

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 025**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2007** E 11164593 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019** EP 2366669

54 Título: **Inhibidores de incrustaciones de poliamina hidrofóbicamente modificados**

30 Prioridad:

13.10.2006 US 829411 P

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

11.10.2019

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)
300 Delaware Avenue, Wilmington
Delaware 19801, US**

72 Inventor/es:

**HEITNER, HOWARD y
SPITZER, DONALD P.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 727 025 T3

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

DESCRIPCIÓN

Inhibidores de incrustaciones de poliamina hidrofóbicamente modificados

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a poliaminas y a métodos de utilizarlas so para tratar las incrustaciones en diversas corrientes de procesos industriales. Realizaciones preferidas se refieren a poliaminas con contenido en Si hidrofóbicamente modificadas que se ha encontrado que son particularmente útiles para tratar incrustaciones de aluminosilicato en corrientes de procesos industriales difíciles de tratar, tales como en el proceso de alúmina Bayer, corrientes de residuos nucleares y corrientes de efluentes de la fábrica de papel kraft.

10 Descripción de la Técnica Relacionada

15 La formación de incrustaciones es un problema en un cierto número de corrientes de procesos industriales. La incrustación es un material sólido que generalmente se forma en las superficies de los equipos que están expuestos a corrientes de procesos acuosos. La incrustación contiene típicamente materiales inorgánicos que tienen una solubilidad acuosa relativamente baja, que incluye, por ejemplo, diversos materiales de aluminosilicato de sodio hidratados, tales como aluminosilicatos amorfos (p. ej., hidrogel de aluminosilicato), zeolitas, sodalitas y canerinitas. La eliminación de las incrustaciones por métodos mecánicos, p. ej., mediante raspado, es a menudo indeseable, porque procedimientos de este tipo pueden implicar un gasto considerable en términos de tiempo de inactividad del proceso, y pueden ser poco prácticos cuando las incrustaciones se forman en las superficies del equipo del proceso a las que es difícil acceder.

20 Se ha desarrollado un cierto número de tratamientos químicos para eliminar y/o inhibir la formación de incrustaciones en diversas corrientes de procesos industriales. Tratamientos químicos de este tipo se aplican generalmente entremezclando el producto químico de tratamiento con la corriente del proceso, permitiendo así el tratamiento de superficies de difícil acceso y reduciendo o eliminando el tiempo de inactividad. Se ha desarrollado un cierto número de polímeros que contienen Si en los últimos años y se han aplicado al tratamiento de las incrustaciones. Véanse, p. ej., la patente de EE.UU. n° 6.814.873; las Publicaciones de Patentes de EE.UU. n°s 2005/0010008, 2004/0162406, 2006/0124553, 2004/0162406, 2004/0011744 y 2005/0274926; y el documento WO 2004/009606.

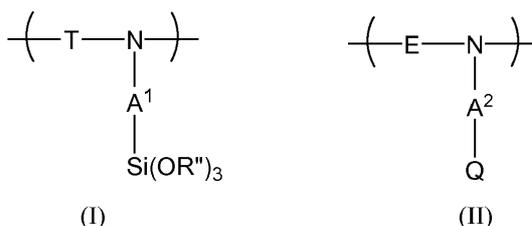
30 Los polímeros que contienen Si y los métodos de utilizarlos arriba descritos representan un avance significativo en la técnica, pero no han resuelto completamente el problema de la formación de incrustaciones en corrientes de procesos industriales. Las corrientes de procesos industriales difíciles de tratar son particularmente molestas. Por ejemplo, existe hace tiempo la necesidad de tratamientos y métodos químicos de reducción y/o inhibición de incrustaciones en corrientes de proceso que contengan un nivel relativamente alto de sulfato, óxido de hierro finamente dispersado (p. ej., "lodo rojo"), sodalita finamente dispersada y/o nitrato/nitrito combinado.

35 Se ha desarrollado una diversidad de polímeros que contienen Si para otros propósitos, pero sin ninguna motivación particular para aplicar este tipo de técnica no análoga al tratamiento de las incrustaciones. Véanse, p. ej., las patentes de EE.UU. n° 3.560.543; 5,354,829; 6.262.216; 6.410.675; 6.429.275; 6.486.287; y 6.743.882; la Publicación de Patente de EE.UU. N° 2006/0159975; el documento canadiense CA 2.193.155; Yang et al, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004, 49(2), 599-600; y Macromol. Symp. 2004, 210, 329.

Sumario de la invención

40 Se han desarrollado ahora nuevos polímeros que contienen Si y métodos para el tratamiento de incrustaciones en corrientes de procesos industriales. Sorprendentemente, se ha encontrado que los polímeros que contienen Si relativamente hidrofóbicos pueden proporcionar un comportamiento sustancialmente más alto que los polímeros equiparables por lo demás de menor hidrofobicidad.

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



en donde:

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

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

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

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

Estas y otras realizaciones se describen con mayor detalle a continuación.

15 Descripción Detallada de las Realizaciones Preferidas

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

20 El término "incrustaciones" es un término amplio que se utiliza en esta memoria en su sentido ordinario tal como lo entienden los expertos en la técnica y, por lo tanto, incluye diversos depósitos primarios o completamente inorgánicos formados sobre las superficies de los equipos expuestos a corrientes de procesos industriales. Ejemplos de incrustaciones incluyen materiales de aluminosilicato de sodio hidratados, tales como aluminosilicatos amorfos (p. ej., hidrogel de aluminosilicato), zeolitas, sodalitas y canerinitas.

25 Los términos y expresiones utilizados en esta memoria para describir materiales químicos, tales como "anti-incrustante", "inhibidor de incrustaciones", "aditivo reductor de incrustaciones", etc., son términos y expresiones generales que se utilizan en esta memoria en su sentido ordinario tal como entienden los expertos en la técnica y, por lo tanto, incluyen materiales químicos (tales como polímeros) que son útiles para tratar incrustaciones.

30 El término "polímero" es un término amplio que se utiliza en esta memoria en su sentido ordinario tal como lo entienden los expertos en la técnica y, por lo tanto, incluye copolímeros. La referencia en esta memoria al peso molecular de un polímero se entiende como una referencia al peso molecular medio ponderal medido por cromatografía de exclusión por tamaño (detección por dispersión de la luz). En diversas realizaciones, polímeros que contienen Si (incluido, por ejemplo, el polímero P1 descrito en esta memoria) pueden tener un peso molecular de al menos aproximadamente 500, al menos aproximadamente 1.000, al menos aproximadamente 2.000 o al menos aproximadamente 5.000. En algunas realizaciones, se prefieren pesos moleculares más altos o más bajos. Aunque a algunos polímeros puede aludirse en esta memoria como "modificados hidrofóbicamente", se entenderá que este término se utiliza por razones de conveniencia, y que dichos polímeros no están limitados a los producidos por modificación hidrofóbica de un polímero preexistente.

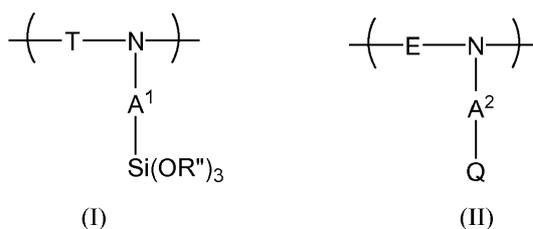
40 Los términos "hidrocarburo" e "hidrocarbilo" son términos amplios que se utilizan en esta memoria en su sentido ordinario, tal como lo entienden los expertos en la técnica y, por lo tanto, incluyen compuestos orgánicos o radicales que consisten exclusivamente en los elementos carbono e hidrógeno. Estos restos incluyen restos alquilo, alquilenilo, alquenilo, alquinilo y arilo. Estos restos también incluyen restos alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo sustituidos con otros grupos hidrocarbonados alifáticos o cíclicos, tales como alcarilo, alquenilo y alquinilo. A menos que se indique lo contrario, estos restos comprenden preferiblemente de 1 a 40 átomos de carbono. Los radicales hidrocarbilo pueden estar sustituidos con diversos grupos que no consisten exclusivamente en los elementos carbono e hidrógeno y, por lo tanto, un radical hidrocarbilo sustituido puede contener uno o más heteroátomos, tales como oxígeno y/o nitrógeno.

El término "sustituido", ya sea precedido por el término "opcionalmente" o no, es un término amplio que se utiliza en esta memoria en su sentido ordinario tal como lo entienden los expertos en la técnica. "Sustituido" incluye, por lo tanto, el reemplazo de uno o más radicales hidrógeno en una estructura dada con uno o más grupos sustituyentes, que pueden ser cualquier sustituyente orgánico permisible de la estructura dada. Ejemplos de sustituyentes que pueden ser permisibles para una estructura dada incluyen hidroxilo; alquilo C₁₋₁₀; alqueno C₁₋₁₀; alilo; halógeno; haloalquilo C₁₋₁₀; alcoxi C₁₋₁₀; hidroxialquilo C₁₋₁₀; carboxilo; carboxialcoxi C₁₋₁₀ (al que también se alude como alcóxicarbonilo); carboxialcoxi C₁₋₁₀; carboxamido C₁₋₁₀ (al que también se alude como alquilaminocarbonilo); ciano; formilo; acilo C₁₋₁₀; nitro; amino; alquil C₁₋₁₀-amino; dialquil C₁₋₁₀-amino; anilino; mercapto alquilo C₁₋₁₀; sulfóxido; sulfona; acil C₁₋₁₀-amino; amidino; fenilo; bencilo; heteroarilo; heterociclo; fenoxi; benzoilo; benzoilo sustituido con amino, hidroxilo, metoxi, metilo o halo; benciloxi y heteroariloxi. Cuando el grupo que está sustituido contiene un segmento alquilo, dos átomos de hidrógeno en el mismo átomo de carbono pueden estar reemplazados por un solo sustituyente de doble enlace al átomo de carbono, p. ej., oxo (=O).

En esta memoria se describen diversas composiciones, que incluyen polímeros y productos de reacción poliméricos, junto con diversos métodos para utilizar este tipo de composiciones. Los expertos en la técnica entenderán que las diversas composiciones descritas en esta memoria pueden utilizarse en cualquiera de los métodos descritos, y que los métodos descritos pueden emplear cualquiera de las composiciones descritas. Por lo tanto, se entenderá que las invenciones descritas en esta memoria no se limitan a las descripciones de las realizaciones particulares.

Composiciones y Métodos para Hacerlas

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



en donde:

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

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

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

Rⁿ = H, alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆₋₁₂ opcionalmente sustituido, aralquilo C₇₋₂₀ opcionalmente sustituido, alqueno C₂₋₂₀ opcionalmente sustituido, ion metálico del Grupo I, ion metálico del Grupo II, o NR₄¹, en donde cada uno de los R¹ se selecciona independientemente de H, alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆₋₁₂ opcionalmente sustituido, aralquilo C₇₋₂₀ opcionalmente sustituido y alqueno C₂₋₂₀ opcionalmente sustituido.

La expresión "polímero P1" se puede utilizar en esta memoria para referirse a polímeros que comprenden una unidad recurrente de fórmula (I) y una unidad recurrente de fórmula (II). En una realización, el polímero P1 comprende unidades recurrentes de la fórmula (I), en la que Rⁿ es un ion metálico del Grupo I (p. ej., Na), un ion metálico del Grupo II (p. ej., K) y/o NR₄¹ (p. ej., amonio). En diversas realizaciones, el polímero P1 puede describirse además como sujeto a una o más de las siguientes condiciones: una primera condición es que cuando A²-Q es H, al menos uno de T y E comprende 4 o más átomos de carbono; una segunda condición es que cuando A²-Q no es H, al menos uno de T y E comprende 2 o más átomos de carbono; una tercera condición es que Q no contiene un grupo Si(ORⁿ)₃; una cuarta condición es que A² sea -C(=O)-alquilo no sustituido; y/o quinta condición es que cuando Q es OH o NH₂, A¹ y A² no son ambos alqueno. Se entenderá que el polímero P1 también puede comprender otras unidades recurrentes. Por ejemplo, en una realización, un polímero que comprende una unidad recurrente de fórmula (I) y una unidad recurrente de fórmula (II) comprende, además, una unidad recurrente de fórmula -((CH₂)_n-NH)-, en donde n es un número entero en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10. Las cantidades de unidades recurrentes en el polímero P1 pueden variar en un amplio intervalo. Por ejemplo, en una realización, el polímero P1 comprende al menos aproximadamente 0,1 por ciento en moles, preferiblemente al menos aproximadamente 1 por ciento en moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) y al menos

aproximadamente 0,1 por ciento en moles, preferiblemente al menos aproximadamente 1 por ciento en moles de unidades recurrentes de la fórmula (II), basadas en moles totales de unidades recurrentes en el polímero P1.

Tal como se indicó anteriormente, las unidades recurrentes de las fórmulas (I) y (II) en el polímero P1 incluyen A¹ y A², que son, cada una independientemente un enlace directo o un grupo de conexión orgánico que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 carbonos. Ejemplos de grupos de conexión orgánicos adecuados incluyen aquellos en los que A¹ y A² están representados, cada uno independientemente, por -A³-A⁴-A⁵-A⁶-, en que:

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

A⁴ = un enlace directo, C=O, alquileo C₁-C₁₀ opcionalmente sustituido o arilo C₆-C₁₂

opcionalmente sustituido;

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

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

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

Los expertos en la técnica apreciarán que la hidrofobicidad puede incorporarse de diversas maneras en el polímero P1. En una realización, al menos uno de los primero y segundo radicales hidrocarbilo T, E y Q es alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido, aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido o alquileo C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido. Por ejemplo, en algunas realizaciones, al menos uno de los primeros radicales hidrocarbilo T y E se selecciona de -(CH₂)₂- y un hidroxipropileno, p. ej., -CH₂-CH(OH)-CH₂-. Q se selecciona preferiblemente de propilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, alquil C₇-C₂₀-fenilo (p. ej., cresilo, nonilfenilo), cetilo, octenilo y octadecilo. En algunas realizaciones, Q se selecciona de butilo, 2-etilhexilo, fenilo, cresilo, nonilfenilo, cetilo, octenilo y octadecilo. Cuando A²-Q es H, T y E se seleccionan preferiblemente cada uno independientemente de alquileo C₂-C₈ opcionalmente sustituido, isoforona e hidroxipropileno.

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

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

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

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

El término "PRP1" se puede utilizar en esta memoria para referirse a dicho producto de reacción polimérico. Se pueden utilizar diversas poliaminas para preparar PRP1. Por ejemplo, en una realización, la poliamina comprende una unidad recurrente de la fórmula -(CH₂)_r-NR''', en que r es un número entero en el intervalo de 1 a aproximadamente 20 y R''' es H, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido, aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido o alquileo C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido. En otra realización, la poliamina comprende un resto (NR⁴)₂-J-(NR⁴)₂, en donde J es un fragmento de hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 carbonos; y cada uno de los R⁴ es independientemente H, alquilo C₁₋₈ opcionalmente sustituido o arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido. Preferiblemente, el fragmento J hidrocarbilo es alquilo C₃₋₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo alquileo C₃-C₂₀ opcionalmente sustituido o arilo C₃-C₂₀ opcionalmente sustituido. Preferiblemente, la poliamina es una diamina alifática C₆-C₂₀. Ejemplos de poliaminas adecuadas incluyen polietilenimina, trietilentetramina, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,5-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, diaminoisoforona, aminoanilina y aminometilbencilamina.

Se pueden utilizar diversos compuestos reactivos con nitrógeno que contienen Si para preparar PRP1. Compuestos reactivos con nitrógeno que contienen Si adecuados comprenden un grupo reactivo con nitrógeno, p. ej., que

- contiene funcionalidades haluro, sulfato, epóxido, isocianato, anhídrido, ácido carboxílico y/o cloruro de ácido adecuadamente configuradas. Ejemplos de grupos reactivos con nitrógeno adecuados incluyen haluro de alquilo (p. ej., cloropropilo, bromoetilo, clorometilo y bromoundecilo), epoxi (p. ej., glicidoxipropilo, 1,2-epoxiamilo, 1,2-epoxidecilo o 3,4-epoxiciclohexiletilo), isocianato (p. ej., isocianatopropilo o isocianatometilo que reacciona para formar un enlace urea), anhídrido (p. ej., anhídrido malónico, anhídrido succínico) y combinaciones de grupos de este tipo, p. ej., una combinación de un grupo hidroxilo y un haluro, tal como 3-cloro-2-hidroxiopropilo. Anhídrido trietoxisililpropilsuccínico, glicidoxipropil trimetoxisilano y cloropropil trimetoxisilano son ejemplos de compuestos reactivos con nitrógeno que comprenden un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ y un grupo reactivo con nitrógeno. Una diversidad de dichos compuestos es conocida por los expertos en la técnica, véase, p. ej., la Patente de EE.UU. N° 6.814.873.
- 5 Se pueden utilizar diversos compuestos reactivos con nitrógeno que comprenden un grupo reactivo con nitrógeno y que no contienen un grupo $\text{Si}(\text{OR})_3$ para preparar PRP1. Compuestos reactivos con nitrógeno adecuados incluyen aquellos que contienen uno o más de los grupos reactivos con nitrógeno arriba mencionados. Ejemplos no limitantes de compuestos reactivos con nitrógeno que comprenden un grupo reactivo con nitrógeno y que no contienen un grupo $\text{Si}(\text{OR})_3$ incluyen haluros de alquilo C_1 - C_{20} (p. ej., cloruros, bromuros y yoduros de alquilos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y octilo), haluros de alqueno, tales como cloruro de alilo, haluros de aralkilo, tales como cloruro de bencilo, sulfatos de alquilo, tales como sulfato de dimetilo, compuestos que contienen al menos un grupo epóxido (p. ej., glicidilo alcoholes, fenoles y aminas), y compuestos que contienen un grupo anhídrido, p. ej., anhídridos alquenoil-malónicos y/o anhídridos alquenoil-succínicos. Ejemplos de segundos compuestos reactivos con nitrógeno preferidos incluyen sulfato de dimetilo, cloroctano, clorohexano, cloruro de bencilo, epiclorhidrina, glicidil-4-nonilfeniléter, butil glicidil éter, 2-etilhexil-glicidiléter, fenil-glicidil-éter, alquil C_{12} - C_{14} -glicidiléter, cresil-glicidil.éter, anhídrido octenilsuccínico y anhídrido octadecenilsuccínico. En algunas realizaciones, el segundo compuesto reactivo con nitrógeno (que comprende un grupo reactivo con nitrógeno y que no contiene un grupo $\text{Si}(\text{OR})_3$) comprende al menos dos funcionalidades reactivas con nitrógeno, que pueden ser iguales o diferentes entre, sí.
- 10 25 Una composición que comprende PRP1 puede comprender el polímero P1. Por ejemplo, en una realización, PRP1 comprende una unidad recurrente de fórmula (I) y una unidad recurrente de fórmula (II), en donde T, E, Q, A^1 , A^2 y R" tienen los mismos significados como los expuestos. Se entenderá que las condiciones primera, segunda, tercera, cuarta y quinta arriba descritas con respecto al polímero P1, cada una sola o en conjunto en cualquier combinación, pueden aplicarse en el contexto de un PRP1 que comprende el polímero P1.
- 30 35 Los polímeros y las composiciones descritos en esta memoria pueden prepararse de diversas maneras. Por ejemplo, PRP1 y el polímero P1 pueden prepararse haciendo reaccionar juntos en condiciones adecuadas, en cualquier orden, una poliamina, un primer compuesto reactivo con nitrógeno y un segundo compuesto reactivo con nitrógeno, como materiales que se describen arriba. Se entenderá que cada uno de la poliamina, el primer compuesto reactivo con nitrógeno y el segundo compuesto reactivo con nitrógeno pueden comprender una mezcla de compuestos particulares. Los expertos en la técnica pueden identificar condiciones de reacción adecuadas y preparar una amplia diversidad de polímeros y composiciones (p. ej., PRP1 y el polímero P1), utilizando la experimentación rutinaria informada por la guía proporcionada en esta memoria.
- 40 45 En una primera realización de un método para preparar PRP1 y el polímero P1, una poliamina con cadena principal (p. ej., polietilimina), que típicamente tiene un peso molecular relativamente más alto (en comparación con el monómero de amina polifuncional descrito más adelante), se funcionaliza al reaccionar con el primer compuesto reactivo con nitrógeno (para incorporar de este modo los grupos $\text{Si}(\text{OR})_3$), y el segundo compuesto reactivo con nitrógeno (para incorporar o aumentar de este modo la hidrofobicidad). En muchos casos, la longitud total de la poliamina con cadena principal no aumenta, aunque el peso molecular de la poliamina aumenta por la unión del grupo que contiene Si y el grupo hidrofóbico que no contiene Si. El peso molecular también puede incrementarse por reticulación. En muchos casos, la reacción no es una polimerización en sí misma, pero sí lo es en su lugar una polimerización funcional (con posible reticulación). Al producto de una reacción de este tipo (que puede ser PRP1 o P1) se le puede aludir en esta memoria como una poliamina modificada hidrofóbicamente silanizada. Los Ejemplos 1-6 que figuran más adelante ilustran métodos para preparar polímeros de acuerdo con esta primera realización.
- 50 55 En una segunda realización de un método para preparar PRP1 y el polímero P1, se hace reaccionar un monómero u oligómero de poliamina de peso molecular relativamente bajo (p. ej., un monómero de amina polifuncional, tal como una trietilentetramina) con el primer compuesto reactivo con nitrógeno y el segundo compuesto reactivo con nitrógeno. En esta segunda realización, al menos uno del primer compuesto reactivo con nitrógeno y del segundo compuesto reactivo con nitrógeno comprende al menos dos funcionalidades reactivas con nitrógeno, y se puede considerar que la formación global del polímero resultante implica una polimerización por condensación entre la poliamina. y el primer y/o segundo compuesto(s) reactivo(s) con nitrógeno, junto con una posible reticulación. Los Ejemplos 7-15 que figuran más adelante ilustran métodos para preparar polímeros de acuerdo con esta segunda realización.

Métodos para Tratar Incrustaciones

Los polímeros y las composiciones descritos en esta memoria (p. ej., PRP1 y el polímero P1, incluidas todas las realizaciones descritas en esta memoria) son útiles para tratar las incrustaciones (p. ej., incrustaciones de aluminosilicato) en diversas corrientes de procesos industriales, p. ej., corrientes del proceso Bayer, agua de caldera, corrientes del proceso de residuos nucleares, corrientes del proceso de fabricación de papel. Métodos para tratar las incrustaciones se pueden llevar a cabo entremezclando el polímero con la corriente del proceso en una cantidad efectiva para reducir o eliminar las incrustaciones. En realizaciones preferidas, métodos de este tipo proporcionan inesperadamente mejoras significativas en la reducción de incrustaciones. Una realización proporciona un método para reducir o eliminar las incrustaciones en un proceso industrial, que comprende añadir un polímero y/o una composición tal como se describe en esta memoria al proceso, preferiblemente en una cantidad efectiva para reducir o eliminar las incrustaciones. Típicamente, la cantidad de polímero y/o de composición que es eficaz para reducir o eliminar las incrustaciones (p. ej., incrustaciones de aluminosilicato) en la corriente del proceso está en el rango de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 500 ppm, en peso, basado en la corriente del proceso, aunque en algunos casos, pueden ser efectivas cantidades más pequeñas o mayores. Los expertos en la técnica pueden identificar cantidades efectivas de polímero y/o composición para un vapor del proceso particular, utilizando una experimentación rutinaria informada por la guía proporcionada en esta memoria.

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

Ejemplos

Procedimiento de Ensayo A: Se prepara un líquido difícil de tratar y se utiliza para someter a ensayo los polímeros descritos en los Ejemplos que figuran más adelante. El líquido difícil de tratar se prepara añadiendo 12 ml de una solución de silicato de sodio (27,7 g/L de una solución de silicato de sodio que es 28,9% de SiO_2) a 108 ml de una solución de aluminato de sodio que contiene aluminato de sodio, hidróxido de sodio en exceso, carbonato de sodio y sulfato de sodio. Después de mezclar, la solución contiene 0,8 g/L de SiO_2 , 45 g/L de Al_2O_3 , 150 g/L de NaOH, 60 g/L de Na_2CO_3 y 20 g/L de Na_2SO_4 . Partes alícuotas de esta solución se colocan en frascos de polietileno de 125 ml. Un polímero descrito en los ejemplos que figuran más adelante también se añade al frasco (generalmente el polímero se añade en forma de una solución que contiene 0,1-10% de reactivo activo); las muestras en blanco (control) también se preparan sin el polímero. Los frascos sellados se calientan con agitación a 100°C durante 18 ± 2 horas. Al final de las 18 horas, los frascos se abren y la solución se filtra. Sin aditivos de polímero para el sistema (ensayos en blanco), se forma una cantidad considerable de aluminosilicato y se recupera en el papel de filtro. El aluminosilicato total precipitado en los ensayos en blanco es típicamente de aproximadamente 200 mg. En los Ejemplos que figuran más adelante, la cantidad de aluminosilicato precipitado es una medida de la actividad anti-incrustante y se expresa como un porcentaje del aluminosilicato que se formó en los experimentos en blanco correspondientes que formaban parte del mismo conjunto de ensayos. Los resultados obtenidos utilizando polímeros comparativos se indican con un "*" en las Tablas que figuran más adelante.

Este líquido difícil de tratar contiene concentraciones relativamente altas de sulfato y carbonato y se considera más difícil de tratar que el líquido descrito en la Patente de EE.UU. N° 6.814.873 y, por lo tanto, representa un líquido de Bayer particularmente difícil de tratar. Solo se forman aproximadamente 150 mg de precipitado en los ensayos en blanco con el líquido descrito en la Patente de EE.UU. N° 6.814.873, mientras que en los ensayos en blanco se forma una mayor cantidad de precipitado (típicamente alrededor de 200 mg) con el líquido difícil de tratar utilizado para someter a ensayo los polímeros descritos en los Ejemplos que figuran a continuación.

Procedimiento de Ensayo B: Este procedimiento se realiza de la misma manera que el Procedimiento de Ensayo A, excepto que se añaden 150 mg/L de sólidos de "lodo rojo" al líquido de ensayo. Estos sólidos de lodo rojo se obtienen lavando, secando y moliendo los residuos de lodo rojo reales obtenidos de una planta de alúmina Bayer.

Procedimiento de Ensayo C: Este procedimiento se realiza de la misma manera que el Procedimiento de Ensayo A, excepto que se añaden 50 mg/L de sólidos de sodalita al líquido de ensayo y el ensayo se realiza durante solo cuatro horas en lugar de 18. Los sólidos de sodalita se fabrican haciendo reaccionar caolín con hidróxido de sodio.

Ejemplo 1

- 5 Producto A (comparativo) se prepara de la siguiente manera: 10,00 g de polietilenimina (Lupasol WF de BASF) se mezclan con aproximadamente 2,19 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (4% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI). La mezcla se calienta a 75° C durante 16 horas para dar un producto de reacción polimérico. Luego se añade una solución acuosa de NaOH (20 g/L) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa para preparar una solución al 10% de la sal de sodio.
- 10 El producto B1 (modificado hidrofóbicamente) se prepara de manera similar, como sigue: 10,00 g de polietilenimina (Lupasol WF de BASF) se mezclan con 2,19 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (4% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI) y 0,71 g de cloro-octano (2% en moles, basado en el peso unitario recurrente de PEI). La mezcla se calienta a 75° C durante 16 horas para dar un producto de reacción polimérico. Luego se añade una solución acuosa de NaOH (20 g/L) para hacer una solución al 10% de la sal de sodio.
- 15 El producto B2 (modificado hidrofóbicamente) se prepara de la siguiente manera: 8,66 g de polietilenimina (Lupasol WF de BASF) se mezclan con 1,90 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (4% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI) y 1,34 de cloruro de bencilo (5,26% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI). La mezcla se calienta a 75° C durante 16 horas para dar un producto de reacción polimérico. Luego se añade una solución acuosa de NaOH (20 g/L) para preparar una solución al 10% de la sal de sodio.
- 20 Ensayos que comparan los Productos A, B1 y B2 (Tabla 1) de acuerdo con Procedimiento de Ensayo A demuestran que los productos B1 y B2 relativamente más hidrofóbicos dan significativamente una mejor reducción en la cantidad de sodalita precipitada.

Tabla 1:% de Sodalita Precipitada

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

25 **Ejemplo 2**

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

Ensayos que comparan los Productos A y C (Tabla 2) de acuerdo con Procedimiento de Ensayo A demuestran que el Producto C relativamente más hidrofóbico da significativamente una mejor reducción en la cantidad de sodalita precipitada.

35

Tabla 2:% de Sodalita Precipitada

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

Ejemplo 3

- 5 Producto D (comparativo) se prepara como sigue: 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) se mezclan con aproximadamente 1,1 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (4% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI). La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 16 horas y luego se calienta a 75° C durante 4 horas para dar un producto de reacción polimérico. Luego se añade una solución acuosa de NaOH (20 g/L) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa para preparar una solución al 10% de la sal de sodio.
- 10 Producto E (modificado hidrofóbicamente) se prepara como sigue: 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) se mezclan con 1,10 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (4% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI) y 0,64 g de glicidil 4-nonilfeniléter (1% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI). La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 16 horas y luego se calienta a 75° C durante 4 horas para dar un producto de reacción polimérico. Luego se añade una solución acuosa de NaOH (20 g/L) para hacer una solución al 10% de la sal de sodio.
- 15 Productos F y G se preparan de manera similar al Producto E, excepto que se utilizan 1,61 g de glicidil 4-nonilfeniléter (5% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI) para preparar Producto F, y 3,21 g de glicidil 4-nonilfeniléter (10% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI) se utiliza para preparar el producto G, en lugar de la cantidad de glicidil 4-nonilfeniléter utilizada para preparar Producto E.
- 20 Ensayos que comparan los Productos D, E, F y G (Tabla 3) de acuerdo con Procedimiento de Ensayo A demuestran que los Productos E, F y G la relativamente más hidrofóbicos dan significativamente una mejor reducción en la cantidad de sodalita precipitada.

Tabla 3:% de Sodalita Precipitada

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

Ejemplo 4

- 25 Producto H (comparativo) se prepara como sigue: 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) se mezclan con aproximadamente 0,92 g de cloropropiltrimetoxisilano (4% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI). La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 16 horas y luego se calienta a 75° C durante 4 horas para dar un producto de reacción polimérico. Después se añade una solución acuosa de NaOH (20 g/L) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa para preparar una solución al 10% de la sal de sodio.
- 30 Producto I (modificado hidrofóbicamente) se prepara como sigue: 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) se mezclan con 0,92 g de cloropropiltrimetoxisilano (4% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI) y 1,46 g de sulfato de dimetilo (10% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI). La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 16 horas y luego se calienta a 75° C durante 4 horas para dar un producto de reacción polimérico. Luego se añade una solución acuosa de NaOH (20 g/L) para hacer una solución al 10% de la sal de sodio.
- 35

Ensayos que comparan los Productos H e I (Tabla 4) de acuerdo con Procedimiento de Ensayo A demuestran que el Producto I más hidrofóbico da significativamente una mejor reducción en la cantidad de sodalita precipitada.

Tabla 4:% de Sodalita Precipitada

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

Ejemplo 5

- 5 Producto J (comparativo) se prepara como sigue: 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) se mezclan con aproximadamente 1,65 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (6% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI). La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 16 horas y luego se calienta a 75° C durante 4 horas para dar un producto de reacción polimérico. Luego se añade una solución acuosa de NaOH (20 g/L) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa para preparar una solución al 10% de la sal de sodio.
- 10 Productos K-R (modificados hidrofóbicamente) se preparan como sigue: 5,00 g de polietilenimina (Lupasol PR 8515 de BASF) se mezclan con 1,65 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (6% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI) y la cantidad de un segundo compuesto reactivo con nitrógeno (5% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI) mostrado en la Tabla 5. Las mezclas se mantienen a temperatura ambiente durante 16 horas y luego se calientan a 75° C durante 4 horas para dar productos de reacción poliméricos. Luego se añade una solución acuosa de NaOH (20 g/L) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa para preparar una solución al 10% de la sal de sodio.

Ensayos que comparan los Productos J-R (Tabla 5) de acuerdo con Procedimiento de Ensayo A demuestran que los Productos K-R más hidrofóbicos dan significativamente una mejor reducción en la cantidad de sodalita precipitada.

Tabla 5:% de Sodalita Precipitada

20

Nº	Producto	Segundo compuesto reactivo con nitrógeno	Dosis (5 ppm)
5A*	J	Ninguno	100
5B	K	4-nonilfenilglicidiléter	0,5
5C	L	butilglicidiléter	83
5D	M	2-etilhexilglicidiléter	1,1
5E	N	fenilglicidiléter	70
5F	O	alquil C ₁₂ -C ₁₄ -glicidiléter	8,4
5G	P	cresilglicidiléter	23
5H	Q	anhídrido octenilsuccínico	6,5
5I	R	anhídrido octadecenilsuccínico	86

Ejemplo 6

- 25 Producto S (comparativo) se prepara como sigue: 10,00 g de polietilenimina (Lupasol WF de BASF) se mezclan con aproximadamente 1,1 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (2% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI). La mezcla se calienta a 75° C durante 5 horas para dar un producto de reacción polimérico. Luego se añade una solución acuosa de NaOH (20 g/L) para hidrolizar los grupos metoxisilano a grupos -Si-ONa para preparar una solución al 10% de la sal de sodio.

- 30 Producto T (modificado hidrofóbicamente) se prepara como sigue: 10,00 g de polietilenimina (Lupasol WF de BASF) se mezclan con 1,10 g de glicidoxipropiltrimetoxisilano (2% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI) y 0,064 g de glicidil 4-nonilfeniléter (0,1% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI). La mezcla se calienta a 75° C durante 5 horas para dar un producto de reacción polimérico. Luego se añade una solución acuosa de NaOH (20 g/L) para preparar una solución al 10% de la sal de sodio.

Productos U y V se preparan de una manera similar al Producto T, excepto que se utilizan 0,128 g de glicidil 4-nonilfeniléter (0,2% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI) para preparar el Producto U, y 0,32 g de glicidil 4-nonilfeniléter (0,5% en moles basado en el peso unitario recurrente de PEI) se utilizan para preparar el producto V, en lugar de la cantidad de glicidil 4-nonilfeniléter utilizada para preparar el Producto T.

- 5 Ensayos que comparan Productos S, T, U y V (Tabla 6) de acuerdo con Procedimiento de Ensayo A demuestran que los Productos E, F y G relativamente más hidrofóbicos dan una reducción significativamente mejor en la cantidad de sodalita precipitada, y que los productos que contienen niveles relativamente bajos de nonilfenilo (NP) proporcionan un comportamiento mejorado.

Tabla 6:% de Sodalita Precipitada

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

10

Ejemplos 7-15

20,0 g de trietilentetramina (TETA) se disuelven en una mezcla de 50 ml de agua desionizada y 2,0 g de hidróxido de sodio al 50%. Mientras se agita, se añaden gota a gota 7,8 g de glicidiloxipropiltrimetoxisilano y la mezcla resultante se agita durante una hora. Luego se añaden gota a gota 10,1 g de epiclorhidrina (Epi). La temperatura se mantiene por debajo de 30° C enfriando en un baño de hielo. Después de completar una exoterma, se añaden gota a gota 14,6 g de hidróxido de sodio al 50%, con enfriamiento para mantener la temperatura por debajo de 30° C para dar un producto de reacción polimérico (Ejemplo 7).

15

Los productos poliméricos de los Ejemplos 8-15 se preparan de manera similar, excepto que: en los Ejemplos 8-11 y 13, aproximadamente un tercio (sobre una base molar) de la trietilentetramina se reemplaza por 1,8-diaminooctano (Ejemplo 8), diaminoisoforona (Ejemplo 9), 1,2-diaminoetano (Ejemplo 10), 1,3-diaminopropano (Ejemplo 11) o 1,6-diaminohexano (Ejemplo 13); en el Ejemplo 12, 20,0 g de trietilentetramina se hacen reaccionar primero con 0,2 moles (basado en TETA y Epi) de glicidilnonilfenol (GNP) durante 5 h a 80° C antes de reaccionar con la epiclorhidrina, el hidróxido de sodio y el glicidiloxipropiltrimetoxisilano; y en los Ejemplos 14 y 15, la TETA se reemplaza por N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina (BAPED) y N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina (BAPPD), respectivamente. Las composiciones de los polímeros resultantes se muestran en la Tabla 7A. Los valores "% en moles" se expresan como porcentajes del monómero con la cadena principal polimérica total (suma de todas las aminas y epiclorhidrina).

20

25

30

35

Tabla 7A: Composiciones poliméricas

Ejemplo	Amina oligomérica	Diamina	Moles Tetramina	% en moles Tetramina	Moles Diamina	% en moles Diamina	Moles Epi	% en moles Epi	Moles de cadena principal polimérica total	Moles GNP	Moles silano	% en moles silano
7	TETA	Ninguna	1	55,56		0,00	0,80	44,44	1,80		0,24	13,33
8	TETA	1,8-diaminooctano	0,7	33,33	0,60	28,57	0,80	38,10	2,10		0,24	11,43
9	TETA	diaminoisoforona	0,7	33,33	0,60	28,57	0,80	38,10	2,10		0,24	11,43
10	TETA	1,2-diaminoetano	0,7	33,33	0,60	28,57	0,80	38,10	2,10		0,24	11,43
11	TETA	1,3-diaminopropano	0,7	33,33	0,60	28,57	0,80	38,10	2,10		0,24	11,43
12	TETA	ninguna	1	55,56		0,00	0,80	44,44	1,80	0,20	0,24	13,33
13	TETA	1,6-diaminohexano	0,7	33,33	0,60	28,57	0,80	38,10	2,10		0,24	11,43
14	BAPED	ninguna	1	55,56		0,00	0,80	44,44	1,80		0,24	13,33
15	BAPPD	ninguna	1	55,56		0,00	0,80	44,44	1,80		0,24	13,33
TETA = trietilentetramina BAPED = N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina BAPPD = N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina Epi = Epiclorhidrina												
Ejemplo 12 fue preparado con 0,2 moles de GMP.												

Los polímeros de los Ejemplos 7-15 comprenden una unidad recurrente de la fórmula (I) y una unidad recurrente de la fórmula (II), en que E es $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, A^1 es $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, R'' es Na, y en que A^2 , T y Q se muestran en la Tabla 7B que figura a continuación.

5

Tabla 7B: Composiciones poliméricas

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

Ejemplos 16A-N

Ensayos que comparan los productos poliméricos de los Ejemplos 7-15 de acuerdo con Procedimiento de Ensayo A de muestran (Tabla 8) que el relativamente más hidrofóbico de los Ejemplos 7-15 generalmente dan una mejor reducción en la cantidad de sodalita precipitada. Para estos ensayos, el blanco no contiene polímero.

10

15

Tabla 8:% de Sodalita Precipitada

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

Ejemplos 17-30

- 5 Un líquido sintético difícil de tratar (representativo de una corriente de residuos nucleares de alta concentración) se prepara disolviendo las sales apropiadas en agua para proporcionar la composición mostrada en la Tabla 9.

Tabla 9

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

- 10 Una serie de polietileniminas hidrofóticamente modificadas se preparan de una manera similar a la descrita para el Producto B1 en el Ejemplo 1 anterior, excepto que se utilizan el cloruro de butilo (tipo hidrofóbico: B), cloruro de hexilo (tipo hidrofóbico: H) o 4-nonilfenilglicidiléter (tipo hidrofóbico: GNP) en lugar de cloroctano. Los ensayos se realizan comparando el comportamiento de los productos poliméricos resultantes entre sí, utilizando el líquido sintético difícil de tratar descrito en la Tabla 9, de acuerdo con el método de ensayo arriba descrito. Los resultados mostrados en la Tabla 10 ilustran la utilidad de estos productos poliméricos para reducir la cantidad de sodalita

precipitada en este líquido sintético difícil de tratar. En la Tabla 10, el % de incrustaciones se reseña como un porcentaje del blanco en el que no se utilizó inhibidor de incrustaciones.

Tabla 10

Ejemplo	Contenido de silano % en moles	PEI PM	Tipo hidrofóbico y % en moles	Dosis mg/L	% de incrustaciones frente a blanco
17	4	25 k	B (5%)	300	9
18	4	25 k	B (11%)	300	10
19	4	25 k	B (18%)	300	10
20	4	25 k	B (25%)	300	14
21	4	25 k	H (5%)	300	7
22	4	25 k	H (11%)	300	9
23	4	25 k	H (18%)	300	11
24	4	25 k	H (25%)	300	12
25 *	4	1,2k	Ninguno	300	99
26	4	1,2 k	PNB (2%)	300	100
27	4	1,2 k	PNB (5%)	300	80
28	4	1,2 k	PNB (10%)	300	4
29	4	1,2 k	PNB (15%)	300	2
30	4	25 k	PNB (8%)	300	25

5 **Ejemplos 31-34**

El polímero nº 1 se prepara de la misma manera que el Producto C en el Ejemplo 2, excepto que se utiliza el doble de glicidil 4-nonilfeniléter (2% en moles basado en el peso unitario de PEI).

El polímero nº 2 se prepara de la misma manera que el Producto C en el Ejemplo 2, excepto que se utiliza glicidil 2-etilhexiléter (2% en moles basado en el peso unitario de PEI) en lugar de glicidil 4-nonilfeniléter.

10 El polímero nº 3 se prepara de la misma manera que el Producto C en el Ejemplo 2, excepto que se utiliza glicidil octildecil éter (2% en moles basado en el peso unitario de PEI) en lugar de glicidil 4-nonilfeniléter.

Ensayos que comparan los Productos nº 1, nº 2 y nº 3 con el Producto A se llevan a cabo de acuerdo con los Procedimientos de Ensayo A y C (Tabla 11). Los resultados demuestran que los polímeros relativamente más hidrofóbicos de los Ejemplos 31-33 proporcionan reducciones de incrustaciones significativamente mejores que el Producto A menos hidrofóbico para los dos líquidos difíciles de tratar.

15

Tabla 11:% de Sodalita Precipitada

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

Ejemplos 35-52

5 Los productos mostrados en las Tablas 12 y 13 que figuran a continuación se preparan con el mismo PEI y de la misma manera que el producto F en el Ejemplo 3, excepto que el grupo nonilfenilo se reemplaza por con octilo/decilo (10% en moles frente a PEI) o 2-etilhexilo (5% en moles frente a PEI), y el % en moles de glicidoxipropiltrimetoxisilano frente a PEI se varía tal como se muestra. Los resultados de los ensayos realizados con estos polímeros de acuerdo con los Procedimientos de Ensayo A, B y C demuestran que los polímeros relativamente más hidrofóbicos proporcionan generalmente reducciones en las incrustaciones significativamente mejores que los polímeros de control para los tres líquidos difíciles de tratar.

Tabla 8

		% de sodalita formada frente a blanco (sin reactivo añadido)			
		Procedimiento de ensayo A		Procedimiento de ensayo C	
		-----Dosificación-----			
	<u>Grupo hidrofóbico (silano)</u>	<u>4 ppm</u>	<u>10 ppm</u>	<u>5 ppm</u>	<u>10 ppm</u>
Producto D	ninguno (4% de silano)		100		
Producto nº 4	10% de octilo/decilo (4% de silano)	0		4,7	3,3
Producto nº 5	10% de octilo/decilo (5% de silano)	0		3,1	1,7
Producto nº 6	10% de octilo/decilo (6% de silano)	0		2,0	1,8
Producto nº 7	10% de octilo/decilo (8% de silano)	0		2,3	0,4
Producto F	5% de nonilfenilo (4% de silano)	0		8,2	0,2
Producto K	5% de nonilfenilo (6% de silano)	1,8		8,0	0,7
Producto nº 8	5% de 2-etilhexilo (4% de silano)	2,3		10,7	3,5
Producto M	5% de 2-etilhexilo (6% de silano)	0,6		4,2	0,9
Producto nº 9	5% de 2-etilhexilo (8% de silano)	4,0		5,9	1,1

10

Tabla 9

		% de sodalita formada frente a blanco (sin reactivo añadido)			
		Procedimiento de ensayo A		Procedimiento de ensayo B	
		-----Dosificación-----			
	<u>Grupo hidrofóbico (silano)</u>	<u>4 ppm</u>	<u>10 ppm</u>	<u>5 ppm</u>	<u>10 ppm</u>
Producto D	ninguno (4% de silano)		100		
Producto nº 4	10% de octilo/decilo (4% de silano)	0		4,7	(7,2)
Producto nº 5	10% de octilo/decilo (5% de silano)	0		6,4	1,2
Producto nº 6	10% de octilo/decilo (6% de silano)	0		5,7	0
Producto nº 7	10% de octilo/decilo (8% de silano)	0		0	0
Producto K	5% de nonilfenilo (6% de silano)	1,8		0	0
Producto M	5% de 2-etilhexilo (6% de silano)	0,6		1,3	0
Producto nº 9	5% de 2-etilhexilo (8% de silano)	4,0		5,9	1,1

Ejemplos 53-104

15 Productos poliméricos se preparan y se someten a ensayo tal como se describe en los Ejemplos 1-52 anteriores, excepto que sales de potasio de los polímeros se preparan por hidrólisis con hidróxido de potasio en lugar de hidróxido de sodio. Se logran resultados similares.

Ejemplos 105-156

Productos poliméricos se preparan y se someten a ensayo tal como se describe en los Ejemplos 1-52 anteriores, excepto que sales de potasio de los polímeros se preparan por hidrólisis con hidróxido de amonio en lugar de hidróxido de sodio. Se logran resultados similares.

20 Los expertos en la técnica apreciarán que pueden realizarse diversas modificaciones y cambios sin apartarse del alcance de las realizaciones descritas en esta memoria. Se pretende que estas modificaciones y cambios caigan dentro del alcance de las realizaciones descritas en esta memoria, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

H, un catión metálico, un catión amonio, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido, aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido y alqueno C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido.

7. El método de la reivindicación 6, en el que al menos uno de los grupos de conexión orgánicos A¹ y A² es -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-.

5 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en el que al menos uno de los primer y segundo radicales hidrocarbilo T, E y Q es alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido, aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido o alqueno C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en el que al menos uno de los primeros radicales hidrocarbilo T y E se selecciona de -(CH₂)₂- y -CH₂-CH(OH)-CH₂-.

10 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en el que el producto de reacción polimérico comprende al menos 1 por ciento en moles de unidades recurrentes de la fórmula (I) y al menos 1 por ciento en moles de unidades recurrentes de la fórmula (II), basado en los moles totales de unidades recurrentes en el polímero.

15 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en el que Q se selecciona de butilo, 2-etilhexilo, fenilo, cresilo, nonilfenilo, cetilo, octenilo y octadecilo.

12. El método de la reivindicación 11, en el que al menos uno de los grupos de conexión orgánicos A¹ y A² es -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que R" = ion metálico del Grupo I, ion metálico del Grupo II, o NR¹₄.

20 14. El método de la reivindicación 1, en el que:
la poliamina comprende un resto (NR⁴₂)-J-(NR⁴₂);
J es un fragmento de hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende de 2 a 40 carbonos; y
cada uno de los R⁴ es independientemente H, alquilo C₁₋₈ opcionalmente sustituido o arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido.

25 15. El método de la reivindicación 14, en el que el segundo compuesto reactivo con nitrógeno comprende al menos dos restos reactivos con nitrógeno.

30 16. El método de la reivindicación 1, en el que:
la poliamina se selecciona de polietilenimina, trietilentetramina, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano; 1,5-diaminopentano, 1,5-diaminohexano, 1,8-diaminooctano y diaminoisoforona;
el primer compuesto reactivo con nitrógeno se selecciona de glicidoxipropiltrimetoxisilano y cloropropiltrimetoxisilano; y
el segundo compuesto reactivo con nitrógeno se selecciona de sulfato de dimetilo, cloroctano, clorohexano, cloruro de bencilo, epiclorhidrina, glicidil-4-nonilfeniléter, butil glicidil éter, 2-etilhexil-glicidiléter, fenil-glicidil-éter, alquil C₁₂-C₁₄-glicidiléter, cresil-glicidil.éter, anhídrido octenilsuccínico y anhídrido octadecenilsuccínico.

35 17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16,
en el que la composición que comprende el producto de reacción polimérico se introduce en una corriente de proceso del proceso, y dicha corriente de proceso comprende al menos una seleccionada de: una concentración de sulfato de al menos 1 g/L, una concentración de óxido de hierro finamente dispersado de al menos 20 mg/L, una concentración de sodalita finamente dispersada de al menos 20 mg/L, y una concentración combinada de
40 nitrato/nitrito de al menos 0,5 molar.

18. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el proceso es un proceso de alúmina Bayer.

45 19. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el proceso comprende una corriente de proceso, y la cantidad del producto de reacción polimérico que es eficaz para reducir o eliminar incrustaciones de aluminosilicato en la corriente de proceso está en el intervalo de 1 ppm a 500 ppm, en peso basado en la corriente del proceso.