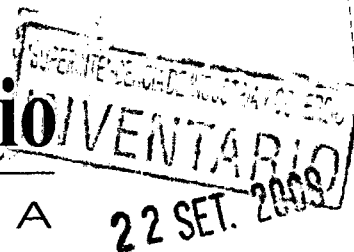




Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Organizacion CSA Ltda

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

00-14721

21. **EXPEDIENTE No.**

54. **TITULO** " METODO PARA INHIBIR LA FORMACION Y DEPOSITACION DE INCRUSTACION DE
SILICE EN SISTEMAS DE AGUA "

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL**

C02F 5/12, C08G 69/02

71. **SOLICITANTE** NALCO CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO

NAPERVILLE, ESTADO DE ILLINOIS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. **APODERADO** JOSE ANTONIO LLOREDA

T.P.#10.784

CODIGO 231

22. **SANTAFE DE BOGOTA, D.C.**

01 MAR. 2000



00 14721

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00014721 00000000

Folios: 103

Fecha (AMD): 2003-03-01 15:53:03

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social NALCO CHEMICAL COMPANY sociedad existente y organizada de conformidad con las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América.

No. de Identificación _____

Representante Legal (Persona Jurídica) JOSE ANTONIO LLOREDA

País de Domicilio ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Departamento o Estado ILLINOIS

Dirección One Nalco Center, Naperville, Illinois 60563-1198, Estados Unidos de América.

Ciudad NAPERVILLE Teléfono 009 1 312 427 13 00

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre JOSE ANTONIO LLOREDA

Dirección y Domicilio Calle 72 No. 5-83 Piso 6°

Ciudad Santafé de Bogotá Teléfono 326 42 70

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor(es) Douglas G. Kelley, Kevin J. Moeggenborg y David P. Workman .

Identificación 1223 Leverenz Road, Naperville, illinois 60564; 408 Russet Drive, Napervi-

Dirección lle, Illinois 60565 y 209 Richard Road, Naperville, Illinios, 60540, todos
residentes en Estados unidos de América.

Ciudad Naperville. Teléfono 009 1 312 427 13 00

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención " METODO PARA INHIBIR LA FORMACION Y DEPOSICION DE
INCRUSTACION DE SILICE EN SISTEMAS DE AGUA "

PRIORIDAD REIVINDICADA SI ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☒

(33) País US (32) Fecha 03-03-99 (31)No. Solicitud 09/261.821

Para Publicar a los ☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses a partir de la fecha de la presente Solicitud

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C.02

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención es concerniente con un método para inhibir la formación y deposición de incrustación de sílice en sistemas de agua. El método incluye el tratamiento de agua en tales sistemas de agua con una cantidad efectiva de una poliamida que exhibe grupos funcionales de amina secundaria y/o éter y amida.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	☐
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la S.I.C. 11.372	☒
Recibo de la tasa respectiva \$ 608.000,00	☒
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación	☐
Si se reivindica prioridad Andina:	
Copia dela primera solicitud	☐
Traducción oficial	☐
Si se reivindica prioridad Unionista: SI	
Copia certificada de la primera solicitud: US 09/261.821 DE FEHA 03-03-99	☒
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior	
Traducción Simple Eduardo Calado Noguera No. 0206 de Fecha 01-02-2000	☒
Capítulo descriptivo	☒
Dibujos, planos necesarios	☐
Capítulo reivindicatorio	☒
Tarjeta archivo propietarios según formato	☒
Tarjeta archivo temático según formato	☒
Extracto para publicación según formato	☒
Arte final 12 x 12 cms. Y 6x6 cms	☐
Otros Documentos	☐
Nota: Anexo información sobre la fuente normativa de reciprocidad y petición Reconocimiento Personería	☒

SOLICITO LA CONCESIÓN DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

NOMBRE JOSE ANTONIO LLOREDA

C.C. 17.159.681 de Bogotá TP No. 10.784



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00014721 00000000

Folios: 103

Fecha (AMD): 2003-03-01 15:53:03

Tramite : 032 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 3091730012

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 11,935

FECHA : FEBRERO 21 DE 2000

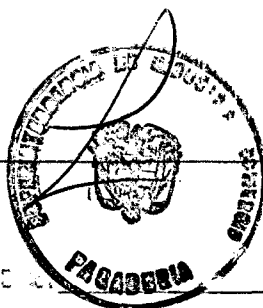
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUCUPAL	CUENTA	NO. PAGO	LC. PAGO
LOPEDEZ Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050 00024 0	757322	4,334,000.00

***** C O N C E P T O *****

CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 0.05 01 01 SOLICITUDES	308,000.00
1 0.05 01 01 SOL. DE PATENTE DE IN	308,000.00
TOTAL	616,000.00

CON. SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS



RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE

ANEXO

Atentamente manifiesto a usted que la fuente normativa de la reciprocidad de la cual se deriva el derecho del solicitante para reivindicar prioridad en el presente caso, se encuentra:

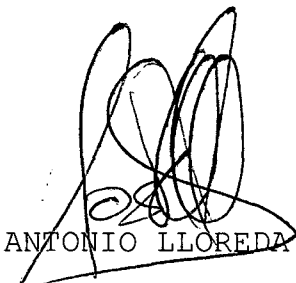
- a) En el Artículo 2 del Anexo 1C, Aspectos de los Derechos de Propiedad Intelectual relacionados con el Comercio, del Acuerdo por el cual se establece la "Organización Mundial de Comercio (OMC)" suscrito en Marruecos el 15 de abril de 1994. Este acuerdo fue aprobado por el Congreso de Colombia mediante Ley 170 de 1994 y por la Corte Constitucional Colombiana mediante Sentencia C-137-95 de 28 de marzo de 1995, y entró en vigencia en nuestro país el 30 de abril de 1995, 30 días después de su ratificación.

Dicho Artículo establece que en lo que respecta a las partes II, III y IV del Acuerdo (referidas a la existencia, alcance y ejercicio de los derechos de propiedad intelectual, entre otros) los Miembros cumplirán los artículos 1 a 12 y el Artículo 19 del Convenio de París --el Artículo que establece la prioridad de las patentes de invención es el Artículo 4--

- b) En el Artículo 4 del mencionado Anexo 1C, Aspectos de los Derechos de Propiedad Intelectual relacionados con el Comercio, del Acuerdo por el cual se establece la Organización Mundial de Comercio (OMC), el cual consagra el "Trato de la nación más favorecida" para los países Miembros del mismo.
- c) En el Artículo 4 del Convenio de París, del cual ya era parte Colombia en el momento en que se presentó la solicitud **cuya prioridad ahora reivindico**, con lo cual se cumple la reciprocidad exigida en el Artículo 12 de la Decisión 344 del Acuerdo de Cartagena para con solicitudes provenientes de los Países Miembros del Acuerdo de Cartagena.

ANEXO

El documento que acredita la calidad REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores JOSE LLOREDA CAMACHO y/o ALFONSO LLOREDA CAMACHO y/o JOSE ANTONIO LLOREDA para TODOS LOS ASUNTOS RELACIONADOS CON LA PROPIEDAD INDUSTRIAL de la sociedad peticionaria, que faculta a cada uno de dichos abogados para actuar individualmente, se encuentra protocolizado ante esa División bajo el No. 11.372. En consecuencia, ruego a usted reconocer la personería de cada uno de dichos Representantes Legales para actuar dentro del presente expediente, a fin de que cualquiera de ellos pueda intervenir en cualquier tiempo respecto de la solicitud en él contenida.



JOSE ANTONIO LLOREDA

T.P. No. 10.784

CODIGO 231

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención es concerniente con un método para inhibir la formación y deposición de incrustación de sílice en sistemas de agua. El método incluye el tratamiento de agua en tales sistemas de agua con una cantidad efectiva de una poliamida que exhibe grupos funcionales de amina secundaria y/o éter y amida.

MÉTODO PARA INHIBIR LA FORMACIÓN Y DEPOSICIÓN DE
INCRUSTACIÓN DE SÍLICE EN SISTEMAS DE AGUA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención es concerniente en general con los inhibidores de incrustación de sílice. Más específicamente, la presente invención es concerniente con un método para inhibir la formación y deposición de compuestos de sílice y silicato en sistemas de agua con poliamidas solubles en agua.

En muchas partes del mundo, las incrustaciones de sílice amorfas provocan problemas de ensuciamiento significativos cuando las aguas industriales contienen altas cantidades de sílice. Por la mayor parte, las altas cantidades de sílice significan que las aguas industriales contienen por lo menos 5 ppm y hasta aproximadamente 500 ppm de sílice disuelta y pueden contener cantidades mayores ya sea de sílice en formas disueltas, dispersadas o coloidal.

La solubilidad de la sílice limita adversamente el uso eficiente del agua en aplicaciones industriales tales como enfriamiento, hervidor, geotérmicas, osmosis inversa y fabricación de papel. Específicamente, las operaciones de tratamiento de agua están limitadas debido a que la solubilidad de la sílice a aproximadamente 150 ppm puede ser excedida cuando los minerales son concentrados durante el procesamiento. Esto puede dar como resultado la precipitación

y deposición de sílice amorfa y silicatos con pérdida consecuente de eficiencia del equipo. Además, la acumulación de sílice sobre las superficies internas del equipo de tratamiento de agua, tales como hervidores, sistemas de enfriamiento y purificación reduce la transferencia de calor y flujo de fluidos a través de los tubos y membranas de intercambio de calor.

Una vez que la incrustación de sílice se forma sobre el equipo de tratamiento de agua, la remoción de tal incrustación es muy difícil y costosa. Con el agua con alto contenido de sílice, por consiguiente, los sistemas de enfriamiento y osmosis inversa operan comúnmente a una baja eficiencia de uso del agua para asegurar que no se exceda la solubilidad de la sílice. Bajo estas condiciones, sin embargo, los sistemas de osmosis inversa deben limitar su velocidad de recuperación de agua pura y los sistemas de enfriamiento deben limitar el reciclado del agua. En ambos casos, los volúmenes de descarga del agua son grandes.

Varios aditivos se han empleado durante los años para inhibir la deposición de sílice. Las tecnologías actuales para el control de incrustación de sílice en los sistemas de enfriamiento industriales involucran el uso ya sea de dispersantes de sílice coloidales o inhibidores de la polimerización de sílice. Las tecnologías de dispersantes han mostrado poca actividad, siendo capaces de estabilizar

solamente ligeros incrementos de la sílice total en una torre. Por ejemplo, al alimentar un dispersante, los niveles de sílice se pueden incrementar de 150-200 a 180-220 ppm, que es frecuentemente un incremento indetectable en los ciclos de sílice.

Por otra parte, los inhibidores de polimerización de sílice han mostrado ser más efectivos contra las deposición de incrustación de sílice. Por ejemplo, la patente norteamericana No. 4,532,047 expedida a Dubin es concerniente con el uso de un compuesto orgánico polipolar de bajo peso molecular, soluble en agua, para inhibir la formación de incrustación de sílice amorfa sobre superficies en contacto con aguas industriales. Asimismo, la patente norteamericana No. 5,658,465 expedida a Nicholas et al es concerniente con el uso de polioxazolina como una tecnología de inhibición de la incrustación de sílice. Estos inhibidores de polimerización han permitido incrementos en sílice soluble mayores de 300 ppm sin formación de incrustación.

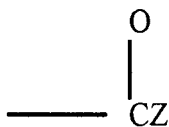
BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un método mejorado para inhibir la formación y deposición de sílice y compuestos de silicato en sistemas de agua. Se ha descubierto sorprendentemente que ciertos polímeros que contienen grupos amina secundaria y/o éter y amidas funcionales son inhibidores

efectivos de la polimerización de sílice soluble y el desarrollo de incrustación en los sistemas de agua. Se cree que el uso de un polímero con tales grupos funcionales secundarios evita el impedimento estérico potencial que se presenta en las formaciones poliméricas de la técnica previa.

La presente invención es concerniente específicamente con el uso de una composición de poliamida para inhibir la formación y deposición de sílice y compuestos de silicato en sistemas de agua. Las poliamidas solubles en agua de la presente invención son formadas a partir de la polimerización por condensación de por lo menos uno o más ácidos carboxílicos, ésteres o anhídridos con una o más poliaminas. En una modalidad, las poliamidas solubles en agua pueden también incluir por lo menos una resina epoxi que tiene por lo menos dos grupos epóxido. En otra modalidad, el polímero de condensación formado a partir de la condensación de por lo menos dos compuestos puede ser reticulado adicionalmente con un agente de reticulación.

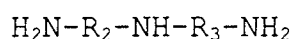
En una modalidad, la poliamida es obtenida mediante la polimerización de: 1) por lo menos un compuesto carbonilo que tiene por lo menos dos grupos funcionales de fórmula:



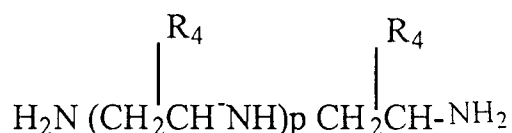
en donde Z puede ser -OH; OR₁ en donde R₁ puede consistir de grupos alquileo lineales, cíclicos o ramificados que tienen

de 1 a 8 átomos de carbono, grupos aromáticos, grupos policíclicos o grupos heteroaromáticos; -Cl; -Br o -F, con 2) por lo menos una poliamina que tiene por lo menos dos grupos amina.

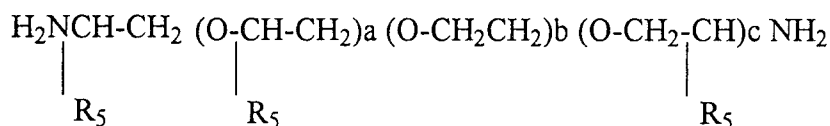
En una modalidad, las poliaminas pueden ser ya sea poliaminas de la fórmula:



en donde R_2 y R_3 pueden ser los mismos o diferentes y son grupos alquileo lineales, cíclicos o ramificados que contienen de 2-8 átomos de carbono, grupos aromáticos, grupos policíclicos o grupos heteroaromáticos; poliaminas de fórmula:



en donde R_4 es escoge en cada presencia de hidrógeno, grupos alquilos de 1 a 4 átomos de carbono o mezclas de los mismos y p es un número entero que fluctúa de 0-8 y/o poliaminas de fórmula:



en donde la suma de $a + c$ fluctúa de aproximadamente 0 a 8, b fluctúa de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 y R_5 puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de uno a cuatro átomos de carbono o combinaciones de los mismos.

En otra modalidad, la poliamida es obtenida mediante la polimerización de por lo menos tres compuestos - (1) un ácido carboxílico, éster o anhídrido, cada uno con por lo menos dos grupos carbonilo, como se resume anteriormente en la presente; (2) una poliamina con por lo menos dos grupos amina como se resume anteriormente en la presente; y (3) una resina epoxi que tiene por lo menos dos grupos epóxido.

La resina epoxi puede ser cualquier compuesto que contiene dos o más grupos epóxido. De preferencia, la resina epoxi puede ser seleccionada del grupo que consiste de: diglicidil éter de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano; homopolímero de 2,2'-[(1-metiletiliden)-bis-(4,1-fenilenoximetilen)]bisoxirano; diglicidil éter de resorcinol; diglicidil éter de hidroquinona; isocianurato de triglicidil tris(2-hidroxiético); poliglicidil éter de glicerol; poliglicidil éter de trimetilolpropano; poliglicidil éter de diglicerol; poliglicidil éter de poliglicerol; poliglicidil éter de sorbitol y poliglicidil éter de pentaeritritol.

Todavía adicionalmente, en una modalidad, el polímero de condensación de la invención puede ser reticulado adicionalmente con agentes de reticulación apropiados. El agente de reticulación de post-polimerización puede ser cualquier compuesto que contenga dos o más grupos funcionales reactivos tales como epóxidos. Por ejemplo, las resinas epoxi identificadas anteriormente pueden ser usadas asimismo como

agentes de reticulación. Específicamente, los agentes de reticulación de poliepóxido útiles incluyen, por ejemplo: diglicidil éter de 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano; homopolímero de 2,2'-[(1-metiletiliden)bis (4,1-fenilen-oximetilen)]bisoxirano; diglicidil éter de resorcinol; diglicidil éter de hidroquinona; isocianurato de triglicidil tris(2-hidroxietilo); poliglicidil éter de glicerol; poliglicidil éter de trimetilolpropano; poliglicidil éter de diglicerol; poliglicidil éter de poliglicerol; poliglicidil éter de sorbitol y poliglicidil éter de pentaeritritol.

Los polímeros de condensación de la presente invención pueden ser usados solos o en combinación con otros agentes de tratamiento de agua. Por ejemplo, los polímeros pueden ser usados en combinación con ácidos fosfóricos y sus sales, ácidos fosfónicos y sus sales, agentes quelantes de metal, inhibidores de corrosión, dispersantes para el control de incrustación poliméricos, microbiocidas, floculantes, coagulantes, depuradores de oxígeno, aminas neutralizantes, inhibidores de incrustación, homo y copolímeros de ácido acrílico y homo y copolímeros de ácido o anhídrido maléico y polímeros a base de ácido acrílico/ácido maléico.

Una ventaja de la presente invención es que proporciona un inhibidor de incrustación polimérico líquido que es mucho más fácil de manejar y alimentar que los inhibidores de incrustación de borato sílice. Otra ventaja de

la presente invención es que proporciona un polímero de condensación que es menos caro de fabricar que la polioxazolina propuesta en la patente norteamericana No. 5,658,465, resultando en un desempeño incrementado con respecto al costo. Además, el polímero de la presente invención es más efectivo en el costo; ha mostrado superar a las composiciones poliméricas de la técnica previa en una base igual de peso de activos poliméricos.

Además, una ventaja de la invención es que minimiza los problemas estéricos potenciales asociados con los inhibidores de sílice de poliamida de la técnica previa al utilizar funcionalidad de amina secundarias y/o éter y amidas. Específicamente, las poliaminoamidas y polieteramidas de la presente invención incorporan las funcionalidades de amina (o éter) y amida a la cadena fundamental del polímero. Por consiguiente, la capacidad de estos grupos funcionales para interactuar en solución con especies de sílice y silicato es mejorada. Por otra parte, la patente norteamericana No. 5,658,465 enseña el uso de poliamidas creadas mediante la polimerización de monómeros de oxazolina. Estas poliamidas contienen solamente grupos funcionales amida, en lugar de una combinación de grupos funcionales amida, amina y/o éter. Además, las polioxazolinas enseñadas por Nicholas et al. tienen los grupos funcionales amida pendientes a la cadena fundamental polimérica, que se cree que provocan que la

actividad de estos polímeros sufra debido a la amida pendiente que es atrapada entre el grupo R amida terminal y la cadena fundamental polimérica que impide estéricamente interacciones con las especies de sílice y silicato.

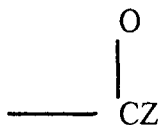
Todavía además, otro aspecto único de la tecnología de poliamida de la presente invención es que incorpora la actividad de los grupos funcionales amina y/o éter también como aquella de la amida. De esta manera, hay más sitios funcionales en el polímero para mejorar las interacciones con especies de sílice y silicato en solución en comparación con las tecnologías de polioxazolina de la técnica previa.

Características y ventajas adicionales de la presente invención se describen en y serán evidentes de la descripción detallada de las modalidades actualmente preferidas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES ACTUALMENTE PREFERIDAS

La presente invención proporciona un método para inhibir la deposición de compuestos de sílice y silicato en sistemas de agua al emplear un polímero de poliamida que exhibe funcionalidad de amina secundaria y/o éter y amida. Específicamente, las poliamidas de la presente solicitud son polímeros de condensación solubles en agua formados a partir

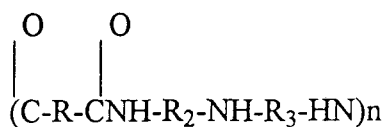
de la polimerización de por lo menos un compuesto carbonilo que tiene por lo menos dos grupos funcionales de fórmula:



en donde Z es seleccionado del grupo que consiste de -OH; -OR₁ en donde R₁ es seleccionado del grupo que consiste de grupos alquileo lineales, cíclicos o ramificados que tienen de uno a ocho átomos de carbono, grupos aromáticos, grupos policíclicos y grupos heteroaromáticos; -Cl: -Br y -F, con por lo menos una poliamina que tiene por lo menos dos grupos amina.

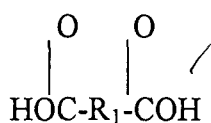
Las poliamidas de la presente invención son preparadas mediante condensación de uno o más ácidos carboxílicos, ésteres o anhídridos con una o mas aminas. En una modalidad, las poliamidas también incluyen un componente de resina epoxi. En esta modalidad, entonces, las poliamidas son preparadas mediante la condensación de uno o mas ácidos carboxílicos, ésteres o anhídridos con una o mas poliaminas y una resina epoxi. De preferencia, el polímero de condensación es preparado mediante la condensación de uno o más ácidos carboxílicos, ésteres o anhídridos con una o más poliaminas y el producto de reacción de una resina epoxi con una o más poliaminas.

El polímero de condensación está compuesto de unidades repetitivas diméricas, tales como de la estructura:



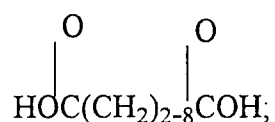
en donde n es un número entero que proporciona un peso molecular promedio en peso de por lo menos 500.

Un variedad de compuestos carbonilo pueden ser utilizados como uno de los monómeros en las poliamidas resultantes de la presente invención. Un ejemplo de un compuesto carbonilo que tiene la estructura general descrita anteriormente es un ácido dicarboxílico que tiene la estructura:

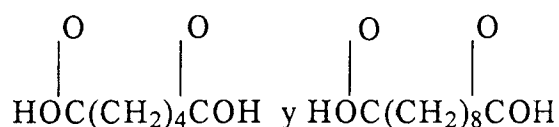


en donde R₁ es grupo alquileo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 0 a 8 átomos de carbono, un grupo aromático, un grupo policíclico o un grupo heteroaromático (como se utiliza en la presente, el término ácido carboxílico, éster o anhídrido también abarcan compuestos multifuncionales que son ácidos carboxílicos, ésteres o anhídridos que también contienen otros grupos funcionales o más de dos grupos ácido, éster o anhídrido). En una modalidad, el ácido dicarboxílico puede tener por lo menos cuatro átomos de carbono. El ácido dicarboxílico puede ser ácido adípico, ácido sebácico, ácido tereftálico o tales ácidos dicarboxílicos pueden ser mezclas de ácido sebácico y ácido adípico o ácido tereftálico y ácido adípico entre otros. El ácido dicarboxílico es de preferencia

un diácido que contienen por lo menos cuatro átomos de carbono y es de preferencia ácido adípico, esto es:



más de preferencia,



Las poliamidas de la presente invención también incluyen monómeros de aminas. Específicamente, las poliamidas incluyen por lo menos una poliamida que tiene por lo menos dos grupos amina. Por ejemplo, la poliamina puede ser de la fórmula:



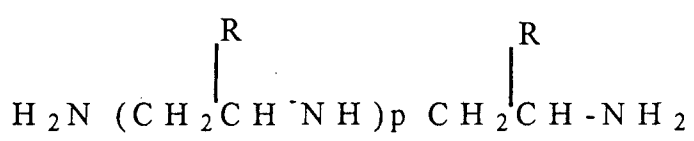
en donde R_2 y R_3 pueden ser los mismos o diferentes y son grupos alquileo lineales, cíclicos o ramificados que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, grupos aromáticos, grupos policíclicos o grupos heteroaromáticos. Las poliaminas que tienen grupos heteroaromáticos incluyen aziridinas, azetidinas, azolidinas, tetra- y dihidropiridinas, pirroles, indoles, piperidinas, imidazoles, di- y tetrahidroimidazoles, piperazinas, isoindoles, purinas, morfolinas, tiomorfolinas, N-aminoalquilmorfolinas, N-aminoalquiltiomorfolinas, N-aminoalquilpiperazinas, N,N'-diaminioalquilpiperazinas, azepinas, azocinas, azoninas, azecinas y tetra-, di- y perhidro

derivados de cada uno de los anteriores y mezclas de dos o más de estas aminas heterocíclicas.

El grupo aromático puede ser un solo núcleo aromático, tal como un núcleo de benceno, un núcleo de piridina, un núcleo de tiofeno, un núcleo de 1,2,3,4,-tetrahidronaftaleno o una porción aromática polinuclear. Tales porciones polinucleares pueden ser del tipo fusionado, esto es, en donde por lo menos dos núcleos aromáticos están fusionados en dos puntos a otro núcleo, tal como se encuentran en naftaleno, antraceno y azanaftalenos entre otros. Tales porciones aromáticas polinucleares pueden ser del tipo enlazado en donde por lo menos dos núcleos (ya sea mono o polinucleares) están enlazados por medio de enlaces de unión entre sí. Tales enlaces de unión pueden ser seleccionados del grupo que consiste de enlaces individuales carbono - carbono, enlaces de éter, enlaces ceto, enlaces de sulfuro, enlaces de polisulfuro de 2 a 6 átomos de azufre, enlaces de sulfinilo, enlaces de sulfonilo, enlaces de metileno, enlaces de alquilenos, enlaces de di-(alquil inferior)-metileno, enlaces de alquilenos inferior éter, enlaces de alquilenos ceto, enlaces de alquilenos inferior azufre, enlaces de alquilenos inferior polisulfuro de 2 a 6 átomos de carbono, enlaces de amino, enlaces de poliamino y mezclas de tales enlace de unión divalentes

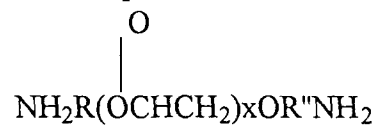
En una modalidad, la diamina apropiada en la presente invención es dietilentriamina.

En otra modalidad, la diamina consiste de aquellas poliaminas obtenidas a partir de reacciones de condensación de etilen y propilen aminas o mezclas de las mismas. Específicamente, la diamina consiste de preferencia de aquella poliaminas que tienen la estructura:



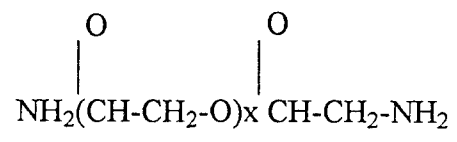
en donde R es escogido, en cada presencia, del grupo que consiste de hidrógeno, grupos alquilos de 1 a 4 átomos carbono o mezclas de los mismos y p es un número entero que fluctúa de 0 - 8, de preferencia 0 - 4 y más de preferencia 1 - 2.

La poliamina puede ser también de la fórmula:



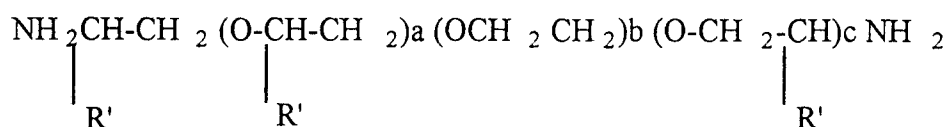
en donde R y R'' pueden ser alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia etilo, propilo o isopropilo; R' puede ser hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia hidrógeno o metilo y x es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.

La poliamina puede ser también una poli(alquilen-glicol)diamina de relativamente bajo peso molecular de la fórmula:



en donde x es de aproximadamente 2 a 5, R es hidrógeno o un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y la polietilenglicol diamina tiene un peso molecular de por lo menos 100 con un mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. En una modalidad preferida de la invención, R es hidrógeno. También, x es de preferencia de un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 3. Cuando R es hidrógeno y x es 2, el material es trietilenglicol diamina (amina JEFFAMINE® EDR-148). Cuando R es hidrógeno y x es 3, el reactivo es tetraetilenglicol diamina (amina JEFFAMINE® EDR-198). Se apreciará que en toda esta descripción se entiende que x es un valor promedio de la distribución de los polímeros presentes, en lugar de un valor absoluto que indique un material completamente puro.

La poliamina puede ser una polioxialquilendiamina. Los reactivos de poliaxialquilendiamina útiles en esta invención tienen la estructura:



en donde la suma de a + c fluctúa de aproximadamente 0 a aproximadamente 8, b fluctúa de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 y R' es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. En una modalidad, la poliamina puede ser 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamina. Nuevamente, se comprende que a, b y c son valores promedio en muchas instancias. En una modalidad preferida, las porciones de óxido de etileno

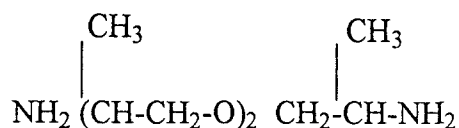
denotadas por b representan por lo menos 50% de la molécula. En otras palabras, este podría ser representado como:

$$\frac{b}{a+b+c} \geq 0.5$$

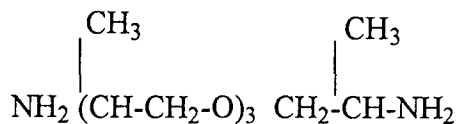
La serie de diaminas JEFFAMINE ED caen dentro de esta definición:

	a+c=	b=
JEFFAMINE ED-600	3.5	13.5
JEFFAMINE ED-900	3.5	20.5
JEFFAMINE ED-2001	3.5	45.5

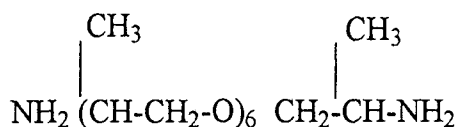
Estas Jeffamines están disponibles de Huntsman Chemical of Salt Lake City, Utah. Como se usa en la presente, el término JEFFAMINE D-190 describe polioxipropilendiamina que tiene la estructura:



Como se usa en la presente, el término JEFFAMINE D-230 describe polioxipropilendiamina que tiene la estructura:



Como se usa en la presente, el término JEFFAMINE D-400 describe polioxipropilendiamina que tiene la estructura:



Más de una polioxialquilendiamina dentro de esta definición puede ser usada como se desee para afectar las propiedades de la poliamida final. De preferencia, R' es metilo y la suma de a + c fluctúa de aproximadamente 3 a 4. Alternativamente, a y c son independientemente 1 o 2 y algunas pero no todas las porciones etoxi con subíndice b podrían ser propoxi.

Los compuestos de resina epoxi apropiados para uso en la preparación de productos de condensación poliméricos de esta invención son compuestos orgánicos que tienen por lo menos dos grupos epoxi reactivos. Estos compuestos pueden contener grupos sustituyentes tales como alquilo, arilo, éster orgánico, fosfato éster, halógeno, ciano entre otros sin interferir con la condensación. Los compuestos de resina epoxi pueden también tener insaturación olefínica en los sustituyentes. Los compuestos de resina epoxi preferidos son los compuestos aril o alquil substituidos que tienen como el único grupo reactivo bajo las condiciones de la reacción por

lo menos dos grupos epoxi y en donde el oxígeno está presente solamente en el arreglo de oxirano, éter y éster. Particularmente preferidos son los compuestos que consisten solamente de carbono, hidrógeno y oxígeno, en donde el oxígeno está presente solamente en el arreglo de oxirano, éter y éster y los grupos epoxi son grupos terminales de un compuesto aril substituido.

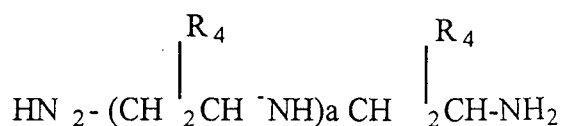
Se comprenderá que la invención no está limitada a los compuestos anteriores solos y una variedad de compuestos de resina epoxi pueden ser utilizados. Además, una mezcla de dos o más resinas epoxi se pueden utilizar para la práctica de esta invención. O si se desea, la poliamina se puede hacer reaccionar sucesivamente con diferentes resinas epoxi para obtener los polímeros de condensación.

Ejemplos de resinas epoxi, entre otras, útiles para la práctica de esta invención incluyen: diglicidil éter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; homopolímero de 2,2'-[(1-metiletiliden)-bis-(4,1-fenilenoximetilen)]bisoxirano; diglicidil éter de resorcinol; diglicidil éter de hidroquinona; isocianurato de triglicidil tris(2-hidroxietilo); poliglicidil éter de glicerol; poliglicidil éter de trimetilolpropano; poliglicidil éter de diglicerol; poliglicidil éter de poliglicerol; poliglicidil éter de sorbitol y poliglicidil éter de pentaeritritol.

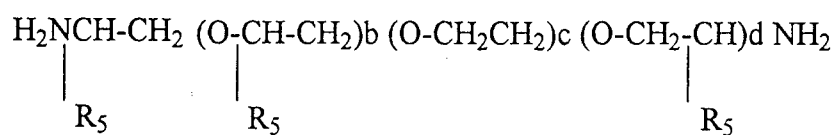
La resina epoxi que tiene por lo menos dos grupos epóxido se puede hacer reaccionar primero con una poliamina que tiene por lo menos dos grupos amina seleccionados del grupo que consiste de: poliaminas de fórmula:



en donde R_2 y R_3 pueden ser los mismos o diferentes y son seleccionados de un grupo que consiste de grupos alquileo lineales, cíclicos o ramificados que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, grupos aromáticos, grupos heteroaromáticos y grupos policíclicos, poliaminas de fórmula:



en donde R_4 es seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y combinaciones de los mismos y a es un número entero que fluctúa de 0 - 8 y poliaminas de fórmula:



en donde la suma de $b + d$ fluctúa de aproximadamente 0 a 8, c fluctúa de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 y R_5 es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

Muchas modificaciones se pueden efectuar en el proceso de esta invención sin desviarse del espíritu y alcance de la misma que se define solamente en las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, aquellos experimentados en la técnica pueden descubrir que condiciones de reacción, secuencias, poliaminas y ácidos dicarboxílicos particulares que pueden no ser citados explícitamente en la presente pero que no obstante son anticipados darían resultados óptimos o de otra manera deseables. En algunas instancias, por ejemplo, puede ser preferible hacer reaccionar la resina epoxi con una poliamida o poliaminoamida preformada simultáneamente polimerizar el poliácido, poliamina y resina epoxi.

Puesto que el producto de reacción puede contener mezclas en términos de diferentes ácidos y/o diferentes aminas y también con diferentes pesos moleculares, los mismos o diferentes ácidos difuncionales y/o poliamina, mezclas de polímeros de condensación se pueden usar de acuerdo con la presente invención.

Las condiciones y variantes de reacción para obtener los polímeros de condensación se describen a continuación y también se han descrito en las siguientes referencias: patente norteamericana No. 2,926,116; patente norteamericana No. 2,926,154; y patente norteamericana No. 3,607,622. Cada una de estas referencias es incorporada en la presente por referencia.

Se ha encontrado particularmente preferible utilizar en la mezcla de reacción, en donde para el ácido éster o anhídrido, la funcionalidad de éster, ácido o anhídrido está en una proporción molar de aproximadamente 1:1 con la funcionalidad de amina de la amina utilizada.

La presente invención proporciona métodos para inhibir la formación y deposición de sílice y compuestos de silicato en sistemas de agua. Los métodos incluyen agregar al agua en un sistema de agua una cantidad efectiva de una poliamida elaborada de acuerdo con la presente invención. Las dosis efectivas precisas a las cuales las poliamidas de la invención pueden ser empleadas variarán dependiendo de la composición del agua tratada. Una dosis efectiva estará usualmente en el rango de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 500 ppm, la dosificación en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ppm que es preferida. Más de preferencia, la poliamida es agregada al agua en una cantidad que fluctúa de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 ppm. Estas dosis son típicas para los aditivos de tratamiento de aguas.

Las aguas industriales que requieren tratamiento con los polímeros de condensación de la presente invención son en general aguas que contienen sílice en una forma disuelta, suspendida o coloidal. Tales aguas industriales son ejemplificadas por aquellas aguas encontradas en los estados

del Golfo de México, tales como en la zona industrial de la costa del golfo de Louisiana y Texas. La sílice está presente como silicatos disueltos o sus iones complejos y puede también estar presente como sílice coloidal o sílice suspendida. La concentración total de sílice en estas aguas industriales es normalmente baja cuando excede de aproximadamente 5 ppm en concentración total; entonces la formación de incrustación de sílice amorfa se convierte en un problema. Obviamente, mientras más alta es la concentración de la sílice total de todas las fuentes en estas aguas, más difícil es el problema creado por la formación de incrustación de sílice amorfa.

Las aguas industriales pueden ser aguas de enfriamiento, aguas geotérmicas, agua salina para propósitos de desalinización, aguas industriales que son preparadas para tratamiento de hervidor y generación de vapor, aguas del fondo del pozo para la recuperación de petróleo crudo, aguas de fábricas de pulpa y papel, aguas de procesamiento de minería y minerales y los semejantes. El problema de la formación de incrustación de sílice amorfa sobre las superficies en contacto con estas aguas industriales se nota en particular cuando las aguas industriales son alcalinas, que tienen un pH de por lo menos 5.0 o mayor y contienen por lo menos 5 ppm de sílice total como SiO_2 . El uso efectivo de los polímeros de condensación de esta invención es de preferencia a un pH de por lo menos 5.0 y mayor y pueden ser a temperaturas que

fluctúan entre las temperaturas ambientes a temperaturas mayores de 149°C (300°F). Sin embargo, como aquellos experimentados en la técnica apreciarán, los polímeros de condensación de esta invención deben también ser efectivos en aguas que tienen un pH menor de 5.0.

De importancia particular es el tratamiento de aguas industriales alcalinas que se utilizan como aguas de enfriamiento, ya sea en una base de un solo paso o particularmente en un sistema de agua de enfriamiento recirculante en donde las aguas de compensación se concentran por un factor de 10 o más. Cuando estas aguas de enfriamiento alcalinas contienen suficiente sílice total, el problema de la formación de incrustación de sílice amorfa sobre las superficies en contacto con estas aguas de enfriamiento es exacerbado. A medida que la alcalinidad se incrementa, el problema de la formación de incrustación de sílice amorfa también se incrementa. Por consiguiente, la efectividad de los polímeros de condensación utilizados en esta invención debe también ser demostrada a pH mayores de aproximadamente 8.0.

Finalmente, los polímeros de condensación de la presente invención pueden ser combinados con otros agentes de tratamiento de agua estándar. Por ejemplo, los polímeros de condensación pueden ser usados con otros tratamientos de agua de enfriamiento tales como aquellos utilizados para inhibir la corrosión y aquellos tratamientos utilizados para dispersar o

prohibir la formación de incrustación de otros tipos. Estos tipos de tratamientos pueden contener ingredientes estándar tales como cromo, zinc, fosfato, ortofosfato, polifosfato, dispersantes poliméricos de bajo peso molecular tales como homo- o copolímeros de ácido acrílico y varios acrilatos que son usados principalmente como agentes de umbral en estas aplicaciones de agua de enfriamiento. Estos agentes de umbral se combinan con especies que precipitan los agentes de dureza para inhibir grupos cristalinos y dispersar mejor estas clases de materiales, inhibiendo mediante esto la formación de incrustación de estos materiales de dureza. Sin embargo, estos agentes poliméricos de umbral no tienen un uso efectivo para el control de sílice y no son efectivos cuando se utilizan para el control de incrustación de sílice amorfa. Por consiguiente, el polímero de condensación de la presente invención puede ser combinado con estos dispersantes poliméricos para controlar efectivamente la formación de incrustación de todas clases, en las que se incluyen la formación de incrustación de sílice amorfa.

De acuerdo con una modalidad de la invención, los polímeros de condensación de la invención son preparados como sigue. Un polímero de condensación de poli (aminoamida) puede ser preparado a partir de una proporción molar de aproximadamente 0.5/1.0 a 1.0/0.5 de poliamina/diácido (dicarboxilato). En otra modalidad, la poliamina consiste de

una mezcla de una poliamina y el producto de reacción de una resina epoxi y ya sea la misma o una poliamina diferente. Antes del uso, el polímero debe ser primero diluido a aproximadamente 5 a 60% del polímero y/o acidificado a un pH que fluctúa de aproximadamente 5.0 - 10.0 como es convencional en la técnica. La poliamina y el diácido (dicarboxilato) preferidos de la invención son dietilenetriamina y ácido adípico (o sus ésteres) respectivamente. Poliaminas y diácidos preferidos adicionales son descritos en la presente. El ácido sulfúrico es utilizado comúnmente para ajustar el pH de la solución de la cadena fundamental, pero la identidad del ácido no es crítica para la invención. También se pueden usar ácido acético, ácido fosfórico y ácido clorhídrico. Sin embargo, el uso de ácido clorhídrico sería menos deseable puesto que introduciría iones cloro al producto.

La única limitación superior en cuanto al peso molecular de los copolímeros es que sean de cualquier peso molecular que permita la solubilidad en agua.

Los siguientes ejemplos se presentan para describir modalidades y utilidades preferidas de la invención y no se proponen limitar la invención, a no ser que se afirme de otra manera en las reivindicaciones adjuntas a la presente.

EJEMPLOS DE PREPARACIÓN

Las poliamidas de la presente invención se elaboraron mediante polimerización de condensación de la siguiente manera.

Ejemplo 1

191.6 g de dietilentriamina fueron pesados directamente en el matraz. Aquel matraz fue equipado con tapa de resina, agitador, termómetro, termopar, trampa de destilación y condensador, luego agitado y enfriado. Luego, aproximadamente la mitad de agua DI (esto es, la mitad de los 132.6 g) fue agregada al reactor, seguida por la adición de 292 g de ácido adípico al reactor, en tanto que se mantiene la temperatura de reacción a menos de 90°C. Inmediatamente después de la adición de todo el ácido adípico, se detiene el enfriamiento externo. El calentamiento a aproximadamente 185°C fue iniciado. Cuando la mezcla llega a una temperatura de aproximadamente 123°C, el agua se comienza a destilar y se separa continuamente a través de la trampa y se recolecta en un cilindro graduado.

El calentamiento fue proseguido hasta que la solución llega a una temperatura de 185°C. Enseguida, la solución fue mantenida a aquella temperatura durante tres

horas cubierta con atmósfera de nitrógeno (N_2). Al final de tres horas, la solución fue enfriada por aire a una temperatura de aproximadamente $140-150^{\circ}C$, seguida por la adición cuidadosa de 417.2 g de agua DI. Enseguida, la solución es recalentada a ebullición y mantenida en ebullición durante 60 minutos, luego enfriada a temperatura ambiente.

Los polímeros de condensación 2-6 de la Tabla 1 fueron preparados de acuerdo con esta técnica y tienen las características físicas como se describen a continuación.

Tabla 1

Polímero	Amina	Ácidos	Proporción de Amina/Ácidos	PM	NM
2	A	C	0.9/1.0	215000	7050
3	A	C	0.95/1.0	23600	6100
4	A	D/C	0.95/0.33/0.67	4400	2700
5	A	E/C	0.95/0.33/0.67	3000	2000
6	A	D/C	0.98/0.33/0.67	15200	5000

A = Dietilentriamina, disponible de Aldrich Chemical Co. de Milwaukee, Wisconsin.

C = $HO_2C(CH_2)_4CO_2H$ (ácido adípico), disponible de Aldrich Chemical Co. de Milwaukee, Wisconsin.

D = $HO_2C(CH_2)_8CH_2H$ (ácido sebácico), disponible de Aldrich Chemical Co. de Milwaukee, Wisconsin.

E = Ácido tereftálico, disponible de Aldrich Chemical Co. de Milwaukee, Wisconsin.

Ejemplo 2

El siguiente procedimiento fue utilizado para formar un terpolímero de condensación, en donde una de las poliaminas a ser condensadas se hace pre-reaccionar primero con un poliepóxido. En esta instancia, se forma un terpolímero de ácido adípico, un producto de reacción de dietilentriamina y dietilentriamina/EPON 828.

17.52 g de EPON 828, una resina epoxi de Bisfenol A disponible de Shell Chemical de Houston, Texas, fueron mezclados con 75.52 g de dietilentriamina bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 130°C durante dos horas. Después de enfriamiento a aproximadamente 50°, se agregan 106.96 g de ácido adípico y 100 g de agua de DI al reactor. La mezcla fue calentada a una temperatura de aproximadamente 185°C en tanto que se destila el agua. Después de tres horas a 185°C, la solución fue enfriada a una temperatura de aproximadamente 150°C y se agregaron cuidadosamente 180 g de agua DI. La solución fue calentada a ebullición durante una hora y enfriada a temperatura ambiente. La BFV (Viscosidad de Brookfield) del producto resultante fue de 1700 cps (husillo 1, 1.5 rpm).

Ejemplo 3

El siguiente ejemplo fue utilizado para formar otro terpolímero de condensación, en donde una de las poliaminas a ser condensadas se hace pre-reaccionar primero con un poliepóxido. En esta instancia, un terpolímero de ácido adípico, producto de reacción de dietilentriamina y dietilentriamina/EPON 828 es formado.

3.8 g de EPON 828 y 78.5 g de dietilentriamina fueron calentados bajo una atmósfera de nitrógeno a 130°C durante dos horas. Después de enfriamiento a aproximadamente 50°C, se agregaron 117.7 g de ácido adípico y 100 g de agua DI. La mezcla fue calentada a 185°C, en tanto que se destila el agua. Después de tres horas a 185°C, la solución fue enfriada a una temperatura aproximadamente 150°C y se agregan cuidadosamente 180 g de agua de DI. La solución fue calentada a ebullición durante una hora y enfriada a temperatura ambiente. La BFV del producto resultante fue de 648 cps (husillo 1, 1.5 rpm).

Ejemplo 4

Poliamidas reticuladas de acuerdo con la presente invención se prepararon de la siguiente manera. 553.5 g de poli(ácido adípico/dietilentriamina/aducto de resina epoxi de Bisfenol A - dietilendiamina) (40.7%), preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 3 fue pesado directamente al

matraz. 1.33 g de poliepóxido, poliglicidil éter de sorbitol (disponible de Nagase America Corp. de New York, NY) fue también pesado directamente al matraz de reacción. La dosis fue de 0.6% en base a los activos poliméricos. El matraz fue equipado con tapa de resina, agitador, termómetro y termopar. La mezcla de reacción fue calentada a 60°C con agitación durante 1.0 hora, luego enfriada a temperatura ambiente. La BFV del producto resultante fue de 5150 cps (husillo 3, 6 rpm), en donde la BFV del polímero de partida fue de solamente 1200 cps (husillo 3, 6 rpm). Este incremento significa que se había presentado la reticulación.

Ejemplo 5

Un polímero rico en amina de acuerdo con la presente invención fue preparado de la siguiente manera. 130.4 g de dietilentriamina fueron pesados directamente a un matraz. El matraz estaba equipado con un agitador, un termopar, una trampa de destilación y un condensador. Agua DI (50 gramos) fue agregada al reactor, seguida por la adición de 161.3 gramos de ácido adípico. La mezcla de reacción fue calentada a 185°C con destilación de agua que inicia a aproximadamente 120°C. El calentamiento se prosigue hasta que la temperatura de solución fue mantenida a 185°C durante tres horas. Una atmósfera de nitrógeno fue aplicada en todo el ciclo de calentamiento. Después de tres horas, la solución fue enfriada

por aire a una temperatura de 140-150°C, seguida por la adición cuidadosa de 360 g de agua DI. La solución fue recalentada a 90°C durante una hora y luego enfriada a temperatura ambiente.

EJEMPLO EXPERIMENTAL

El propósito de esta prueba de estabilización de sílice fue determinar la habilidad de un compuesto químico de tratamiento para inhibir la polimerización de sílice de la forma soluble a la forma coloidal. En esta prueba, el pH de una solución de iones de silicato solubles fue disminuido de un pH de aproximadamente 11 a un pH de aproximadamente 7. En el rango de pH 7 - 9, que es el rango dominante para los procesos industriales como el agua de enfriamiento y la desalinización, la polimerización de los iones de silicato y el subsecuente crecimiento de partículas a sílice coloidal es termodinámicamente preferida.

La prueba descrita a continuación es para el ejemplo en el cual no fue agregado ningún compuesto químico de tratamiento:

1. Se disuelven 0.236 g de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua libre de sílice en un vaso de precipitados de plástico. Esto proporciona una solución que contiene 500 ppm como SiO_2 .

2. Se agita y se burbujea CO_2 gaseoso a la solución.

3. Se retira el burbujeador de CO_2 y el pH se hace descender a 8.5. Debido a que el CO_2 todavía se está disolviendo al tiempo de la solución, el pH continúa disminuyendo sin que el burbujeador esté presente (el valor de pH más bajo obtenido es usualmente de 7.0).

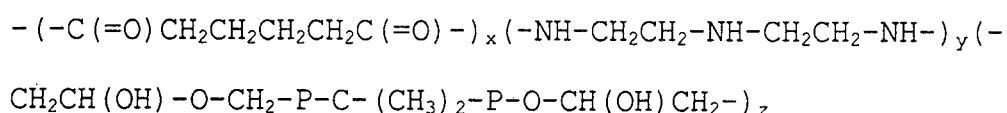
4. Se permite que las muestras reposen durante 12-24 horas, luego se analiza el SiO_2 (se utiliza el método de HACH Silicomolibdato).

Para probar el desempeño de diferentes compuestos químicos de tratamiento, el aditivo deseado fue disuelto en la solución de silicato de sodio justo antes de la etapa 2. Específicamente, 0.4 ml de una solución al 1.0% del aditivo fueron agregados a la solución de silicato de sodio. Esto da como resultado una solución de 500 ppm de SiO_2 que contienen 40 ppm de activos del químico de tratamiento deseado.

El método de prueba analítico de sílice utilizado en los experimentos es el método de Silicomolibdato de Alto Rango (0-100 ppm) de la compañía Hach. En este método de prueba, una muestra de 2.5 ml de la solución de prueba es diluida a 25 ml en una celda de muestra. Luego el contenido de la almohadilla de polvo de reactivo de molibdato es agregado a la solución de la celda de muestra, seguida por el contenido de la almohadilla de polvo de reactivo de ácido. La solución se mezcla bien y se le permite reposar durante 10 minutos. En aquel tiempo, el contenido de la almohadilla de polvo de ácido

cítrico es agregado a la celda de muestra con mezcla y se permite que la solución repose durante dos minutos. Al final de este tiempo, la absorbancia de la solución de la celda de muestra fue medida a 450 nm. Un incremento en la sílice soluble está basado en el incremento en la absorción a 450 nm.

Las tablas 2-4 muestran los resultados de la prueba de estabilización de sílice del estudio de varios polímeros de bajo peso molecular ($PM < 100,000$ g/mol). Específicamente, las siguientes muestras poliméricas fueron analizadas en este experimento: A = control blanco (sin tratamiento químico); B = Acumer 5000, que es un poli (ácido acrílico/ácido 2-acrilamido-2-metil propansulfónico), disponible de Rohm & Haas de North Olmstead, Ohio; C = poli (2-etil-oxazolina) ("PEOX"), disponible de BF Goodrich de Richfield, Ohio y D = poli (ácido adípico/dietilentriamina/EPON 828) ("PAM"), que es una poliamida de acuerdo con la presente invención. La PAM probada en la presente tiene la siguiente estructura:



en donde P = grupo arilo, la proporción molar de x a y es de aproximadamente 0.93 a 1.00 y z es pequeña (aproximadamente 0.6 % en peso de la masa polimérica total).

Tabla 2

Resultados de la prueba de estabilización de sílice - prueba de 18 horas.

Muestra	Compuesto químico	SiO ₂ soluble (ppm como SiO ₂)
A	Blanco	271
B	Acumer 5000	254
C	PEOX	372
D	PAM	411

Tabla 3

Resultado de la prueba de estabilización de sílice - prueba de 22 horas.

Muestra	Compuesto químico	SiO ₂ soluble (ppm como SiO ₂)
A	Blanco	204
B	Acumer 5000	227
C	PEOX	338
D	PAM	406

Tabla 4

Resultados de la prueba de estabilización de sílice - prueba de 4 días.

Muestra	Compuestos químicos	SiO ₂ soluble (ppm como SiO ₂)
A	Blanco	169
B	Acumer 5000	-
C	PEOX	159
D	PAM	206

Las tablas 2,3 y 4 muestran resultados de las pruebas de 18 horas, 22 horas y 4 días de soluciones que contienen sílice en presencia de varios aditivos. Los resultados demuestran claramente que ambos polímeros no iónicos, PEOX y PAM, proporcionan un desempeño superior a aquel del polímero dispersante aniónico, es decir Acumer 5000. En efecto, el desempeño de Acumer 5000 no fue estadísticamente diferente a aquel del observado para las soluciones blanco en las cuales ningún agente de control de incrustación fue agregado. Este resultado es consistente con muchos años de observaciones de sistemas de agua de enfriamiento reales en los cuales los polímeros dispersantes aniónicos diseñados para controlar la incrustación y deposición de fosfato de calcio y carbonato de calcio no demuestran un beneficio hacia el control de la incrustación de sílice. Véase Dubin et al,

Deposit Control in High Silica Water, Material Performance. pp. 27-33 (1995); y Gill, Silica Scale Control, CORROSION 98, Paper No. 26 (1998).

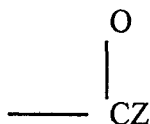
El desempeño de PAM con respecto a aquel PEOX es también evidente, demuestra que la modificación estructural de tener los grupos funcionales interactivos dentro de la cadena fundamental polimérica da como resultado una actividad de inhibición de polimerización de sílice mejorada.

Se debe entender que varios cambios y modificaciones a las modalidades actualmente preferidas descritas en la presente serán evidentes para aquellos experimentados en la técnica. Tales cambios y modificaciones se pueden efectuar sin desviarse del espíritu y alcance de la presente invención y sin disminuir sus ventajas concurrentes. Por consiguiente, se propone que tales cambios y modificaciones sean cubiertos por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir la formación y deposición de compuestos de sílice y silicato de sistemas de agua, el método comprende la etapa de: agregar al agua en un sistema de agua, una cantidad efectiva de un polímero de condensación, el polímero de condensación es obtenido mediante la polimerización de:

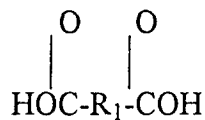
i) por o menos un compuesto carbonilo que tiene por lo menos dos grupos funcionales de la estructura:



en donde Z es seleccionado del grupo que consiste de -OH, -Cl, -Br, -F y -OR₁, en donde R₁ es seleccionado del grupo que consiste de grupos alquileo lineales, cíclicos o ramificados que tienen de uno a 8 átomos de carbono, grupos aromáticos, grupos policíclicos y grupos heteroaromáticos; con

ii) por lo menos una polimina que tiene por lo menos dos grupos amina.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el grupo carbonilo tiene la fórmula:



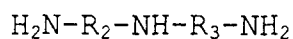
en donde R_1 es un grupo alquileo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 0 a 8 átomos de carbono, un grupo aromático, un grupo policíclico o un grupo heteroaromático.

3. El método de la reivindicación 1 en donde el compuesto carbonilo tiene por lo menos cuatro átomos de carbono.

4. El método de la reivindicación 3, en donde el compuesto carbonilo es seleccionado del grupo que consiste de ácido adípico; ácido sebácico; ácido tereftálico y combinaciones de los mismos.

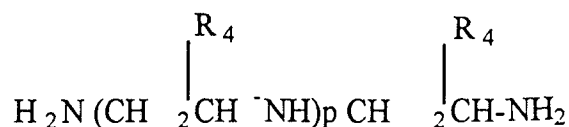
5. El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto de poliamina es seleccionado del grupo que consiste de dietilentriamina y 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamina.

6. El método de la reivindicación 1, en donde la poliamina tiene la fórmula:



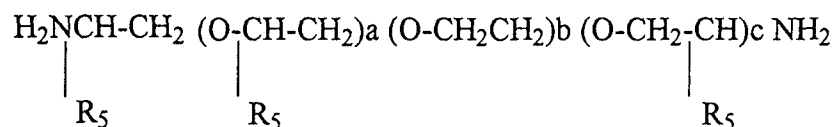
en donde R_2 y R_3 son los mismos o diferentes y son seleccionados del grupo que consiste de: grupos alquileo lineales, cíclicos o ramificados que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, grupos aromáticos, grupos policíclicos y grupos heteroaromáticos.

7. El método de la reivindicación 1, en donde la poliamina tiene la fórmula:



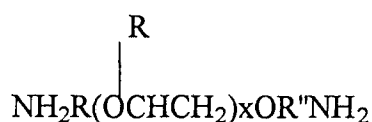
en donde R_4 es escogido del grupo que consiste de: hidrógeno, grupos metilo y mezclas de los mismos y p es un número entero que fluctúa de aproximadamente 0 a aproximadamente 8.

8. El método de la reivindicación 1, en donde la poliamina es una polioxialquilendiamina de fórmula:



en donde la suma de $a + c$ fluctúa de aproximadamente 2 a aproximadamente 8, b fluctúa de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 y R_5 es seleccionado del grupo que consiste de: hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y combinaciones de los mismos.

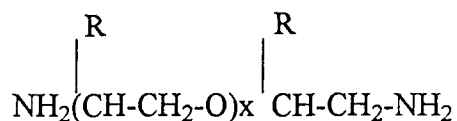
9. El método de la reivindicación 1, en donde la poliamina tiene la fórmula:



en donde R y R' son grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; R' es seleccionado del grupo que consiste de:

hidrógeno y grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; y x es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.

10. El método de la reivindicación 1, en donde la poliamina tiene la fórmula:



en donde x es de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, R es seleccionado del grupo que consiste de: hidrógeno y un grupo alquilo de uno a cuatro átomos de carbono.

11. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero de condensación comprende además por lo menos una resina epoxi que tiene por lo menos dos grupos epóxido.

12. El método de la reivindicación 11, en donde la resina epoxi es seleccionada del grupo que consiste de: diglicidil éter 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; homopolímero de 2,2'-[(1-metiletiliden)-bis-(4,1-fenilenoximetilen)] bis-oxirano; diglicidil éter de resorcinol; diglicidil éter de hidroquinona; isocianurato de triglicidil tris(2-hidroxietilo); poliglicidil éter de glicerol, poliglicidil éter de trimetilolpropano; poliglicidil éter de diglicerol; poliglicidil éter de poliglicerol; poliglicidil éter de sorbitol y poliglicidil éter de pentaeritritol.

13. El método de la reivindicación 1, en donde el sistema de agua es seleccionado del grupo que consiste de: aguas de enfriamiento; aguas geotermicas; agua de sal para

propósitos de desalinización; aguas industriales que son preparadas para tratamiento de hervidor y generación de vapor; aguas del fondo del pozo para la recuperación de petróleo crudo, aguas de fábrica de pulpa y papel y aguas de procesamiento de minería y minerales.

14. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero es combinado con una cantidad efectiva de un segundo agente de tratamiento de agua.

15. El método de la reivindicación 14, en donde el segundo agente de tratamiento de agua es seleccionado del grupo que consiste de: dispersantes para el control de incrustación poliméricos; agentes quelantes de metal; inhibidores de corrosión; microbiocidas; floculantes; coagulantes; depuradores de oxígeno; aminos neutralizantes e inhibidores de incrustación.



EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

(21) No. SOLICITUD:	(51) INT. CL.:
(22) FECHA DE PRESENTACIÓN: 03-01-00	(71) SOLICITANTE: NALCO CHEMICAL COMPANY
(30) PRIORIDAD:	
(31) No. DE SOLICITUD: 09/261.821	(72) INVENTOR/ES: Douglas G. Kelley, Kevin J. Moeggenborg y David P. Workman.
(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: 03-03-99	
(33) PAÍS: US	(74) APODERADO: JOSE ANTONIO LLOREDA

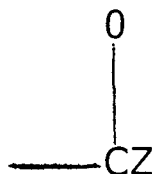
(54) TÍTULO: " **METODO PARA INHIBIR LA FORMACION Y DEPOSICION DE INCRUSTACION DE SILICE EN SISTEMAS DE AGUA** "

(57) RESUMEN:

Reivindicación número 1.-

Un método para inhibir la formación y deposición de compuestos de sílice y silicato de sistemas de agua, el método comprende la etapa de: agregar al agua en un sistema de agua, una cantidad efectiva de un polímero de condensación, el polímero de condensación es obtenido mediante la polimerización de:

i) por o menos un compuesto carbonilo que tiene por lo menos dos grupos funcionales de la estructura:



en donde Z es seleccionado del grupo que consiste de -OH, -Cl, -Br, -F y -OR₁, en donde R₁ es seleccionado del grupo que consiste de grupos alquileo lineales, cíclicos o ramificados que tienen de uno a 8 átomos de carbono, grupos aromáticos, grupos policíclicos y grupos heteroaromáticos; con

ii) por lo menos una polimina que tiene por lo menos dos grupos amina.

REPUBLICA DE COLOMBIA
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

EL SUSCRITO JEFE DEL AREA DE
LEGALIZACIONES DEL MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO
DE SANTA FE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA
AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTA FE DE BOGOTA, 25 AGO. 1999
CARLO MENDEZ SARAJAS

CERTIFICA

Que revisados los registros que se llevan en la oficina de Legalizaciones aparece la firma del señor **EDUARDO CALADO NOGUERA**, como traductor e intérprete oficial para los Idiomas INGLES- ESPAÑOL, ESPAÑOL- INGLES, según resolución 541 del 27 de febrero de 1976.

La anterior certificación se expide a solicitud del interesado quien se identifica con la cédula de ciudadanía 17.177.588 expedida en Bogotá.

Dada en Santa Fe de Bogotá, D.C., a los seis (6) de noviembre de 1997

COMO NOTARIO SEXTO DE
SANTA FE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA
AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTA FE DE BOGOTA, 24 FEB. 2000
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

Blanca Acosta de García
BLANCA ACOSTA DE GARCIA
Jefe Area de Legalizaciones (e)

COMO NOTARIO SEXTO DE
SANTA FE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA
AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTA FE DE BOGOTA, 10 DIC. 1999
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO
DE SANTA FE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA
AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTA FE DE BOGOTA, 26 NOV. 1997

51
49

República de Colombia



Ministerio de Justicia y del Derecho

EL SECRETARIO GENERAL (E) DEL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEL DERECHO

CERTIFICA:

Que por Resolución 541 del 27 de febrero de 1976, le fue expedida licencia para ejercer funciones de Traductor e Intérprete Oficial en los idiomas INGLÉS y ESPAÑOL al señor EDUARDO CALADO NOGUERA, identificado con la cédula de ciudadanía No. 17.177.588 expedida en Bogotá.

Que dicha Resolución se encuentra vigente en la fecha.

Se expide la presente certificación a solicitud del interesado.

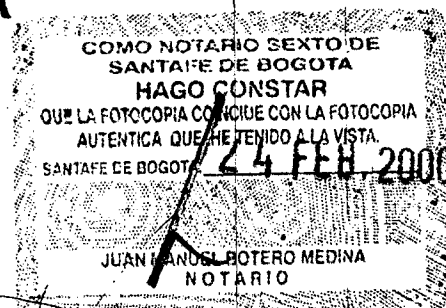
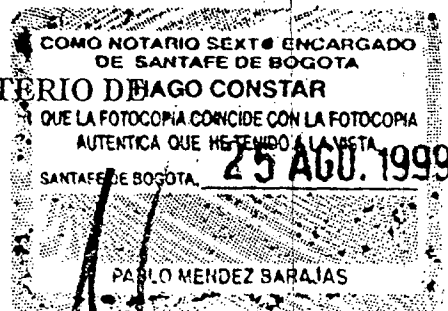
Dada en Santa Fe de Bogotá, D.C., a

14 OCT. 1997

[Firma manuscrita]

ALVARO NAMEN VARGAS

ICM/mmc
ATL



Febrero 1, 2000
Traducción Oficial No.0206
REF:NALCO CHEMICAL COMPANY
Patente No : 09/261,821

(LADAS & PARRY)
Caso-508 242-1

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS
UNIDOS
OFICINA DE MARCAS Y PATENTES

Enero 13, 2000

Por medio del presente documento se certifica que adjunta se encuentra una fiel copia de los registros de la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos, correspondientes a los documentos para la solicitud tal como se presentaron, con el fin de asignarle una fecha de registro bajo la norma del código 35 USC 111.

Fecha de Registro: Marzo 03, 1999

Autorizado por:

COMISIONADO DE MARCAS Y PATENTES

Firma:P. SWAIN

Funcionario Encargado de Certificaciones

Hay sello de la Oficina de Marcas y Patentes de color dorado.

Edwards

TRAMITE PARA SOLICITUD DE PATENTE

(Solo para nuevas solicitudes de patentes no provisionales bajo el Código de Regulaciones Federales 37 § 1.53 (b))

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS

Box Patent Application

WASHINGTON, D.C. 20231

No. de Caso :5582

Estimado señor:

Por medio de la presente se registra la solicitud para patente de:

INVENTOR : DOUGLAS G. KELLEY

PARA: METODOS INHIBIDORES DE LA FORMACION Y DEPOSICION DE
SISTEMAS EN UNA PROPORCION DE SILICE EN AGUA.

La solicitud adjunta:

- | | | |
|--|---|--------------------------|
| ☒ Especificaciones | - | Número de páginas [28] |
| ☐ Gráfica (s) | | Número de Páginas [] |
| ☒ Declaración | | Número de Páginas [2] |
1. ☒ (copia u Original) de material recién ejecutado
 2. ☐ de solicitud anterior (37 CFR § 1.63(d)) (para patentes fraccionarias)

Calado
F. J. Calado
"DIRECTOR OFICIAL"
INGLES-ESPAÑOL-INGLES
Rev. 5-41 Febrero de 1978

54
52

☐ SUPRESION DE INVENTORES

Documento firmado con anexo de supresión de inventor(es) mencionados en la solicitud anterior, ver Código de Regulaciones Federales 37 § 1.63(d)(2) y 1.33(b).

- ☐ Constitución Por Referencia (se emplea en el caso que el espacio 2 esté señalado) la revelación total de las anteriores solicitudes de la cual existe una copia juramentada o declaración adjunta en el espacio 2, se considera parte de la revelación de la solicitud que lo acompaña y por lo tanto se constituye por referencia dentro de la misma.
- ☒ Documentos de traspaso (caratula & documento(s)).
- ☒ Documento de Información Revelada (IDS)PTO-1449
- ☒ Copia de Citaciones (IDS)
- ☐ Correcciones preliminares
- ☐ Sobre con timbre postal prepago para Retorno (listado de ítemes especificados)
- ☐ si existe una CONTINUIDAD DE SOLICITUD, señalar la cajilla indicada y suministrar la informacion requerida:
- ☐ Continuidad ☐ Fraccionada ☐ Continuación en Parte (CIP) de la solicitud anterior No. _____

Edwards Calado
"TRADUCCION OFICIAL"
ESPAÑOL-INGLES
Rev. 5/11 Febrero de 1990

[] Supresión de reivindicaciones anteriores de esta solicitud
_____ de la solicitud anterior antes de calcular el
resultado final del registro de honorarios. (Por lo menos una
de las reivindicaciones independientes anteriores se deben
retener con el propósito de registro).

REIVINDICACIONES TAL COMO SE REGISTRARON

Para	Número Registrado	Número Extra	Tasa	Honorarios Básicos \$760.00
Reivindicaciones Totales	15 -20=	0 =	X \$18=	0.00
Reivindicaciones Independientes	1 -3=	0 =	X \$78=	0.00
Dependencias Múltiples	0 =	0 =	+ \$260=	0.00
Registro de Total Honorarios				\$760.00

Favor cobrar a nuestra Cuenta Corriente No. 14-0105 en la suma de
\$760.00. Se adjunta un duplicado de esta copia .

Por medio de la Presente el Comisionado se encuentra autorizado para
cobrar cualquier honorario adicional que se requiera para, durante la
vigencia de esta solicitud, o crédito a cualquier sobrepago a la Cuenta
Corriente No. 14-0105.

Eduardo Calado
Eduardo Calado Noguera
"TRIBUTADOR OFICIAL"
MILES-CEMOL-MILES
Rev 547 Febrero d. 19 6

56
84

Atentamente,

Kelly L. Cummings No. de registro 39,646

Fecha: 3/3/99

Nalco Chemical Company

Patent & Licensing Department

One Nalco Center

Naperville, Illinois 60563-1198

(630) 305- 1000

Rótulo de Envío Postal Correo Inmediato

No. de Envío Correo Postal :EJ330845809US

Fecha de depósito:Marzo 3, 1999

Yo, por medio del presente documento certifico que ha sido enviado por Correo Certificado bajo el Código 37 de Regulaciones Federales § 1.10 como Correo Postal al Destinatario y al Comisionado Asistente para Patentes, Box Patent Application, Washington, DC., 20231.

Firma: Enviado por:DENISE ELLISON,

Hay firma:Denise Ellison

Eduardo Calado
Eduardo Calado Viqueira
"TRADUCTOR OFICIAL"
N.º 123-ESTADO DE CALIFORNIA
RECIBIÓ 14 de marzo de 1999

REIVINDICACIONES:

1. Un método para inhibir la formación y depósito de compuestos de silica y silicato en sistemas de agua, el método consiste de los siguientes pasos:

Añadir al agua en el sistema de agua una cantidad eficaz de una condensación de polímero obtenido mediante la poimerización de:

i) Por lo menos un compuesto de carbonilo que tiene por lo menos dos grupos funcionales de la estructura:

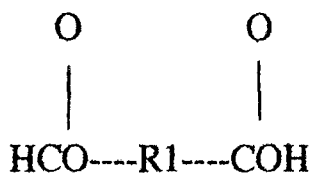


en el cual Z es seleccionado del grupo que consiste de -OH, -Cl, -Br, -F y -OR₁, en el cual R₁ es seleccionado de un grupo que consiste de grupos de alquileo lineares, cíclicos o ramificados los cuales tienen de uno hasta ocho átomos de carbono, grupos aromáticos, grupos policíclicos y grupos heteroaromáticos; con

Edmundo Calasol
"DIRECTOR GENERAL"
INGLES-ESPAÑOL-INGLES
Res 541 Febrero de 19 0

ii) por lo menos un poliamino el cual tiene dos grupos de amino.

2. El método de acuerdo a la Reivindicación 1 en el cual el grupo de carbonilo tiene la Formula:



en el cual R1 es un grupo de alquileo lineal, cíclico o ramificado el cual tiene de 0 hasta 8 átomos de carbono, grupos aromáticos o grupos policíclicos o grupos heteroaromáticos.

3. El método de acuerdo a la Reivindicación 1 en el cual el compuesto de carbonilo tiene por lo menos 4 átomos de carbono.

Eduardo Calado Noguera
DIRECTOR OFICIAL
MEXICO ESPAÑOL-REC.
15 FEB 1966

99
57

4. El método de acuerdo a la Reivindicación 3 en el cual el compuesto de carbonilo es seleccionado de un grupo que consiste de: ácido adípico, ácido sebáico, ácido tereftálico y combinaciones del mismo.

5. El método de acuerdo a la Reivindicación 1 en el cual el compuesto de poliamino es seleccionado del grupo que consiste de: dietilenotriamina y 4, 7, 10-trioxa-1,13-tridecano diamina.

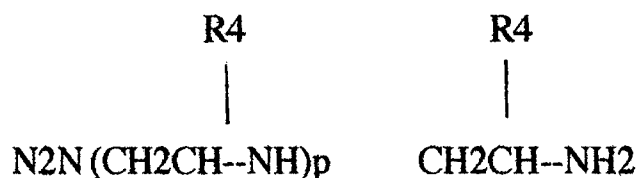
6. El método de acuerdo a la Reivindicación 1 en el cual la poliamina tiene la formula



en la cual R2 y R3 son iguales o diferentes y son seleccionados del grupo que consiste de: grupos de alquileo lineares, cíclicos o ramificados, los cuales contienen de dos hasta ocho átomos carbono, grupos aromáticos, grupos policíclicos y grupos heteroaromáticos.

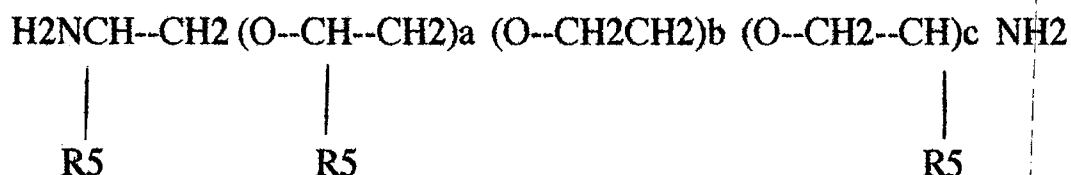
7. El método de acuerdo a la reivindicación 1 en el cual el poliamino tiene la formula:

Edwardo Calado Noguera
"TRADUCTOR OFICIAL"
R.S. 51-10000



en el cual R4 es seleccionado del grupo que consiste de :hidrógeno, grupos de metiloy mezcla de ellos mismos; y p es un número entero que oscila aproximadamente de 0 hasta alrededor de 8.

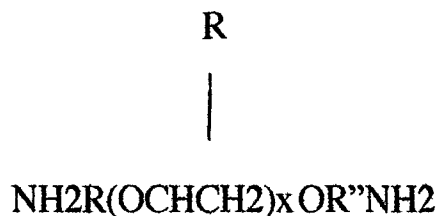
8. El método de acuerdo a la Reivindicación 1 en la cual el poliamino es un polialquileno diamino de la formula:



en el cual la suma de a + b oscila entre aproximadamente entre 2 hasta alrededor de 8, b oscila aproximadamente entre 2 hasta alrededor de 50 y R5 es seleccionado de un grupo que consiste de: hidrógeno, un grupo de alquilo el cual tiene de uno hasta cuatro átomos de carbono y combinaciones del mismo.

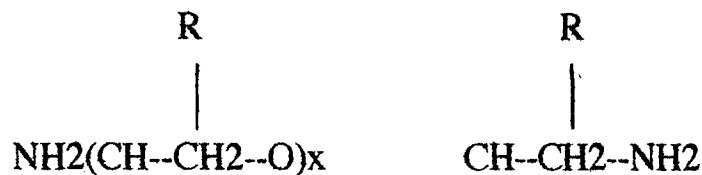
Eduardo Calado
 Director General
 INCOLES-ESPAÑOL-INC.
 Rev. 541 Febrero de 1966

9. El método de acuerdo a la Reivindicación 1 en el cual el poliamino tiene la formula:



en el cual R y R'' son C1-C4 grupos de alquilo; y x es un número entero aproximadamente de 1 hasta alrededor de 10.

10. El método de acuerdo a la Reivindicación 1 en la cual es poliamino tiene la formula:



donde x es aproximadamente de 2 hasta alrededor de 5, R es seleccionado del grupo que consiste de: hidrógeno y un grupo de alquilo de uno hasta cuatro átomos de carbono.

Eduardo Roldán
 FOR OFFICIAL
 INQUIRIES
 Rm 542 Febrero de 1966

11. El método de acuerdo a la Reivindicación 1 en el cual la condensación del polímero a continuación consiste de por lo menos una resina de epoxi que tiene por lo menos dos grupos de epoxida.
12. El método de acuerdo a la Reivindicación 11 en la cual la resina de epoxi es seleccionada de un grupo que consiste de: 2,2-bis (4-hidroxifenilo) éter de diglicidilo propano, 2,2'-[(1-metilenoetilolideno)bis(4,1-feniloeneoximetileno)]bisoxirano homopolímero, éter diglicidilo resorcinol, éter hidroquinona diglicidilo, triglicidilo tris(2-hidroxietilo)isocianurato; éter poliglicidilo glicerol; éter poliglicidilo trimetilopropano, éter diglicerol poliglicidilo; éter poliglicidilo poliglicerol, éter poliglicidilo sorbitol y éter poliglicidilo pentaeritritol.
13. El método de acuerdo a la Reivindicación 1 en la cual el sistema de agua es seleccionado del grupo que consiste de: Aguas refrigerantes, aguas geotermales; agua salada para propósitos de desalinización; aguas industriales que se preparan para tratamientos de calderas y generación de vapores; agua de descenso para la recuperación de petróleo crudo; pulpa y aguas de molinos para la fabricación de papel y aguas para el procesamiento de minerales y excavación de minas.

Edmundo Calado
Edmundo Calado Noguera
LITRAT - TOR OI - CAL
MOLES ESTANOL - IN
Res 541 Febrero 11
11

83
61

14. El método para la Reivindicación 1 en el cual el polímero se mezcla con una cantidad eficaz de un agente para segundas aguas de tratamiento.

15. El método de acuerdo a la reivindicación 14 en el cual el agentes para el tratamiento de segundas aguas es seleccionado de un grupo que consiste de: dispersantes de la escala de control de polímeros; agentes de metal quelato; inhibidores de corrosión, microbiocidas; agente de floculación; cuagulantes; purificadores de oxígeno; aminos neutralizadores; e escala de inhibidores.

Eduardo Calado
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025

69
62

Caso: No 5582

DECLARACION Y PODER
PARA LA SOLICITUD DE PATENTES DE LOS ESTADOS UNIDOS

Yo en mi calidad de abajo mencionado inventor, por la presente declaro:
Mi residencia, dirección de Oficina Postal y ciudadanía son mencionados a
continuación como también mi nombre.

Yo creo ser el único y primer inventor (si solo se encuentra un nombre en
la lista) o original, primero y co-inventor del tópico en cuestión, el cual se
reivindica pidiendo la solicitud de patente de invención con el título:

“METODOS PARA LA INHIBICION O FORMACION Y DEPOSICION
DE SILICA EN LA ESCALA DE SISTEMAS DE AGUA”

cuya especificaciones:

(Indique uno)

X se encuentra adjunto.

___ Fué registrado en _____ como

No Serial de la Solicitud _____

y fué revisado en _____

(si aplica)

Eduardo Calasol
Eduardo Calasol Noguera
DIRECTOR GENERAL
REGISTRO DE PATENTES
RECEBIDO

65
63

Yo por medio del presente documento declaro que he revisado y entiendo el contenido de las especificaciones anteriormente mencionadas, incluyendo las reivindicaciones.

Yo tengo conocimiento sobre mi obligación de revelar toda información que sea parte del material patentable tal como lo define el Artículo 37 C.F.R. §1.56.

Yo por la presente reivindico beneficios de prioridad bajo el Título 35, del Código de regulaciones Federales de los Estados Unidos, Sección 119 (a) -(d) o § 365 (b) de cualquiera de la solicitud(es) extranjera para patente (s) o certificado como inventor o § 365 (a) de cualquier Solicitud para Patente Internacional (PCT), para la cual se ha nombrado por lo menos a un país además de los Estados Unidos, como es anteriormente mencionado e identificado, Indicando con una indicación en las cajillas, de cualquier solicitud extranjera para Patente certificado como inventor, o solicitud Internacional PCT con una fecha de registro anterior de aquella solicitud que aparece en la cual se reivindica prioridad.

Solicitudes extranjeras con una fecha de registro anterior (es)

Prioridades Reivindicadas

_____	_____	_____
(Nombre)	(País)	Día/Mes/año de registro

[]	[]
Si	No

Edwardo Calado
DIRECTOR OFICIAL
ESPAÑOL-INGLÉS
14

_____	_____	_____	[]	[]
(Nombre)	(Pais)	Día/Mes/año de registro	Si	No
_____	_____	_____	[]	[]
(Nombre)	(Pais)	Día/Mes/año de registro	Si	No

Reivindicación de beneficios sobre solicitudes anteriores como a continuación:

_____	_____	_____	_____
(No Solicitud)	(Fecha de Registro)	(No Solicitud)	(Fecha de registro)

Yo por medio de la presente reivindico beneficios bajo el Código 35 USC S 120 de _____ solicitud de Patente registrada en los Estados Unidos, o S365(c) de cualquier _____ solicitud Internacional de patentes PCT en la manera requeridas tal como se menciona anteriormente y respecto al topico en cuestión de cada una de las reivindicaciones de esta solicitud la cual no se haya revelada con anterioridad en solicitudes anteriores en los Estados Unidos de acuerdo a lo establecido por el primer párrafo de la norma del Código 35CFR, S 156, tengo conocimiento de mi obligación de revelar toda información que se considere parte del material patentable a la Oficina de Marcas y Patentes tal como lo define la norma del Código 37 C.F.R. S1.56 el cual se hizo efectiva entre las fechas de registro de la solicitud anterior y la fecha de registro Internacional PCT de esta solicitud.

Edwardo Calado
Edwardo Calado Vega
"TRADUCCION OFICIAL"
BOGOTÁ - COLOMBIA
2015

6765

_____	_____	_____
(No Serial Solicitud)	(Fecha de Registro)	(Estatus)(patentado, pendiente, abandonado)

_____	_____	_____
(No Serial Solicitud)	(Fecha de Registro)	(Estatus)(patentado, pendiente, abandonado)

Yo, por la presente afirmo que toda declaración presentada es de mi entero conocimiento, fiel y verdadera y tengo presente que toda falsa declaración es castigada mediante una multa o el encarcelamiento, o ambos, bajo la Sección 1001 del Título 18 del Código de los Estados Unidos, y que cualquier declaración puede comprometer la validez de esta solicitud o de cualquier patente expedida inmediatamente después.

PODER :

Como Inventor, yo por la presente nombro al (los) siguiente (s)
abogados y /o representante (s) para procesar esta solicitud y llevar a

Eduardo Calafate
Eduardo Calafate Viguera
"TRADUCTOR OFICIAL"
1 FEBRERO 1965

68
66

cabo toda transacción de negocios en la Oficina de Marcas y Patentes relacionadas con la presente.

	No. de Registro
THOMAS M. BREINIGER	29,897
KELLY L. CUMMINGS	38,346
MARGARET META BRUMM	33,655

ENVIAR LA CORRESPONDENCIA A:

KELLY L. CUMMINGS
PATENT & LICENSING DEPARTMENT
NALCO CHEMICAL COMPANY
ONE NALCO CENTER
NAPERVILLE, ILLINOIS 60563-1198
Llamadas telefónicas: KELLY L. CUMMINGS
PATENT DEPARTMENT
630-305-2328

Yo, por la presente afirmo que toda declaración presentada es de mi entero conocimiento, fiel y verdadera y tengo presente que toda falsa declaración es castigada mediante una multa o el encarcelamiento, o ambos, bajo la Sección 1001 del Título 18 del Código de los Estados Unidos, y que cualquier declaración que

Eduardo Paladot
Eduardo Paladot
"TRANSLATOR OFFICIAL"
INGLES - ESPAÑOL-ING
Rev 541 1-8-80

69
67

comprometer la validez de esta solicitud o de cualquier patente expedida inmediatamente después.

También doy fe y conocimiento de que revelación, información y cifras anteriormente mencionadas en la especificación de la solicitud y reivindicaciones son absolutamente verdaderas.

Nombre completo: DOUGLAS G. KELLEY

Hay firma del inventor: Douglas G. Kelley

Fecha: 2/3/99

Ciudadanía: USA

Residence: Naperville, Il 60564

Dirección Correo Postal: 1223 Leverenz Road, Naperville, Il, 60564

Nombre completo: KEVIN J. MOEGGENBORG

Hay firma del inventor: KEVIN J. MOEGGENBORG

Fecha: 2/2/99

Ciudadanía: USA

Residence: Naperville, Il 60565

Dirección Correo Postal: 408 Russet Drive, Naperville, Il, 60565

Edwards
Eduardo Catado Nogueira
"TRACTOR OF ILL."
INC
Rev

Nombre completo:DAVID P. MORGAN

Hay firma del inventor:DAVID P. MORGAN

Fecha: 2/2/99

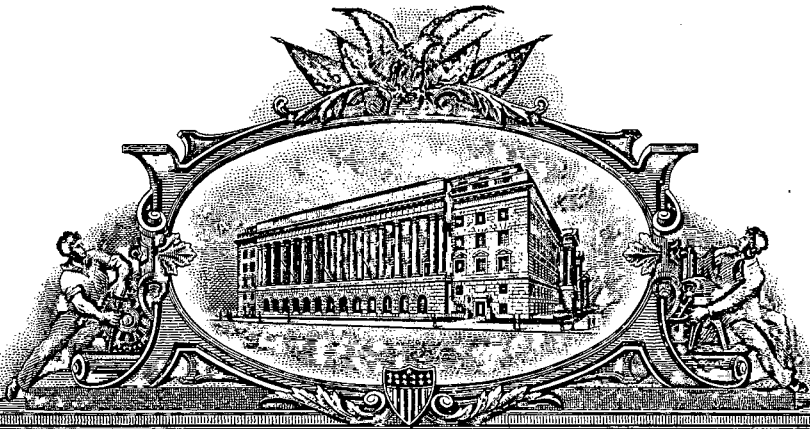
Ciudadanía: USA

Residence:Naperville, Il 60540

Dirección Correo Postal:209 Richard Road, Naperville, Il,60540

Edwards Calado
Edwards Calado Asociados
"TRADUCTOR OFICIAL"
INGLES-ESPAÑOL-ITALIANO
Rox 541 Febrero de 1999

PA 194745

**UNITED STATES OF AMERICA****TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:****UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE****United States Patent and Trademark Office****January 13, 2000**

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 09/261,821 ✓**FILING DATE: March 03, 1999**

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

**P. SWAIN
Certifying Officer**

3c644 U.S. PTO

09/26/99 13:21:03

UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL

(Only for new nonprovisional applications under 37 CFR 1.53(b))

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS

Box Patent Application

WASHINGTON, D.C. 20231

Docket No.: 5582

Sir:

Transmitted herewith for filing is the patent application of:

Inventor: Douglas G. Kelley, et al.

For: METHOD FOR INHIBITING THE FORMATION AND DEPOSITION OF SILICA
SCALE IN WATER SYSTEMS

Enclosed are:

☒ Specification Total Pages 28

☐ Drawings Total Sheets

☒ Declaration Total Pages 2

1. ☒ Newly executed (original or copy)

2. ☐ Copy from a prior application (37 CFR 1.63(d))(for divisional)

☐ DELETION OF INVENTOR(S)

Signed statement attached deleting inventor(s) named in the prior application, see 37 CFR 1.63(d)(2) and 1.33(b).

☐ Incorporation By Reference (useable if Box 2 is checked) The entire disclosure of the prior application, from which a copy of the oath or declaration is supplied under Box 2, is considered as being part of the disclosure of the accompanying application and is hereby incorporated by reference therein.

☒ Assignment Papers (cover sheet & document(s))

☒ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 ☒ Copies of IDS Citations

☐ Preliminary Amendment

☒ Return Receipt Postcard (MPEP) (Should be specifically itemized)

☐ If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box and supply the requisite information:

☐ Continuation ☐ Divisional ☐ Continuation-in-part (CIP) of prior application No. /

☐ Cancel in this application original claims of the prior application before calculating the filing fee. (At least one original independent claim must be retained for filing purposes.)

Claims as Filed					Basic Fee \$760.00
For	Number Filed		Number Extra	Rate	
Total Claims	15	-20 =	0	X \$18 =	0.00
Independent Claims	1	-3 =	0	X \$78 =	0.00
Multiple Dependency	0	=	0	+ \$260 =	0.00
Total Filing Fee →					\$760.00

Please charge our Deposit Account No. 14-0105 in the amount of \$760.00. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required for, or during, the pendency of this application, or credit any overpayment to Deposit Account No. 14-0105.

Respectfully submitted,

Kelly L. Cummings
Kelly L. Cummings and Reg. No. 39,646

Date 3/3/99
Nalco Chemical Company
Patent & Licensing Department
One Nalco Center
Naperville, Illinois 60563-1198
(630) 305-1000

"Express Mail" Mailing Label

Number EJ330845809US

Date of Deposit March 3, 1999

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Box Patent Application, Washington, D.C. 20231.

Denise Ellison
Denise Ellison

3c511 U.S. PTO

09/26/99

03/03/99

SPECIFICATION

TITLE

"METHOD FOR INHIBITING THE FORMATION AND DEPOSITION OF
SILICA SCALE IN WATER SYSTEMS"

5 BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention generally relates to silica scale inhibitors. More specifically, the present invention relates to a method for inhibiting the formation and deposition of silica and silicate compounds in water systems with water-soluble polyamides.

10 In many parts of the world, amorphous silica scales cause significant fouling problems when industrial waters contain high quantities of silica. For the most part, high quantities of silica means that the industrial waters contain at least 5 ppm and up to about 500 ppm dissolved silica and may contain higher quantities of silica either in dissolved, dispersed or colloidal forms.

15 The solubility of silica adversely limits the efficient use of water in industrial applications, such as cooling, boiler, geothermal, reverse osmosis and papermaking. Specifically, water treatment operations are limited because the solubility of silica at about 150 ppm can be exceeded when minerals are concentrated during processing. This can result in the precipitation and deposition of amorphous silica and silicates with
20 consequential loss of equipment efficiency. Moreover, the accumulation of silica on internal surfaces of water treatment equipment, such as boilers, cooling, and purification systems, reduces heat transfer and fluid flow through heat exchange tubes and membranes.

25 Once the silica scale forms on water treatment equipment, the removal of such scale is very difficult and costly. With high silica water, therefore, cooling and reverse osmosis systems typically operate at low water-use efficiency to assure that the solubility of silica is not exceeded. Under these conditions, however, reverse osmosis systems must

74
72

limit their pure water recovery rate and cooling systems must limit water recycling. In both cases, water discharge volumes are large.

Various additives have been employed over the years to inhibit silica deposition. The current technologies for silica scale control in industrial cooling systems involve the use of either colloidal silica dispersants or silica polymerization inhibitors. Dispersant technologies have shown little activity, being able to stabilize only slight increases of total silica in a tower. For instance, by feeding a dispersant, silica levels may increase from 150-200 to 180-220 ppm, which is often an undetectable increase in silica cycles.

On the other hand, silica polymerization inhibitors have shown to be more effective against silica scale deposition. For example, U.S. Patent No. 4,532,047 to Dubin relates to the use of a water-soluble low molecular weight polypolar organic compound for inhibiting amorphous silica scale formation on surfaces in contact with industrial waters. Likewise, U.S. Patent No. 5,658,465 to Nicholas et al relates to the use of polyoxazoline as a silica scale inhibition technology. These polymerization inhibitors have allowed for increases in soluble silica to greater than 300 ppm without scale formation.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides an improved method for inhibiting the formation and deposition of silica and silicate compounds in water systems. The inventors have surprisingly discovered that certain polymers containing secondary amine and/or ether and amide functional groups are effective inhibitors of soluble silica polymerization and scale development in water systems. The inventors believe that the use of a polymer with such secondary functional groups prevents potential stearic hindrance that occurs in prior polymeric formulations.

The present invention specifically relates to the use of a polyamide composition for inhibiting the formation and deposition of silica and silicate compounds in water

systems. The water-soluble polyamides of the present invention are formed from condensation polymerization of at least one or more carboxylic acids, esters, or anhydrides with one or more polyamines. In an embodiment, the water-soluble polyamides may also include at least one epoxy resin having at least two epoxide groups.

5 In another embodiment, the condensation polymer formed from the condensing of at least two compounds may further be cross-linked with a cross-linking agent.

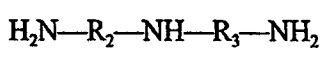
In an embodiment, the polyamide is obtained by the polymerization of: 1) at least one carbonyl compound having at least two functional groups of the formula



wherein Z may be -OH; -OR₁ wherein R₁ may be linear, cyclic or branched alkylene groups having from one to eight carbon atoms, aromatic groups, polycyclic groups or heteroaromatic groups; -Cl; -Br or -F, with 2) at least one polyamine having at least two

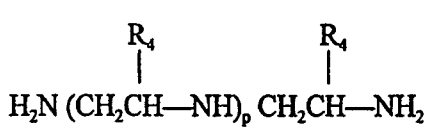
15 amine groups.

In an embodiment, the polyamine may be either polyamines of the formula

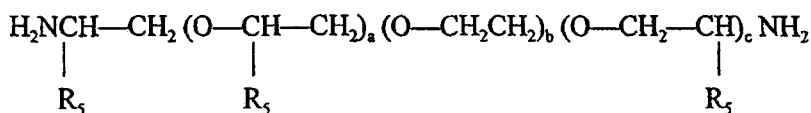


wherein R₂ and R₃ may be the same or different and are linear, cyclic or branched alkylene groups containing from 2-8 carbon atoms, aromatic groups, polycyclic groups or heteroaromatic groups; polyamines of the formula:

20



25 wherein R₄ is chosen at each occurrence, from hydrogen, C₁-C₄ alkyl groups or mixtures thereof; and p is an integer ranging from 0-8; and/or polyamines of the formula:



wherein the sum of a+c ranges from about 0 to 8, b ranges from about 2 to about 50 and

5 R₅ may be hydrogen, an alkyl group of one to four carbon atoms or combinations thereof.

In another embodiment, the polyamide is obtained by the polymerization of at least three compounds — (1) a carboxylic acid, ester or anhydride, each with at least two carbonyl groups, as set forth herein; (2) a polyamine with at least two amine groups as set forth herein; and (3) an epoxy resin having at least two epoxide groups.

The epoxy resin may be any compound containing two or more epoxide groups.

Preferably, the epoxy resin may be selected from the group consisting of: 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane diglycidyl ether; 2,2'-[(1-methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bisoxirane homopolymer; resorcinol diglycidyl ether; hydroquinone diglycidyl ether; triglycidyl tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate; glycerol polyglycidyl ether; trimethylolpropane polyglycidyl ether; diglycerol polyglycidyl ether; polyglycerol polyglycidyl ether; sorbitol polyglycidyl ether and pentaerythritol polyglycidyl ether.

Still further, in an embodiment, the condensation polymer of the invention may be further cross-linked with suitable cross-linking agents. The post-polymerization cross-linking agent may be any compound containing two or more reactive functional groups, such as epoxides. For example, the epoxy resins identified above can likewise be used as cross-linking agents. Specifically, useful polyepoxide cross-linkers include, for example: 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane diglycidyl ether; 2,2'-[(1-methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bisoxirane homopolymer; resorcinol diglycidyl ether; hydroquinone diglycidyl ether; triglycidyl tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate; glycerol polyglycidyl ether; trimethylolpropane polyglycidyl ether; diglycerol polyglycidyl ether; polyglycerol polyglycidyl ether; sorbitol polyglycidyl ether and pentaerythritol polyglycidyl ether.

The condensation polymers of the present invention may be used alone or in combination with other water treating agents. For example, the polymers may be used in combination with phosphoric acids and their salts, phosphonic acids and their salts, metal chelating agents, corrosion inhibitors, polymer scale control dispersants, 5 microbiocides, flocculants, coagulants, oxygen scavengers, neutralizing amines, scale inhibitors, homo- and copolymers of acrylic acid, and homo- and copolymers of maleic acid or anhydride and acrylic acid/maleic acid based polymers.

An advantage of the present invention is it provides a liquid polymeric scale inhibitor that is much easier to handle and feed than the borate silica scale inhibitors.

10 Another advantage of the present invention is that it provides a condensation polymer that is less expensive to manufacture than the polyoxazoline proposed in U.S. Patent No. 5,658,465, resulting in increased cost performance. Moreover, the polymer of the present invention is more cost-effective; it has been shown to outperform prior polymeric compositions on an equal polymer actives weight basis.

15 Moreover, an advantage of the invention is that it minimizes potential stearic problems associated with prior polyamide silica inhibitors by utilizing secondary amine and/or ether and amide functionality. Specifically, the polyaminoamides and polyetheramides of the present invention incorporate both the amine (or ether) and amide functionalities into the backbone of the polymer. Therefore, the ability of these 20 functional groups to interact in solution with silica and silicate species is enhanced. On the other hand, U.S. Patent No. 5,658,465 teaches the use of polyamides created by polymerizing oxazoline monomers. These polyamides contain only amide functional groups, rather than a combination of amide, amine and/or ether functional groups. In addition, the polyoxazolines taught by Nicholas et al have the amide functional groups 25 pendent to the polymer backbone, which the inventors believe causes the activity of these polymers to suffer due to the pendent amide being trapped between the terminal amide

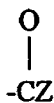
R-group and the polymer backbone, which sterically hinders interactions with the silica and silicate species.

Still further, another unique aspect of the polyamide technology of the present invention is that it incorporates the activity of the amine and/or ether functional groups as well as that of the amide. In this way, there are more functional sites on the polymer for enhancing the interactions with silica and silicate species in solution as compared to previous polyoxazoline technologies.

Additional features and advantages of the present invention are described in, and will be apparent from, the detailed description of the presently preferred embodiments.

DETAILED DESCRIPTION OF PRESENTLY PREFERRED EMBODIMENTS

The present invention provides a method for inhibiting the deposition of silica and silicate compounds in water systems by employing a polyamide polymer which exhibits secondary amine and/or ether and amide functionality. Specifically, the polyamides of the present application are water-soluble condensation polymers formed from the polymerization of at least one carbonyl compound having at least two functional groups of the formula

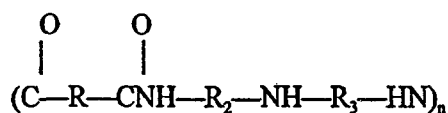


wherein Z is selected from the group consisting of -OH; -OR₁ wherein R₁ is selected from the group consisting of linear, cyclic or branched alkylene groups having from one to eight carbon atoms, aromatic groups, polycyclic groups and heteroaromatic groups; -Cl; -Br and -F, with at least one polyamine having at least two amine groups.

The polyamides of the present invention are prepared by condensing one or more carboxylic acids, esters or anhydrides with one or more amines. In an embodiment, the polyamides also include an epoxy resin component. In this embodiment, then, the

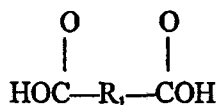
polyamides are prepared by condensing one or more carboxylic acids, esters or anhydrides with one or more polyamines and an epoxy resin. Preferably, the condensation polymer is prepared by condensing one or more carboxylic acids, esters or anhydrides with one or more polyamines and the reaction product of an epoxy resin with one or more polyamines.

The condensation polymer is made up of dimeric repeating units, such as in the structure:



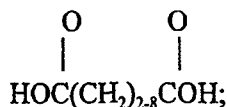
wherein n is an integer providing a weight average molecular weight of at least 500.

A variety of carbonyl compounds may be utilized as one of the monomers in the resulting polyamides of the present invention. One example of a carbonyl compound having the general structure described above is a dicarboxylic acid having the structure:

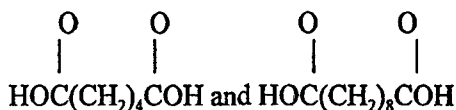


wherein R₁ is a linear, cyclic, or branched alkylene group having from 0 to 8 carbon atoms, an aromatic group, a polycyclic group or a heteroaromatic group (as utilized herein, the term carboxylic acid, ester or anhydride are meant to also encompass multifunctional compounds which are carboxylic acids, esters or anhydrides also containing other functional groups or more than two acid, ester or anhydride groups).

In an embodiment, the dicarboxylic acid may have at least four carbon atoms. The dicarboxylic acid may be adipic acid, sebacic acid, terephthalic acid, or said dicarboxylic acids may be mixtures of sebacic acid and adipic acid, or terephthalic acid and adipic acid, among others. The dicarboxylic acid is preferably a diacid containing at least four carbon atoms, and is preferably adipic acid, i.e.



most preferably,



The polyamides of the invention also include amine monomers. Specifically, the polyamides include at least one polyamine having at least two amine groups. For example, the polyamine may be of the formula



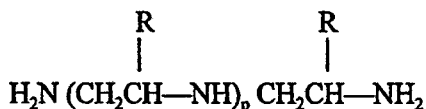
wherein R_2 and R_3 may be the same or different and are linear, cyclic or branched alkylene groups containing from 2-8 carbon atoms, aromatic groups, polycyclic groups or heteroaromatic groups. Polyamines having heteroaromatic groups include aziridines, azetidines, azolidines, tetra- and dihydropyridines, pyrroles, indoles, piperidines, imidazoles, di- and tetrahydroimidazoles, piperazines, isoindoles, purines, morpholines, thiomorpholines, N-aminoalkylmorpholines, N-aminoalkylthiomorpholines, N-aminoalkylpiperazines, N,N'-diaminoalkylpiperazines, azepines, azocines, azonines, azecines and tetra-, di- and perhydro derivatives of each of the above and mixtures of two or more of these heterocyclic amines.

The aromatic group can be a single aromatic nucleus, such as a benzene nucleus, a pyridine nucleus, a thiophene nucleus, a 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene nucleus, or a polynuclear aromatic moiety. Such polynuclear moieties can be of the fused type, that is wherein at least two aromatic nuclei are fused at two points to another nucleus such as found in naphthalene, anthracene, and the azanaphthalenes among others. Such polynuclear aromatic moieties can be of the linked type wherein at least two nuclei (either mono or polynuclear) are linked through bridging linkages to each other. Such bridging linkages can be selected from the group consisting of carbon-to-carbon single

bonds, ether linkages, keto linkages, sulfide linkages, polysulfide linkages of 2 to 6 sulfur atoms, sulfinyl linkages, sulfonyl linkages, methylene linkages, alkylene linkages, di-(lower alkyl)-methylene linkages, lower alkylene ether linkages, alkylene keto linkages, lower alkylene sulfur linkages, lower alkylene polysulfide linkages of 2 to 6 carbon atoms, amino linkages, polyamino linkages and mixtures of such divalent bridging linkages.

In an embodiment, the diamine suitable in the present invention is diethylenetriamine.

In another embodiment, the diamine is those polyamines obtained from condensation reactions of ethylene and propylene amine, or mixtures thereof. Specifically, the diamine is preferably those polyamines having the structure:



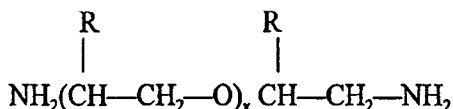
wherein R is chosen at each occurrence, from the group consisting of hydrogen, C₁-C₄ alkyl groups, or mixtures thereof; and p is an integer ranging from 0-8, preferably from 0-4, and most preferably 1-2.

The polyamine may also be of the formula:



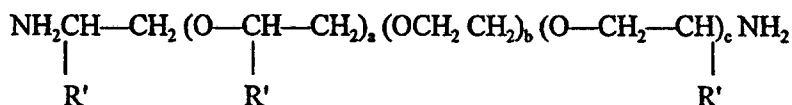
wherein R and R'' may be C₁-C₄ alkyl, preferably ethyl, propyl or isopropyl; R' may be hydrogen or C₁-C₄ alkyl, preferably hydrogen or methyl; and x is an integer of from about 1 to about 10.

The polyamine may also be a relatively low molecular weight poly(alkylene glycol) diamine of the formula:



5 where x is from about 2 to 5, R is hydrogen or an alkyl of one to four carbon atoms and the polyethylene glycol diamine has M_w of at least 100 with a mixture of ethylene oxide and propylene oxide. In a preferred embodiment of the invention, R is hydrogen. Also, x preferably averages from about 2 to about 3. When R is hydrogen and x is 2, the material is triethylene glycol diamine (JEFFAMINE® EDR-148 amine). When R is hydrogen and x is 3, the reactant is tetraethylene glycol diamine (JEFFAMINE® EDR-198 AMINE). It will be appreciated that throughout this description x is understood to be an average value of the distribution of polymers present, rather than an absolute number indicating a completely pure material.

5 The polyamine may be a polyoxyalkylene diamine. The polyoxyalkylene diamine reactants useful in this invention have the structure:



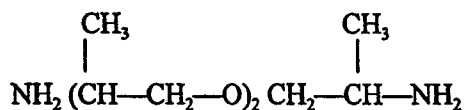
wherein the sum of a+c ranges from about 0 to about 8, b ranges from about 2 to about 50 and R' is an alkyl group of one to four carbon atoms. In an embodiment, the polyamine may be 4,7,10-trioxa-1,13-tridecane diamine. Again, a, b and c are to be understood as average values in many instances. In a preferred embodiment, the ethylene oxide moieties denoted by b represent at least 50% of the molecule. Stated in another way, this could be represented as:

$$\frac{b}{a+b+c} \geq 0.5$$

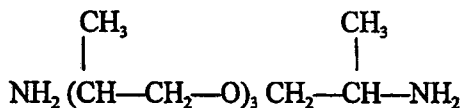
The JEFFAMINE ED series diamines fall within this definition:

	a + c =	b =
JEFFAMINE ED-600	3.5	13.5
JEFFAMINE ED-900	3.5	20.5
JEFFAMINE ED-2001	3.5	45.5

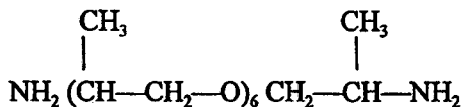
These Jeffamines are available from Huntsman Chemical of Salt Lake City, Utah. As used herein, the term JEFFAMINE D-190 describes polyoxypropylene diamine having the structure:



As used herein, the term JEFFAMINE D-230 describes polyoxypropylene diamine having the structure:



As used herein, the term JEFFAMINE D-400 describes Polyoxypropylene diamine having the structure:



More than one polyoxyalkylene diamine within this definition may be used as desired to affect the properties of the final polyamide. Preferably, R' is methyl and the

sum of a+c ranges from about 3 to 4. Alternatively, a and c are independently 1 or 2 and some, but not all, of the ethoxy moiety subscripted by b could be propoxy.

5 The epoxy resin compounds suitable for use in preparing the polymeric condensation products of this invention are organic compounds having at least two reactive epoxy groups. These compounds can contain substituent groups such as alkyl, aryl, organic ester, phosphate ester, halogen, cyano group among others without interfering with the condensation. The epoxy resin compounds may also have olefinic unsaturation on substituents. The preferred epoxy resin compounds are the aryl or alkyl substituted compounds having as the sole reactive group under the conditions of the reaction, at least two epoxy groups and wherein oxygen is present only in oxirane, ether and ester arrangement. Particularly preferred are the compounds consisting only of carbon, hydrogen and oxygen, wherein oxygen is present only in oxirane, ether and ester arrangement and the epoxy groups are terminal groups of an aryl substituted compound.

10 It is to be understood that the invention is not limited to the foregoing compounds alone and a variety of epoxy resin compounds can be used. Moreover, a mixture of two or more epoxy resins can be used for the practice of this invention. Or, if desired, the polyamine can be reacted successively with different epoxy resins to obtain the condensation polymers.

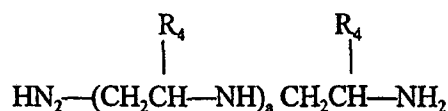
15 Examples of epoxy resins, among others, useful for the practice of this invention include: 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane diglycidyl ether; 2,2'-[(1-methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bisoxirane homopolymer; resorcinol diglycidyl ether; hydroquinone diglycidyl ether; triglycidyl tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate; glycerol polyglycidyl ether; trimethylolpropane polyglycidyl ether; diglycerol polyglycidyl ether; polyglycerol polyglycidyl ether; sorbitol polyglycidyl ether and pentaerythritol polyglycidyl ether.

25 The epoxy resin having at least two epoxide groups may first be reacted with a polyamine having at least two amine groups selected from the group consisting of:

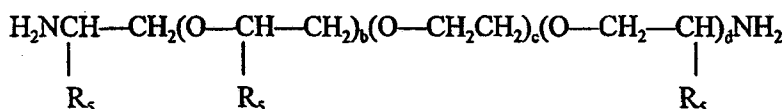
polyamines of the formula



wherein R_2 and R_3 may be the same or different and are selected from the group consisting of linear, cyclic or branched alkylene groups having from two to eight carbon atoms, aromatic groups, heteroaromatic groups and polycyclic groups; polyamines of the formula



wherein R_4 is selected from the group consisting of hydrogen, C_1 - C_4 alkyl groups and combinations thereof, and a is an integer ranging from 0-8; and polyamines of the formula



wherein the sum of $b+d$ ranges from about 0 to 8, c ranges from about 2 to about 50 and R_5 is an alkyl group of one to four carbon atoms.

Many modifications may be made in the process of this invention without departing from the spirit and scope thereof which are defined only in the appended claims. For example, one skilled in the art may discover that particular reaction conditions, sequences, polyamines and dicarboxylic acids which may not be explicitly recited herein, but which are nevertheless anticipated, would give optimal or otherwise desirable results. In some instances, for example, it may be preferable to react the epoxy resin with a pre-formed polyamide or polyaminoamide simultaneously polymerize the polyacid, polyamine and epoxy resin.

Since the reaction product can contain mixtures both in terms of different acids and/or different amines, and also with different molecular weights, both with the same

8289

or different difunctional acids and/or polyamine, mixtures of condensation polymers can also be used pursuant to the present invention.

The reaction conditions and variants to obtain the condensation polymers are described below, and also have been described in the following references: U.S. Pat. No. 2,926,116; U.S. Pat No. 2,926,154; and U.S. Pat. No. 3,607,622. Each of these references is incorporated herein by reference.

It has been found particularly preferable to use in the reaction mixture wherein or said acid, ester or anhydride the ester, acid or anhydride functionality is in a molar ratio of approximately 1:1 with the amine functionality of the amine utilized.

The present invention provides methods for inhibiting the formation and deposition of silica and silicate compounds in water systems. The methods include adding to the water in a water system an effective amount of a polyamide made pursuant to the present invention. The precise effective dosages at which the polyamides of the invention can be employed will vary depending upon the makeup of the water being treated. An effective dosage will usually be in the range of about 0.5 to about 500 ppm, with the dosage in the range of about 1 to about 100 ppm being preferred. Most preferably, the polyamide is added to the water in an amount ranging from about 5 to about 60 ppm. These dosages are typical for water treatment additives.

The industrial waters that require treatment with the condensation polymers of the present invention are generally waters that contain silica in a dissolved, suspended or colloidal form. Such industrial waters are typified by those waters found in the Gulf of Mexico states, such as on the industrial gulf coast of Louisiana and Texas. The silica is present as dissolved silicates or their complex ions and may also be present as colloidal silica or suspended silica. The total silica concentration in these industrial waters is normally low when it exceeds about 5 ppm in total concentration; amorphous silica scale formation then becomes a problem. Obviously, the higher the concentration of total

silica from all sources in these waters, the more difficult is the problem created by amorphous silica scale formation.

The industrial waters may be cooling waters, geothermal waters, salt water for desalinization purposes, industrial waters being prepared for boiler treatment and steam generation, downhole waters for petroleum crude recovery, pulp and paper mill waters, mining and mineral processing waters and the like. The problem of amorphous silica scale formation on the surfaces in contact with these industrial waters is particularly noted when the industrial waters are alkaline, having a pH of at least 5.0 or above, and contain at least 5 ppm total silica as SiO_2 . The effective use of the condensation polymers of this invention are preferably at pH's of at least 5.0 and above and may be at temperatures ranging between ambient temperatures to temperatures in excess of 300°F. However, as one of skill in the art would appreciate, the condensation polymers of this invention should also be effective in waters having a pH lower than 5.0.

Of particular importance is the treatment of alkaline industrial waters being used as cooling waters, either on a once-through basis or particularly in a recirculating cooling water system wherein the make-up waters concentrate by up to a factor of 10 or so. When these alkaline cooling waters contain sufficient total silica, the problem of amorphous silica scale formation on surfaces in contact with these cooling waters is exaggerated. As the alkalinity increases, the problem of amorphous silica scale formation also increases. Therefore, the effectiveness of the condensation polymers used in this invention must also be demonstrated at pH's in excess of about 8.0.

Finally, the condensation polymers of the present invention may be combined with other standard water treating agents. For example, the condensation polymers may be used with other cooling water treatments, such as those used to inhibit corrosion and those treatments used to disperse or prohibit scale formation of other types. These type treatments may contain standard ingredients such as chromium, zinc, phosphate, orthophosphate, polyphosphate, low molecular weight polymeric dispersants such as

homo or co-polymers of acrylic acid acrylamide, and various acrylates which are primarily used as threshold agents in these cooling water applications. These threshold agents combine with hardness precipitating species to inhibit crystal groups and better disperse these kinds of materials, thereby inhibiting scale formation of these hardness materials. However, these threshold polymeric agents do not have an effective use for silica control and are ineffective when used for amorphous silica scale control. Therefore, the condensation polymer of the present invention may be combined with these polymeric dispersants to effectively control scale formation of all kinds, including amorphous silica scale formation.

According to an embodiment of the invention, the condensation polymers of the invention are prepared as follows. A poly(aminoamide) condensation polymer may be prepared from about 0.5/1.0 to 1.0/0.5 molar ratio of polyamine/diacid (dicarboxylate). In another embodiment, the polyamine consists of a mixture of a polyamine and the reaction product of an epoxy resin and either the same or a different polyamine. Prior to use, the polymer may be first diluted to about 5 to 60% polymer in solution and/or acidified to a pH ranging from about 5.0-10.0 as is conventional in the art. The preferred polyamine and diacid (dicarboxylate) of the invention are diethylenetriamine and adipic acid (or its esters), respectively. Additional preferred polyamines and diacids are disclosed herein. Sulfuric acid is typically used to adjust the pH of the backbone solution, but the identity of the acid is not critical to the invention. Acetic acid, phosphoric acid, and hydrochloric acid can also be used. The use of hydrochloric acid would, however, be less desirable since it would introduce chloride ions into the product.

The only upper limitation on the molecular weight of the copolymers is that they are of any molecular weight which allows water-solubility.

The following examples are presented to describe preferred embodiments and utilities of the invention and are not meant to limit the invention unless otherwise stated in the claims appended hereto.

PREPARATION EXAMPLES

The polyamides of the present invention were made by condensation polymerization in the following manner.

Example 1

5 191.6 g of diethylenetriamine was weighed directly into the flask. That flask was equipped with resin head, stirrer, thermometer, thermocouple, distillation trap, and condenser, then stirred and cooled. Then, about half of the DI water (i.e., half of the 132.6 g) was added to the reactor, followed by adding 292 g adipic acid to the reactor while maintaining the reaction temperature at less than 90°C. Immediately after adding
10 all of the adipic acid, external cooling was ceased. Heating to approximately 185°C was begun. When the mixture reached about 123°C, water began to distill, and was removed continuously through the trap and collected in a graduated cylinder.

Heating was continued until the solution reached 185°C. Next, the solution was maintained at that temperature for three hours blanketed in N₂. At the end of 3 hours, the
15 solution was air cooled to about 140-150°C, followed by careful addition of 417.2 g DI water. Next the solution was reheated to boiling and maintained at boiling for 60 minutes, then cooled to room temperature.

Condensation polymers 2-6 of Table 1 were prepared according to this technique, and have the physical characteristics as described below.

TABLE 1

Polymer	Amine	Acids	Ratio Amine/Acid	M _w	M _n
2	A	C	0.9/1.0	215000	7050
3	A	C	0.95/1.0	23600	6100
4	A	D/C	0.95/33/67	4400	2700
5	A	E/C	0.95/33/67	3000	2000
6	A	D/C	0.98/33/67	15200	5000

A = Diethylenetriamine, available from Aldrich Chemical Co. of Milwaukee, Wisconsin

C = HO₂C(CH₂)₄CO₂H (adipic acid), available from Aldrich Chemical Co. of Milwaukee, Wisconsin

D = HO₂C(CH₂)₈CH₂H (sebacic Acid), available form Aldrich Chemical Co. of Milwaukee, Wisconsin

E = Terephthalic acid, available from Aldrich Chemical Co. of Milwaukee, Wisconsin

Example 2

The following procedure was utilized to form a condensation terpolymer, wherein one of the polyamines to be condensed is first pre-reacted with a polyepoxide.

In this instance, a terpolymer of adipic acid, diethylenetriamine and diethylenetriamine/EPON 828 reaction product was formed.

17.52 g of EPON 828, a Bisphenol A epoxy resin available from Shell Chemical of Houston, Texas, was mixed with 75.52 g of diethylenetriamine under a nitrogen blanket at 130° for two hours. After cooling to about 50°, 106.96 g of adipic acid and 100 g of DI water were added to the reactor. The mixture was heated to about 185°C while distilling off water. After 3 hours at 185°C, the solution was cooled to

about 150°C and 180 g of DI water was added carefully. The solution was heated at boiling for 1 hour and cooled to room temperature. The BFV (Brookfield Viscosity) of the resulting product was 1700 cps (spindle 1, 1.5 rpm).

Example 3

5 The following procedure was utilized to form another condensation terpolymer, wherein one of the polyamines to be condensed is first pre-reacted with a polyepoxide. In this instance, a terpolymer of adipic acid, diethylenetriamine and diethylenetriamine/EPON 828 reaction product was formed.

3.8 g of EPON 828 and 78.5 g of diethylenetriamine were heated under a nitrogen blanket at 130°C for 2 hours. After cooling to about 50°C, 117.7 g of adipic acid and 100 g of DI water were added. The mixture was heated to 185°C while distilling off water. After 3 hours at 185°C, the solution was cooled to about 150°C, and 180 g of DI water was added carefully. The solution was heated at boiling for 1 hour and cooled to room temperature. The BFV of the resulting product was 648 cps (spindle 1, 1.5 rpm).

15 **Example 4**

Cross linked polyamides in accordance with the present invention were prepared in the following manner. 553.5 g of Poly(adipic acid/diethylenetriamine/Bisphenol A epoxy resin- diethylenetriamine adduct) (40.7%), prepared according to procedure of Example 3 was weighed directly into the flask. 1.33 g of polyepoxide, sorbitol polyglycidyl ether (available from Nagase America Corp. of New York, NY) was also weighed directly into the reaction flask. Dosage was 0.6% based on polymer actives. The flask was equipped with resin head, stirrer, thermometer and thermocouple. The reaction mixture was heated to 60°C with stirring for 1.0 hour then cooled to room temperature. The BFV of the resulting product was 5150 cps (spindle 3, 6 rpm), where the BFV of the starting polymer was only 1200 cps (spindle 3, 6 rpm). This increase indicates that cross-linking has occurred.

Example 5

An amine-rich polymer in accordance with the present invention was prepared in the following manner. 130.4 grams of diethylenetriamine were weighed directly into a flask. The flask was equipped with a stirrer, a thermocouple, a distillation trap and a condenser. DI water (50 grams) was added to the reactor, followed by the addition of 161.3 grams of adipic acid. The reaction mixture was heated to 185°C with distillation of water starting at about 120°C. Heating continued until the solution temperature was maintained at 185°C for 3 hours. A nitrogen blanket was applied throughout the heating cycle. After 3 hours, the solution was air cooled to 140-150°C, followed by the careful addition of 360 grams of DI water. The solution was reheated to 90°C for one hour and then cooled to room temperature.

EXPERIMENTAL EXAMPLE

The purpose of this silica stabilization test was to determine the ability of a treatment chemical to inhibit the polymerization of silica from the soluble form to the colloidal form. In this test, the pH of a solution of soluble silicate ions was lowered from about pH 11 to about pH 7. In the pH range of 7-9, which is the dominant range for industrial processes like cooling water and desalination, the polymerization of silicate ions and subsequent particle growth into colloidal silica is thermodynamically preferred.

The test described below is for the example in which no treatment chemical was added:

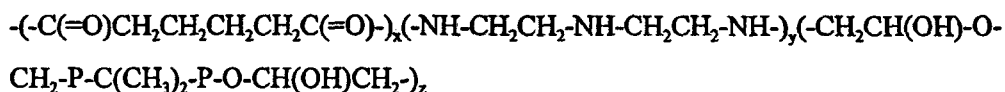
1. Dissolve 0.236 g of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL of silica-free water in a plastic beaker. This gives a solution containing 500 ppm as SiO_2 .
2. Stir and sparge gaseous CO_2 into the solution.
3. Remove the CO_2 sparger when the pH has dropped to 8.5. Because the CO_2 is still dissolving over time into the solution, the pH will continue to decrease without the sparger present (the lowest pH value obtained is usually 7.0).

4. Allow the samples to stand for 12-24 hours, then analyze the soluble SiO_2 (using the HACH Silicomolybdate method).

To test the performance of different treatment chemicals, the desired additive was dissolved into the sodium silicate solution just prior to step 2. Specifically, 0.4 mL of a 1.0% solution of the additive was added to the sodium silicate solution. This resulted in a 500 ppm SiO_2 solution containing 40 ppm actives of the desired treatment chemical.

The silica analytical test method used in the experiments is the High Range (0-100 ppm) Silicomolybdate Method from Hach Company. In this test method, a 2.5 mL sample of the test solution is diluted to 25 mL in a sample cell. The contents of Molybdate Reagent Powder Pillow are then added to the sample cell solution, followed by the contents of the Acid Reagent Powder Pillow. The solution is mixed well and allowed to stand for 10 minutes. At that time, the contents of the Citric Acid Powder Pillow is added to the sample cell with mixing, and the solution is allowed to stand for two minutes. At the end of this time, the absorbance of the sample cell solution was measured at 450 nm. An increase in soluble silica is based on the increase in absorption at 450 nm.

Tables 2-4 show silica stabilization test results from the study of various low molecular weight polymers ($\text{MW} < 100,000 \text{ g/mol}$). Specifically, the following polymeric samples were analyzed in this experiment: A = blank control (no treatment chemical); B = Acumer 5000, which is a poly(acrylic acid/2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid), available from Rohm & Haas of North Olmstead, Ohio; C = poly(2-ethyl-oxazoline) ("PEOX"), available from BF Goodrich of Richfield, Ohio and D = poly(adipic acid/diethylenetriamine/EPON 828) ("PAM"), which is a polyamide made pursuant to the present invention. The PAM tested herein has the following structure:



wherein P = aryl group, the mole ratio of x to y is about 0.93 to 1.00, and z is small (about 0.6 weight% of the total polymer mass).

TABLE 2

Silica Stabilization Test Results - 18 Hour Test

Sample	Chemical	Soluble SiO ₂ (ppm as SiO ₂)
A	Blank	271
B	Acumer 5000	254
C	PEOX	372
D	PAM	411

TABLE 3

Silica Stabilization Test Results - 22 Hour Test

Sample	Chemical	Soluble SiO ₂ (ppm as SiO ₂)
A	Blank	204
B	Acumer 5000	227
C	PEOX	338
D	PAM	406

TABLE 4
Silica Stabilization Test Results - 4 Day Test

Sample	Chemical	Soluble SiO ₂ (ppm as SiO ₂)
A	Blank	169
B	Acumer 5000	-
C	PEOX	159
D	PAM	206

Tables 2, 3, and 4 show results from 18 hour, 22 hour, and 4 day testing of silica-containing solutions in the presence of various additives. The results clearly show that both nonionic polymers, PEOX and PAM, give superior performance over that of the anionic dispersant polymer, namely Acumer 5000. In fact, the performance of Acumer 5000 was not statistically different than that observed for the blank solutions in which no scale control agent was added. This result is consistent with many years of observations from actual cooling water systems in which anionic dispersant polymers designed to control calcium phosphate and calcium carbonate scale and deposition do not demonstrate a benefit toward the control of silica scale. See Dubin et al, *Deposit control in high silica water*, Materials Performance. pp. 27-33 (1995); and Gill, *Silica Scale control*, CORROSION 98, Paper No. 226 (1998).

The performance of PAM over that of PEOX is also evident, showing that the structural modification of having the interactive functional groups within the polymer backbone results in improved silica polymerization inhibition activity.

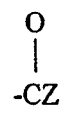
It should be understood that various changes and modifications to the presently preferred embodiments described herein will be apparent to those skilled in the art. Such changes and modifications can be made without departing from the spirit and scope of

WE CLAIM:

1. A method for inhibiting the formation and deposition of silica and silicate compounds in water systems, the method comprising the step of:

adding to the water in a water system an effective amount of a condensation polymer, the condensation polymer obtained by the polymerization of:

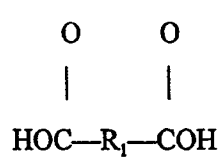
i) at least one carbonyl compound having at least two functional groups of the structure



wherein Z is selected from the group consisting of -OH, -Cl, -Br, -F and -OR₁, wherein R₁ is selected from the group consisting of linear, cyclic or branched alkylene groups having from one to eight carbon atoms, aromatic groups, polycyclic groups and heteroaromatic groups; with

ii) at least one polyamine having at least two amine groups.

2. The method of Claim 1 wherein the carbonyl group has the formula:



wherein R₁ is a linear, cyclic, or branched alkylene group having from 0 to 8 carbon atoms, an aromatic group, a polycyclic group or a heteroaromatic group.

3. The method of Claim 1 wherein the carbonyl compound has at least four carbon atoms.

4. The method of Claim 3 wherein the carbonyl compound is selected from the group consisting of: adipic acid; sebacic acid; terephthalic acid and combinations thereof.

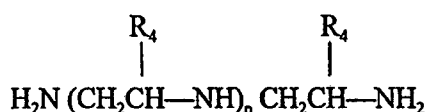
5. The method of Claim 1 wherein the polyamine compound is selected from the group consisting of: diethylenetriamine and 4,7,10-trioxa-1,13-tridecane diamine.

6. The method of Claim 1 wherein the polyamine has the formula



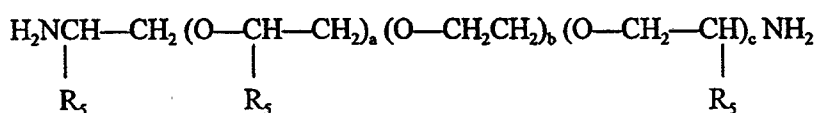
wherein R_2 and R_3 is the same or different and are selected from the group consisting of: linear, cyclic or branched alkylene groups containing from two to eight carbon atoms, aromatic groups, polycyclic groups or heteroaromatic groups.

7. The method of Claim 1 wherein the polyamine has the formula:



wherein R_4 is chosen from the group consisting of: hydrogen, methyl groups and mixtures thereof; and p is an integer ranging from about 0 to about 8.

8. The method of Claim 1 wherein the polyamine is a polyoxyalkylene diamine of the formula:



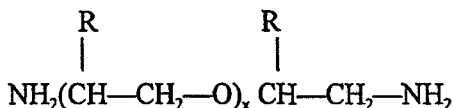
wherein the sum of $a+c$ ranges from about 2 to about 8, b ranges from about 2 to about 50 and R_5 is selected from the group of: hydrogen, an alkyl group having one to four carbon atoms and combinations thereof.

9. The method of Claim 1 wherein the polyamine has the formula:



wherein R and R'' are C_1 - C_4 alkyl groups; R' is selected from the group consisting of: hydrogen and C_1 - C_4 alkyl groups; and x is an integer of from about 1 to about 10.

10. The method of Claim 1 wherein the polyamine has the formula:



5

where x is from about 2 to about 5, R is selected from the group consisting of: hydrogen and an alkyl group of one to four carbon atoms.

11. The method of Claim 1 wherein the condensation polymer further comprises at least one epoxy resin having at least two epoxide groups.

10

12. The method of Claim 11 wherein the epoxy resin is selected from the group consisting of: 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane diglycidyl ether; 2,2'-[(1-methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bisoxirane homopolymer; resorcinol diglycidyl ether; hydroquinone diglycidyl ether; triglycidyl tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate; glycerol polyglycidyl ether; trimethylolpropane polyglycidyl ether; diglycerol polyglycidyl ether; polyglycerol polyglycidyl ether; sorbitol polyglycidyl ether and pentaerythritol polyglycidyl ether.

15

13. The method of Claim 1 wherein the water system is selected from the group consisting of: cooling waters; geothermal waters; salt water for desalinization purposes; industrial waters being prepared for boiler treatment and steam generation; downhole waters for petroleum crude recovery; pulp and paper mill waters; and mining and mineral processing waters.

20

14. The method of Claim 1 wherein the polymer is combined with an effective amount of a second water treating agent.

15. The method of Claim 14 wherein the second water treating agent is selected from the group consisting of: polymer scale control dispersants; metal chelating agents; corrosion inhibitors; microbiocides; flocculants; coagulants; oxygen scavengers; neutralizing amines; and scale inhibitors.

25

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

5 amine and/or ether and amide functional groups.

99 707

5582 Patent

DECLARATION FOR PATENT APPLICATION

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, post office address, and citizenship are as stated below next to my name, I believe that I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which the patent is sought on the invention entitled:

"METHOD FOR INHIBITING THE FORMATION AND DEPOSITION OF SILICA SCALE IN WATER SYSTEMS"

the specification of which

(check one) (X) is attached hereto () was filed on _____ as

Application Serial N° _____ and was amended on _____

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by an amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to the patentability of this application in accordance with Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56.

I hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, § 119, of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate listed below and have also identified below any foreign application for patent or inventor's certificate having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

Prior Foreign Applications			Priority Claimed
_____ (Number)	_____ (Country)	_____ (Day/Mo./Yr. filed)	() Yes () No
_____ (Number)	_____ (Country)	_____ (Day/Mo./Yr. filed)	() Yes () No
_____ (Number)	_____ (Country)	_____ (Day/Mo./Yr. filed)	() Yes () No

hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §120, of any United States application(s) listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, § 112, I acknowledge the duty to disclose material information as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56(a) which occurred between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of this application:

_____ (Application Serial N°)	_____ (Filing Date)	_____ (Status - Patented, pending, abandoned)
_____ (Application Serial N°)	_____ (Filing Date)	_____ (Status - Patented, pending, abandoned)

100702

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorneys and/or agents to prosecute this application and transact all business in the Patent & Trademarks Office connected therewith.

Thomas M. Breining, Reg. No. 29,897
Kelly L. Cummings, Reg. No. 39,646
Margaret Meta Brumm, Reg. No. 33,655

SEND CORRESPONDENCE TO:

Direct telephone calls to:

Kelly L. Cummings
Patent & Licensing Department
Nalco Chemical Company
One Nalco Center
Naperville, Illinois 60563-1198

Kelly L. Cummings
Patent Department
630-305-2328

I further declare that all statements, data, and figures made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under § 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

I also believe that disclosures, statements, data, and figures included in the above mentioned specification and claims are, to my best knowledge, accurate and truthful.

Full name of sole or first inventor Douglas G. Kelley
Inventor's Signature *Douglas G. Kelley*
Date 3/3/99 Country of Citizenship U.S.A.
Residence Naperville, IL 60564
Post Office Address 1223 Leverenz Road, Naperville, IL 60564

Full name of second inventor Kevin J. Moeggenborg
Inventor's Signature *Kevin J. Moeggenborg*
Date 3/2/99 Country of Citizenship U.S.A.
Residence Naperville, IL 60565
Post Office Address 408 Russet Drive, Naperville, IL 60565

Full name of third inventor David P. Workman
Inventor's Signature *David P. Workman*
Date 3/2/99 Country of Citizenship U.S.A.
Residence Naperville, IL 60540
Post Office Address 209 Richard Road, Naperville, IL 60540

Full name of fourth inventor _____
Inventor's Signature _____
Date _____ Country of Citizenship _____
Residence _____
Post Office Address _____



101

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

304

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD []

- Nombre e identificación del Solicitante []
- Nombre e identificación del Inventor []
- Título o nombre de la Invención []
- Descripción []
- Reivindicaciones []
- Resumen []
- Comprobante de Pago []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Nombre e identificación del peticionario []
- Nombre e identificación del inventor o diseñador []
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse []
- Representación gráfica []
- Comprobante de pago []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha: _____

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 0-014721

Fecha: 2 de marzo del 2000.

Se certifica que:

Desde fecha 27 de febrero de 1987,
del folio 52.348 al folio 52.355 del
libro de Protocolo N° 175, obra el poder
N° 11.372 conferido por NALCO CHEMICAL
COMPANY

domiciliado(a) en Naperville - Illinois.
E.U.A.

al doctor JOSE LLORED CAMACHO y/o ALFONSO
LLORED CAMACHO y/o JOSE ANTONIO LLORED

Representante en Santafé de Bogotá D.C. Los
mismos

Facultad para desistir si.

Revisado _____.

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

2000-03-02
430

EXPEDIENTE 0-014721

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | | |
|--|-----------------------------|---|
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a). |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94). |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó, en forma correcta el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de enero del 2000). |
| SI ☒ | NO ☐ | EXTEMPORANEAMENTE ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris. |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional. |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.). |
| SI ☒ | NO ☐ | CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS |

OBSERVACIONES JURIDICAS CONVENIO DE PARIS:

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

- | | | |
|--|-----------------------------|--|
| SI ☒ | NO ☐ | Se ajusta a los aspectos FORMALES indicados en la Decisión 344 y por tanto, |
| SI ☒ | NO ☐ | Se recomienda PUBLICAR el extracto correspondiente. |

Santafé de Bogotá, D.C., 2 de marzo del 2000.

EXAMINADOR JURIDICO: Código 202002

DIVISIÓN NUEVAS CREACIONES

Primer EXAMEN DE FORMA

Folio 104

104

2000-03-17

430

RADICACIÓN N° 0-14721

CONCEPTO TÉCNICO N° 438 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL DE PATENTES C02F 5/12, C08G 69/62

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a).
- SI ☐ NO ☐ Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e).
- SI ☐ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b).
- SI ☐ NO ☒ Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c).
- SI ☒ NO ☒ Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94).
- SI ☒ NO ☐ Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980).
- SI ☐ NO ☒ Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94.
- SI ☒ NO ☒ Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94.
- SI ☒ NO ☐ Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
- SI ☐ NO ☒ CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C., 17-III-00

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202001

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
1er examen de forma

CONCEPTO TÉCNICO No. 438

EXPEDIENTE No. 00-14721

C02F5/12, C08G69/02

Se deben corregir los grupos carbonilos de las fórmulas estructurales tanto en la descripción como en las reivindicaciones.

El capítulo reivindicatorio no es claro, se encabeza por un método para inhibir la formación y deposición de compuestos de sílice y silicato de sistemas de agua, sin embargo, no se define realmente dicho proceso con la secuencia de etapas y condiciones específicas del mismo, sino que incluye en forma muy general una reacción de polimerización, lo cual no hace parte del proceso de inhibición que encabeza las reivindicaciones.

Así mismo, las reivindicaciones dependientes 2 a 10 no definen ningún método de inhibición sino que especifican los reactivos de la reacción de polimerización, es de anotar que el método de inhibición no se caracteriza por ningún motivo por la reacción de polimerización ni por sus reactivos, ni por el polímero condensado que se agrega al sistema acuoso, por lo tanto, si el objeto de la solicitud es el método de inhibir la formación y deposición de sílice se debe reivindicar con las etapas características y condiciones específicas que lo diferencian de los demás métodos convencionales. También se aclara que la reacción de polimerización no define ni caracteriza al polímero de condensación, ya que a éste lo define es su estructura química.

De acuerdo a lo anterior se deben hacer las correcciones respectivas presentando **NUEVO CAPÍTULO REIVINDICATORIO COMPLETO** de forma que sea claro, coherente y preciso.

Anexar nuevo extracto y Tarjetas archivo Temático y de Propietarios.

202001
Examinador Técnico de Patentes

Santa Fe de Bogotá, D.C. 17 de marzo de 2000

106

2000-03-23
430

EXPEDIENTE 0-014721

AUTO 0601

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor Jose Antonio LLoreda, como apoderado del solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido

ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérsele al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los _____

21 MAR 2000

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., 23 MAR 2000, notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI _____ NO _____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA