

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 929**

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

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2013 E 17184191 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3275844**

54 Título: **Monómeros fluorescentes para la preparación de polímeros de tratamiento marcados útiles en sistemas de agua industriales**

30 Prioridad:

28.12.2012 US 201213730087

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

24.02.2021

73 Titular/es:

**ECOLAB USA INC. (100.0%)
370 Wabasha Street N.
St. Paul, MN 55102-1390, US**

72 Inventor/es:

**ATKINS, JEFFEREY M.;
MORIARTY, BARBARA E. y
ZINN, PAUL J.**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 807 929 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

Monómeros fluorescentes para la preparación de polímeros de tratamiento marcados útiles en sistemas de agua industriales

5 Antecedentes de la invención

10 La presente invención se refiere en general a monómeros fluorescentes. Otro aspecto se refiere a los polímeros de tratamiento marcados que contienen estos monómeros fluorescentes. Un aspecto adicional se refiere al uso de polímeros de tratamiento marcados que contienen monómero(s) fluorescente(s) en los sistemas de agua industriales.

15 En muchos sistemas de agua industriales que emplean polímeros como agentes de tratamiento de agua, puede ser conveniente marcar o marcar dichos polímeros para facilitar el monitoreo de los mismos. Por el término "monitoreo" se entiende en este documento cualquier tipo de rastreo o localización 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, que incluye el monitoreo singular o intermitente o continuo. Por ejemplo, puede ser conveniente monitorear los polímeros de tratamiento de agua en sistemas de agua, o monitorear los polímeros que pueden estar presentes en los fluidos de desecho antes de desecharlos, o monitorear el polímero usado en los fluidos para aplicaciones en el fondo de pozos de petróleo, o monitorear polímeros que pueden estar presente en fluidos usados para lavar un producto fabricado.

20 Como se ve en la lista anterior de posibles aplicaciones de monitoreo de polímeros, el propósito de dicho monitoreo puede ser rastrear o localizar o determinar el nivel del propio polímero, o rastrear o localizar o determinar el nivel de alguna sustancia en asociación con el polímero, o para determinar alguna propiedad del polímero o sustancia en asociación con el polímero, por ejemplo, su lixiviabilidad.

25 Existen muchos sistemas de agua industriales. Debido a que los recursos hídricos se están volviendo limitados y se requiere una utilización eficiente del agua, se han adoptado varios métodos para reducir la cantidad de agua usada en todos los sistemas de agua industriales. A medida que se ponen en práctica los métodos para reducir la cantidad de agua, pueden ocurrir eventos desfavorables. Estos eventos desfavorables ocurren porque la calidad del agua en el sistema se deteriora progresivamente. Estos eventos desfavorables pueden incluir la formación de incrustaciones.

30 Para prevenir o minimizar eventos desfavorables, se han usado varios tipos de agentes de tratamiento para el tratamiento de los sistemas de agua. Se ha encontrado que las sustancias orgánicas, que incluyen ciertos tipos de polímeros de tratamiento, son efectivas para prevenir la formación de incrustaciones. Estos ciertos tipos de polímeros de tratamiento son conocidos por los expertos habituales en la técnica del tratamiento de aguas industriales y son ampliamente usados por sí mismos o como uno de los muchos componentes posibles en los productos de inhibición de incrustaciones.

35 Cuando se usa un polímero de tratamiento para evitar la formación de incrustaciones, la concentración del polímero de tratamiento en el sistema de agua es el factor importante para que el polímero de tratamiento realice la función deseada con buena eficiencia. Por ejemplo, un polímero de tratamiento añadido a un sistema de agua de enfriamiento puede ser consumido por muchas causas. Con el consumo, la cantidad de polímero de tratamiento disuelto en el agua de enfriamiento no permanece igual a 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.

40 En la práctica general, la cantidad de polímero de tratamiento añadido al agua en un sistema de agua industrial puede medirse mediante el uso de varios métodos analíticos. El uso de un marcador fluorescente inerte o método de medición del balance de masa como se describe en las patentes de los Estados Unidos 4,783,314; 4,992,380; y 5,171,450, para realizar este análisis es conocido en la técnica.

45 En el método del marcador fluorescente inerte, se añade un marcador fluorescente inerte a un sistema de agua industrial, y la cantidad de marcador fluorescente inerte añadido es proporcional a la cantidad del polímero de tratamiento añadido. Al usar un fluorómetro para medir la señal fluorescente del marcador fluorescente inerte, la cantidad del marcador fluorescente inerte puede determinarse mediante el uso de una curva de calibración para relacionar la cantidad de señal fluorescente detectada con la cantidad del marcador fluorescente inerte presente. Debido a que el marcador fluorescente inerte y el polímero de tratamiento se añaden al sistema de agua industrial en proporciones conocidas, al conocer la cantidad de marcador fluorescente inerte presente también significa que se conoce la cantidad de polímero de tratamiento presente.

50 El método del marcador fluorescente inerte puede realizarse en línea y en tiempo real para que cualquier cambio en la cantidad de polímero de tratamiento que se añade al sistema pueda realizarse de inmediato. Como complemento al uso de un sistema de marcaje inerte, se ha encontrado que los polímeros de tratamiento que se usan como componentes de inhibidores de incrustaciones en sistemas de agua industriales podrían monitorearse si se marcan con un monómero fluorescente. La cantidad de monómero fluorescente incorporado en el polímero de tratamiento marcado debe ser suficiente para que la fluorescencia del polímero de tratamiento marcado pueda medirse

adecuadamente; sin embargo, no debe ser tanto que disminuya el rendimiento del polímero de tratamiento marcado como agente de tratamiento para el agua. Debido a que la concentración del polímero de tratamiento marcado puede determinarse mediante el uso de un fluorómetro, ahora es posible medir el consumo del polímero de tratamiento marcado directamente. Es importante poder medir el consumo directamente porque el consumo de un polímero de tratamiento generalmente indica que está ocurriendo un evento no deseado, como la incrustación. Por lo tanto, al poder medir el consumo del polímero de tratamiento marcado, puede lograrse una medición en línea, en tiempo real, in situ de la actividad de la incrustación en el sistema de enfriamiento.

Hay una serie de procesos de medición de fluorescencia y procesos de polímeros marcados conocidos en la técnica. Algunos ejemplos se describen en las patentes de los 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, 3,748,330, US 2004/063889 A1 y 4,377,703, Solicitudes internacionales de patentes publicadas: WO 2011/036075 A1 y WO2008/001036 A2, documento de patente canadiense CA 884330 A, documentos de patente 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 documentos científicos: Synthesis of a Novel Oxoxanthenoisouino-line via a Palladium-Catalysed Cross-Coupling Reaction: as a Fluorophore, por Mark P Prickett y otros, Tetrahedron Letters, vol. 41, número 16, págs. 2987-2990 (2000) y Benzo[k,l], xanteno-3, 4-dicarboximidas y benzimidazoxantenoisouinolinonas: colorantes amarillos y naranjas para fibras de polímeros sintéticos, por AT Peters y otros, Journal of the Society of Dyers and Colourists, vol. 105, número 1, págs. 29-35 (1989). Sin embargo, hay pocos polímeros de tratamiento marcados viables para su uso como polímeros de tratamiento en sistemas de agua industriales. Por lo tanto, es conveniente producir polímeros de tratamiento marcados adicionales que tengan una señal fluorescente de manera que pueda usarse un fluorómetro para medir la señal fluorescente del polímero de tratamiento marcado y determinar la concentración de polímero de tratamiento marcado actualmente presente en el sistema de agua industrial a partir de esa información.

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

Por lo tanto, está claro que existe una utilidad definitiva en los nuevos métodos y composiciones para fabricar y usar polímeros de tratamiento marcados.

Breve resumen de la invención

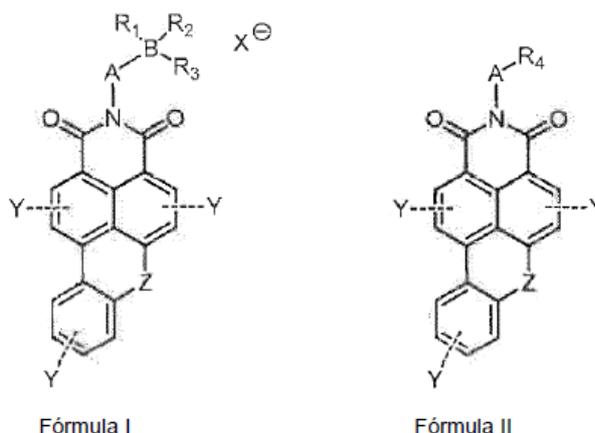
Al menos una modalidad de la invención está dirigida a nuevos monómeros, nuevos polímeros hechos a partir de esos monómeros y nuevos métodos de su uso como polímeros marcados.

Un aspecto se dirige a un método para mantener una cantidad deseada de polímero de tratamiento marcado en un sistema de agua industrial que comprende las etapas de: a) añadir un marcador inerte y un polímero de tratamiento marcado al agua de un sistema de agua industrial, de manera que la concentración de dicho polímero de tratamiento marcado está presente en dicha agua, b) mediante el uso de un fluorómetro para detectar las señales fluorescentes de dicho marcador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado, c) convertir las señales fluorescentes de dicho marcador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado a la concentración de dicho marcador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado, y d) ajustar la concentración de dicho polímero de tratamiento marcado de acuerdo con la concentración deseada para dicho polímero de tratamiento marcado en dicho sistema de agua industrial.

El polímero de tratamiento marcado puede seleccionarse del grupo que consiste en: $G_aQ_jW_t$, $G_aQ_vW_fS_c$, y cualquier combinación de los mismos, G, Q, W y S pueden ser unidades monoméricas (un polímero es una cadena de unidades monoméricas unidas químicamente) que forman una columna vertebral de una cadena de polímero. G es la marca y Q, W y S son otras unidades monoméricas. La distribución de G, Q, W y S a lo largo de la cadena del polímero está en orden aleatorio y en cantidades relativas de a, j, t, v, f y c. Para el polímero $G_aQ_vW_fS_c$ a puede ser de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,00 por ciento en moles; v puede ser de aproximadamente 0 a aproximadamente 97,999 por ciento en moles; f puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 97,999 por ciento en moles; c puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 por ciento en moles; 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 formado por múltiples tipos de unidades monoméricas.

G puede seleccionarse del grupo que consiste en: Fórmula I, Fórmula II,



20 En la Fórmula I: Y puede ser uno o más de los siguientes: 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: CH₂, C=O, CR₂, NH, NR, NH₂⁺, NR₂⁺, NOH, O, S, SO o SO₂; R₁ y R₂ pueden ser alquilo; R₃ puede seleccionarse del grupo que consiste en alilo, 2-hidroxi-3-aliloxipropilo, vinil bencilo, 3-metacrilamidopropilo, 3-acrilamidopropilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo. A puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilo, alquiloxialquilo, alquilamidoalquilo, arilo o inexistente; con la condición de que cuando A no exista, B sea nitrógeno (N) y B esté unido directamente al nitrógeno de la imida, B puede ser azufre o nitrógeno con la condición de que cuando B sea azufre solo esté presente uno de R₁ o R₂. X puede ser un contraión aniónico.

30 En la Fórmula II: Y puede ser uno o más de los siguientes: 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: CH₂, C=O, CR₂, NH, NR, NH₂⁺, NR₂⁺, NOH, SO o SO₂; A puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilo, alquiloxialquilo, alcoxi, alquilamidoalquilo, alquilamino, NH, arilo o inexistente, R₄ se selecciona del grupo que consiste en alilo, acrilo, metacrilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo.

35 Q puede seleccionarse del 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 lo mismo que W.

S puede seleccionarse del grupo que consiste en sulfometilacrilamida y sulfoetilacrilamida.

40 W puede seleccionarse del 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-terc butilacrilamida, N-isopropilacrilamida, butoximetilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, sales cuaternarias de cloruro de metilo dimetilaminoetilacrilato, sales cuaternarias de cloruro de bencilo dimetilaminoetilacrilato, sal cuaternaria de sulfato de metilo dimetilaminoetilacrilato, sal cuaternaria de sulfato de metilo dimetilaminoetilmetacrilato, sales cuaternarias de sulfato de metilo dimetilaminoetilacrilamida, sales cuaternarias de sulfato de metilo dimetilaminopropilacrilamida, sales cuaternarias de sulfato de metilo dimetilaminopropilmetacrilamida, cloruro de dialildimetilamonio, N-vinil formamida, sales ácidas de dimetilaminoetilmetacrilato (que incluye pero no se limitan a sales de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico), sal cuaternaria de cloruro de metilo dimetilaminoetilmetacrilato, sal cuaternaria de cloruro de bencilo dimetilaminoetilmetacrilato, cloruro de metacrilamidopropil trimetilamonio, cloruro de acrilamidopropil trimetilamonio, cloruro de metilenbis acrilamida, dialilamina, sales ácidas de dialilamina, trialilamina, sales ácidas de trialilamina, dimetacrilato de etilenglicol, acrilato de hidroximetilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, metacrilato de glicidilo, ácido acrilamidometilpropano sulfónico y la sal de sodio del mismo, alcohol vinílico, acetato de vinilo y N-vinilpirrolidona.

Descripción detallada de la invención

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

65 "**Aldrich**" significa Aldrich Chemical Company, PO Box 2060, Milwaukee, WI 53201 Estados Unidos, Números de teléfono (414) 273-3850 y (800) 558-9160;

"**Amina alifática**" se refiere a aminas en las que el grupo amina está unido a un átomo de carbono saturado;

"**Alcoxi**" significa un resto de la fórmula RO-, donde R es alquilo;

"**Alcoxilalquilo**" significa un resto de la fórmula R-O-R₁, donde R y R₁ son alquilo;

"**Alquilamidoalquilo**" significa un resto de la fórmula R-C(O)NH-R₁, donde R y R₁ son alquilo;

"**Alquilamino**" significa un resto de la fórmula R-NH-, donde R es alquilo;

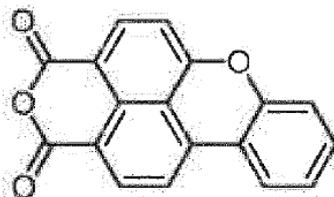
"**Alquilo**", cada vez que se usa, significa un resto hidrocarbonado completamente saturado con 1 a 10 átomos de carbono;

"**Alilo**" significa un resto de la fórmula -CH₂CH=CH₂;

"**Contraión aniónico**" significa un ion orgánico o inorgánico que tiene una carga negativa para contrarrestar la carga positiva presente en el monómero. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a cloruro, sulfato, acetato, metilsulfato, hidróxido y bromuro;

"**Arilo**" significa un resto de la fórmula Ar-, donde Ar es una unidad aromática;

"**Benzoxanteno**" significa un resto de la fórmula:



"**Agente de ramificación**" significa un "Agente de reticulación" que se administra a un nivel bajo (menos del 0,05 por ciento en peso basado en el peso del polímero). Se entiende que los Agentes de ramificación se añaden para formar "ramas" no reticuladas;

"**Carboxilato**" significa un resto de -C(O)OM, donde M es H, Na u otro contraión catiónico,

"**Agente de transferencia de cadena**" significa cualquier molécula, usada en la polimerización por radicales libres, que reaccionará con un radical polimérico formando un polímero muerto y un radical nuevo. Los agentes de transferencia de cadena representativos están listados por KC Berger y G. Brandrup, "Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent, and Additive in Free Radical Polymerization," Sección II, págs. 81-151, en "Polymer Handbook", editado por J. Brandrup y EH Immergut, tercera edición, 1989, John Wiley & Sons, Nueva York.

"**Agente de reticulación**" significa una composición de materia que une químicamente dos cadenas poliméricas distintas, como una composición que une un monómero insaturado con etileno que contiene al menos dos sitios de insaturación con etileno o que contiene un sitio de insaturación con etileno y un sitio de un grupo reactivo tal como un epóxido o un aldehído. Puede añadirse un agente de reticulación para ramificar o aumentar el peso molecular del polímero de tratamiento marcado de esta invención. Los agentes de reticulación representativos incluyen N,N-metilenbisacrilamida, N,N-metilenbismetacrilamida, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, polipropileno-benceno, N-vinil acrilamida, divinil benceno, sales de trialilamonio, N-metil alilacrilamida, acrilato de glicidilo, acroleína, metilolacrilamida, glioxal, epiclorhidrina y similares. El reticulante puede añadirse de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 10, preferentemente de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 0,2 por ciento en peso basado en el peso del polímero;

"**Dialquilamino**" significa un resto de la fórmula R₂₁-N-R₂₂, donde R₂₁ y R₂₂ son alquilo;

"**Halógeno**" significa un resto seleccionado del grupo que consiste en F, Cl, Br e I;

"**HLB**" significa el equilibrio hidrofílico-lipofílico de una composición que es una medida del grado en que es hidrofílica o lipofílica, puede determinarse mediante la ecuación:

$$HLB = 20 * Mh/M$$

en donde Mh es la masa molecular de la porción hidrofílica de la Molécula, y M es la masa molecular de la molécula completa, lo que da un resultado en una escala de 0 a 20. Un valor HLB de 0 corresponde a una molécula completamente lipofílica/hidrofóbica, y un valor de 20 corresponde a una molécula completamente hidrofílica/lipofílica. Los valores de HLB se caracterizan por:

HLB < 10: Lípido soluble (insoluble en agua)

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

HLB de 4 a 8 indica un agente antiespumante

HLB de 7 a 11 indica un emulsionante W/O (agua en aceite)

HLB de 12 a 16 indica emulsionante O/W (aceite en agua)

HLB de 11 a 14 indica un agente humectante

HLB de 12 a 15 indica un detergente

HLB de 16 a 20 indica un solubilizador o hidrotropo.

"**Hidroxiálquilo**" significa un resto donde un grupo -OH está unido a un grupo alquilo;

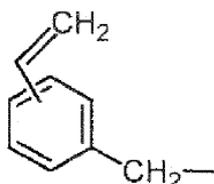
"**Espectrometría**" y "**Espectroscopía**" significa el proceso de analizar la interacción entre una muestra de materia y la radiación electromagnética para determinar una o más propiedades físicas de la muestra de materia. Las formas de radiación electromagnética usadas incluyen, pero no se limitan a, una o más radiaciones de microondas, terawave, infrarrojo, infrarrojo cercano, visible, ultravioleta, rayos X. El análisis incluye mediciones de una o más de la absorción de la radiación, emisión, fluorescencia, colorimetría, cambios de color, reflexión, dispersión, impedancia, refracción y resonancia de la radiación por la muestra de materia.

"**Amina alifática sustituida**" significa aminas en las que el grupo amina está unido a un carbono saturado de una molécula orgánica que puede tener grupos funcionales tales como hidroxilo, carboxilo, etc.;

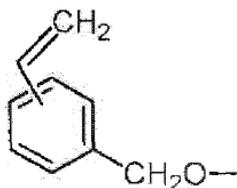
"**Tensioactivo**" es un término amplio que incluye tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y de ion híbrido. Las descripciones habilitantes de los tensioactivos se indican en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Tercera Edición, volumen 8, páginas 900-912, y en McCutcheon's Emulsifiers and detergents.

"**Vinilo**" significa un resto que tiene un doble enlace carbono-carbono;

"**Vinilbencilo**" significa un resto de la fórmula;



"**Vinilbencioxi**" significa un resto de la fórmula:



"**Soluble en agua**" significa materiales que son solubles en agua al menos al 3 %, en peso, a 25 grados C.

En el caso de que las definiciones anteriores o una descripción indicada en otra parte de esta solicitud sea inconsistente con un significado (explícito o implícito) que se usa comúnmente, en un diccionario o en una fuente, la solicitud y los términos de la reivindicación en particular se entienden para ser interpretados de acuerdo con la definición o descripción en esta aplicación, y no de acuerdo con la definición común, la definición del diccionario o la definición. A la luz de lo anterior, en el caso de que un término solo pueda entenderse si está interpretado por un diccionario, si el término está definido por la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, quinta edición, (2005), (Publicado por Wiley, John & Sons, Inc.) esta definición controlará cómo se definirá el término en las reivindicaciones,

En al menos una modalidad de la invención, uno o más monómeros fluorescentes son útiles en la preparación de polímeros de tratamiento marcados que contienen los mismos, siendo dichos polímeros de tratamiento marcados a su vez capaces de proporcionar un medio para lograr un mejor monitoreo en los sistemas de agua industriales.

En al menos una modalidad, se usa un fluoróforo mediante el uso de un resto benzoxanteno. Tiene un perfil espectral ventajoso con respecto a la interferencia de fluorescencia de fondo estándar, lo que conduce a una mejor detección de la señal. También puede incorporarse dentro de un polímero soluble en agua en niveles de carga más bajos que los materiales de marcaje de la técnica anterior.

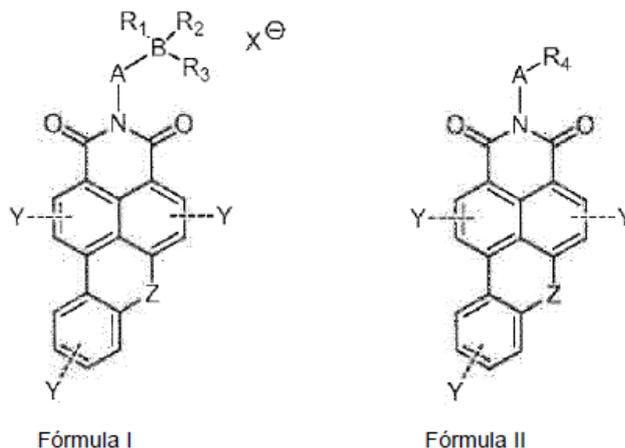
Si bien los benzoxantenos se han usado como colorantes fluorescentes para textiles y polímeros de HDPE, la técnica anterior no contempla el uso del fluoróforo de benzoxanteno como una marca fluorescente para polímeros solubles en agua. Además, estas marcas muestran una serie de resultados inesperados. El fluoróforo de benzoxanteno tiene mayor intensidad y mejor estabilidad de halógeno que las etiquetas actuales. Además, tiene una mejor estabilidad a la luz en comparación con el polímero marcado actual a través de fluorescencia. Una estructura de benzoxanteno sulfonado ha mejorado la solubilidad en agua, mientras que el benzoxanteno no sulfonado es soluble en aceite. Esto también significa que el benzoxanteno puede incorporarse dentro de un polímero soluble en agua en niveles de carga más bajos que las marcas actuales. El fluoróforo de benzoxanteno tiene un perfil espectral ventajoso con respecto a la fluorescencia de fondo estándar en aguas de las torres de enfriamiento.

Una ventaja de los monómeros fluorescentes de esta invención es que, en su uso en la formación de un polímero de tratamiento marcado, el monómero fluorescente no se ve afectado significativamente por otras estructuras en el polímero o por otros ingredientes en el sistema. Por lo tanto, los polímeros son estables en presencia de biocidas

oxidantes que contienen cloro y/o bromo, disponibles de Nalco an Ecolab Company, 1601 West Diehl Rd, Naperville, IL 60563.

Una 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 longitud de onda visible cercana (> 390 nm), permitiendo así el uso de instrumentación de estado sólido y potencialmente minimizar las interferencias que generalmente ocurren en la región de longitud de onda UV.

En al menos una modalidad, el monómero fluorescente se selecciona del grupo que consiste en un compuesto de: Fórmula I, Fórmula II, y cualquier combinación de los mismos.



Fórmula I

Fórmula II

En la Fórmula I: Y es uno o más de los siguientes: 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: CH₂, C=O, CR₂, NH, NR, NH₂, NR₂⁺, NOH, O, S, SO o SO₂; R₁ y R₂ son alquilo; R₃ se selecciona del grupo que consiste en alilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 3-metacrilamidopropilo, 3-acrilamidopropilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo. A se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquiloalquilo, alquilamidoalquilo, arilo o inexistente, con la condición de que cuando A sea inexistente, B sea nitrógeno (N) y B esté unido directamente al nitrógeno de imida. B es azufre o nitrógeno con la condición de que cuando B es azufre solo esté presente uno de R₁ o R₂; X es un contraión aniónico;

En la fórmula II; Y es uno o más de los siguientes: 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: CH₂, C=O, CR₂, NH, NR, NH₂⁺, NR₂⁺, NOH, SO o SO₂; A se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquiloalquilo, alcoxi, alquilamidoalquilo, alquilamino, NH, arilo o inexistente; R₄ se selecciona del grupo que consiste en alilo, acrilo, metacrilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 2-acriloxietilo y 2-metacriloxietilo.

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

Los nombres aceptables para las unidades monoméricas de Fórmula I son:

Sulfonado - N - (3-N', N'-Dimetilaminopropil) Benzo (k,l) xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-Hidroxi-3-Aliloxi-propilo Cuat y

Sulfonado - N - (3-N', N'-Dimetilaminopropil) Benzo (k,l) sulfonilxanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-Hidroxi-3-Aliloxipropilo Cuat.

Los monómeros de Fórmula I pueden sintetizarse haciendo reaccionar un anhídrido dicarboxílico de benzoxanteno o un anhídrido dicarboxílico de benzoxanteno sulfonado con una amina primaria. La amina puede ser alifática, vinilo, alifática sustituida o hidrazina. Los disolventes adecuados incluyen 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 pueden obtenerse de Aldrich. Los restos polimerizables pueden introducirse mediante sustitución en el anillo aromático o durante la cuaterización o imidización,

El "marcaje" del polímero mediante el uso de los monómeros fluorescentes de esta invención se logra al sintetizar el polímero en presencia del monómero fluorescente.

En al menos una modalidad, la Fórmula I y/o la Fórmula II se usan para sintetizar polímeros de tratamiento marcados de fórmulas: (1) $G_aQ_jW_t$ y (2) $G_aQ_vW_fS_c$, en donde:

Para:

5
 (1) $G_aQ_jW_t$:
 G se selecciona del grupo que consiste en Fórmula I y/o Fórmula II, como se definió previamente; Q se selecciona del 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 selecciona del grupo que consiste en:
 10 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, estirenosulfonato, N-tercbutilacrilamida, N- isopropilacrilamida, butoximetilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, sales cuaternarias de cloruro de metilo dimetilaminoetil acrilato, sales cuaternarias de cloruro de bencilo dimetilaminoetil acrilato, sal cuaternaria de sulfato de metilo dimetilaminoetil acrilato, sal cuaternaria de sulfato de metilo dimetilaminoetil metacrilato, sales cuaternarias de sulfato de metilo dimetilaminoetil acrilamida, sales cuaternarias de sulfato de metilo dimetilaminopropil acrilamida, sales cuaternarias de sulfato de metilo dimetilaminopropil metacrilamida, cloruro de dialildimetil amonio, N-vinil formamida, sales de ácido de metacrilato de dimetilamino etil metacrilato (que incluye, pero no se limitan a, sales de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico), sal cuaternaria de cloruro de metilo dimetilaminoetil metacrilato, sal cuaternaria de cloruro de bencilo dimetilaminoetil metacrilato, cloruro de metacrilamidopropiltrimetil amonio, cloruro de acrilamidopropiltrimetil amonio, metileno bis acrilamida, dialilamina, sales ácidas de dialilamina, trialilamina, sales ácidas de trialilamina, dimetacrilato de etilenglicol, hidroximetilacrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetilacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, metacrilato de glicidilo, ácido acrilamidometilpropano sulfónico y la sal de sodio del mismo, alcohol vinílico, acetato de vinilo y N-vinilpirrolidona;
 con la condición de que Q y W no puedan ser lo mismo;
 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

35
 (2) $G_aQ_vW_fS_c$:
 G es como se definió previamente; Q es como se definió previamente; W es como se definió anteriormente, con la condición de que Q y W no puedan ser lo mismo;
 40 S se selecciona del 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
 45 a + v + f + c = 100.

Estos polímeros de tratamiento marcados pueden sintetizarse siguiendo el procedimiento para la polimerización convencional por radicales libres en un medio acuoso. Pueden hacerse mediante métodos de polimerización de agua en aceite o métodos de polimerización por dispersión o métodos de polimerización en solución. Para aquellos polímeros de tratamiento marcados que contienen una acrilamida sulfometilada o sulfoetilada, los polímeros se crean primero con un resto de acrilamida, y los grupos de acrilamida se sulfometilan más tarde mediante el uso de un reactivo "sulfo" adecuado como formaldehído y metabisulfito de sodio.

Procedimiento para sintetizar polímeros de emulsión de agua en aceite

55 La preparación de polímeros de alto peso molecular a partir de emulsión de agua en aceite se ha descrito en las siguientes referencias: Patente de los Estados Unidos 2,982,749 cedida a The Dow Chemical Company; Patente de los Estados Unidos 3,284,393 cedida a The Dow Chemical Company; Patente de los Estados Unidos 3,734,873 cedida a Nalco Chemical Company; "Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide," por Hundeler, D., Hamielec, A. y Baade, W., Polymer (1989), 30(1), 127-42; y "Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers," por D. Hunkeler y AE Hamielec; Polymer (1991), 32(14), 2626-40.

65 Se proporciona un procedimiento general para la fabricación de polímeros de tratamiento marcados a partir de emulsión de agua en aceite para ilustrar la preparación de estos polímeros de tratamiento marcados mediante el uso de 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 sintetiza.

5 Se prepara una fase acuosa al mezclar juntos en agua uno o más monómeros solubles en agua y diferentes aditivos de polimerización tales como sales inorgánicas, quelantes, tampones de pH, agentes de transferencia de cadena y agentes de ramificación o reticulación. Para sintetizar los polímeros de tratamiento marcados de la presente invención reivindicada, se incluye un monómero de Fórmula I y/o Fórmula II en la fase acuosa al nivel deseado.

10 Se prepara una fase orgánica al mezclar juntos un líquido de hidrocarburo inerte con uno o más tensioactivos solubles en aceite. La mezcla de tensioactivo debe tener un bajo HLB, para asegurar la formación de una emulsión continua de aceite. Los tensioactivos apropiados para las polimerizaciones en emulsión de agua en aceite, que están disponibles comercialmente, se compilan en la edición norteamericana McCutcheon's Emulsifiers & Detergents. La fase de aceite puede necesitar ser calentada para asegurar la formación de una solución de aceite homogénea.

15 La fase de aceite se carga en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador. Añadir la fase acuosa al reactor que contiene la fase oleosa con agitación vigorosa forma una emulsión. La emulsión que resulta se calienta a la temperatura deseada, se purga con nitrógeno y se añade un iniciador de radicales libres. La mezcla de reacción se agita durante varias horas bajo una atmósfera de nitrógeno a la temperatura deseada. Una vez completada la reacción, el polímero de emulsión de agua en aceite se enfría a temperatura ambiente, donde pueden añadirse los aditivos posteriores a la polimerización deseados, tales como antioxidantes, o un tensioactivo con alto HLB (como se describe en la Patente de los Estados Unidos 3,734,873).

20 El polímero de emulsión que resulta es un líquido que fluye libremente. Puede generarse una solución acuosa del polímero de emulsión de agua en aceite al añadir una cantidad deseada del polímero de emulsión al agua con una mezcla vigorosa en presencia de un tensioactivo con alto HLB (como se describe en la Patente de los Estados Unidos 3,734,873).

Procedimiento para sintetizar polímeros de dispersión

30 La preparación de polímeros de dispersión se ha descrito en las siguientes referencias: Patente de los Estados Unidos 4,929,655, cedida a Hymo Corporation, Patente de los Estados Unidos 5,006,590, cedida a Hymo Corporation; Patente de los Estados Unidos 5,597,859, cedida a Nalco Chemical Company; Patente Europea 657,478, Patente de los Estados Unidos 5,597,858, cedida a Nalco Chemical Company y Patente Europea 630,909.

35 En el siguiente texto se proporciona un procedimiento general para la fabricación de polímeros de tratamiento marcados por dispersión para ilustrar la preparación de polímeros de tratamiento marcados por dispersión que comprenden los monómeros fluorescentes descritos en la presente descripción. 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 sintetiza.

40 Una solución acuosa que contiene una o más sales inorgánicas, uno o más monómeros solubles en agua, cualquier aditivo de polimerización como quelantes, tampones de pH, agentes de transferencia de cadena, agentes de ramificación o reticulación y un polímero estabilizador soluble en agua se carga en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. La solución de monómero se mezcla vigorosamente, se calienta a la temperatura deseada y más tarde se añade un iniciador soluble en agua. La solución se purga con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se mezcla durante varias horas. Después de este tiempo, los productos se enfrían a temperatura ambiente, y cualquier aditivo posterior a la polimerización se carga en el reactor. Las dispersiones continuas en agua de polímeros solubles en agua son líquidos que fluyen libremente con viscosidades del producto generalmente de 100-10 000 cP, medidas a bajo nivel. Por lo tanto, para preparar polímeros marcados como dispersiones, se incluye un monómero de Fórmula I y/o Fórmula II en la mezcla de reacción al nivel deseado.

Procedimiento para sintetizar polímeros en solución

55 Se proporciona un procedimiento general para la fabricación de polímeros en solución para ilustrar la preparación de los polímeros de tratamiento marcados en solución que comprenden los monómeros fluorescentes descritos en la presente descripción. A continuación, se describe un proceso típico: se añaden uno o más monómeros a un recipiente seguido de neutralización con una base adecuada. El monómero fluorescente puede añadirse a esta solución de monómero después de la neutralización o, alternativamente, al recipiente de reacción. Más tarde se añade una cantidad determinada de agua al recipiente de reacción, que luego se calienta y se purga. Los catalizadores de polimerización también pueden añadirse al recipiente inicialmente o alimentarse gradualmente durante el curso de la reacción. Los iniciadores de polimerización solubles en agua, tales como cualquier iniciador azo o redox o una combinación de los mismos, se añaden junto con la solución de monómero a la mezcla de reacción en alimentaciones separadas durante la misma cantidad de tiempo, generalmente de 2 a 6 horas. La temperatura de reacción se mantiene a aproximadamente 60-70 °C. Puede usarse un iniciador adicional después de completar la adición para reducir los niveles de monómero residual.

- La cantidad de monómero fluorescente que se usa debe ser una cantidad suficiente para permitir que el polímero de tratamiento marcado se detecte en el ambiente acuoso en el que se usa. La cantidad mínima de resto fluorescente que puede usarse es la cantidad que proporciona una relación señal-ruido (S/N) de 3 a la dosis deseada de polímero de tratamiento marcado. La relación señal-ruido es ese valor en el que la magnitud de la señal transducida (que incluye pero no se limita a, las señales electrónicas y ópticas) debido a la presencia de una analítica objetivo en un dispositivo de medición es mayor o igual a un nivel tres (3) veces la magnitud de una señal transducida donde el analito (especie) de interés no está presente en el dispositivo de medición.
- La cantidad de monómero fluorescente 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, preferentemente de aproximadamente 0,01 por ciento en moles a aproximadamente 0,4 por ciento en moles, y con mayor preferencia de aproximadamente 0,05 por ciento en moles a aproximadamente 0,35 por ciento en moles. Para los fines de esta solicitud de patente, el porcentaje molar de todos los monómeros en el polímero de tratamiento marcado se calcula en base al porcentaje en peso. Para los fines de esta solicitud de patente, los subíndices a, j, t, v, f y c se refieren al porcentaje en moles de cada componente de monómero de los polímeros de tratamiento marcados.
- El resto del polímero de tratamiento marcado puede tener uno, dos o tres monómeros adicionales.
- Todos los pesos moleculares en esta solicitud de patente son pesos moleculares promedio en peso medidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) calculada a partir de índices de refracción y trazas de detectores fluorescentes mediante el uso de estándares de peso molecular de sulfonato de poliestireno (PSS). Los polímeros de tratamiento marcados que tienen una amplia gama de pesos moleculares pueden prepararse mediante el uso de los procedimientos descritos previamente por los expertos en la técnica.
- Los pesos moleculares de los polímeros de tratamiento marcados reivindicados instantáneamente son de aproximadamente 500 unidades de masa atómica (en adelante "a.m.u") a aproximadamente 10 000 000 a.m.u. Preferentemente, los pesos moleculares son de aproximadamente 2000 a.m.u a aproximadamente 500 000 a.m.u. Con mayor preferencia, los pesos moleculares son de aproximadamente 5000 a.m.u a aproximadamente 40 000 a.m.u.
- Los polímeros marcados preferidos se fabrican mediante técnicas de polimerización en solución y tienen un peso molecular de aproximadamente 5000 a aproximadamente 40 000 a.m.u.
- Los polímeros de tratamiento marcados preferidos son donde dicho monómero fluorescente se selecciona del grupo que consiste en:
 Sulfonato - N - (3-N', N'-Dimetilaminopropil) Benzo (k,l) xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-Hidroxi-3-Aliloxipropilo Cuat (S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ)
- Los polímeros más preferidos son donde G es la Fórmula I como se definió previamente; Q, si está presente en el polímero, se selecciona del grupo que consiste en acrilamida y ácido acrílico; W, si está presente en el polímero, se selecciona del grupo que consiste en acrilamida y ácido acrilamidometilpropano sulfónico; y S, si está presente en el polímero, es N-sulfometilacrilamida.
- Los polímeros más preferidos se seleccionan del grupo que consiste en 0,2 % en moles de S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ/80,9 % en moles de ácido acrílico/18,9 % en moles de ácido acrilamidometilpropano sulfónico.
- Una vez creados, los polímeros de tratamiento marcados de la presente invención reivindicada pueden usarse como inhibidores de incrustaciones en los sistemas de agua industriales. A medida que estos polímeros se consuman realizando esa función, su señal fluorescente disminuirá y, por lo tanto, la disminución de la señal fluorescente puede usarse para indicar que se está produciendo una incrustación no deseada.
- Los polímeros de tratamiento marcados que contienen un monómero fluorescente pueden usarse en sistemas de agua industriales. Ejemplos de sistemas de agua industriales son los sistemas de agua de las torres de enfriamiento (que incluyen los sistemas de recirculación abiertos, cerrados y de paso único); pozos de petróleo, formaciones de fondo de pozo, pozos geotérmicos y otras aplicaciones de campos petroleros; calderas y sistemas de agua de calderas; aguas de procesos minerales que incluyen lavado de minerales, flotación y beneficio; digestores de fábricas de papel, producción de papel, lavadoras, plantas de blanqueo y sistemas de aguas blancas; evaporadores de licor negro en la industria de la pulpa, depuradores de gas y limpiadores de aire; procesos continuos de fundición en la industria metalúrgica; sistemas de aire acondicionado y refrigeración; agua de procesos industriales y petroleros; agua de enfriamiento y calentamiento por contacto indirecto, tal como agua de pasteurización; sistemas de recuperación y purificación de agua; sistemas de filtración de agua por membrana; corrientes de procesamiento de alimentos (carne, vegetales, azúcar de remolacha, caña de azúcar, granos, aves, frutas y soja); y sistemas de tratamiento de residuos, así como también en clarificadores, aplicaciones líquido-sólido, tratamiento de aguas residuales municipales y sistemas de agua industriales o municipales.
- El polímero de tratamiento marcado que comprende un monómero fluorescente puede usarse en los sistemas de agua industriales solos o en combinación con otros polímeros, que no están marcados. La tasa de dosificación del polímero

de tratamiento marcado en un sistema de agua industrial, cuando se usa como inhibidor de incrustaciones, es de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 miligramos de componente sólido activo por litro de agua.

Al menos un aspecto es un proceso para la inhibición de la formación de incrustaciones en un sistema de agua industrial que comprende la introducción en dicho sistema de agua industrial un polímero de tratamiento marcado, descrito previamente, en una cantidad suficiente para inhibir la formación de incrustaciones. La cantidad del polímero de tratamiento marcado que comprende el monómero fluorescente añadido a un sistema de agua industrial está en el intervalo de aproximadamente 1,0 miligramos (mg) a aproximadamente 30 miligramos del total de polímeros sólidos activos por litro de agua en el sistema. Esto es equivalente a aproximadamente 1 parte por millón (ppm) a aproximadamente 30 ppm.

Cuando se usa en un sistema de agua industrial, la señal fluorescente de los polímeros de tratamiento marcados puede usarse para determinar cuánto polímero de tratamiento marcado está presente en el sistema de agua industrial. Un aspecto descrito en la presente descripción es:

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

- i) añadir a dicho sistema de agua industrial un polímero de tratamiento marcado, en donde dicho polímero de tratamiento marcado es como se describió previamente;
- ii) mediante el uso de un fluorómetro para detectar la señal fluorescente de dicho polímero de tratamiento marcado,
- iii) convertir la señal fluorescente de dicho polímero de tratamiento marcado a la concentración de dicho polímero de tratamiento marcado; y
- iv) ajustar la concentración de dicho polímero de tratamiento marcado de acuerdo con la concentración deseada para dicho polímero de tratamiento marcado en dicho sistema de agua industrial.

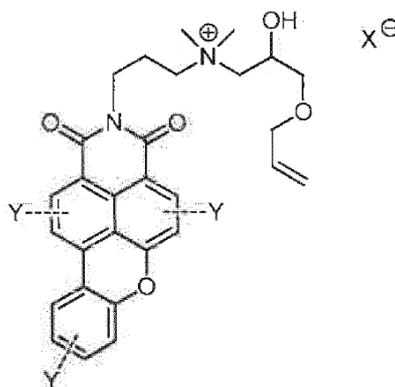
Al menos una modalidad de la invención es un método para mantener la cantidad deseada de polímero de tratamiento marcado en un sistema de agua industrial que comprende las etapas de:

- a) añadir un marcador inerte y un polímero de tratamiento marcado, como se describió previamente, al agua de manera que una concentración deseada de dicho polímero de tratamiento marcado esté presente en dicha agua;
- b) mediante el uso de un fluorómetro para detectar las señales fluorescentes de dicho marcador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado;
- c) convertir las señales fluorescentes de dicho marcador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado a la concentración de dicho marcador inerte y dicho polímero de tratamiento marcado; y
- d) ajustar la concentración de dicho polímero de tratamiento marcado de acuerdo con cuál sea la concentración deseada para dicho polímero de tratamiento marcado en el sistema de agua industrial.

Ejemplos

Lo anterior puede entenderse mejor por referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1 de Monómero



(S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ)

Preparación de Sulfonato - N - (3-N', N'-Dimetilaminopropil) benzo (k,l) xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-hidroxi-3-aliloxipropilo cuat (S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ) benzoxanteno se sintetizó de acuerdo con el método de AT Peters e

YSS Behesti en The Journal of the Society of Dyers and Colorists, 1989, 105, páginas 29 a 35 y se sulfonó de acuerdo con el procedimiento descrito por H. Troster, en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3,888,863.

Etapa uno:

5

Síntesis de Sulfonado - N - (3-N', N'-Dimetilaminopropil) Benzo (*k,l*) xanteno-3,4-dicarboxílico imida (I)

10 Un matraz de fondo redondo de 25 ml se cargó 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 calentó a reflujo durante 5 horas y se enfrió. La solución se concentró a sequedad para dar el producto.

Etapa 2:

15 Sulfonado - N - (3-N', N'-Dimetilaminopropil) Benzo (*k,l*) xanteno-3,4-dicarboxílico imida, 2-Hidroxi-3-Alloxipropilo Cuat (S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ)

20 Un matraz de fondo redondo de 100 ml cargado 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 0,52 g de éter de alilo glicidilo y la mezcla se calentó a 50 °C durante 2,5 horas para formar el producto.

Ejemplo 1 de Polímero

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

30 Se cargó un reactor con agua desionizada (93,6 g) y se calentó S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ (preparado de acuerdo con el Ejemplo de monómero 1, 30,2 g, 5,8 mmol) se calentó a 65 °C con agitación (750 rpm). A temperatura, la solución iniciadora 1 se añadieron por separado (2,3 g de persulfato de sodio en 6,8 g de agua desionizada) y la solución iniciadora 2 (7,7 g de metabisulfito de sodio en 12,5 g de agua desionizada) a un caudal constante durante un período de 3,25 horas. Cinco minutos después del inicio de la alimentación del iniciador, se añadieron por separado una solución de monómero 1 (8,2 g de agua desionizada y 135,0 g, 1,875 mol de ácido acrílico) y la solución de monómero 2 (199,1 g, 0,51 mol de ácido acrilamidometilpropano sulfónico al 58 %) a un caudal constante durante un período de 3 horas. Después de 30 minutos, se añadió hidróxido de sodio al 50 % (4,6 g, 0,058 mol). Después de que se completó la alimentación de monómero e iniciador, la reacción se mantuvo a temperatura durante 30 minutos adicionales.

Método de uso Ejemplo 1

40 Pruebas de estabilidad y rendimiento:

Las propiedades de fluorescencia (máximos de excitación y emisión) de los polímeros preparados mediante el uso de los monómeros se dan en la Tabla I. Los máximos de excitación son todos superiores a 390 nm. La fluorescencia de los monómeros permaneció invariable en un intervalo de pH de aproximadamente 2-12.

45 Otra característica importante de estos polímeros es la estabilidad de la fluorescencia en presencia de biocidas oxidantes. La prueba de estabilidad del biocida oxidante se realizó de la siguiente manera. Se prepararon soluciones de agua simulada con los niveles deseados de cationes y aniones al pH deseado. Para estos experimentos, el agua de enfriamiento simulada contenía 150 ppm de Ca (como CaCO₃), 75 ppm de Mg (como CaCO₃) y 110 ppm de alcalinidad (como CaCO₃). Más tarde se ajustó el agua al pH deseado con HCl o NaOH, las pruebas se realizaron a pH 7 y 8. Se etiquetaron una serie de tres botellas ámbar con la muestra de prueba deseada. Se entregó una alícuota de 50 ml del agua simulada en cada una de las tres botellas etiquetadas. A una de las botellas (etiquetada "B") se le entregaron 60 µl de una solución madre de blanqueador de 1200 ppm. A una segunda botella (etiquetada "A") se entregaron 60 µl de una solución madre de 1200 ppm de biocida Acti-Brom®, disponible de Nalco an Ecolab Company. A la tercera botella (etiquetada "N") se le entregaron 60 µl de agua destilada. La cantidad de cloro libre y total se midió inmediatamente después de que se prepararon las muestras y 24 horas después en el momento del análisis de fluorescencia. Las botellas se almacenaron durante 24 horas en la oscuridad. Los niveles de cloro libre y total se verificaron de forma intermitente para garantizar que hubiera un residuo. Después de 24 horas, las mediciones de fluorescencia se realizaron mediante el uso de la muestra marcada "N" como muestra de referencia. El % de fluorescencia consumida (en adelante "% consumido de FI") en presencia de un biocida oxidante se calculó como se muestra más abajo. Es importante tener en cuenta que los niveles más bajos de % consumido de FI indican una menor pérdida de emisión fluorescente. Los resultados para los monómeros fluorescentes se dan en la Tabla I.

65

$$\% \text{ consumido de FI} = \frac{\text{Intensidad de la muestra N} - \text{Intensidad de la muestra B o S}}{\text{Intensidad de la muestra N}} \times 100$$

Tabla I Resumen de las propiedades de fluorescencia y la estabilidad a los biocidas oxidantes de un monómero fluorescente			
Ejemplo	Nombre del monómero	Fluorescencia Propiedades	Estabilidad a los biocidas oxidantes (% consumido de fluorescencia)
1	S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ	Excitación = 426 nm Emisión = 475 nm	Blanqueador (pH 7) = 2,38 %
2	S-NDMAPBXA-DCI-HAPQ	Excitación = 426 nm Emisión = 475 nm	Acti-Brom® (pH 8) = 0,05 %

Quando se usa el polímero de tratamiento marcado como un 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 debe deberse a la pérdida del polímero en condiciones de incrustación. Al identificar un evento de incrustación como la razón de una pérdida de fluorescencia, no es conveniente que el nivel de fluorescencia también varíe en función de los cambios de pH, otros componentes presentes en el sistema de agua de enfriamiento o de biocidas oxidantes como el sistema de biocidas Acti-Brom®.

Si la cantidad consumida por un biocida oxidante es igual o inferior al 10 % de la señal, entonces el polímero de tratamiento marcado puede usarse en un sistema de agua industrial. Aunque una pequeña cantidad del polímero de tratamiento marcado se consume en presencia de 2 ppm del biocida Acti-Brom®, los resultados indicados anteriormente indican que los polímeros de tratamiento marcados son suficientemente estables para ser usados en sistemas de agua industriales donde está presente el Acti-Brom®.

Si bien esta invención puede realizarse de muchas formas diferentes, se describen en detalle en la presente descripción modalidades preferidas específicas de la invención. La presente descripción es un ejemplo de los principios de la invención y no pretende limitar la invención a las modalidades particulares ilustradas.

La descripción anterior pretende ser ilustrativa y no exhaustiva. Esta descripción sugerirá muchas variaciones y alternativas a un experto habitual en esta técnica. Las composiciones y métodos descritos en la presente descripción pueden comprender, consistir de o consistir esencialmente de los componentes o etapas enumerados. Como se usa en la presente descripción, el término "que comprende" significa "que incluye, pero no se limita a". Como se usa en la presente descripción, el término "que consiste esencialmente de" se refiere a una composición o método que incluye los componentes o etapas descritas, y cualquier otro componente o etapa que no afecte materialmente las características nuevas y básicas de las composiciones o métodos, por ejemplo, composiciones que consisten esencialmente de ingredientes listados, no contienen ingredientes adicionales que afectarían las propiedades de esas composiciones. Aquellos familiarizados con la técnica pueden reconocer otros equivalentes a las modalidades específicas descritas en la presente descripción, cuyos equivalentes también pretenden abarcarse por las reivindicaciones.

Se entiende que todos los intervalos y parámetros descritos en la presente descripción abarcan cualquiera y todos los subintervalos incluidos allí, y cada número entre los puntos finales. Por ejemplo, un intervalo establecido de "1 a 10" debe considerarse que incluye todos y cada uno de los subintervalos entre (e incluido) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10, es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o más, (por ejemplo, 1 a 6,1), y terminando con un valor máximo de 10 o menos, (por ejemplo, 2,3 a 9,4, 3 a 8, 4 a 7), y finalmente a cada número 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 contenidos dentro del intervalo.

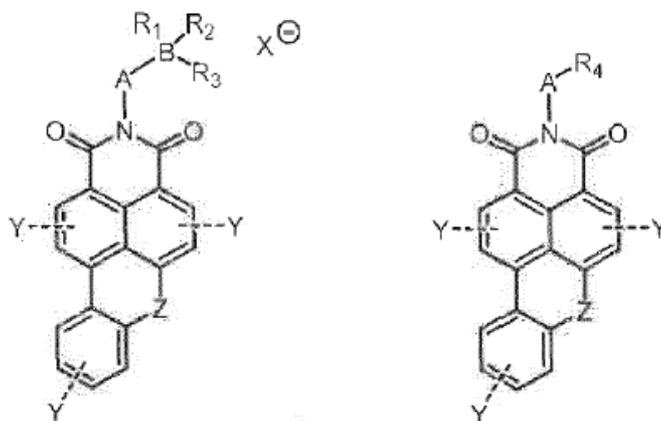
Se asume que todos los valores numéricos en la presente descripción están modificados por el término "aproximadamente", ya sea que se indique explícitamente o no. El término "aproximadamente" se refiere generalmente a un intervalo de números que un experto en la técnica consideraría equivalente al valor recitado (es decir, que tiene la misma función o resultado). En muchos casos, el término "aproximadamente" puede incluir números que se redondean a la cifra significativa más cercana. El porcentaje en peso, el porcentaje por peso, el % por peso, el % 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 relaciones son en peso a menos que se indique lo contrario.

5 Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un, una", "un, una" y "el, la" incluyen referentes plurales a menos que el contenido indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a una composición que contiene "un compuesto" incluye una mezcla de dos o más compuestos. Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones adjuntas, el término "o" se emplea generalmente en su sentido que incluye "y/o" a menos que el contenido indique claramente lo contrario.

10 Esto completa la descripción de las modalidades preferidas y alternativas de la invención. Los expertos en la técnica pueden reconocer otros equivalentes a la modalidad específica descrita en la presente descripción, cuyos equivalentes pretenden abarcar las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un monómero fluorescente seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de Fórmula I o Fórmula II, en donde:



Fórmula I

Fórmula II

en la Fórmula I, Y se selecciona de 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: CH₂, C=O, CR₂, NH, NR₁, NH₂⁺, NR₂⁺, NOH, SO o SO₂;

R₁ y R₂ son alquilo;

R₃ se selecciona de alilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo, 3-metacrilamidopropilo, 3-acrilamidopropilo, 2-acriloxietilo o 2-metacriloxietilo;

A está ausente o se selecciona de alquilo, alquiloalquilo, alquilamidoalquilo o arilo; con la condición de que cuando A está ausente, B es nitrógeno (N) y B está unido directamente al nitrógeno de imida;

B es azufre o nitrógeno con la condición de que cuando B es azufre solo esté presente uno de R₁ o R₂;

X es un contraión aniónico,

en la Fórmula II, Y se selecciona de 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: CH₂, C=O, CR₂, NH, NR₁, NH₂⁺, NR₂⁺, NOH, SO o SO₂;

A está ausente o se selecciona de alquilo, alquiloalquilo, alcoxí, alquilamidoalquilo, alquilamino, NH o arilo;

R₄ se selecciona de alilo, acrílo, metacrilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, vinil bencilo o 2-metacriloxietilo.

2. El monómero de la reivindicación 1, en donde el monómero es sulfonado - N - (3-N', N'-Dimetilaminopropil) benzo (*k,l*) xanteno-3,4-dicarboxílico imida, sal cuaternaria de 2-hidroxi-3-aliloxipropilo.
3. El monómero de la reivindicación 1, en donde el monómero es sulfonado - N - (3-N', N'-Dimetilaminopropil) benzo (*k,l*) xanteno-3,4-dicarboxílico imida, sal cuaternaria de cloruro de vinil bencilo.
4. El monómero de la reivindicación 1, en donde el monómero es sulfonado - N - (3-N', N'-Dimetilaminopropil) benzo (*k,l*) xanteno-3,4-dicarboxílico imida, sal cuaternaria de cloruro de alilo.
5. El monómero de la reivindicación 1, en donde el monómero es sulfonado - N - (3-N', N'-Dimetilaminopropil) benzo (*k,l*) xanteno-3,4-dicarboxílico imida, sal cuaternaria de 3-metacrilamidopropilo.
6. El monómero de la reivindicación 1, en donde el monómero es sulfonado - N - (3-N', N'-Dimetilaminoetil) benzo (*k,l*) xanteno-3,4-dicarboxílico imida, sal cuaternaria de 3-metacrilamidopropilo.