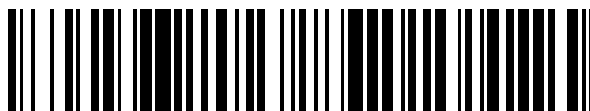


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 099**

51 Int. Cl.:

B01F 17/00 (2006.01)

C01F 7/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2011 PCT/US2011/023866**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2011 WO11100183**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2011 E 11708601 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2533886**

54 Título: **Composiciones de emulsión de agua en aceite y métodos de preparación y uso de las mismas**

30 Prioridad:

12.02.2010 US 303972 P

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

06.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHEN, HAUNN-LIN, (TONY);
CYWAR, DOUGLAS A.;
DAVIS, MATTHEW J. y
LEWELLYN, MORRIS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 675 099 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de emulsión de agua en aceite y métodos de preparación y uso de las mismas

5 Campo

La presente invención se refiere a composiciones de emulsión de agua en aceite. Más en particular, la presente invención se refiere a composiciones de emulsión de agua en aceite que tienen polímeros que contienen silicio para su uso en procesos para la producción de alúmina.

10

Antecedentes

La bauxita es la materia prima básica para casi todos los compuestos de aluminio preparados. En el curso de la producción de compuestos de aluminio, la bauxita puede refinarse a hidróxido de aluminio mediante el proceso de Bayer, el proceso de sinterización y combinaciones de los mismos. Normalmente, las bauxitas se clasifican de acuerdo con sus componentes mineralógicos principales como gibbsíticas, boehmíticas y diaspóricas. La composición mineralógica de la bauxita puede afectar al método de procesamiento.

Durante el proceso de Bayer para la producción de alúmina a partir de bauxita, el mineral de bauxita se digiere a alta temperatura y presión con solución cáustica, es decir, hidróxido de sodio (NaOH), para obtener soluciones sobresaturadas de aluminato de sodio (habitualmente denominadas "licor de color verde sobresaturado") que contienen impurezas insolubles que permanecen en suspensión. Cuando la bauxita contiene principalmente gibbsita, la extracción de alúmina a partir de bauxita puede conseguirse en el intervalo de temperatura de 100 a 150 °C. Sin embargo, si la bauxita contiene principalmente bohemita o diásporo, la extracción de alúmina se vuelve más difícil, requiriendo temperaturas superiores a 200 °C. Además, es bien sabido que la adición de cal durante la digestión de bauxita boehmítica o diaspórica puede mejorar la recuperación de alúmina.

El proceso de sinterización es una alternativa o un adyuvante del proceso de Bayer, que se usa habitualmente para el tratamiento de bauxitas que contienen alto contenido de sílice. En el proceso de sinterización, la bauxita (o "lodo de color rojo" de Bayer) se calcina a 1200 °C con sosa y/o cal antes de lixiviar con solución de NaOH, lo que genera licor de aluminato de sodio (también denominado habitualmente "licor de color verde sobresaturado") y "lodo de sinterización" insoluble.

Los residuos insolubles, es decir, los sólidos en suspensión, generados durante los procesos de producción de alúmina incluyen óxidos de hierro, aluminosilicatos de sodio, aluminosilicatos de calcio, titanato de calcio, dióxido de titanio, silicatos de calcio y otros materiales. La mineralogía de la bauxita y los aditivos químicos añadidos durante el procesamiento tienen un efecto sobre las fases sólidas presentes. El proceso de separación de sólidos en suspensión del licor de color verde sobresaturado cerca de su punto de ebullición se conoce como "clarificación".

En la etapa de clarificación, las partículas sólidas más gruesas generalmente se retiran con un ciclón de "trampa de arena". Para separar las partículas sólidas más finas del licor, la suspensión normalmente se alimenta al pozo central de un sedimentador de lodo donde se trata con una composición floculante que puede ser a base de una diversidad de agentes floculantes incluyendo almidón, harina, polímero de sal de poliacrilato, copolímero de sal de acrilato/acrilamida, y/o polímeros hidrosolubles que contienen grupos colgantes de sal o ácido hidroxámico. A medida que el lodo se sedimenta, el licor de color verde clarificado desborda un rebosadero en la parte superior del tanque de sedimentación de lodo y se hace pasar a las siguientes etapas de procesamiento.

En este punto, el proceso de sinterización con frecuencia requiere otra etapa en la que se añade un aditivo de desilicación, tal como cal, al licor de color verde para retirar especies de sílice solubles del licor. La suspensión se trata con floculantes y se alimenta a un sedimentador de desilicación para retirar productos de desilicación insolubles que incluyen aluminosilicatos de sodio y aluminosilicatos de calcio.

Los sólidos sedimentados a partir del procedimiento de floculación, conocidos como lodo, se retiran de la parte inferior del sedimentador y se hacen pasar a través de un circuito de lavado a contracorriente para la recuperación de aluminato de sodio y sosa. Dependiendo del nivel de silicatos y de óxidos que contienen titanio en la bauxita, el lodo de color rojo y/o el licor de aluminato pueden contener aluminosilicatos de sodio, silicatos de calcio, aluminosilicatos de calcio, titanatos de calcio y dióxido de titanio. Estos materiales insolubles con frecuencia denominados productos de desilicación (PDS) pueden permanecer suspendidos en el lodo de color rojo y/o en el licor de aluminato.

En la etapa de clarificación, los sólidos en suspensión se separan preferentemente a una velocidad relativamente rápida si el proceso global ha de ser eficiente. La retirada eficiente de sólidos en suspensión de los flujos del proceso en los procesos para producir alúmina se ha abordado en una diversidad de maneras, incluyendo, pero no limitadas a: empleando poliacrilatos como floculantes; usando combinaciones de poliacrilatos y almidón en circuitos de recuperación de alúmina de Bayer; usando poliacrilamida dentro del sedimentador; tratando diferentes etapas en el circuito de recuperación de alúmina de Bayer con diferentes composiciones floculantes; retirar sólidos en suspensión

de los flujos del proceso de alúmina de Bayer poniendo en contacto y mezclando un flujo del proceso de Bayer con polímeros hidroxamatados; y usando mezclas de emulsiones de polímero hidroxamatado con emulsiones de poliácrlato para retirar sólidos en suspensión de flujos del proceso de alúmina de Bayer. Se han desvelado polímeros que contienen silicio para la clarificación del agua. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a:

5 aminometilfosfonatos que contienen silicio para flocular sólidos en suspensión en agua; copolímeros de haluro de dialildimetilamonio y un viniltrialcoxisilano como coagulante utilizado en la demulsificación de aguas residuales oleosas, deshidratación de suspensiones minerales y clarificación de aguas residuales; y viniltrialcoxisilanos como agentes de reticulación para modificar la estructura de polímeros hidrosolubles no iónicos, catiónicos y aniónicos y el uso de los polímeros estructuralmente modificados como agentes floculantes. También se usan polímeros que

10 contienen silicio para controlar la incrustación de aluminosilicato.

El documento US 2008/0257827 describe el uso de soluciones acuosas de polímeros que contienen silicio para mejorar la floculación del fango de color rojo en el proceso de Bayer.

15 El documento GB2315757A desvela emulsiones de agua en aceite que contienen un polímero de silicona y un tensioactivo, y divulga un proceso de preparación de una emulsión de agua en aceite mediante la formación de una premezcla que contiene un polímero de silicona y un tensioactivo a la que se añade una solución acuosa. El documento US4698178A desvela emulsiones de agua en aceite que contienen un polímero de silicona y un tensioactivo. Los copolímeros de polioxialquilenopolisiloxano desvelados se definen por una fórmula que muestra

20 grupos terminales trimetilsililo y grupos de unidades recurrentes con índices n, m y o, ninguno de los cuales tiene grupos $\text{Si}(\text{OR})_3$ como los reivindicados en las reivindicaciones independientes 1, 5 y 14 de la presente patente.

El documento US5883181A desvela un método de floculación de sólidos en suspensión mediante la adición de una emulsión inversa multimodal (véase la columna 4, línea 35-65, reivindicaciones). La emulsión puede contener

25 polímeros de silicona (véase la columna 12, líneas 39-64).

Ahora se ha descubierto que la floculación de sólidos en suspensión, especialmente silicato de calcio, aluminosilicato de calcio, titanato de calcio y partículas de dióxido de titanio, a partir de procesos para producir alúmina, en particular flujos del proceso de Bayer y/o de sinterización, puede obtenerse mediante la adición y la

30 mezcla eficaz de una composición floculante en emulsión de agua en aceite que tiene un polímero que contiene silicio en el flujo del proceso solo o posterior a, seguido de o en asociación con un floculante convencional. El tratamiento normalmente, pero no siempre, se realiza antes de la etapa del proceso para sedimentar lodo y puede reducir significativamente la necesidad de filtración. Puesto que los sólidos en suspensión pueden contener impurezas indeseables, las reducciones de sólidos en suspensión conseguidas mediante la práctica de la presente

35 invención también pueden dar como resultado una pureza mejorada del producto de alúmina resultante. Se ha descubierto que las emulsiones de agua en aceite que contienen polímeros que tienen un alto contenido de silano pueden prepararse. Las emulsiones de agua en aceite tienen puntos de congelación inferiores en comparación con las soluciones conocidas y, por tanto, permanecen líquidas y utilizables a temperaturas inferiores. Se ha descubierto adicionalmente que las emulsiones de agua en aceite de polímeros que contienen silano pueden mezclarse

40 fácilmente en cualquier proporción mediante la mezcla simple con emulsiones de polímeros aniónicos, tales como poliácrlatos y/o poliácrlamidas hidroxamatadas.

Sumario

45 Un aspecto que se describe en el presente documento es un método de preparación de una composición de emulsión de agua en aceite, comprendiendo el método: formar una solución acuosa que comprende un polímero que contiene silicio que comprende un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$, en el que R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} , aralquilo C_{7-20} , un ion de metal del grupo I, un ion de metal del grupo II y NR'_4^+ ; en la que R' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno,

50 alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} y aralquilo C_{7-20} ; y en la que R y R' están independientemente sin sustituir o sustituidos con hidroxilo; y entremezclar la solución acuosa con un tensioactivo y aceite para formar una composición de emulsión de agua en aceite que incluya el polímero que contiene silicio.

Otro aspecto que se describe en el presente documento es una composición de emulsión de agua en aceite que comprende un polímero que contiene silicio comprende un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$, en el que R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} , aralquilo C_{7-20} , un ion de metal del grupo I, un ion de metal del grupo II y NR'_4^+ ; en el que R' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} y aralquilo C_{7-20} ; y en la que R y R' están independientemente sin sustituir o sustituidos con hidroxilo, preparándose la composición entremezclando una

60 solución acuosa que comprende el polímero que contiene silicio con un tensioactivo y aceite para obtener la composición de emulsión de agua en aceite.

Un aspecto adicional más que se describe en el presente documento es un método de floculación que comprende: entremezclar un polímero floculante proporcionado por la composición de emulsión de agua en aceite como se ha descrito anteriormente con un flujo del proceso en un proceso para producir alúmina, el polímero floculante entremezclado en una cantidad eficaz para flocular al menos una porción de sólidos en suspensión en el mismo, en

65

el que los sólidos en suspensión se seleccionan entre el grupo que consiste en lodo de color rojo, aluminosilicatos de sodio, silicatos de calcio, aluminosilicatos de calcio, óxidos de titanio y mezclas de los mismos.

Otro aspecto más que se describe en el presente documento es una composición de emulsión de agua en aceite que comprende un polímero que contiene silicio que tiene al menos un 8 % de unidades monoméricas que incluyen un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ en el que R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} , aralquilo C_{7-20} , un ion de metal del grupo I, un ion de metal del grupo II y NR'_4^+ ; en el que R' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} y aralquilo C_{7-20} ; y en la que R y R' están sin sustituir o sustituidos con hidroxilo.

Estos y otros aspectos se describen con mayor detalle a continuación.

Descripción detallada

La descripción y los ejemplos siguientes ilustran múltiples realizaciones de la presente invención en detalle. Los expertos en la materia reconocerán que existen numerosas variaciones y modificaciones de la presente invención que están abarcadas por su alcance. En consecuencia, no debe considerarse que la descripción de las realizaciones en el presente documento limita el alcance de la presente invención.

Se ha descubierto ahora que diversos polímeros que contienen silicio son útiles como floculantes para sólidos en suspensión en flujos del proceso de procesos para producir alúmina, tales como el proceso de Bayer y el proceso de sinterización.

Una realización incluye una composición de agua en aceite que contiene un polímero que contiene silicio. Las emulsiones de agua en aceite (también denominadas "emulsiones inversas") incluyen un polímero catiónico, aniónico o no iónico que contiene silicio en una fase acuosa, un aceite hidrocarbonado (en lo sucesivo en el presente documento denominado "aceite") para la fase oleosa y un agente emulsionante (en lo sucesivo en el presente documento denominado "tensioactivo"). Las emulsiones de agua en aceite que se describen en el presente documento son aceites continuos e incluyen un polímero que contiene silicio disuelto en las partículas acuosas dispersas de la emulsión. Las emulsiones inversas se "invierten" o se activan para su uso mediante la liberación de los polímeros de las partículas mediante cizalla, dilución u otro tensioactivo (denominado "agente tensioactivo inversor"). Véase la Patente de los EE.UU. Nº 3.734.873, que describe la inversión. El polímero que contiene silicio generalmente se configura para potenciar la floculación de sólidos en suspensión en un proceso para digerir mineral de bauxita. Los ejemplos de polímeros que contienen silicio incluyen polímeros que tienen grupos silano colgantes, por ejemplo, grupos colgantes que contienen silicio, de Fórmula (I) unidos a los mismos:



en la que cada R es independientemente hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} , aralquilo C_{7-20} , un ion de metal del grupo I, un ion de metal del grupo II o NR'_4^+ ; en el que cada R' es independientemente hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} y aralquilo C_{7-20} ; y donde R y R' están cada uno independientemente sin sustituir o sustituidos con hidroxilo. Los ejemplos de grupos R incluyen grupos alquilo inferior, por ejemplo, grupos alquilo C_{1-6} y grupos alquilo C_{1-3} ; fenilo, bencilo, Na^+ , K^+ y NH_4^+ .

En algunas realizaciones, el grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$, es decir, la Fórmula I, es un grupo trimetoxisilano ($\text{R} = \text{metilo}$) o un grupo trietoxisilano ($\text{R} = \text{etilo}$). También pueden emplearse ventajosamente otros grupos alquilo como R en la Fórmula (I). El término "alquilo", como se usa en el presente documento, es un término amplio y se usa en su sentido habitual, incluyendo, sin limitación, para referirse a un hidrocarburo alifático saturado no cíclico o cíclico, de cadena lineal o ramificada, que contiene uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve o diez átomos de carbono, mientras que el término "alquilo inferior" tiene el mismo significado que alquilo pero contiene uno, dos, tres, cuatro, cinco o seis átomos de carbono. Los grupos alquilo saturados representativos de cadena lineal incluyen metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo y similares. Los ejemplos de grupos alquilo ramificados saturados incluyen isopropilo, sec-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, isopentilo y similares. Los grupos alquilo cíclicos saturados representativos incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, $-\text{CH}_2$ ciclopropilo, $-\text{CH}_2$ ciclobutilo, $-\text{CH}_2$ ciclopentilo, $-\text{CH}_2$ ciclohexilo y similares. Los grupos alquilo cíclicos también pueden denominarse "anillos homocíclicos" e incluyen anillos dihomocíclicos y polihomocíclicos tales como decalina y adamantano.

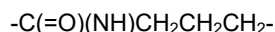
Los grupos alquilo insaturados contienen al menos un enlace doble o triple entre átomos de carbono adyacentes (denominados "alquenilo" o "alquinilo", respectivamente). Los grupos alquenilo de cadena lineal y ramificada representativos incluyen etilenilo, propilenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, isobutilenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-metil-1-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo y similares. Los grupos alquinilo lineales y ramificados representativos incluyen acetilenilo, propinilo, 1-butinilo, 2-butinilo, 1-pentinilo, 2-pentinilo, 3-metil-1-butinilo y similares. Los grupos alquilo cíclicos insaturados representativos incluyen ciclopentenilo y ciclohexenilo y similares.

Aunque los grupos alquilo, alquenilo y alquinilo sin sustituir son en general adecuados, también pueden emplearse ventajosamente grupos alquilo, alquenilo y alquinilo sustituidos.

En ciertas realizaciones, R puede ser o incluir un grupo arilo. El término "arilo" como se usa en el presente documento es un término amplio y se usa en su sentido habitual, incluyendo, sin limitación, para referirse a un resto carbocíclico aromático tal como fenilo o naftilo, así como restos aralquilo y alquilarilo. El término "aralquilo", como se usa en el presente documento es un término amplio y se usa en su sentido habitual, incluyendo, sin limitación, para referirse a un alquilo que tiene al menos un átomo de hidrógeno del alquilo reemplazado con un resto arilo, tal como bencilo, $-\text{CH}_2(1 \text{ o } 2\text{-naftilo})$, $-(\text{CH}_2)_2\text{fenilo}$, $-(\text{CH}_2)_3\text{fenilo}$, $-\text{CH}(\text{fenilo})_2$ y similares. El término "alquilarilo" como se usa en el presente documento es un término amplio y se usa en su sentido habitual, incluyendo, sin limitación, para referirse a un arilo que tiene al menos un átomo de hidrógeno arilo reemplazado con un resto alquilo. Los grupos arilo particularmente preferidos incluyen grupos arilo C_{6-12} y aralquilo C_{7-20} .

Aunque en general se prefieren grupos alquilo o arilo sin sustituir, en ciertas realizaciones pueden emplearse ventajosamente grupos alquilo o arilo sustituidos. El término "sustituido", como se usa en el presente documento, es un término amplio y se usa en su sentido habitual, incluyendo, sin limitación, para referirse a cualquiera de los grupos anteriores (por ejemplo, alquilo, arilo) en los que al menos un átomo de hidrógeno se reemplaza con un sustituyente. En el caso de un sustituyente ceto ($-\text{C}(=\text{O})-$) se reemplazan dos átomos de hidrógeno. Cuando están sustituidos, los "sustituyentes", dentro del contexto de la realización preferida, incluyen halógeno, hidroxilo, ciano, nitro, sulfonamida, carboxamida, carboxilo, éter, carbonilo, amino, alquilamino, dialquilamino, alcoxi, alquiltio, haloalquilo y similares. Como alternativa, uno o más de los átomos de carbono del grupo R pueden estar sustituidos con un heteroátomo, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno o azufre.

En una realización, el grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ está unido como un grupo pendiente a la cadena principal del polímero que contiene silicio. El grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ colgante puede unirse directamente a un átomo (por ejemplo, un átomo de carbono) en la cadena principal del polímero que contiene silicio, o a la cadena principal del polímero a través de un grupo de enlace adecuado. Los ejemplos de grupos de enlace incluyen cadenas alquilo C_{1-6} lineales completamente saturadas, así como cadenas de alquilo con enlaces éter (por ejemplo, grupos de enlace alcoxi o poli(alcoxi)). Otros grupos de unión incluyen cadenas de alquilo con enlaces amida y sustituyentes hidroxilo, por ejemplo:



En una realización, el grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ está incluido en o unido a la cadena principal del polímero y/o cualquier porción adecuada del polímero (por ejemplo, como un grupo terminal, en una parte injertada o cadena lateral, o similar). En ciertas realizaciones del polímero que contiene silicio, puede ser deseable incluir otros grupos pendientes además del grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$. Los ejemplos de otros grupos colgantes incluyen grupos carboxilato tales como $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ o $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, grupos amida tales como $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}'\text{R}''$ donde R' y R'' , cada uno independientemente, pueden ser H, alquilo o alqueno, grupos hidroxamatados tales como $-\text{C}(=\text{O})\text{NHO}^-$, y grupos amina tales como NH_2 . También pueden emplearse otros grupos colgantes, como apreciará un experto en la materia.

En algunas realizaciones, la cadena principal del polímero que contiene silicio incluye unidades recurrentes de etileno sustituido, por ejemplo, $-\text{[CH}_2\text{C}(\text{R}^x)\text{H]}-$, en el que R^x comprende un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ con o sin un grupo de unión como se describe en otra parte del presente documento, u otro sustituyente pendiente. Puede emplearse un único tipo de grupo de unión o pueden emplearse combinaciones de grupos de unión. En ciertas realizaciones, los átomos de hidrógeno adicionales de la unidad recurrente de etileno pueden estar sustituidos con un grupo silano colgante o algún otro grupo colgante.

Las cantidades adecuadas de grupos $-\text{Si}(\text{OR})_3$ en el polímero que contiene silicio pueden variar, dependiendo del tipo de polímero y la aplicación. Por ejemplo, en una realización, al menos el 8 % de las unidades monoméricas del polímero que contiene silicio incluyen un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$.

En otras realizaciones, el polímero que contiene silicio puede tener al menos el 10 %, el 12 %, el 15 % o el 20 % de unidades monoméricas que tienen un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$. El alto contenido de grupos $-\text{Si}(\text{OR})_3$ presentes en la composición floculante puede aumentar el beneficio de floculación de la composición floculante.

La composición de emulsión de agua en aceite se prepara formando una solución acuosa que incluye el polímero que contiene silicio y entremezclando la solución acuosa con un tensioactivo y aceite, formando de este modo una composición de emulsión de agua en aceite que incluye el polímero que contiene silicio. Las emulsiones de agua en aceite son continuas en aceite con el polímero que contiene silicio disuelto en la fase acuosa dispersa.

La solución acuosa que incluye el polímero que contiene silicio puede prepararse de una diversidad de maneras. En una realización, una cadena principal de polímero se sintetiza por polimerización en solución y los grupos que contienen silicio se introducen a través de una serie de reacciones en la solución. Como alternativa, el polímero que contiene silicio puede prepararse en una solución en la que se usa un monómero que contiene silicio para proporcionar grupos que contienen silicio unidos a polímero.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, los polímeros que contienen silicio pueden prepararse polimerizando un monómero que contiene el grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ de Fórmula (I) o mediante la copolimerización un monómero de este tipo con uno o más comonómeros. Los monómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, viniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, aliltrietoxisilano, buteniltrietoxisilano, γ -N-acrilamidopropiltrietoxisilano, p-trietoxisililestireno, ácido 2-(metil-trimetoxisilil)acrílico, 2-(metiltrimetoxisilil)-1,4-butadieno, N-trietoxisililpropil-maleimida y otros productos de reacción de anhídrido maleico y otros anhídridos insaturados con compuestos de amino que contienen un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$. Los monómeros o las unidades recurrentes resultantes pueden hidrolizarse mediante una base acuosa, ya sea antes o después de la polimerización. Los comonómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, acetato de vinilo, acrilonitrilo, estireno, ácido acrílico y ésteres, acrilamida y acrilamidas sustituidas tales como ácido acrilamidometilpropanosulfónico. Los copolímeros también pueden ser copolímeros de injerto, tales como ácido poliacrílico-g-poli(viniltrietoxisilano) o poli(vinilacetato-co-ácido crotonico)-g-poli(viniltrietoxisilano). Estos polímeros pueden prepararse en una diversidad de disolventes tales como acetona, tetrahidrofurano, tolueno, xileno y similares. En algunos casos, el polímero es soluble en el disolvente de reacción y puede recuperarse convenientemente extrayendo el disolvente, o, si el polímero no es soluble en el disolvente de reacción, el producto puede recuperarse convenientemente por filtración; sin embargo, puede emplearse cualquier método de recuperación adecuado. Los iniciadores adecuados incluyen 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobisisobutironitrilo, peróxido de benzóilo, hidroperóxido de cumeno y similares.

En algunas realizaciones, los polímeros que contienen silicio que se describen en el presente documento pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto que contiene un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ así como un grupo reactivo que puede reaccionar con un grupo colgante o un átomo de cadena principal de un polímero existente. Las poliaminas pueden hacerse reaccionar con una diversidad de compuestos que contienen uno o más grupos $-\text{Si}(\text{OR})_3$ para proporcionar polímeros que puedan usarse en las realizaciones preferidas. El grupo reactivo puede ser un grupo haluro de alquilo, tal como cloropropilo, bromoetilo, clorometilo, bromoundecilo u otro grupo adecuado. El compuesto que contiene uno o más grupos $-\text{Si}(\text{OR})_3$ puede contener una funcionalidad epoxi tal como glicidoxipropilo, 1,2-epoxiamilo, 1,2-epoxidecilo o 3,4-epoxiciclo-hexiletilo. El grupo reactivo también puede ser una combinación de un grupo hidroxilo y un haluro, tal como 3-cloro-2-hidroxipropilo. El resto reactivo también puede contener un grupo isocianato, tal como isocianatopropilo o isocianatometilo, que reacciona con un grupo amina para formar un enlace de urea o con un grupo hidroxilo para formar un enlace uretano. Además, pueden usarse grupos anhídrido que contienen silanos, tales como anhídrido trietoxisililpropilsuccínico. Las reacciones pueden realizarse ya sea puras o en un disolvente adecuado. Además, pueden añadirse otros grupos funcionales tales como grupos alquilo haciendo reaccionar otros grupos amino o átomos de nitrógeno en el polímero con haluros de alquilo, epóxido o isocianatos. Las poliaminas pueden prepararse mediante una diversidad de métodos. Por ejemplo, pueden prepararse mediante una polimerización de apertura de anillo de aziridina o compuestos similares. También pueden prepararse mediante reacciones de condensación de aminas tales como amoníaco, metilamina, dimetilamina, etilendiamina o similares con compuestos reactivos tales como 1,2-dicloroetano, epiclorohidrina, epibromhidrina o compuestos similares.

Los polímeros que contienen grupos anhídrido pueden hacerse reaccionar con una diversidad de compuestos que contienen silicio (por ejemplo, que contienen uno o más grupos $-\text{Si}(\text{OR})_3$) para preparar realizaciones de los polímeros que contienen silicio que se describen en el presente documento. Los polímeros de partida adecuados incluyen homopolímero de anhídrido maleico y copolímeros de anhídrido maleico con monómeros tales como estireno, etileno, metilviniléter y similares. El polímero de partida también puede ser un copolímero de injerto tal como poli(1,4-butadieno)-g-anhídrido maleico o polietileno-g-anhídrido maleico o similares. Otros monómeros de anhídrido adecuados incluyen anhídridos itacónicos y citracónicos. Los compuestos de silano reactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, γ -aminopropiltrietoxisilano, bis(γ -trietoxisililpropil)amina, N-fenil- γ -aminopropiltrietoxisilano, p-aminofeniltrietoxisilano, 3-(m-aminofenoxipropil)-trimetoxisilano, γ -aminobutiltrietoxisilano y similares. Se pueden añadir otros grupos funcionales al polímero haciéndolo reaccionar con aminas, alcoholes y otros compuestos.

En una realización preferida, el polímero que contiene silicio comprende unidades recurrentes, comprendiendo las unidades recurrentes una primera unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{C}(\text{R}^1)\text{H}-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ y una segunda unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{C}(\text{R}^3)\text{H}-\text{C}(\text{R}^4)\text{H}-$, en la que R^1 , R^3 y R^4 son $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ y en la que R^2 es $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$ y en la que R es un ion de metal del grupo I o del grupo II, preferentemente Na o K, y R' es un alquileo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, más preferentemente propileno. En una realización, la cantidad de la primera unidad recurrente es al menos aproximadamente el 5 %, preferentemente al menos aproximadamente el 8 %, en número basándose en el número total de unidades recurrentes en el polímero. El polímero puede comprender unidades recurrentes adicionales derivadas de monómeros de vinilo tales como estireno, alquil vinil éter y N-vinilpirrolidona.

En otra realización preferida, el polímero que contiene silicio comprende unidades recurrentes, comprendiendo las unidades recurrentes una primera unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{C}(\text{R}^1)\text{H}-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$, una segunda unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{C}(\text{R}^3)\text{H}-\text{C}(\text{R}^4)\text{H}-$ y una tercera unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{C}(\text{R}^5)\text{H}-\text{C}(\text{R}^6)\text{H}-$, en la que R^1 , R^3 , R^4 y R^5 son $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$, en el que R^2 es $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$, en la que R^6 es $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}''\text{R}'''$ y en la que R es un ion de metal del grupo I o del grupo II, preferentemente Na o K y R' es un alquileo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, más preferentemente propileno, y en la que R'' es hidrógeno o un grupo alquilo o alquenoilo, y R''' es un grupo alquilo o

alqueno, que comprende preferentemente de 1 a 18 grupos de carbono. El polímero puede comprender unidades recurrentes adicionales derivadas de monómeros de vinilo tales como estireno, alquil vinil éter y N-vinilpirrolidona. En una realización, la cantidad de la primera unidad recurrente es al menos aproximadamente el 5 %, preferentemente al menos aproximadamente el 8 % y la cantidad de la tercera unidad recurrente es al menos aproximadamente el 10 %, en número basándose en el número total de unidades recurrentes en el polímero.

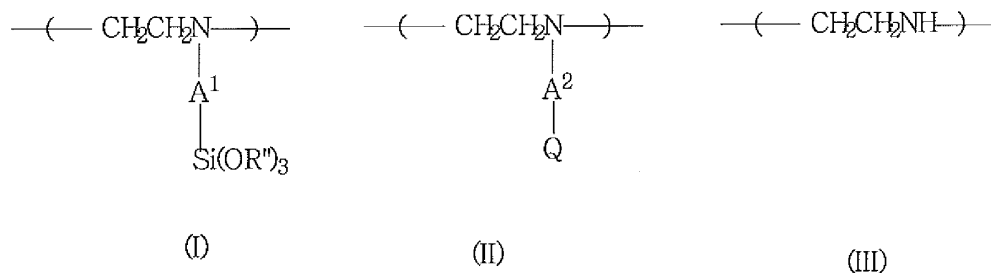
Los polímeros que contienen grupos hidroxilo pueden hacerse reaccionar con una funcionalidad epoxi, tal como glicidoxipropiltrimetoxisilano. Los ejemplos de polímeros que contienen grupos hidroxilo incluyen polisacáridos tales como almidón e hidroxietilcelulosa.

En una realización, el polímero que contiene silicio comprende unidades recurrentes, comprendiendo las unidades recurrentes una primera unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^1\text{)H]-}$ y una segunda unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^2\text{)H]-}$, en la que R^1 es $-\text{C(=O)O}^-$ o $-\text{C(=O)NH}_2$ o combinaciones de los mismos, y en la que R^2 es $-\text{C(=O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(O}^-\text{)}_3$. En una realización, la cantidad de la segunda unidad recurrente es al menos aproximadamente el 8 %, por ejemplo, al menos aproximadamente el 10 %, en número basándose en el número total de unidades recurrentes en el polímero.

En otra realización, el polímero que contiene silicio comprende unidades recurrentes, las unidades recurrentes incluyen opcionalmente del 0 al 50 % de una primera unidad de repetición que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^1\text{)H]-}$, opcionalmente del 0 al 90 % de una segunda unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^2\text{)H]-}$, opcionalmente del 0 al 60 % de una tercera unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^3\text{)H]-}$, del 8 al 100 % de una cuarta unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^4\text{)H]-}$ y, opcionalmente, del 0 al 30 % de una quinta unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^5\text{)H]-}$, en la que R^1 es C(=O)NH_2 , R^2 es $-\text{C(=O)O}^-$, R^3 es $-\text{C(=O)NHO}$, R^4 es $-\text{NHCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(O}^-\text{)}_3$ y R^5 es NH_2 . En una realización, el polímero que contiene silicio comprende hasta aproximadamente el 50 % en número de la primera unidad recurrente, hasta aproximadamente el 90 % en número de la segunda unidad recurrente, desde hasta el 60 % en número de la tercera unidad recurrente, del 8 % al 50 % en número de la cuarta unidad recurrente y hasta el 30 % en número de la quinta unidad recurrente.

En otra realización, el polímero que contiene silicio comprende unidades recurrentes, las unidades recurrentes incluyen una primera unidad de repetición que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^1\text{)H]-}$, una segunda unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^2\text{)H]-}$, una tercera unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^3\text{)H]-}$, una cuarta unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^4\text{)H]-}$ y una quinta unidad recurrente que tiene una estructura $-\text{[CH}_2\text{C(R}^5\text{)H]-}$, en la que R^1 es C(=O)NH_2 , R^2 es $-\text{C(=O)O}^-$, R^3 es $-\text{C(=ONHO)}$, R^4 es $-\text{NHC(=O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(O}^-\text{)}_3$ y R^5 es $-\text{NH}_2$. En una realización, la primera unidad recurrente y la segunda unidad recurrente juntas comprenden de aproximadamente el 65 % a aproximadamente el 70 % en número de unidades recurrentes, la tercera unidad recurrente comprende de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 30 % en número de unidades recurrentes y las unidades recurrentes cuarta y quinta juntas comprenden el resto de las unidades recurrentes.

Una realización adicional proporciona un polímero que comprende una unidad recurrente de la estructura (I), opcionalmente una unidad recurrente de la estructura (II) y una unidad recurrente de la estructura (III)



en la que:

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

A^1 y A^2 son cada uno independientemente un enlace directo o un grupo de conexión orgánico que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; y

$\text{R}^m = \text{H}$, alquilo $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ opcionalmente sustituido, arilo $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ opcionalmente sustituido, aralquilo $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ opcionalmente sustituido, alqueno $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ opcionalmente sustituido, ion de metal del Grupo I, ion de metal del Grupo II o NR^1_4 , donde cada R^1 se selecciona independientemente entre H, alquilo $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ opcionalmente sustituido, arilo $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ opcionalmente sustituido, aralquilo $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ opcionalmente sustituido y alqueno $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ opcionalmente sustituido.

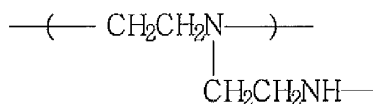
El término "polímero P1" puede usarse en el presente documento para referirse a polímeros que comprenden una unidad recurrente de la estructura (I), opcionalmente una unidad recurrente de la estructura (II) y una unidad recurrente de la estructura (III). En una realización, el polímero P1 comprende unidades recurrentes de la estructura (I) en la que R¹ es un ion de metal del Grupo I (por ejemplo, Na), un ion de metal del Grupo II (por ejemplo, K) y/o NR₄¹ (por ejemplo, amonio). Las cantidades de unidad recurrente en el polímero P1 pueden variar en un amplio intervalo. Por ejemplo, en una realización, el polímero P1 comprende al menos aproximadamente el 8 por ciento en moles, preferentemente al menos aproximadamente el 15 por ciento en moles de unidades recurrentes de la estructura (I), basándose en los moles totales de unidades recurrentes en el polímero P1.

Como se ha indicado anteriormente, las unidades recurrentes de las estructuras (I) y (II) en el polímero P1 incluyen A¹ y A², que son cada uno independientemente un enlace directo o un grupo de conexión orgánico que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 carbonos. Los ejemplos de grupos de conexión orgánicos adecuados incluyen aquellos en los que A¹ y A² cada uno está representado independientemente por -A³-A⁴-A⁵-, donde:

A³ = un enlace directo, C=O, alquileo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido o arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido;
 A⁴ = un enlace directo, O, NR^{'''}, amida, uretano o urea, donde R^{'''} es H o alquilo C₁₋₃; y
 A⁵ = un enlace directo, O, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, alqueno C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido o aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido.

Los ejemplos de grupos de conexión orgánicos A¹ y A² incluyen -(CH₂)₃-, -CH(OH)-CH₂-, -CH₂-CH(OH)-, -CH(OH)-CH₂-O-, -CH₂-CH(OH)-O-, -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-, -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-, -C(=O)-CH(CO₂M)-, -C(=O)-CH(CH₂CO₂M)-, -C(=O)-CH₂-CH(CO₂M)- y -C(=O)-NH-CH₂CH₂CH₂- donde M es H, un catión metálico tal como Na, un catión de amonio tal como tetraalquilamonio o NH₄, o un grupo orgánico tal como alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido, aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido o alqueno C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido. En una realización preferida, al menos uno de los grupos de conexión orgánicos A¹ y A² es -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-.

Los expertos en la materia apreciarán que la hidrofobia en forma del grupo Q puede incorporarse opcionalmente de diversas maneras en el polímero P1. En una realización, Q es alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido, aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido o alqueno C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido. Q se selecciona preferentemente entre propilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, alquilfenilo C₇-C₂₀ (por ejemplo, cresilo, nonilfenilo), cetilo, octenilo y octadecilo. En algunas realizaciones, Q se selecciona entre butilo, 2-etilhexilo, fenilo, cresilo, nonilfenilo, cetilo, octenilo y octadecilo. En una realización, A² es -CH₂-CH(OH)-CH₂-O- y Q es alquilo C₈-C₁₀. Otra realización proporciona una composición que comprende un producto de reacción polimérico de al menos una polietilenimina, un primer compuesto reactivo con nitrógeno y opcionalmente un segundo compuesto reactivo con nitrógeno, teniendo el producto de reacción polimérico un peso molecular promedio ponderal de al menos aproximadamente 500 y preferentemente al menos aproximadamente 20000, en el que: el primer compuesto reactivo con nitrógeno comprende un grupo -Si(OR¹)₃ y un grupo reactivo con nitrógeno, donde R¹ = H, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido, aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido, alqueno C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido, ion de metal del Grupo I, ion de metal del Grupo II o NR₄¹, seleccionándose cada R¹ independientemente entre H, alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆-C₁₂ opcionalmente sustituido, aralquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido y alqueno C₂-C₂₀ opcionalmente sustituido; el segundo compuesto reactivo con nitrógeno comprende un grupo reactivo con nitrógeno y no contiene un grupo Si(OR¹)₃ y comprende un radical hidrocarbilo opcionalmente sustituido que comprende de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 carbonos. El término "PRP1" puede usarse en el presente documento para referirse a dicho producto de reacción polimérico. Puede usarse polietilenimina ya sea lineal o ramificada para producir PRP1 en el que la estructura de polietilenimina ramificada incluye el enlace que se muestra a continuación, como se entiende normalmente por un experto en la materia.



Pueden usarse varios compuestos reactivos con nitrógeno que contienen Si para preparar PRP1. Los compuestos reactivos con nitrógeno que contienen Si adecuados comprenden un grupo reactivo con nitrógeno, por ejemplo, que contiene funcionalidades haluro, sulfato, epóxido, isocianatos, anhídrido, ácido carboxílico y/o cloruro de ácido adecuadamente configuradas. Los ejemplos de grupos reactivos con nitrógeno incluyen haluro de alquilo (por ejemplo, cloropropilo, bromoetilo, clorometilo y bromoundecilo) epoxi (por ejemplo, glicidoxipropilo, 1,2-epoxiamilo, 1,2-epoxidecilo o 3,4-epoxiciclohexiletilo), isocianato (por ejemplo, isocianatopropilo o isocianatometilo que reaccionan para formar un enlace urea), anhídrido (por ejemplo, anhídrido malónico, anhídrido succínico) y combinaciones de dichos grupos, por ejemplo, una combinación de un grupo hidroxilo y un haluro, tal como 3-cloro-2-hidroxipropilo. El anhídrido trietoxisililpropilsuccínico, el glicidoxipropiltrimetoxisilano y el cloropropiltrimetoxisilano son ejemplos de compuestos reactivos con nitrógeno que comprenden un grupo -Si(OR¹)₃ y un grupo reactivo con nitrógeno. Los expertos en la materia conocen una diversidad de dichos compuestos, véase, por ejemplo, la Patente

de los EE.UU. N.º 6.814.873, que se incorpora en el presente documento por referencia y, en particular, con el fin de describir dichos compuestos y métodos para incorporarlos en polímeros.

Pueden utilizarse diversos compuestos reactivos con nitrógeno que comprenden un grupo reactivo con nitrógeno y que no contienen un grupo $\text{Si}(\text{O}^-)_3$ para preparar PRP1. Los compuestos reactivos con nitrógeno adecuados incluyen aquellos que contienen uno o más de los grupos reactivos con nitrógeno mencionados anteriormente. Los ejemplos no limitantes de compuestos reactivos con nitrógeno que comprenden un grupo reactivo con nitrógeno y que no contienen un grupo $\text{Si}(\text{OR}^-)_3$ incluyen haluros de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ (por ejemplo, cloruros, bromuros y yoduros de alquilo tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y octilo), haluros de alqueno tales como cloruro de alilo, haluros de aralquilo tales como cloruro de bencilo, sulfatos de alquilo tales como sulfato de dimetilo, compuestos que contienen al menos un grupo epóxido (por ejemplo, alcoholes de glicidilo, fenoles y aminas) y compuestos que contienen un grupo anhídrido, por ejemplo, anhídridos alquenoil malónicos y/o anhídridos alquenoil succínicos. Los ejemplos de segundos compuestos reactivos con nitrógeno preferidos incluyen dimetilsulfato, clorooctano, clorohexano, cloruro de bencilo, epiclorohidrina, glicidil 4-nonilfeniléter, butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, fenil glicidil éter, alquil $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ glicidil éter, cresil glicidil éter, anhídrido octenilsuccínico y anhídrido octadecenilsuccínico. En algunas realizaciones, el segundo compuesto reactivo con nitrógeno (que comprende un grupo reactivo con nitrógeno y que no contiene un grupo $\text{Si}(\text{OR}^-)_3$) comprende al menos dos funcionalidades reactivas con nitrógeno, que pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Los polímeros y composiciones que se describen en el presente documento pueden prepararse de diversas maneras. Por ejemplo, PRP1 y el polímero P1 pueden prepararse haciendo reaccionar juntos en condiciones adecuadas, en cualquier orden, polietilenimina, un primer compuesto reactivo con nitrógeno y opcionalmente un segundo compuesto reactivo con nitrógeno, como se han descrito esos materiales anteriormente. Se entenderá que cada una de las polietilenimas, el primer compuesto reactivo con nitrógeno y el segundo compuesto reactivo con nitrógeno puede comprender una mezcla de compuestos particulares. Los expertos en la materia pueden identificar condiciones de reacción adecuadas y preparar una amplia diversidad de polímeros y composiciones (por ejemplo, PRP1 y el polímero P1), usando experimentación habitual informada por la orientación proporcionada en el presente documento.

La experimentación rutinaria informada por la orientación proporcionada en el presente documento puede usarse para seleccionar un polímero que contenga silicio que sea eficaz para una aplicación particular, por ejemplo, mediante la selección de un esqueleto polimérico, el peso molecular, un grupo que contiene silicio y la cantidad del mismo para preparar un polímero que sea eficaz para flocular sólidos en suspensión. Por ejemplo, la experimentación habitual informada por la orientación proporcionada en el presente documento puede usarse para configurar el polímero de manera que el grupo o grupos que contienen silicio potencien la capacidad del polímero que contiene silicio para flocular sólidos en suspensión.

La experimentación habitual informada por la orientación proporcionada en el presente documento puede usarse para seleccionar un polímero que contiene silicio que tenga un peso molecular apropiado. Por ejemplo, el peso molecular del polímero que contiene silicio puede variar en un amplio intervalo, por ejemplo, de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 15 millones. En algunas realizaciones, el peso molecular del polímero que contiene silicio es de aproximadamente 10.000 o superior, o de aproximadamente 100.000 o superior, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10 millones, tal como de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 5 millones. Los pesos moleculares como se describen en el presente documento son promedios de peso como determinados mediante cromatografía de exclusión por tamaño de alta presión (detección de dispersión de luz) a menos que se indique lo contrario. El polímero que contiene silicio puede seleccionarse entre una polietilenimina que contiene silicio, un copolímero de vinil trietoxisilano, un copolímero de ácido acrílico y trietoxisililpropilacrilamida, un copolímero de ácido acrílico y trietoxivinilsilano, un polisacárido que contiene silicio (por ejemplo, un almidón que contiene silicio o una celulosa que contiene silicio tal como hidroxietilcelulosa), un copolímero de estireno/anhídrido maleico que contiene silicio, un copolímero de anhídrido estirenomaleico modificado que contiene silicio, un copolímero de anhídrido maleico/alquil vinil éter que contiene silicio (por ejemplo, un copolímero de anhídrido maleico/metil vinil éter que contiene silicio) o mezclas de los mismos y sales y mezclas de los mismos.

Para formar la composición de emulsión de agua en aceite, la solución acuosa que incluye el polímero que contiene silicio se entremezcla con un tensioactivo y aceite. El término "entremezclar" como se usa en el presente documento se refiere generalmente a cualquier forma de poner en contacto una sustancia, tal como una composición o solución, con otra sustancia combinando o mezclando las sustancias junto con o sin agitación física, por ejemplo, agitación mecánica, agitación, homogeneización y similares. Los tensioactivos adecuados (es decir, emulsionantes o agentes emulsionantes) útiles para preparar las composiciones floculantes en emulsión de agua en aceite están generalmente disponibles en el mercado e incluyen los compilados en la Edición norteamericana de *McCutcheon's Emulsifiers & Detergents*. Son tensioactivos particularmente adecuados para la emulsificación de la solución acuosa que tiene el polímero que contiene silicio aquellos tensioactivos que son estables a la hidrólisis alcalina, tales como, por ejemplo, aminas etoxiladas y alcoholes etoxilados.

Los ejemplos específicos de tensioactivos incluyen, pero no se limitan a, Lumulse POE (2) (producto de reacción de oleílo/amina/óxido de etileno de Lambent Technologies, Gurnee, IL) e Hypermer A60 (tensioactivo polimérico disponible de Croda de Edison, NJ). El aceite puede ser cualquier aceite hidrocarbonado adecuado para formar una emulsión, incluyendo, pero no limitada a, hidrocarburos isoparafínicos, normales o cíclicos tales como benceno, xileno, tolueno, fueloil, queroseno, alcoholes minerales inodoros y mezclas de los mismos. Un ejemplo particular incluye aceite Exxsol D-80 (disponible de Exxon Mobil Chemical Companies, Houston TX).

La solución acuosa que incluye el polímero que contiene silicio se entremezcla con tensioactivo y aceite en cantidades y relaciones suficientes para formar una emulsión de agua en aceite. Aunque la relación de peso de la fase acuosa a la fase hidrocarbonada puede variar ampliamente, las relaciones de peso en el intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:1 son normalmente adecuadas.

Los expertos en la materia apreciarán que una composición de emulsión de agua en aceite como se describe en el presente documento puede contener componentes adicionales. Los ejemplos de componentes adicionales incluyen agua, sales, estabilizadores y agentes de ajuste de pH, así como ingredientes tales como PDS y lodo de color rojo de proceso de Bayer.

Las composiciones de emulsión de agua en aceite descritas en el presente documento son útiles como floculantes. Por ejemplo, una realización proporciona un método de floculación que incluye entremezclar una composición de emulsión de agua en aceite como se describe en el presente documento con un flujo del proceso en un proceso para procesar alúmina. La composición de agua en aceite se entremezcla en una cantidad eficaz para flocular al menos una porción de sólidos en suspensión en el flujo del proceso. Los sólidos en suspensión pueden incluir, por ejemplo, lodo de color rojo, aluminosilicatos de sodio, silicatos de calcio, aluminosilicatos de calcio, óxidos de titanio y mezclas de los mismos. Al menos una porción de los sólidos en suspensión floculados puede separarse del flujo del proceso.

Una realización proporciona un método de reducción del nivel de sólidos en suspensión en un flujo del proceso mediante el cual una composición de emulsión de agua en aceite descrita se añade sola, posterior a, seguida de o en asociación con un floculante convencional para flocular eficazmente los sólidos en suspensión para que puedan separarse convenientemente del flujo del proceso. La cantidad de reducción en el contenido de sólidos en suspensión puede medirse y compararse con los controles, que generalmente comprenden muestras de proceso de alúmina del estado de la técnica.

La cantidad de composición o composiciones de agua en aceite eficaces para flocular un tipo particular de sólidos en un flujo del proceso cuando se usan solas o junto con un floculante convencional puede determinarse mediante experimentación habitual informada por la orientación proporcionada en el presente documento. En un ejemplo, la composición de emulsión de agua en aceite se añade al flujo del proceso en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 partes por millón a aproximadamente 500 partes por millón.

La cantidad de floculante polimérico proporcionado por la emulsión de agua en aceite descrita en el presente documento está con frecuencia en el intervalo de aproximadamente 0,01 lb (0,004 kg) a aproximadamente 40 lb (18,14 kg) de floculante por tonelada de sólidos (secos), por ejemplo, en diversos intervalos de aproximadamente 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 o 0,9 lb (0,04, 0,09, 0,13, 0,18, 0,22, 0,27, 0,31, 0,36 o 0,40 kg) a aproximadamente 15, 20, 25, 30 o 35 lb (6,80, 9,07, 11,33, 13,60, 15,87 kg). Los expertos en la materia apreciarán que lo anterior proporciona descripciones de intervalos entre cada uno de los valores indicados y, de este modo, comprenderá, por ejemplo, que la composición de agua en aceite puede usarse para proporcionar una cantidad de polímero floculante en el intervalo de aproximadamente 1 lb (0,45 kg) a aproximadamente 10 lb (4,53 kg) de floculante por tonelada de sólidos (secos).

En el contexto de la operación de una planta comercial, las soluciones de floculante polimérico preparadas mediante la adición de las emulsiones de agua en aceite a medios acuosos o las propias composiciones de la emulsión de agua en aceite pueden añadirse a la alimentación del sedimentador. Como alternativa, las soluciones de floculante polimérico preparadas mediante la adición de emulsiones de agua en aceite a medios acuosos o las propias composiciones de emulsión de agua en aceite pueden añadirse al rebosadero de un sedimentador primario o a la purga de los digestores. Las composiciones de emulsión de agua en aceite también pueden usarse en la sedimentación de lodos en el circuito de lavado de lodo. Las composiciones de emulsión de agua en aceite y las soluciones acuosas preparadas a partir de las mismas, solas o en combinación con otros productos químicos de proceso, pueden añadirse ventajosamente asimismo en otros puntos en la operación de la planta comercial.

Se esbozan ejemplos específicos de composiciones de emulsión de agua en aceite de acuerdo con la descripción en el presente documento en los ejemplos a continuación. Los ejemplos no pretenden limitar el alcance de las composiciones de emulsión de agua en aceite descritas en el presente documento. En particular, un experto en la materia apreciaría que la naturaleza y la cantidad de tensioactivo inversor pueden variarse con respecto a lo que se especifica para conseguir propiedades deseadas tales como la velocidad de inversión tras la adición de la emulsión de agua en aceite a medios acuosos, y dicha variación puede depender de la composición acuosa específica. Se

contempla que puede añadirse un tensioactivo inversor al medio acuoso antes de o junto con la emulsión de agua en aceite para afectar a la inversión, como alternativa a su inclusión en la emulsión de agua en aceite.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de una solución de polímero que contiene silicio (forma de Na^+ de polímero que contiene silicio)

Un reactor se cargó con una solución de 14,85 g de anhídrido maleico y 15,15 g de estireno en tolueno. El contenido de la reacción se agitó mecánicamente durante todo el proceso. La solución se desoxigenó en el transcurso de 45 min burbujeando con nitrógeno mientras se calentaba a 70 °C. Se añadió una solución desoxigenada de 0,45 g de peróxido de lauroilo en 7,5 g de tolueno para iniciar la polimerización, que es una reacción exotérmica, provocando que la temperatura aumente. La reacción se mantuvo a 73-77 °C en el transcurso de 1,5 h mediante enfriamiento o calentamiento según fuera necesario. Después de 1,5 h, se añadieron 63,44 g de tolueno a la reacción seguidos de una solución de 0,22 g de peróxido de lauroilo en 3,75 g de tolueno.

La reacción se calentó a 100-105 °C, se mantuvo así durante 1 hora y después se enfrió a 50 °C. Se añadió una solución de 10,16 g (3-aminopropil)triétoxissilano y 0,77 g de dipropilamina en 48,09 g de tolueno y la reacción se calentó a 100-103 °C y se mantuvo así durante 0,5 h. Después de enfriar a 40 °C, se añadieron gota a gota 386,12 g de solución acuosa de hidróxido de sodio al 4 % p/p a la reacción. Después de esta adición, la temperatura se mantuvo a 40 °C durante una hora adicional para dar como resultado una capa superior transparente de tolueno y una capa acuosa inferior lechosa. La capa acuosa inferior se separó y después se extrajo al vacío a 60 °C para retirar algo de agua y todo el tolueno, para finalmente producir 282 g de una solución acuosa de polímero que contenía silicio.

Ejemplo 2: Preparación de una solución de polímero que contiene silicio (forma de K^+ del polímero que contiene silicio)

La preparación de la forma de potasio (K^+) del polímero que contiene silicio se realizó como en el ejemplo 1, excepto porque en lugar de añadir la solución de NaOH al 4 %, se añadieron 309,5 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) al 7 % p/p.

Ejemplo 3: Preparación de una emulsión del polímero que contiene silicio (forma de Na^+ del polímero que contiene silicio)

Para formar una emulsión del polímero que contiene silicio, se añadieron 70 g de la solución de polímero que contiene silicio del Ejemplo 1 a una solución de 1,93 g de Lumulse POE (2) (producto de reacción de oleilamina/óxido de etileno de Lambent Technologies de Gurnee, IL) en 22,75 g de aceite Exxsol D-80 (de Exxon Mobil Chemical Company, Houston TX) mientras se agitaba. Después, se colocó un homogeneizador portátil en la mezcla y se hizo funcionar en ALTO (10.000 rpm) durante 30 segundos para formar una emulsión de agua en aceite de color blanco opaco vertible. El homogeneizador era del tipo rotor-estator, con el nombre de producto "BioHomogenizer" disponible de BioSpec Products de Bartlesville, Oklahoma.

Después de la homogeneización, se añadieron 1,44 g de tensioactivo inversor Surfonic N-95 (de Huntsman Performance Products de The Woodlands, Texas) gota a gota mientras se agitaba mecánicamente la emulsión a 350 rpm para completar la formulación.

Ejemplo 4: Preparación de una emulsión del polímero que contiene silicio (forma de Na^+ del polímero que contiene silicio)

Para formar una emulsión del polímero que contiene silicio, se añadieron 40 g de la solución de polímero que contiene silicio del Ejemplo 1 a una solución de 0,86 g de Hypermer A60 (agente tensioactivo polimérico disponible de Croda de Edison, NJ) en 12,96 g de aceite Exxsol D-80 (de Exxon Mobil Chemical Company, Houston TX) mientras se agitaba.

Después, se colocó un homogeneizador portátil en la mezcla y se hizo funcionar en ALTO (10.000 rpm) durante 30 segundos para formar una emulsión de agua en aceite de color blanco opaco vertible. El homogeneizador era del tipo rotor-estator, con el nombre de producto "BioHomogenizer" disponible de BioSpec Products de Bartlesville, Oklahoma.

Ejemplo 5: Preparación de una emulsión del polímero que contiene silicio (forma de K^+ del polímero que contiene silicio)

Para formar una emulsión del polímero que contiene silicio, se añadieron 70 g de solución de polímero del Ejemplo 2 a una solución de 1,93 g de Lumulse. POE (2) (producto de reacción de oleilamina/óxido de etileno de Lambent Technologies de Gurnee, IL) en 22,75 g de aceite Exxsol D-80 (de Exxon Mobil Chemical Company, Houston TX) mientras se agitaba.

Después, se colocó un homogeneizador portátil en la mezcla y se hizo funcionar en ALTO (10.000 rpm) durante 30 segundos para formar una emulsión de agua en aceite de color blanco opaco vertible. El homogeneizador era del tipo rotor-estator, con el nombre de producto "BioHomogenizer" disponible de BioSpec Products de Bartlesville, Oklahoma.

Después de la homogeneización, se añadieron 1,44 g de tensioactivo inversor Surfonic N-95 (de Huntsman Performance Products de The Woodlands, Texas) gota a gota mientras se agitaba mecánicamente la emulsión a 350 rpm para completar la formulación.

Ejemplo 6: Preparación de una solución de polímero a base de PEI que contiene silicio

Un reactor se cargó con una solución de 44 g de Epomin P-1050 (una solución acuosa al 50 % en peso disponible en el mercado de polietilenimina PEI de Nippon Shokubai) y 522,8 g de agua. La cantidad de 64,94 g de solución de hidróxido de sodio acuoso al 50 % en peso se añadió lentamente con agitación a una velocidad de manera que la temperatura no excediera los 40 °C. Después, se añadió lentamente la cantidad de 42,24 g de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano con agitación a una velocidad de manera que la temperatura no excediera los 40 °C. Después de que se completara la adición, la solución se agitó durante 6 horas adicionales a temperatura ambiente.

Ejemplo 7: Preparación de una emulsión de la solución de polímero a base de PEI que contiene silicio

Para formar una emulsión del polímero que contiene silicio, se añadieron 30 g de la solución de polímero que contiene silicio del Ejemplo 6 a una solución de 0,83 g de Lumulse POE (2) (producto de reacción de oleilamina/óxido de etileno de Lambent Technologies de Gurnee, IL) en 9,75 g de aceite Exxsol D-80 (de Exxon Mobil Chemical Company, Houston TX) mientras se agitaba. Después, se colocó un homogeneizador portátil en la mezcla y se hizo funcionar en ALTO (10.000 rpm) durante 30 segundos para formar una emulsión de agua en aceite de color blanco opaco vertible. El homogeneizador era del tipo rotor-estator, con el nombre de producto "BioHomogenizer" disponible de BioSpec Products de Bartlesville, Oklahoma.

Después de la homogeneización, se añadieron 0,62 g de tensioactivo inversor Surfonic N-95 (de Huntsman Performance Products de The Woodlands, Texas) gota a gota mientras se agitaba mecánicamente la emulsión a 350 rpm para completar la formulación.

La expresión "que comprende" como se usa en el presente documento es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por", y es inclusivo o abierto y no excluye elementos o etapas del método adicionales no enumerados.

Todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc. utilizados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretenden obtener con la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse a la luz del número de dígitos significativos y de los enfoques de redondeo habituales.

La descripción anterior desvela varios métodos y materiales de la presente invención. La presente invención es susceptible a modificaciones en los métodos y materiales, así como a alteraciones en los métodos y equipos de preparación. Dichas modificaciones resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de una consideración de la presente divulgación o la práctica de la invención que se describe en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de una composición de agua en aceite, comprendiendo el método:

5 formar una solución acuosa que comprende un polímero que contiene silicio que comprende un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$, en el que R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} , aralquilo C_{7-20} , un ion de metal del grupo I, un ion de metal del grupo II y NR'_4^+ ; en la que R' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} y aralquilo C_{7-20} ; y en la que R y R' están independientemente sin sustituir o sustituidos con hidroxilo; y
10 entremezclar la solución acuosa con un tensioactivo y aceite para formar una composición de emulsión de agua en aceite que incluya el polímero que contiene silicio.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, donde R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Na^+ , K^+ y NH_4^+ .

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero que contiene silicio se selecciona entre el grupo que consiste en una polietilenimina que contiene silicio, un copolímero de vinil trietoxisilano, un copolímero de ácido acrílico y trietoxisililpropilacrilamida, un copolímero de ácido acrílico y trietoxivinilsilano, un polisacárido que contiene silicio, un copolímero de estireno/anhídrido maleico que contiene silicio, un copolímero de anhídrido maleico/alquil vinil éter que contiene silicio y mezclas de los mismos.

4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero que contiene silicio tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 1.000 o superior.

5. Una composición de emulsión de agua en aceite que comprende un polímero que contiene silicio que comprende un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$, en el que R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} , aralquilo C_{7-20} , un ion de metal del grupo I, un ion de metal del grupo II y NR'_4^+ ; en la que R' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-12} y aralquilo C_{7-20} ; y en la que R y R' están independientemente sin sustituir o sustituidos con hidroxilo, la composición se prepara entremezclando una solución acuosa que comprende el polímero que contiene silicio con un tensioactivo y aceite para obtener la composición de emulsión de agua en aceite.

6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Na^+ , K^+ y NH_4^+ .

7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en la que el polímero que contiene silicio se selecciona entre el grupo que consiste en una polietilenimina que contiene silicio, un copolímero de vinil trietoxisilano, un copolímero de ácido acrílico y trietoxisililpropilacrilamida, un copolímero de ácido acrílico y trietoxivinilsilano, un polisacárido que contiene silicio, un copolímero de estireno/anhídrido maleico que contiene silicio, un copolímero de anhídrido maleico/alquil vinil éter que contiene silicio y mezclas de los mismos.

8. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en la que el polímero que contiene silicio tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 1.000 o superior.

9. Un método de floculación que comprende:

entremezclar un floculante polimérico proporcionado por la composición de emulsión de agua en aceite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 con un flujo del proceso en un proceso para producir alúmina, el polímero floculante entremezclado en una cantidad eficaz para flocular al menos una porción de sólidos en suspensión en el mismo, en el que los sólidos en suspensión se seleccionan entre un grupo que consiste en fango de color rojo, aluminosilicatos de sodio, silicatos de calcio, aluminosilicatos de calcio, óxidos de titanio y mezclas de los mismos.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el polímero floculante se entremezcla con el flujo del proceso en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 partes por millón a aproximadamente 500 partes por millón.

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que el flujo del proceso comprende un lodo de color rojo suspendido.

12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el proceso para producir alúmina es un proceso de Bayer.

13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el proceso para producir alúmina es un proceso de sinterización.

14. Una composición de emulsión de agua en aceite que comprende:

un polímero que contiene silicio que tiene al menos un 8 % de unidades monoméricas del polímero que contienen silicio que incluyen un grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$

5 en la que R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , arilo C_{6-12} , aralquilo C_{7-20} , un ion de metal del grupo I, un ion de metal del grupo II y NR'_4^+ ; en la que R' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , arilo C_{6-12} , y aralquilo C_{7-20} ; y en la que R y R' están sin sustituir o sustituidos con hidroxilo.

10 15. Una composición de acuerdo con la reivindicación 14, en la que R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Na^+ , K^+ y NH_4^+ .

16. Una composición de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en la que el polímero que contiene silicio se selecciona entre el grupo que consiste en una polietilenimina que contiene silicio, un copolímero de vinil trietoxisilano, un copolímero de ácido acrílico y trietoxisililpropilacrilamida, un copolímero de ácido acrílico y trietoxivinilsilano, un polisacárido que contiene silicio, un copolímero de estireno/anhídrido maleico que contiene silicio, un copolímero de anhídrido maleico/alquil vinil éter que contiene silicio y mezclas de los mismos.

15