluorescente inerte utilizando una curva de calibración para relacionar la cantidad de señal fluorescente detectada con la cantidad del indicador fluorescente inerte presente. Debido a que el indicador fluorescente inerte y el polímero de tratamiento se añaden al sistema de agua industrial en proporciones conocidas, conociendo la cantidad de indicador fluorescente inerte presente se puede conocer también la cantidad de polímero de tratamiento presente.

45 El método del indicador fluorescente inerte se puede llevar a cabo en línea y en tiempo real, de forma que se pueden hacer de manera inmediata cambios en la cantidad de polímero de tratamiento que se está añadiendo al sistema. Como un complemento al uso de un sistema indicador inerte, se ha encontrado que los polímeros de tratamiento que se usan como componentes de inhibidores de incrustaciones en sistemas de agua industrial se podrían controlar si se marcan con un monómero fluorescente. La cantidad de monómero fluorescente incorporado en el polímero de tratamiento marcado debe ser lo bastante alta como para que se pueda medir de manera adecuada la fluorescencia del polímero de tratamiento marcado; sin embargo, no debe ser tanta como para que el rendimiento

como agente de tratamiento del agua del polímero de tratamiento marcado disminuya. Debido a que la concentración del propio polímero de tratamiento marcado se puede determinar usando un fluorímetro, es ahora posible medir el consumo de polímero de tratamiento marcado de forma directa. Es importante poder medir el consumo directamente porque el consumo de un polímero de tratamiento indica usualmente que se está produciendo un suceso no deseado, tal como la producción de incrustaciones. Por lo tanto, siendo capaces de medir el consumo del polímero de tratamiento marcado se puede conseguir una medida en línea, en tiempo real, *in situ*, de la actividad de producción de incrustaciones en el sistema de enfriamiento.

Se conocen en la técnica un cierto número de procedimientos de medida de la fluorescencia y procedimientos de polímeros marcados. Algunos ejemplos se describen en: las patentes de Estados Unidos 5.986.030, 6.312.644, 6.645.428, 7.148.351, 7.601.789, 7.875.720, 6.358.746, 3.888.863, 3.310.564, 3.845.075 y 4.377.703; las solicitudes de patentes internacionales publicadas siguientes: WO 2011/036075 A1 y WO 2008/001036 A2; el documento de la patente canadiense CA 884330 A; los documentos de las patentes del Reino Unido GB 1.378.880, GB 1.518.855, GB 1.392.253, GB 1.384.821, GB 1.095.784, GB 1.345.176 y los artículos científicos: "Synthesis of a Novel Oxoxanthenoisoquinoline via a Palladium-Catalysed Cross-Coupling Reaction; as a Fluorophore" (Síntesis de una nueva oxoxantenoisoquinolina mediante una reacción de acoplamiento cruzado catalizada con paladio, como fluoróforo), por Mark P. Prickett et al., Tetrahedron Letters, vol. 41, número 16, páginas 2987 – 2990 (2000) y "Benzo[k,l]Xanthene-3,4-Dicarboximides and Benzimidazoxanthenoisoquinolinones – Yellow and Orange Dyes for Synthetic-Polymer Fibres" ("Benzo[k,l]xanteno-3,4-dicarboximidias y bencimidazoxantenoisoquinolinonas – Colorantes amarillos y naranjas para fibras sintéticas de polímeros), por A. T. Peters et al., Journal of the Society of Dyers and Colourists, volumen 105, número 1, páginas 29-35 (1989). Sin embargo, hay muy pocos polímeros de tratamiento marcados viables para uso como polímeros de tratamiento en sistemas de agua industrial. Por lo tanto, es conveniente producir más polímeros de tratamiento marcados que tengan una señal fluorescente de modo que se pueda usar un fluorímetro para medir la señal fluorescente del polímero de tratamiento marcado y determinar la concentración de polímero de tratamiento marcado realmente presente en el sistema de agua industrial a partir de esa información.

Se sabe que es difícil llevar a cabo el marcado de polímeros debido a la dificultad de combinar químicamente grupos fluorescentes con polímeros no fluorescentes. Por lo tanto, con el fin de sintetizar polímeros de tratamiento marcados es también conveniente producir monómeros fluorescentes que se polimericen fácilmente para formar polímeros de tratamiento marcados.

Así, está claro que hay una utilidad cierta en nuevos métodos y composiciones para hacer y usar polímeros de tratamiento marcados.

Breve resumen de la invención

Al menos una realización de la invención se orienta hacia polímeros nuevos obtenidos a partir de monómeros y nuevos métodos de su uso como polímeros marcados.

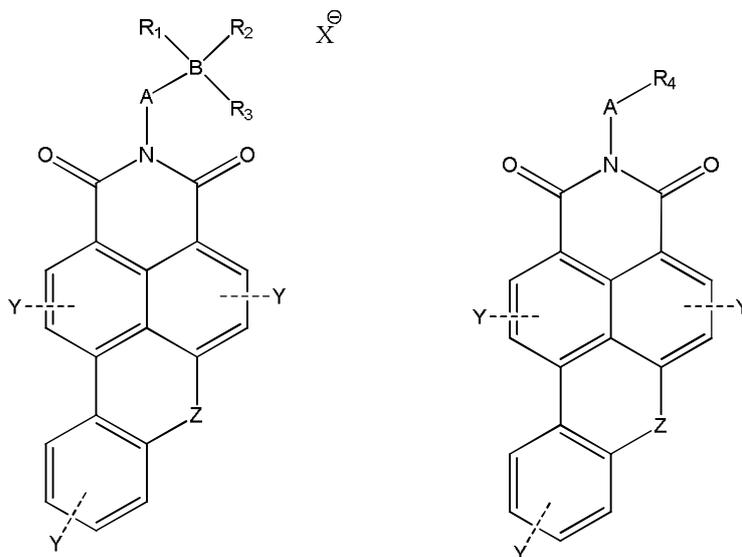
Al menos una realización de la invención se dirige hacia un método de mantener una cantidad conveniente de polímero de tratamiento marcado en un sistema de agua industrial que comprende las etapas de: a) añadir un indicador inerte y un polímero de tratamiento marcado al agua de un sistema de agua industrial, de tal forma que en dicha agua está presente una concentración deseada de dicho polímero de tratamiento marcado; b) utilizar un fluorímetro para detectar las señales fluorescentes de dicho indicador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado; convertir las señales fluorescentes de dicho indicador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado en la concentración de dicho indicador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado y d) ajustar la concentración de dicho polímero de tratamiento marcado según lo que es la concentración deseada para dicho polímero de tratamiento marcado en dicho sistema de agua industrial.

El polímero de tratamiento marcado se puede escoger en el grupo que consiste en $G_aQ_jW_t$, $G_aQ_vW_fS_c$ y cualquier combinación suya. G, Q, W y S pueden ser todas ellas unidades monoméricas (un polímero es una cadena de unidades monoméricas enlazadas químicamente) que forman la columna vertebral de una cadena polimérica. G es la marca o etiqueta y Q, W y S son otras unidades monoméricas. La distribución de G, Q, W y S es al azar a lo largo de la cadena polimérica y en cantidades relativas de a, j, t, v, f y c. Para el polímero $G_aQ_vW_fS_c$, a puede estar comprendido entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 10,00 por ciento en moles, v puede ser de aproximadamente 0 a aproximadamente 99,999 por ciento en moles; f puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 99,999 por ciento en moles; c puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 moles por ciento y $a + v + f + c = 100$.

Para el polímero $G_aQ_jW_t$, a puede ser de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,0 por ciento en moles, j puede ser de aproximadamente 0 a aproximadamente 99,999 por ciento en moles, t puede ser de aproximadamente 0 a aproximadamente 99,999 por ciento en moles y $a + j + t = 100$.

El polímero puede ser un tripolímero, un terpolímero o cualquier otro tipo de copolímero hecho de numerosas clases de unidades monoméricas.

G se puede escoger en el grupo que consiste en: fórmula I, fórmula II:



Fórmula I

Fórmula II

5 En la fórmula I: Y puede ser cualquiera de los siguientes átomos o grupos: H, F, Cl, Br, NO₂, CO₂H y sus sales, PO₃H₂ y sus sales, SO₃H y sus sales, SO₂NH₂ o SO₂NR₂; Z puede ser uno de los siguientes grupos: CH₂, C=O, CR₂, NH, NR, NH₂⁺, NR₂⁺, NOH, O, S, SO o SO₂; R₁ y R₂ pueden ser grupos alquilo; R₃ se puede escoger entre los miembros del grupo que consiste en grupos alilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 3-metacrilamidopropilo, 3-acrilamidopropilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo. A se puede escoger entre los miembros del grupo que consiste en los grupos alquilo, alquiloalquilo, alquilamidoalquilo, arilo o no existir; con la condición de que cuando A no existe, B es nitrógeno (N) y B está unido directamente al nitrógeno de la imida. B puede ser azufre o nitrógeno con la condición de que cuando B es azufre solo uno de los grupos R₁ o R₂ está presente. X puede ser un contraión aniónico.

15 En la fórmula II: Y puede ser cualquiera de los siguientes átomos o grupos: H, F, Cl, Br, NO₂, CO₂H y sus sales, PO₃H₂ y sus sales, SO₃H y sus sales, SO₂NH₂ o SO₂NR₂; Z puede ser uno de los siguientes grupos: CH₂, C=O, CR₂, NH, NR, NH₂⁺, NR₂⁺, NOH, O, S, SO o SO₂; A se puede escoger entre los miembros del grupo que consiste en los grupos alquilo, alquiloalquilo, alquilamidoalquilo, NH, arilo o no existir; R₄ se escoge entre los miembros del grupo que consiste en grupos alilo, acrilo, metacrilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo.

20 Q se puede escoger en el grupo que consiste en: ácido acrílico y sus sales, ácido metacrílico y sus sales, ácido maleico y sus sales, anhídrido maleico, acrilamida, ácido crotónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico y sus sales; y Q no puede ser el mismo que W.

S se puede escoger en el grupo que consiste en sulfometilacrilamida y sulfoetilacrilamida.

25 W se puede escoger en el grupo que consiste en: ácido acrílico y sus sales, ácido metacrílico y sus sales, ácido itacónico y sus sales, ácido maleico y sus sales, anhídrido maleico, ácido crotónico y sus sales, acrilamida, metacrilamida, ácido vinilsulfónico, sulfonato de estireno, N-terbutilacrilamida, N-isopropilacrilamida, butoximetilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, sales cuaternarias de cloruro de dimetilaminoetil acrilato metilo, sales cuaternarias de cloruro de dimetilaminoetil acrilato bencilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil acrilato metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminoetil acrilamida metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminopropil acrilamida metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminopropil metacrilamida metilo, cloruro de dialildimetilamonio, N-vinilformamida, sales ácidas de dimetilaminoetilmetacrilato (incluyendo, aunque las posibilidades no se limitan a ellas, las sales de los ácidos sulfúrico y clorhídrico), sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato bencilo, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, metilenbis-acrilamida, dialilamina, sales ácidas de dialilamina, trialilamina, sales ácidas de trialilamina, etilenglicol dimetilacrilato, hidroximetilacrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, dietilenglicoldimetilacrilato, trietilenglicoldimetilacrilato, polietilenglicol dimetilacrilato, metacrilato de glicidilo, ácido acrilamidometilpropanosulfónico y su sal sódica, alcohol vinílico, acetato de vinilo y N-vinilpirrolidona.

Descripción detallada de la invención

Las siguientes definiciones se proporcionan para determinar cómo deben interpretarse los términos usados en esta solicitud y, en particular, como deben interpretarse las reivindicaciones. La organización de las definiciones es solo por conveniencia y no pretende limitar cualquiera de las definiciones a cualquier categoría concreta.

5 "Aldrich" significa Aldrich Chemical Company, P.O.

Box 2060, Milwaukee, Wisconsin 53201, Estados Unidos de América, números de teléfono (414) 273-3850 y (800) 558-9160.

"Amina alifática" se refiere a las aminas en las cuales el grupo amino está unido a un átomo de carbono saturado.

"Alcoxi" quiere decir un grupo de fórmula RO-, donde R es un grupo alquilo.

10 "Alcoxialquilo" significa un grupo de fórmula R-O-R₁, donde R y R₁ son grupos alquilo.

"Alquilamidoalquilo" es un grupo de fórmula R-C(O)NH-R₁, donde R y R₁ son grupos alquilo.

"Alquilamino" es un grupo de fórmula R-NH-, donde R es un grupo alquilo.

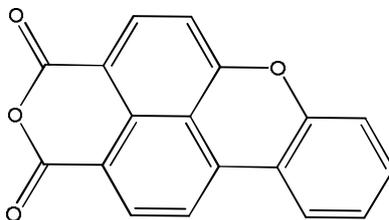
"Alquilo", siempre que se use, quiere decir un grupo hidrocarbonado completamente saturado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

15 "Alilo" es un grupo de fórmula -CH₂CH=CH₂.

"Contraión aniónico" es un ion orgánico o inorgánico que tiene una carga negativa para compensar la carga positiva presente en el monómero. Entre los ejemplos se incluyen los aniones: cloruro, sulfato, acetato, metilsulfato, hidróxido y bromuro, aunque las posibilidades no se limitan a ellos.

"Ariilo" es un grupo de fórmula Ar- donde Ar es una unidad aromática.

20 "Benzoxanteno" es un grupo de fórmula:



"Agente de ramificación" quiere decir un "agente de reticulado" que se administra a un nivel bajo (menos del 0,05 en porcentaje en peso respecto del peso del polímero). Se entiende que los agentes de ramificación se añaden para formar "ramas" y no para reticular el polímero.

25 "Carboxilato" es un grupo de fórmula -C(O)OM, donde M es H, Na o cualquier otro contraión catiónico.

"Agente de transferencia de cadena" es cualquier molécula, usada en la polimerización mediante radicales libres, que reaccionará con un radical de polímero formando un polímero inerte (que ya no crece con más monómeros) y un nuevo radical. Se relacionan agentes de transferencia de cadena representativos en K.C. Berger y G. Brandup,

30 "Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent and Additive in Free Radical Polymerization" (Constantes de transferencia a monómero, polímero, catalizador, disolvente y aditivo en polimerización mediante radicales libres), sección II, páginas 81-151, en "Polymer Handbook", (Manual de polímeros), editado por J. Brandup y E. H. Immergut, 3ª edición, 1989, John Wiley and Sons, New York.

35 "Agente de reticulado" es una composición de material que enlaza químicamente dos cadenas de polímero distintas, tal como una composición que enlaza un monómero insaturado etilénicamente que, o bien contiene dos sitios de insaturación etilénica o bien contiene un sitio de insaturación etilénica y un sitio de un grupo reactivo tal como un grupo epóxido o aldehído. Un agente de reticulado se puede añadir para ramificar o aumentar el peso molecular del polímero de tratamiento marcado de esta invención. Agentes de reticulado representativos son los compuestos siguientes:

40 N,N-metilenbisacrilamida, N,N-metilenbismetacrilamida, polietilenglicol diacrilato, etilenglicol dimetacrilato, dietilenglicol dimetacrilato, trietilenglicol dimetacrilato, polietilenglicol dimetacrilato, polipropilenglicol dimetacrilato, N-vinil-acrilamida, divinilbenceno, sales de trialilamonio, N-metil-alilacrilamida, acrilato de glicidilo, acroleína, metilolacrilamida, glicoxal, epiclorhidrina y similares. El reticulador se puede añadir en una cantidad de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,2 por ciento en peso respecto del peso del polímero.

“Dialquilamino” es un grupo de fórmula $R_{21}-N-R_{22}$, donde R_{21} y R_{22} son grupos alquilo.

“Halógeno” es un átomo escogido entre los miembros del grupo que consisten en F, Cl, Br y I.

“HLB” quiere decir equilibrio hidrofílico-lipofílico (por sus siglas en inglés) de una composición y es una medida del grado en que dicha composición es hidrofílica o lipofílica; se puede determinar mediante la ecuación:

$$5 \quad \text{HLB} = 20 * \text{Mh/M}$$

donde Mh es la masa molecular de la porción hidrofílica de la molécula y M es la masa molecular de toda la molécula, lo que da un resultado en una escala de 0 a 20. Un valor de HLB de 0 corresponde a una molécula completamente lipofílica / hidrofóbica y un valor de 20 corresponde a una molécula completamente hidrofílica / lipofóbica.

10 Los valores de HLB se caracterizan de la siguiente manera:

HLB < 10: soluble en lípidos (insoluble en agua)

HLB > 10: soluble en agua (insoluble en lípidos)

Un valor de HLB de 4 a 8 indica que el material es un agente antiespumante

Un valor de HLB de 7 a 11 indica que el material es un emulsionante de agua en aceite (W/O)

15 Un valor de HLB de 12 a 16 indica que el material es un emulsionante de aceite en agua (O/W)

Un valor de HLB de 11 a 14 indica que el material es un agente de mojado

Un valor de HLB de 12 a 15 indica que el material es un detergente

Un valor de HLB de 16 a 20 indica que el material es un solubilizador o agente hidrótopo.

“Hidroalquilo” es un grupo en el que un grupo –OH está unido a grupo alquilo.

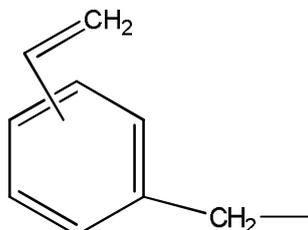
20 “Espectrometría” y “espectroscopía” se refieren al proceso de analizar la interacción entre una muestra de materia y la radiación electromagnética para determinar una o más propiedades físicas de la muestra de materia. Entre las formas de radiación electromagnética usadas se incluyen, aunque las posibilidades no se limitan a estas: radiaciones de microondas, de teraondas, infrarrojas, de infrarrojo cercano, del espectro visible, ultravioleta, rayos X. El análisis incluye medidas de una o más de las siguientes propiedades: absorción de la radiación, emisión, fluorescencia, colorimetría, cambios de color, reflexión, dispersión, impedancia, refracción y resonancia por la muestra de materia.

25 “Amina alifática sustituida” se refiere a las aminas en las cuales el grupo amino está unido a un átomo de carbono saturado de una molécula orgánica que puede llevar grupos funcionales como hidroxilo, carboxilo, etc.

30 “Tensioactivo” es un término de significado amplio que incluye tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y zwitteriónicos. Se presentan descripciones operativas de tensioactivos en *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, tercera edición, volumen 8, páginas 900-912 y en *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*.

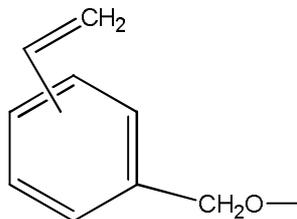
“Vinilo” es un grupo que tiene un doble enlace carbono-carbono.

“Vinilbencilo” es un grupo de fórmula:



35

“Vinilbenciloxi” es un grupo de fórmula:



“Soluble en agua” se refiere a materiales que son solubles en agua en un porcentaje en peso de al menos un 3 %, a 25 °C.

5 En el caso de que un término solamente se pueda entender si es interpretado mediante un diccionario, si el término está definido en la *Encyclopedia of Chemical Technology* de *Kirk-Othmer*, 5ª edición (2005) (publicada por John Wiley and Sons, Inc.) está definición controlará como se tiene que definir el término en las reivindicaciones.

10 En al menos una realización de la invención son útiles uno o más monómeros fluorescentes en la preparación de polímeros de tratamiento marcados que contienen los mismos, de forma que, a su vez, dichos polímeros de tratamiento marcados pueden proporcionar medios para conseguir un control mejor de los sistemas de aguas industriales.

15 En al menos una realización se usa un fluoróforo que tiene un grupo benzoxanteno. Tiene un perfil espectral ventajoso respecto de la interferencia de fluorescencia de fondo estándar, lo cual conduce a una mejora en la detección de la señal. También se puede incorporar dentro de un polímero soluble en agua en niveles de carga más bajos que los materiales marcadores anteriores.

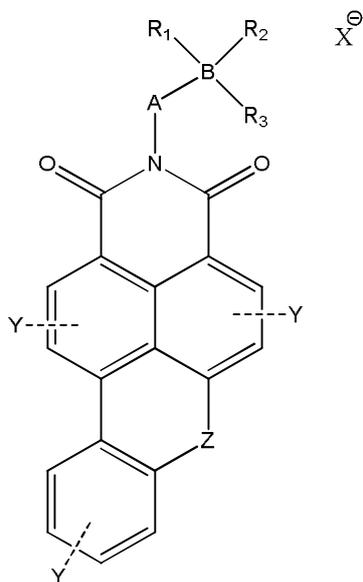
20 Si bien los benzoxantenos se han usado como tintes fluorescentes para materiales textiles y polímeros HDPE (de polietileno de alta densidad), la técnica anterior no considera el uso del fluoróforo benzoxanteno como marcador o etiqueta fluorescente para polímeros solubles en agua. Además estos marcadores presentan varios resultados inesperados. El fluoróforo benzoxanteno presenta una intensidad mayor y una mejor estabilidad frente a los halógenos que los marcadores corrientes. Además, es más estable frente a la luz que los polímeros actuales marcados con fluorescencia. Una estructura de benzoxanteno sulfonada tiene una solubilidad en agua mejorada, mientras que el benzoxanteno no sulfonado es soluble en grasas. Esto significa también que el benzoxanteno se puede incorporar dentro de un polímero soluble en agua en cantidades o niveles de carga más bajos que los marcadores actuales. El fluoróforo benzoxanteno tiene un perfil espectral ventajoso respecto de la fluorescencia de fondo estándar en aguas de torres de enfriamiento.

30 Una ventaja de los monómeros fluorescentes es que, en su uso en la formación de un polímero de tratamiento marcado, el monómero fluorescente no resulta afectado de manera significativa por otras estructuras del polímero o por otros ingredientes del sistema. De este modo, los polímeros son estables en presencia de biocidas oxidantes que contienen cloro y/o bromo, disponibles en la empresa Nalco an Ecolab Company, 1601 West Diehl Rd., Naperville, Illinois 60563, Estados Unidos de América.

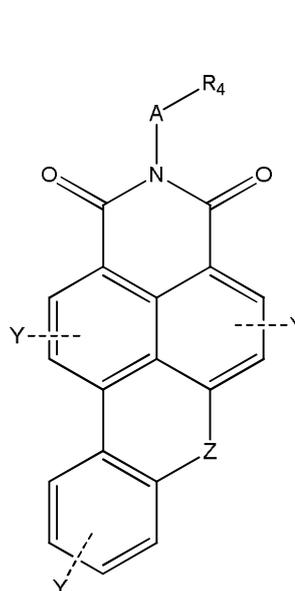
Otra ventaja adicional de los polímeros de tratamiento marcados de esta invención es que las propiedades espectrales, es decir, tanto la excitación como la emisión de los polímeros, están en la región de longitudes de onda del visible cercano (> 390 nm), lo cual permite así el uso de instrumentación de estado sólido y minimiza potencialmente las interferencias que generalmente se producen en la zona de longitudes de onda UV.

35

En al menos una realización el monómero fluorescente se escoge en el grupo que consiste en un compuesto de fórmula I, fórmula II o cualquier combinación suya.



Fórmula I



Fórmula II

- 5 En la fórmula I: Y es uno o más de los siguientes átomo o grupos: H, F, Cl, Br, NO₂, CO₂H y sus sales, PO₃H₂ y sus sales, SO₃H y sus sales, SO₂NH₂ o SO₂NR₂; Z es uno de los siguientes grupos: CH₂, C=O, CR₂, NH, NR, NH₂⁺, NR₂⁺, NOH, O, S, SO o SO₂; R₁ y R₂ son grupos alquilo; R₃ se escoge entre los miembros del grupo que consiste en grupos alilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 3-metacrilamidopropilo, 3-acrilamidopropilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo. A se escoge entre los miembros del grupo que consiste en los grupos alquilo, alquiloxialquilo, alquilamidoalquilo, arilo o no existe; con la condición de que cuando A no existe, B es nitrógeno (N) y B está unido directamente al nitrógeno de la imida. B es azufre o nitrógeno con la condición de que cuando B es azufre solo uno de los grupos R₁ o R₂ está presente. X es un contraión aniónico.

- 15 En la fórmula II: Y es uno o más de los siguientes átomos o grupos: H, F, Cl, Br, NO₂, CO₂H y sus sales, PO₃H₂ y sus sales, SO₃H y sus sales, SO₂NH₂ o SO₂NR₂; Z es uno de los siguientes grupos: CH₂, C=O, CR₂, NH, NR, NH₂⁺, NR₂⁺, NOH, O, S, SO o SO₂; A se escoge entre los miembros del grupo que consiste en los grupos alquilo, alquiloxialquilo, alquilamidoalquilo, NH, arilo o no existe; R₄ se escoge entre los miembros del grupo que consiste en grupos alilo, acrilo, metacrilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo.

- 20 En al menos una realización, Y es ácido sulfónico o hidrógeno; Z es O o SO₂; R₁ y R₂ son grupos alquilo; R₃ es 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, alilo, vinil bencilo o 3-metacrilamidopropilo; B es nitrógeno; A es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y X es un contraión aniónico.

Nombres aceptables para las unidades monoméricas de fórmula I son:

(3-N', N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-hidroxi-3-aliloxipropilo N-sulfonado cuaternario

- 25 (3-N', N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)sulfonilxanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-hidroxi-3-aliloxipropilo N-sulfonado cuaternario

- 30 Los monómeros de fórmula I se pueden sintetizar haciendo reaccionar un anhídrido benzoxanteno dicarboxílico o un anhídrido benzoxanteno dicarboxílico sulfonado con una amina primaria. La amina puede ser alifática, vinílica, alifática sustituida o hidracina. Disolventes adecuados son agua, ácido acético glacial o cualquier sistema disolvente adecuado para formar el núcleo fluorescente aromático. Los materiales necesarios para estas síntesis están disponibles comercialmente y se pueden obtener en Aldrich. Se pueden introducir grupos polimerizables mediante sustitución sobre el anillo aromático o durante la cuaternización o imidización.

El "marcado" o "etiquetado" del polímero mediante el uso de los monómeros fluorescentes de esta invención se consigue sintetizando el polímero en presencia del monómero fluorescente.

- 35 En al menos una realización, los monómeros de fórmula I y/o fórmula II se usan para sintetizar polímeros de tratamiento marcados de fórmulas: (1) G_aQ_vW_t y (2) G_aQ_vW_tS_c, en donde:

Para: (1) $G_a Q_j W_t$:

G se escoge en el grupo que consiste en compuestos de fórmula I y/o fórmula II, tal como se han definido previamente; Q se escoge en el grupo que consiste en: ácido acrílico y sus sales, ácido metacrílico y sus sales, ácido maleico y sus sales, anhídrido maleico, acrilamida, ácido crotonico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico y sus sales;

W se escoge en el grupo que consiste en: ácido acrílico y sus sales, ácido metacrílico y sus sales, ácido itacónico y sus sales, ácido maleico y sus sales, anhídrido maleico, ácido crotonico y sus sales, acrilamida, metacrilamida, ácido vinilsulfónico, sulfonato de estireno, N-terbutilacrilamida, N-isopropilacrilamida, butoximetilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, sales cuaternarias de cloruro de dimetilaminoetil acrilato metilo, sales cuaternarias de cloruro de dimetilaminoetil acrilato bencilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil acrilato metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminoetil acrilamida metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminopropil acrilamida metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminopropil metacrilamida metilo, cloruro de dialildimetilamonio, N-vinil-formamida, sales ácidas de dimetilaminoetilmetacrilato (incluyendo, aunque las posibilidades no se limitan a ellas, las sales de los ácidos sulfúrico y clorhídrico), sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato bencilo, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, metilénbis-acrilamida, dialilamina, sales ácidas de dialilamina, trialilamina, sales ácidas de trialilamina, etilenglicol dimetilacrilato, hidroximetilacrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, dietilenglicoldimetacrilato, trietilenglicoldimetilacrilato, polietilenglicol dimetacrilato, metacrilato de glicidilo, ácido acrilamidometilpropanosulfónico y su sal sódica, alcohol vinílico, acetato de vinilo y N-vinilpirrolidona.

con la condición de que Q y W no pueden ser los dos iguales;

a es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,0 por ciento en moles;

j es de aproximadamente 0 a aproximadamente 99,999 por ciento en moles;

t es de aproximadamente 0 a aproximadamente 99,999 por ciento en moles; y

$a + j + t = 100$.

Para (2) $G_a Q_v W_f S_c$:

G es tal como se ha definido previamente; Q es tal como se ha definido previamente; W es tal como se ha definido previamente, con la condición de que Q y W no pueden ser los dos iguales;

S se escoge en el grupo que consiste en sulfometilacrilamida y sulfoetilacrilamida;

a es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,00 por ciento en moles;

v es de aproximadamente 0 a aproximadamente 97,999 por ciento en moles;

f es de aproximadamente 1 a aproximadamente 97,999 por ciento en moles;

c es de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 por ciento en moles; y

$a + v + f + c = 100$.

Estos polímeros de tratamiento marcados se pueden sintetizar siguiendo el procedimiento convencional para las polimerizaciones por radicales libres en un medio acuoso. Se pueden obtener mediante métodos de polimerización por emulsión "agua en aceite" o métodos de polimerización por dispersión o métodos de polimerización en disolución. Para aquellos polímeros de tratamiento marcados que contienen una acrilamida sulfometilada o sulfoetilada, se obtienen primero los polímeros con un grupo acrilamida y luego se sulfometilan los grupos acrilamida utilizando un reactivo "sulfo" adecuado, tal como formaldehído y metabisulfito de sodio.

Procedimiento para sintetizar polímeros en emulsiones "agua en aceite"

Se ha descrito la preparación de polímeros de alto peso molecular en emulsiones "agua en aceite" en las siguientes referencias: documento de la patente de Estados Unidos número 2.982.749 adjudicada a The Dow Chemical Company; documento de la patente de Estados Unidos número 3.284.393 adjudicada a The Dow Chemical Company; documento de la patente de Estados Unidos número 3.734.873 adjudicada a Nalco Chemical Company; "Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide", (Mecanismo, cinética y modelización de la homopolimerización de acrilamida en microsuspensión inversa", por D. Hundeler, A. Hamielec y W. Baade, Polymer (1989), 30 (1), 127-42; y "Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers" (Mecanismo, cinética y modelización de polimerización en microsuspensión inversa: ". Copolimerización

de acrilamida con monómeros catiónicos de amonio cuaternario”, por D. Hundeler y A. E. Hamielec, Polymer (1991), 32 (14), 2626-40.

5 Se proporciona un procedimiento general para la fabricación de polímeros de tratamiento marcados en emulsión agua en aceite para ilustrar la preparación de estos polímeros de tratamiento marcados utilizando monómeros fluorescentes. Los tipos y cantidades de componentes específicos en la fórmula (monómeros, iniciadores, agentes de transferencia de cadena, por ejemplo) variarán dependiendo del tipo de polímero (catiónico, aniónico, no iónico) que se está sintetizando.

10 Se prepara una fase acuosa mezclando juntos en agua uno o más monómeros solubles en agua y diferentes aditivos de polimerización como sales inorgánicas, quelantes, tampones de pH, agentes de transferencia de cadena y agentes de reticulación o de ramificación. Con el fin de sintetizar los polímeros de tratamiento marcados de la invención aquí reivindicada, se incluye en la fase acuosa un monómero de fórmula I y/o de fórmula II, en la cantidad deseada.

15 Se prepara una fase orgánica mezclando juntos un líquido hidrocarbonado inerte con uno o más tensioactivos solubles en grasas. La mezcla de tensioactivos debería tener un valor bajo de HLB, para asegurar la formación de una emulsión continua grasa. Tensioactivos adecuados para polimerizaciones en emulsiones agua en aceite, que están disponibles comercialmente, se recopilan en la edición norteamericana de Emulsifiers & Detergents de McCutcheon. Puede ser necesario tener que calentar la fase grasa para asegurar la formación de una disolución grasa homogénea.

20 La fase grasa se carga en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo para purga de nitrógeno y un condensador. Cuando se añade la fase acuosa al reactor que contiene la fase grasa con agitación vigorosa, se forma una emulsión. La emulsión resultante se calienta a la temperatura deseada, se purga con nitrógeno y se añade un iniciador de radicales libres. La mezcla de reacción se remueve durante varias horas bajo una atmósfera de nitrógeno a la temperatura conveniente. Una vez completada la reacción, el polímero en emulsión agua en aceite se enfría hasta temperatura ambiente y entonces se pueden añadir cualesquiera aditivos post-polimerización, tales como antioxidantes, o un tensioactivo con valor alto de HLB (como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 3.734.873).

25 El polímero en emulsión resultante es un líquido fluido. Se puede generar una disolución acuosa del polímero en emulsión agua en aceite añadiendo una cantidad adecuada de polímero en emulsión a agua, con agitación vigorosa, en presencia de un tensioactivo con valor alto de HLB (como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 3.734.873).

Procedimiento para sintetizar polímeros en dispersión

35 La preparación de polímeros en dispersión se ha descrito en las siguientes referencias: documento de la patente de Estados Unidos número 4.929.655 adjudicada a Hymo Corporation; documento de la patente de Estados Unidos número 5.006.590 adjudicada a Hymo Corporation; documento de la patente de Estados Unidos número 5.597.859 adjudicada a Nalco Chemical Company; documento de la patente europea número 657.478; documento de la patente europea número 5.597.858 adjudicada a Nalco Chemical Company y documento de la patente europea 630.909.

40 A continuación se proporciona en el texto un procedimiento general para la fabricación de polímeros de tratamiento marcados en dispersión, con el fin de ilustrar la preparación de polímeros de tratamiento marcados en dispersión que comprenden los monómeros fluorescentes descritos en esta memoria. Los tipos y cantidades de componentes específicos en la fórmula (sales y polímeros estabilizadores, por ejemplo) variarán dependiendo del tipo de polímero (catiónico, aniónico, no iónico) que se está sintetizando.

45 Se carga una disolución acuosa que contiene una o más sales inorgánicas, uno o más monómeros solubles en agua y aditivos de polimerización como quelantes, tampones de pH, agentes de transferencia de cadena o agentes de reticulación y un polímero estabilizador soluble en agua, en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo para purga de nitrógeno y un condensador. La disolución de monómeros se mezcla enérgicamente, se calienta hasta la temperatura deseada y luego se le añade un iniciador soluble en agua. La disolución se purga con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se continúa mezclando durante varias horas. Tras este tiempo, los productos se enfrían hasta temperatura ambiente y se cargan en el reactor cualesquiera aditivos de post-polimerización. Las dispersiones continuas en agua de polímeros solubles en agua son líquidos con viscosidades de producto generalmente de 100 a 10.000 cP, medidas a bajo cizallamiento. De este modo, con el fin de preparar polímeros marcados como dispersiones, se incluye un monómero con la fórmula I y/o con la fórmula II en la mezcla de reacción, en la cantidad adecuada.

Procedimiento para sintetizar polímeros en disolución

55 Se proporciona un procedimiento general para la fabricación de polímeros en disolución para ilustrar la preparación de los polímeros de tratamiento marcados en disolución que comprenden los monómeros fluorescentes descritos en esta memoria. Un procedimiento típico se describe como sigue: se añaden uno o más monómeros a un recipiente y

después se neutralizan con una base adecuada. El monómero fluorescente se puede añadir luego a esta disolución de monómero después de la neutralización o, de manera alternativa, al recipiente de reacción. A continuación se añade una cantidad de agua determinada al recipiente de reacción, el cual luego se calienta y se purga. También se pueden añadir al recipiente catalizadores de polimerización inicialmente o bien pueden alimentarse de manera gradual durante el curso de la reacción. Se añaden iniciadores de polimerización solubles en agua tales como cualquier iniciador azo o redox o combinaciones suyas junto con la disolución de monómero a la mezcla de reacción en corrientes de alimentación separadas durante el mismo período de tiempo, normalmente de 2 a 6 horas. La temperatura de reacción se mantiene a aproximadamente 60 – 70 °C. Se puede usar un iniciador adicional una vez que se ha completado la adición para disminuir los niveles residuales de monómero.

La cantidad de monómero fluorescente usada debería ser una cantidad suficiente para permitir detectar el polímero de tratamiento marcado en el medio ambiente acuoso que se emplee. La mínima cantidad de grupos fluorescentes que se puede usar es la cantidad que da una proporción señal / ruido (S/N, por las siglas en inglés) de 3 a la dosis de polímero de tratamiento marcado adecuada. La relación señal / ruido es el valor en el que la magnitud de una señal convertida (incluyendo pero sin limitarse a señales electrónicas y ópticas) debida a la presencia de un blanco analítico en un dispositivo de medida es mayor que o igual a un nivel de tres (3) veces la magnitud de una señal convertida en la que el analito (especie que se analiza) de interés no está presente en el dispositivo de medida.

La cantidad de monómero de fluorescencia en los polímeros de tratamiento marcados está en el intervalo de aproximadamente 0,001 por ciento en moles a aproximadamente 10 por ciento en moles, preferiblemente de 0,01 por ciento en moles a aproximadamente 0,4 por ciento en moles, siendo lo más preferible de aproximadamente 0,05 por ciento en moles a aproximadamente 0,35 por ciento en moles. Para los objetivos de esta solicitud de patente, el porcentaje en moles de todos los monómeros en el polímero de tratamiento marcado se calcula tomando como base el porcentaje en peso. Para los objetivos de esta solicitud de patente, los subíndices a, j, t, v, f y c se refieren al porcentaje en moles de cada monómero componente de los polímeros de tratamiento marcados.

El resto del polímero de tratamiento marcado puede tener uno, dos o tres monómeros adicionales en él.

Todos los pesos moleculares en esta solicitud de patente son pesos moleculares promedio en peso medidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) calculados usando registros de detectores tanto de índice de refracción como de fluorescencia utilizando estándares de pesos moleculares de poliestireno sulfonado (PSS). Las personas expertas en la técnica pueden preparar polímeros de tratamiento marcados que tienen un amplio intervalo de pesos moleculares, utilizando los procedimientos previamente descritos.

Los pesos moleculares de los polímeros de tratamiento marcados reivindicados en este documento son de aproximadamente 500 unidades de masa atómica, (a partir de aquí, uma) a aproximadamente 10.000.000 uma. Preferiblemente, los pesos moleculares son de aproximadamente 2000 uma a aproximadamente 500.000 uma. Lo más preferible es que los pesos moleculares estén entre aproximadamente 5000 uma y aproximadamente 40.000 uma.

Los polímeros marcados preferidos se preparan mediante técnicas de polimerización en disolución y tienen un peso molecular de aproximadamente 5000 uma a aproximadamente 40.000 uma.

Los polímeros de tratamiento marcados preferidos son aquellos en que dicho monómero fluorescente se escoge en el grupo que consiste en:

(3-N', N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-hidroxi-3-aliloxipropilo N-sulfonado cuaternario (S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ)

Los polímeros más preferidos son aquellos en los cuales G es la fórmula I previamente definida; Q, si se halla presente en el polímero, se escoge en el grupo que consiste en acrilamida y ácido acrílico; W, si se halla presente en el polímero, se escoge en el grupo que consiste en acrilamida y ácido acrilamidometilpropanosulfónico; y S, si se halla presente en el polímero, es N-sulfometilacrilamida.

Los polímeros más preferidos se escogen en el grupo que consiste en 0,2 % en moles de S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ / 80,9 por ciento en moles de ácido acrílico / 18,9 por ciento en moles de ácido acrilamidometilpropanosulfónico.

Una vez creados los polímeros de tratamiento marcados de la invención aquí reivindicada, se pueden usar como inhibidores de la formación de incrustaciones en sistemas de agua industrial. Puesto que estos polímeros se consumen realizando esa función, su señal fluorescente disminuirá y de esta manera la disminución de la señal de fluorescencia se puede usar para indicar que se están formando incrustaciones indeseadas.

Los polímeros de tratamiento marcados que contienen un monómero fluorescente se pueden usar en sistemas de agua industrial. Ejemplos de sistemas de agua industrial son: sistemas de agua de torres de refrigeración (incluyendo sistemas de recirculación abierta, cerrada y sistemas "de una pasada"); pozos de petróleo, formaciones de perforación, pozos geotérmicos y otras aplicaciones en el campo del petróleo; calderas y sistemas de agua de calderas; aguas de procesamiento de minerales, incluyendo procesos de lavado, flotación y beneficio de mineral; digestores de molienda de papel, sistemas de aguas blancas y de blanqueado, lavadores de producción de papel;

5 evaporadores de lejía negra en la industria de la celulosa y pasta de madera; limpiadores de gases y lavadores de aire; procesos de moldeado en continuo en la industria metalúrgica; sistemas de refrigeración y aire acondicionado; aguas de procesado de petróleo e industriales; agua de calentamiento y enfriamiento de contacto indirecto, como por ejemplo agua de pasteurización; sistemas de recuperación y purificación de agua; sistemas de agua de filtración con membranas; corrientes de alimentación de procesado de alimentos (carne, verduras, remolacha azucarera, caña de azúcar, granos, aves domésticas, frutas, soja); y sistemas de tratamientos de residuos, así como en filtros, aplicaciones líquido-sólido, tratamiento de aguas residuales y sistemas de aguas municipales o industriales.

10 El polímero de tratamiento marcado que comprende un monómero fluorescente se puede usar en los sistemas de agua industrial solo o combinado con otros polímeros no marcados. La dosis de polímero de tratamiento marcado en un sistema de agua industrial, cuando se usa como inhibidor de la formación de incrustaciones, es de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 miligramos de activo componente sólido por litro de agua.

15 Al menos una realización de la invención es un procedimiento para la inhibición de la formación de incrustaciones en un sistema de agua industrial que comprende introducir en dicho sistema de agua industrial un polímero de tratamiento marcado, previamente descrito, en una cantidad suficiente para inhibir la formación de incrustaciones. La cantidad de polímero de tratamiento marcado que comprende el monómero fluorescente añadida a un sistema de agua industrial está en el intervalo de aproximadamente 1,0 miligramos (mg) a aproximadamente 30 miligramos de total de activos de polímero sólido por litro de agua en el sistema. Esto equivale a de aproximadamente 1 parte por millón (ppm) a aproximadamente 30 ppm.

20 Cuando se usa en un sistema de agua industrial, la señal fluorescente de los polímeros fluorescentes marcados se puede emplear para determinar qué cantidad de polímero de tratamiento marcado está presente en el sistema de agua industrial.

Un método para mantener la cantidad adecuada de polímero de tratamiento marcado en un sistema de agua industrial comprende las etapas de:

25 i) añadir a dicho sistema de agua industrial un polímero de tratamiento marcado, de modo que dicho polímero de tratamiento marcado es tal como se ha descrito previamente en esta memoria;

ii) utilizar un fluorímetro para detectar la señal de fluorescencia de dicho polímero de tratamiento marcado;

iii) convertir la señal de fluorescencia de dicho polímero de tratamiento marcado en la concentración de dicho polímero de tratamiento marcado y

30 iv) ajustar la concentración de dicho polímero de tratamiento marcado de acuerdo con la concentración adecuada para dicho polímero de tratamiento marcado en dicho sistema de agua industrial.

Al menos una realización de la invención es un método para mantener la cantidad adecuada de polímero de tratamiento marcado en un sistema de agua industrial que comprende las etapas de:

a) añadir un indicador inerte y un polímero de tratamiento marcado, tal como se ha descrito previamente, al agua, de tal forma que en dicha agua esté presente dicho polímero de tratamiento marcado en la concentración deseada;

35 b) utilizar un fluorímetro para detectar las señales fluorescentes de dicho indicador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado;

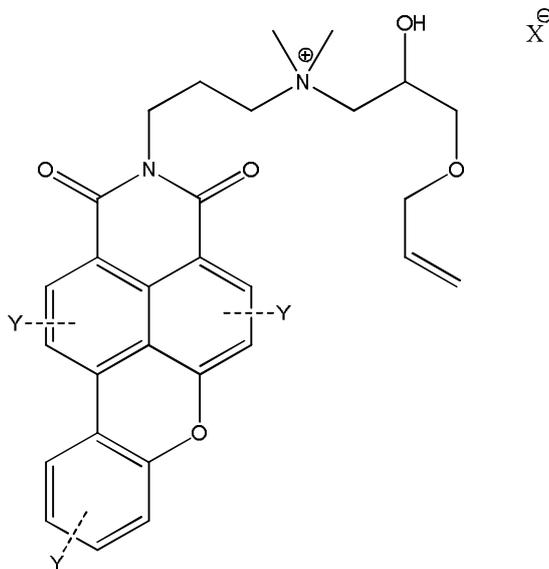
c) convertir las señales fluorescentes de dicho indicador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado en la concentración de dicho indicador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado y

40 d) ajustar la concentración de dicho polímero de tratamiento marcado de acuerdo con la concentración adecuada para dicho polímero de tratamiento marcado en dicho sistema de agua industrial.

Ejemplos

Lo anterior se puede comprender mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con el propósito de servir de ilustración y sin intención de limitar el alcance de la invención.

Ejemplo de monómero I



(S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ)

- 5 Preparación de (3-N', N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-hidroxi-3-aliloxipropilo N-sulfonado cuaternario (S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ)

El benzoxanteno se sintetizó según el método de A.T. Peters e Y.S.S. Behesti en The Journal of the Society of Dyers and Colorists, 1989, 105, páginas 29 a 35 y se sulfonó según el procedimiento descrito por H. Troster en el documento de la patente de Estados Unidos número 3.888.863.

Primera etapa:

- 10 Síntesis de (3-N', N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida N-sulfonada (I)

Se cargó un matraz de fondo redondo de 25 ml con benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida sulfonada (0,5 g, 0,714 mmol, 64 %), 6,5 ml de agua y 0,15 g de ácido acético glacial. Se añadió gota a gota 3-(dimetilamino)-1-propilamina (0,131 g, 1,28 mmol). La mezcla se mantuvo a reflujo durante 5 horas y se enfrió. La disolución se concentró hasta sequedad para obtener el producto.

- 15 Etapa segunda:

(3-N', N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-hidroxi-3-aliloxipropilo N-sulfonado cuaternario (S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ)

- 20 Se cargó un matraz de fondo redondo de 100 ml con I (2 g, 3,76 mmol) y 37,6 ml de agua. Se añadieron carbonato de potasio (1,04 g, 7,52 mmol) y alil glicidil éter (0,52 g) y se calentó la mezcla hasta 50 °C durante 2,5 horas para formar el producto.

Ejemplo de polímero I

Preparación de 0,2 % en moles de S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ / 80,9 % en moles de ácido acrílico / 18,9 % en moles de ácido acrilamidometilpropanosulfónico

- 25 Se cargó un reactor con agua desionizada (93,6 g) y S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ (preparado según el ejemplo de monómero 1, 30,2 g, 5,8 mmol) y se calentó a 65 °C con agitación (750 rpm). Una vez alcanzada la temperatura, se añadieron por separado y con un caudal constante durante un período de 3,25 horas, una disolución de iniciador 1 (2,3 g de persulfato de sodio en 6,8 g de agua desionizada) y una disolución de iniciador 2 (7,7 g de metabisulfito de sodio en 12,5 g de agua desionizada). Cinco minutos después de que hubiera empezado la alimentación del iniciador, se añadieron por separado con un flujo constante durante un período de 3 horas una disolución de monómero 1 (8,2 g de agua desionizada y 135,0 g, es decir, 1,875 moles de ácido acrílico) y una disolución de monómero 2 (199,1 g, es decir 0,51 moles de ácido acrilamidometilpropanosulfónico al 58 %). Después de 30 minutos, se añadió una disolución al 50 % de hidróxido sódico (4,6 g, 0,058 moles). Una vez acabada la alimentación de monómeros y del iniciador, se mantuvo la reacción a su temperatura durante otros 30 minutos más.

Ejemplo 1 de método de uso

Ensayo de estabilidad y rendimiento

5 En la tabla 1 se dan las propiedades de fluorescencia (máximos de excitación y emisión) de los polímeros preparados usando los monómeros. Todos los máximos de excitación son mayores de 390 nm. La fluorescencia de los monómeros permanece invariante en un intervalo de pH de aproximadamente 2-12.

10 Otra característica importante de estos polímeros es la estabilidad de la fluorescencia en presencia de biocidas oxidantes. El ensayo de estabilidad frente a biocidas oxidantes se llevó a cabo de la siguiente manera. Se prepararon disoluciones de agua simulada con los niveles adecuados de cationes y aniones y el pH conveniente. Para estos experimentos, el agua de enfriamiento simulada contenía 150 ppm de Ca (en forma de CaCO₃), 75 ppm de Mg (como CaCO₃) y 110 ppm de alcalinidad (como CaCO₃). El pH deseado del agua se ajustó luego con HCl o NaOH. Se realizaron ensayos a pH 7 y 8. Se etiquetó una serie de tres botellas ámbar con la muestra de ensayo conveniente. En cada una de las tres botellas etiquetadas se puso una parte alícuota de 50 ml del agua simulada. A una de las botellas (etiquetada "B") se le añadieron 60 µl de una disolución stock de lejía de 1200 ppm. A una segunda botella (etiquetada "A") se le añadieron 60 µl de una disolución stock de 1200 ppm del biocida Acti-Brom® (comercializado por Nalco an Ecolab Company). A la tercera botella (etiquetada "N") se le añadieron 60 µl de agua destilada. Inmediatamente después de preparar las muestras se midió la cantidad de cloro libre y total en las mismas y la medida se volvió a hacer 24 horas después, en el momento del análisis de fluorescencia. Las botellas se almacenaron durante 24 horas en la oscuridad. Se analizaron los niveles de cloro libre y cloro total de manera intermitente, para asegurarse de que quedaba un resto del mismo. Tras 24 horas, se realizaron medidas de fluorescencia utilizando la muestra marcada "N" como muestra de referencia. Se calculó el porcentaje de fluorescencia consumida (a partir de ahora, "% FI consumida") en presencia de un biocida oxidante como se muestra más adelante. Es importante notar que niveles más bajos de % FI consumida indican pérdidas más bajas de emisión fluorescente. En la tabla 1 se dan los resultados para los monómeros fluorescentes.

% FI consumida = (Intensidad de la muestra N – Intensidad de la muestra B o S) x 100 / Intensidad de la muestra N

Tabla 1			
Resumen de las propiedades de fluorescencia y de la estabilidad frente a biocidas oxidantes de un monómero fluorescente			
Ejemplo	Nombre del monómero	Propiedades de fluorescencia	Estabilidad frente a biocidas oxidantes (% de fluorescencia consumida)
1	S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ	Ex = 426 nm Em = 475 nm	Lejía (pH 7) = 2,38 %
2	S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ	Ex = 426 nm Em = 475 nm	Acti-Brom® (pH 8) = 0,05 %

25 Cuando se usa el polímero de tratamiento marcado como compuesto de un producto inhibidor de incrustaciones en un sistema de agua industrial, la única disminución o pérdida de la señal de fluorescencia del polímero debería ser debida a pérdida de polímero en condiciones de producción de incrustaciones. Cuando se identifica un resultado de incrustaciones como causa de la pérdida de fluorescencia, no es conveniente que el nivel de fluorescencia varíe también debido a cambios en el pH, a otros componentes que estén presentes en el sistema de agua de enfriamiento o a causa de biocidas tal como el sistema biocida Acti-Brom®.

30 Si la cantidad consumida por un biocida oxidante es menor o igual de 10 % de la señal, entonces el polímero de tratamiento marcado se puede usar en un sistema de agua industrial Aunque se consuma una pequeña cantidad del polímero de tratamiento marcado en presencia de 2 ppm de biocida Acti-Brom®, los resultados presentados previamente indican que los polímeros de tratamiento marcados son lo suficientemente estables como para usarse en sistemas de agua industrial en los que está presente Acti-Brom®.

35 Si bien esta invención se puede realizar de muchas formas diferentes, se describen aquí con detalle realizaciones preferidas específicas de la invención. La presente descripción es una ejemplificación de los principios de la invención y no se pretende que limite la invención a las realizaciones concretas ilustradas.

40 Se pretende que la descripción previa sea descriptiva y no exhaustiva. Esta descripción sugerirá muchas variaciones y alternativas a los expertos en la técnica. Las composiciones y métodos descritos en este documento pueden comprender, consistir en, o consistir esencialmente en los componentes listados, o etapas. Tal como se usa en este documento, la expresión "que comprende" quiere decir "que incluye, pero no se limita a". Tal como se usa en este

5 documento, la expresión “que consiste esencialmente en” se refiere a una composición o método que incluye los componentes o etapas descritos y cualesquiera otros componentes o etapas que no afectan materialmente a las características básicas y nuevas de las composiciones o métodos. Por ejemplo, las composiciones que consisten esencialmente en los componentes listados no contienen ingredientes adicionales que afectarían a las propiedades de esas composiciones. Las personas familiarizadas con la técnica pueden darse cuenta de otras realizaciones equivalentes a las realizaciones específicas descritas en este documento, realizaciones equivalentes que se pretende que estén incluidas en las reivindicaciones.

10 Se entiende que todos los intervalos y parámetros descritos en este documento incluyen cualquiera y todos los subintervalos incluidos en ellos y cada número entre los extremos. Por ejemplo, dado un intervalo establecido de “1 a 10” debería considerarse que incluye cualquiera y todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos que empiezan con un valor mínimo de 1 o más (por ejemplo, 1 a 6,1) y que acaban con un valor máximo de 10 o menos (por ejemplo, 2,3 a 9,4, 3 a 8,4, 4 a 7) y finalmente a cada número 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 contenido dentro del intervalo.

15 Se supone que todos los valores numéricos en este intervalo se pueden modificar con el término “aproximadamente”, esté o no indicado de manera explícita. El término “aproximadamente” se refiere, generalmente, a un intervalo de números que las personas expertas en la técnica considerarían equivalente al valor enumerado (es decir, que tienen la misma función o resultado). En muchos casos, el término “aproximadamente” puede incluir números que están redondeados a la cifra significativa más cercana. Porcentaje en peso, % en peso, y similares son sinónimos que se refieren a la concentración de una sustancia como el peso de esa sustancia dividido por el peso de la composición y multiplicado por 100. Los porcentajes y las proporciones son en peso, a menos que se establezca otra cosa.

20 Tal y como se usan en esta memoria y en las reivindicaciones anexas, las formas en singular “uno, una” o “el, ella” incluyen los referentes en plural a menos que el contenido establezca claramente otra cosa. Así, por ejemplo, en referencia a una composición que contiene “un compuesto” incluye una mezcla de dos o más compuestos. Tal y como se usa en esta memoria y en las reivindicaciones anexas, el término “o” se emplea generalmente en su sentido, incluyendo “y/o” a menos que el contenido indique claramente otra cosa.

25 Esto completa la descripción de las realizaciones de la invención preferidas y alternativas. Las personas expertas en la técnica pueden identificar otras realizaciones equivalentes a la realización específica descrita en este documento, las cuales se pretende que estén incluidas dentro de las reivindicaciones que acompañan esta memoria.

30

REIVINDICACIONES

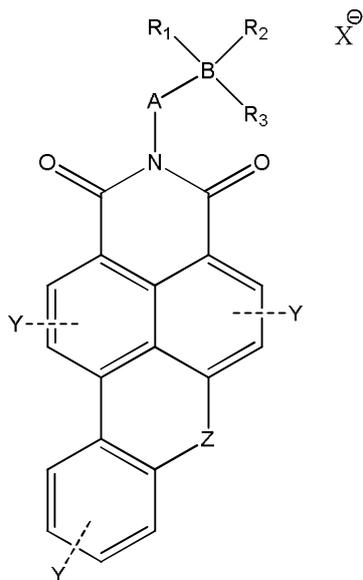
1. Un método para mantener la cantidad conveniente de polímero de tratamiento marcado en un sistema de agua industrial que comprende las etapas de: a) añadir un indicador inerte y un polímero de tratamiento marcado a un sistema de agua industrial, de tal modo que haya una concentración adecuada de dicho polímero de tratamiento marcado en dicha agua; b) usar un fluorímetro para detectar las señales fluorescentes de dicho indicador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado; c) convertir las señales de fluorescencia de dicho indicador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado en la concentración de dicho indicador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado y d) ajustar la concentración de dicho polímero de tratamiento marcado a lo que es la concentración adecuada de dicho polímero de tratamiento marcado en dicho sistema de agua industrial; dicho polímero de tratamiento marcado se escoge en el grupo que consiste en: $G_aQ_jW_t$, $G_aQ_vW_fS_c$ y cualquier combinación suya, donde:

G, Q, W y S son todas ellas unidades monoméricas que forman la columna vertebral de una cadena polimérica, la distribución de G, Q, W y S es al azar a lo largo de la cadena polimérica y en cantidades relativas de a, j, t, v, f y c;

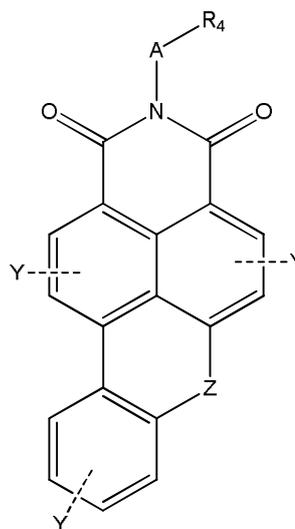
para el polímero $G_aQ_vW_fS_c$, a es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,00 por ciento en moles, v es de aproximadamente 0 a aproximadamente 97,999 por ciento en moles; f es de aproximadamente 1 a aproximadamente 97,999 por ciento en moles; c es de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 moles por ciento y $a + v + f + c = 100$;

para el polímero $G_aQ_jW_t$, a es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,0 por ciento en moles, j es de aproximadamente 0 a aproximadamente 99,999 por ciento en moles, t es de aproximadamente 0 a aproximadamente 99,999 por ciento en moles y $a + j + t = 100$;

G se escoge en el grupo que consiste en: fórmula I, fórmula II:



Fórmula I



Fórmula II

25 en la fórmula I: Y es uno o más de los siguientes átomos o grupos: H, F, Cl, Br, NO_2 , CO_2H y sus sales, PO_3H_2 y sus sales, SO_3H y sus sales, SO_2NH_2 o SO_2NR_2 ; Z es uno de los siguientes grupos: CH_2 , $\text{C}=\text{O}$, CR_2 , NH, NR, NH_2^+ , NR_2^+ , NOH, O, S, SO o SO_2 ; R_1 y R_2 son grupos alquilo; R_3 se escoge entre los miembros del grupo que consiste en grupos alilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 3-metacrilamidopropilo, 3-acrilamidopropilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo. A se escoge entre los miembros del grupo que consiste en los grupos alquilo, alquiloxialquilo, alquilamidoalquilo, arilo o no existe; con la condición de que cuando A no existe, B es nitrógeno (N) y B está unido directamente al nitrógeno de la imida. B es azufre o nitrógeno con la condición de que cuando B es azufre solo uno de los grupos R_1 o R_2 está presente. X es un contraión aniónico; y

35 en la fórmula II: Y es uno o más de los siguientes átomos o grupos: H, F, Cl, Br, NO_2 , CO_2H y sus sales, PO_3H_2 y sus sales, SO_3H y sus sales, SO_2NH_2 o SO_2NR_2 ; Z es uno de los siguientes grupos: CH_2 , $\text{C}=\text{O}$, CR_2 , NH, NR, NH_2^+ , NR_2^+ , NOH, O, S, SO o SO_2 ; A se escoge entre los miembros del grupo que consiste en los grupos alquilo, alquiloxialquilo, alquilamidoalquilo, NH, arilo o no existe; R_4 se escoge entre los miembros del grupo que consiste en grupos alilo, acrilo, metacrilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo;

Q se escoge en el grupo que consiste en: ácido acrílico y sus sales, ácido metacrílico y sus sales, ácido maleico y sus sales, anhídrido maleico, acrilamida, ácido crotonico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico y sus sales; y Q no puede ser el mismo que W;

- W se escoge en el grupo que consiste en: ácido acrílico y sus sales, ácido metacrílico y sus sales, ácido itacónico y sus sales, ácido maleico y sus sales, anhídrido maleico, ácido crotonico y sus sales, acrilamida, metacrilamida, ácido vinilsulfónico, sulfonato de estireno, N-terbutilacrilamida, N-isopropilacrilamida, butoximetilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, sales cuaternarias de cloruro de dimetilaminoetil acrilato metilo, sales cuaternarias de cloruro de dimetilaminoetil acrilato bencilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil acrilato metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminoetil acrilamida metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminopropil acrilamida metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminopropil metacrilamida metilo, cloruro de dialildimetilamonio, N-vinil-formamida, sales ácidas de dimetilaminoetilmetacrilato (incluyendo, aunque las posibilidades no se limitan a ellas, las sales de los ácidos sulfúrico y clorhídrico), sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato bencilo, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, metilenbis-acrilamida, dialilamina, sales ácidas de dialilamina, trialilamina, sales ácidas de trialilamina, etilenglicol dimetilacrilato, hidroximetilacrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, dietilenglicoldimetilacrilato, trietilenglicoldimetilacrilato, polietilenglicol dimetilacrilato, metacrilato de glicidilo, ácido acrilamidometilpropanosulfónico y su sal sódica, alcohol vinílico, acetato de vinilo y N-vinilpirrolidona.; y
- S se escoge en el grupo que consiste en sulfometilacrilamida y sulfoetilacrilamida.

2. El método de la reivindicación 1, en el que Q es ácido acrílico y W es acrilamida, o en el que Q es acrilamida, W es ácido acrílico y S es N-sulfometilacrilamida, o en el que Q es ácido acrílico y W es ácido acrilamidometilpropano sulfónico.

3. El método de la reivindicación 1, en el que G es una sal cuaternaria de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-hidroxi-3-aliloxipropilo N-sulfonato, Q es ácido acrílico, W es acrilamida y S es sulfometilacrilamida, o en el que G es una sal cuaternaria de cloruro de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, vinil-bencilo N-sulfonato, Q es ácido acrílico, W es acrilamida y S es sulfometilacrilamida, o en el que G es una sal cuaternaria de cloruro de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, alilo N-sulfonato, Q es ácido acrílico, W es acrilamida y S es sulfometilacrilamida.

4. El método de la reivindicación 1, en el que G es una sal cuaternaria de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-hidroxi-3-aliloxipropilo N-sulfonato, Q es ácido acrílico, W es ácido acrilamidometilpropanosulfónico o en el que G es una sal cuaternaria de cloruro de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, vinil-bencilo N-sulfonato, Q es ácido acrílico, W es ácido acrilamidometilpropanosulfónico.

5. El método de la reivindicación 1, en el que G es una sal cuaternaria de cloruro de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, vinil-bencilo N-sulfonato y Q es ácido acrílico.

6. El método de la reivindicación 1, en el que el polímero de tratamiento marcado se añade en una dosis de 1 a 100 miligramos de activo componente sólido por litro de agua para inhibir la formación de incrustaciones sobre al menos una superficie del sistema de agua industrial.

7. El método de la reivindicación 1, en el que G es una sal cuaternaria de cloruro de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, alilo N-sulfonato y Q es ácido acrílico, o en el que G es una sal cuaternaria de cloruro de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-hidroxi-3-aliloxipropilo N-sulfonato y Q es ácido acrílico.

8. El método de la reivindicación 1, en el que G es una sal cuaternaria de cloruro de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, alilo N-sulfonato, Q es ácido acrílico, y W es ácido acrilamidometilpropanosulfónico.

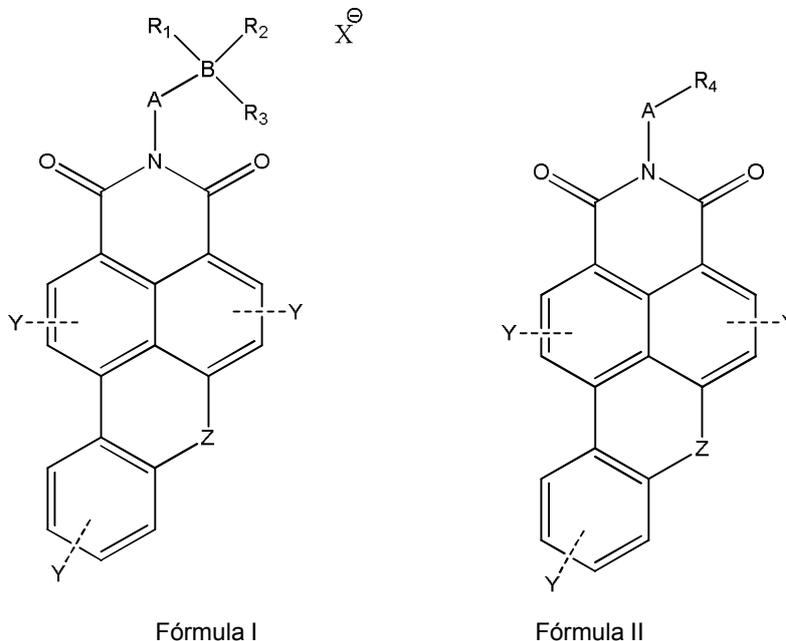
9. Un polímero de tratamiento marcado, constituido por una cadena de unidades monoméricas químicamente unidas, al menos alguna de las unidades monoméricas escogidas en el grupo que consiste en $G_aQ_tW_t$, $G_aQ_vW_fS_c$ y cualquier combinación suya; en el que:

la distribución de G, Q, W y S es al azar a lo largo de la cadena polimérica y en cantidades relativas de a, j, t, v, f y c;

para el polímero $G_aQ_vW_fS_c$, a es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,00 por ciento en moles, v es de aproximadamente 0 a aproximadamente 97,999 por ciento en moles; f es de aproximadamente 0 a aproximadamente 97,999 por ciento en moles; c es de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 moles por ciento y $a + v + f + c = 100$;

para el polímero $G_aQ_jW_t$, a es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,0 por ciento en moles, j es de aproximadamente 0 a aproximadamente 99,999 por ciento en moles, t es de aproximadamente 0 a aproximadamente 99,999 por ciento en moles y $a + j + t = 100$;

G se escoge en el grupo que consiste en: fórmula I, fórmula II:



en la fórmula I: Y es uno o más de los siguientes átomos o grupos: H, F, Cl, Br, NO_2 , CO_2H y sus sales, PO_3H_2 y sus sales, SO_3H y sus sales, SO_2NH_2 o SO_2NR_2 ; Z es uno de los siguientes grupos: CH_2 , $\text{C}=\text{O}$, CR_2 , NH , NR , NH_2^+ , NR_2^+ , NOH , O , S , SO o SO_2 ; R_1 y R_2 son grupos alquilo; R_3 se escoge entre los miembros del grupo que consiste en grupos alilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 3-metacrilamidopropilo, 3-acrilamidopropilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo. A se escoge entre los miembros del grupo que consiste en los grupos alquilo, alquiloalquilo, alquilamidoalquilo, arilo o no existir; con la condición de que cuando A no existe, B es nitrógeno (N) y B está unido directamente al nitrógeno de la imida. B es azufre o nitrógeno con la condición de que cuando B es azufre solo uno de los grupos R_1 o R_2 está presente. X es un contraión aniónico; y

en la fórmula II: Y es uno o más de los siguientes átomos o grupos: H, F, Cl, Br, NO_2 , CO_2H y sus sales, PO_3H_2 y sus sales, SO_3H y sus sales, SO_2NH_2 o SO_2NR_2 ; Z es uno de los siguientes grupos: CH_2 , $\text{C}=\text{O}$, CR_2 , NH , NR , NH_2^+ , NR_2^+ , NOH , O , S , SO o SO_2 ; A se escoge entre los miembros del grupo que consiste en los grupos alquilo, alquiloalquilo, alquilamidoalquilo, NH , arilo o no existe; R_4 se escoge entre los miembros del grupo que consiste en grupos alilo, acrílo, metacrilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo;

Q se escoge en el grupo que consiste en: ácido acrílico y sus sales, ácido metacrílico y sus sales, ácido maleico y sus sales, anhídrido maleico, acrilamida, ácido crotonico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico y sus sales; y Q no puede ser el mismo que W.

W se escoge en el grupo que consiste en: ácido acrílico y sus sales, ácido metacrílico y sus sales, ácido itacónico y sus sales, ácido maleico y sus sales, anhídrido maleico, ácido crotonico y sus sales, acrilamida, metacrilamida, ácido vinylsulfónico, sulfonato de estireno, N-terbutilacrilamida, N-isopropilacrilamida, butoximetilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, sales cuaternarias de cloruro de dimetilaminoetil acrilato metilo, sales cuaternarias de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil acrilato metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminoetil acrilamida metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminopropil acrilamida metilo, sales cuaternarias de sulfato de dimetilaminopropil metacrilamida metilo, cloruro de dialildimetilamonio, N-vinil-formamida, sales ácidas de dimetilaminoetilmetacrilato (incluyendo, aunque las posibilidades no se limitan a ellas, las sales de los ácidos sulfúrico y clorhídrico), sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato bencilo, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, metilenbis-acrilamida, dialilamina, sales ácidas de dialilamina, trialilamina, sales ácidas de trialilamina, etilenglicol dimetilacrilato, hidroximetilacrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, dietilenglicoldimetacrilato, trietilenglicoldimetacrilato, polietilenglicol dimetacrilato, metacrilato de glicidilo, ácido acrilamidometilpropanosulfónico y su sal sódica, alcohol vinílico, acetato de vinilo y N-vinilpirrolidona; y

S se escoge en el grupo que consiste en sulfometilacrilamida y sulfoetilacrilamida.

10. El método de la reivindicación 1, en el que G es una sal cuaternaria de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 3-metacrilamidopropilo N-sulfonado, Q es ácido acrílico, W es acrilamida y S es N-sulfometilacrilamida, o en el que G es una sal cuaternaria de (3-N',N'-dimetilaminoetil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 3-metacrilamidopropilo N-sulfonado, Q es ácido acrílico, W es acrilamida y S es N-sulfometilacrilamida.
- 5
11. El método de la reivindicación 1, en el que G es una sal cuaternaria de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 3-metacrilamidopropilo N-sulfonado, Q es ácido acrílico, y W es ácido acrilamidometilpropanosulfónico o en el que G es una sal cuaternaria de (3-N',N'-dimetilaminoetil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 3-metacrilamidopropilo N-sulfonado, Q es ácido acrílico y W es ácido acrilamidometilpropanosulfónico.
- 10
12. El método de la reivindicación 1, en el que G es una sal cuaternaria de (3-N',N'-dimetilaminopropil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 3-metacrilamidopropilo N-sulfonado y Q es ácido acrílico o en el que G es una sal cuaternaria de (3-N',N'-dimetilaminoetil)benzo(k,l)xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 3-metacrilamidopropilo N-sulfonado y Q es ácido acrílico.