



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 855**

51 Int. Cl.:

C01B 15/08 (2006.01)

C01B 11/06 (2006.01)

C02F 1/50 (2006.01)

C02F 1/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03750080 .8**

96 Fecha de presentación : **07.05.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1503955**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2005**

54 Título: **Oxidación catalítica de peroxisales.**

30 Prioridad: **07.05.2002 US 377968 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.06.2011

73 Titular/es: **BIOLAB, Inc.**
P.O. Box 300002
Lawrenceville, Georgia 30049-1002, US

72 Inventor/es: **Rawat, Nidhi;**
Purdy, David, y
Lachocki, Thomas, M.

74 Agente: **Zea Checa, Bernabé**

ES 2 360 855 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

CAMPO DE LA INVENCIÓN

[0001] De manera general, la presente invención está relacionada con un método y una composición para el tratamiento de sistemas de agua para inhibir la proliferación microbiana y de algas. En particular, la presente invención está relacionada con una composición basada en un oxidante sin cloro activado por metal, con o sin un oxidante de cloro, un agente de clarificación y un biocida para tratar una masa de agua. De manera más particular, la invención está relacionada con el tratamiento de sistemas de agua tales como aguas de piscinas, balnearios, bañeras de hidromasaje, agua de refrigeración o cualquier otra masa de agua que está expuesta a la proliferación de microorganismos.

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

[0002] Muchas aplicaciones de uso de agua como piscinas, balnearios, bañeras de hidromasaje, torres de refrigeración, aguas residuales y similares, requieren una cantidad residual constante de sustancias químicas biocidas para controlar las poblaciones de bacterias y algas, con el fin de tener agua sanitaria segura para los usuarios, operarios y personal de servicios. Los organismos que típicamente proliferan en el agua de tales sistemas son *Chlorococcum*, *Chlorella*, *Cledaphora*, *Microcystis*, *Oscillatoris*, *Spirosyra*, *Olaothrix*, *Vanetteria* y *Aspergilles flavus*. La prevención o inhibición de la proliferación de estos microorganismos en los sistemas de agua ha constituido un problema.

[0003] Es habitual tratar sistemas de agua con uno o más desinfectantes y/o combinaciones de desinfectantes/oxidantes para controlar la proliferación de microorganismos. Los desinfectantes empleados con mayor frecuencia para controlar la proliferación de microorganismos son sustancias químicas que generan especies de hipoclorito o de hipobromito cuando se disuelven en agua. Existen muchas sustancias químicas que generan hipoclorito, siendo las más comunes el gas de cloro, hipocloritos de metales alcalinos tales como hipoclorito de sodio, hipocloritos de metales alcalinotérreos tales como hipoclorito de calcio e hipoclorito de litio, hidantoínas halogenadas y derivados clorados del ácido isocianúrico tales como dicloro-s-triazinatrina de sodio o potasio.

[0004] Los desinfectantes más comúnmente empleados en aplicaciones que entran en contacto directo con las personas (nadadores, vadeadores o bañistas, etc.) son desinfectantes oxidantes que liberan ácido hipocloroso (cloro) en el agua. Resulta una práctica común "someter a tratamiento de choque" u "oxidar" periódicamente el agua mediante la adición de una cantidad importante de una sustancia química oxidante al agua para destruir contaminantes orgánicos e inorgánicos. Los productos de tratamiento de choque son en gran medida productos sólidos. En algunos casos, los productos que liberan cloro o halógeno se emplean periódicamente para oxidar contaminantes, someter a tratamiento de choque o destruir bacterias y algas.

[0005] Es altamente deseable disponer de productos de choque u oxidantes multifuncionales para su uso en aplicaciones de tratamiento de agua. Son ejemplos de tal tecnología patentada relacionada con mezclas de una fuente de cloro, una fuente de oxidante que no contiene halógeno y otros aditivos los documentos US 5.478.482, 5.514.287 y 5.670.059. La investigación divulgada en estas patentes muestra una sinergia entre el dipersulfato de sodio y la dicloro-s-triazinatrina de sodio.

[0006] El estado de la técnica muestra que el rendimiento de oxidación del compuesto de dipersulfato de sodio depende en gran medida de la temperatura. Es más eficaz cuando la temperatura es igual o mayor que 60 °C y experimenta una menor reactividad a temperaturas más bajas.

[0007] Aunque la patente anterior indica que mezclas de dipersulfato de sodio y dicloro-s-triazinatrina presentan mejores propiedades de oxidación en comparación con los componentes individuales, es deseable mejorar más las propiedades de oxidación del dipersulfato de sodio en las formulaciones con dicloro-s-triazinatrina, en especial a temperatura ambiente.

[0008] Dado que generalmente el agua de las piscinas se encuentra a temperatura ambiente, se tendrá que emplear una gran cantidad de compuesto peroxi para proporcionar los beneficios deseados. La dependencia del compuesto peroxi de la temperatura y de la concentración es práctica y económicamente significativa. Como consecuencia, existe gran interés en catalizar o activar compuestos peroxi, lo que aumentará el rendimiento de oxidación de estos compuestos permitiendo que sean eficaces a temperatura ambiente. De manera general, en esta técnica se hace referencia a dichas sustancias como catalizadores o activadores o catalizadores de compuestos peroxi.

[0009] La patente de Estados Unidos Nº 3.702.298, expedida a Zsoidos et al., el 7 de noviembre de 1972, muestra un método para el tratamiento de piscinas con una combinación de una peroxisal, tal como ácido peroximonosulfúrico y sal de cobre. No obstante, el estado de la técnica no muestra el uso de dos sales de metales de transición en combinación para activar la oxidación del dipersulfato de sodio.

[0010] Por tanto, es un objeto de esta invención proporcionar una formulación mejorada basada en peroxisales catalizada por dos metales de transición, para el tratamiento de sistemas de agua. Esta formulación puede contener o no de manera adicional sustancias químicas que liberen cloro, un agente de clarificación y un biocida.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

[0011] La presente invención está relacionada con el tratamiento de agua incluyendo piscinas, balnearios, bañeras de hidromasaje, torres de refrigeración, aguas residuales, etc. En particular, la invención está relacionada con la mejora de las propiedades de oxidación que permita a los desinfectantes oxidantes controlar mejor la proliferación microbiana en estos sistemas de agua. Preferentemente, el desinfectante oxidante presente en el agua es una fuente de ácido hipocloroso. Además, debido a que los aditivos que aceleran la oxidación pueden también tener funciones algicidas o algicidas, este hallazgo muestra mejor cómo incluir una sustancia química que proporcione propiedades algicidas prolongadas en el interior de un producto oxidante. Se ha descubierto por primera vez que el rendimiento de oxidación del dipersulfato de sodio en presencia de una combinación de sales de cobre y cinc solubles en agua proporciona una actividad oxidativa sinérgica, mejor que la que se obtiene por medio de dipersulfato o dipersulfato catalizado por sales de cobre o cinc solamente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0012] La presente invención se comprenderá mejor haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que

La Figura 1 es una gráfica que muestra el efecto de sulfato de cobre sobre el rendimiento de oxidación de dipersulfato de sodio (DPS);

la Figura 2 es una gráfica que muestra el efecto de sulfato de cinc sobre el rendimiento de oxidación de dipersulfato de sodio (DPS);

la Figura 3 es una gráfica que muestra el efecto sinérgico de sulfato de cobre y sulfato de cinc sobre el rendimiento de oxidación de dipersulfato de sodio (DPS);

la Figura 4 es una gráfica que compara el efecto de sales de metal sobre el rendimiento de oxidación de formulaciones multicomponente para el tratamiento de agua; y

la Figura 5 es una gráfica que compara los efectos de sulfato de cobre y una combinación de sulfato de cobre + sulfato de cinc sobre el rendimiento de oxidación de formulaciones multicomponente para el tratamiento de agua.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0013] La formulación para tratamiento de agua según la presente invención puede comprender una fuente de halógeno, un oxidante sin halógeno, un agente de clarificación y un ion/iones de metal como catalizador para la activación del oxidante sin halógeno. De manera opcional, esta composición puede contener también un material fuente de boro.

[0014] El material fuente de halógeno se puede escoger entre dicloro-s-triazinatrina de sodio o potasio, tricloro-s-triazinatrina, hipoclorito de calcio, hipoclorito de litio, hidantoínas bromadas y glicourilo bromado.

[0015] El material donador de oxígeno sin halógeno se puede escoger entre el grupo que consiste en peroxidisulfatos y sales de ácido peroximonosulfúrico. Los peroxidisulfatos pueden incluir los que tienen la fórmula $-N_wS_2O_8$ en la que N es un metal alcalino o un metal alcalinotérreo o amonio, y w es 1 ó 2. El metal alcalino puede incluir sodio, potasio o litio. El metal alcalinotérreo puede incluir calcio o magnesio. Las sales de ácido persulfúrico incluyen compuestos tales como $KHSO_4$, K_2SO_4 y $2KHSO_5$, por ejemplo OXONETM.

[0016] La fuente de catalizador para el oxidante sin halógeno se selecciona entre sales solubles en agua de donadores de iones de cobre y cinc. La fuente de ion de cobre es una sal soluble en agua, tal como, sulfato de cobre, cloruro de cobre, nitrato de cobre, bromuro de cobre, fluoruro de cobre, metaborato de cobre, oxalato de cobre, acetato de cobre, citrato de cobre, gluconato de cobre, formiato de cobre, salicilato de cobre, sulfato de cobre y amonio o mezclas de estas entre sí.

[0017] El ion de cinc se puede proporcionar mediante cualquier sal de cinc soluble en agua, tal como, sulfato de cinc (mono- y heptahidrato), cloruro de cinc, nitrato de cinc, bromuro de cinc, fluoruro de cinc, yoduro de cinc, borato de cinc, acetato de cinc, citrato de cinc, formiato de cinc, oxalato de cinc, salicilato de cinc, lactato de cinc o mezclas de estas entre sí o cualquiera de sus respectivos hidratos.

[0018] La fuente de material de clarificación puede ser sulfato de aluminio y sodio u otras sustancias químicas usadas para el tratamiento de sistemas de agua.

[0019] El material fuente de boro opcional puede ser cualquier compuesto apropiado o mezcla, tal como, tetraborato de disodio decahidrato, tetraborato de disodio pentahidrato, tetraborato de disodio tetrahidrato, octaborato de disodio tetrahidrato, pentaborato de sodio pentahidrato, metaborato de sodio tetrahidrato, metaborato de sodio bihidrato, tetraborato de dipotasio tetrahidrato, pentaborato de potasio tetrahidrato, tetraborato de diamonio tetrahidrato y pentaborato de amonio tetrahidrato. Se puede escoger también el material opcional de fuente de boro entre el grupo que

consiste en ácido bórico, óxido bórico (ácido bórico anhidro) y compuestos que presentan la fórmula $M_nD_xO_y \cdot ZH_2O$, en la que M = sodio, potasio, calcio, magnesio o amonio, $n = 1$ a 3 , $X =$ cualquier número entero de 2 a 10 , $y = 3x/2 + 1$, $z = 0$ a 14 .

5 **[0020]** Preferentemente, la composición para el tratamiento de agua comprende del 50 al 70%, más preferentemente del 55 al 65% de material fuente de halógeno. Preferentemente, la fuente de donador de oxígeno sin halógeno es del 5 al 40%, más preferentemente del 8 al 25% de la composición, constituyendo la fuente de boro preferentemente del 0 al 20%, más preferentemente del 0 al 10%, y preferentemente la fuente de agente de clarificación es del 0 al 20%, más preferentemente del 5 al 15%. Preferentemente, la fuente de ion de cobre es del 0,1 al 10%, más preferentemente del 0,5 al 5% y la fuente de ion de cinc es preferentemente del 0,5 al 20%, más preferentemente del 2 al 10%.

10 **[0021]** La invención se comprende mejor empleando los siguientes ejemplos. No obstante, estos ejemplos no deben interpretarse como limitantes de la invención de ningún modo. La presente invención se discute en dos partes –la primera parte contiene ejemplos de catálisis de peroxisales por sales de metal, y la segunda parte contiene ejemplos de formulaciones que contienen peroxisales, sal/sales de metal, oxidante de cloro, agente de clarificación y biocida.

I. RENDIMIENTO DE OXIDACIÓN DE DIPERSULFATO DE SODIO

15 **[0022]** Los siguientes ejemplos ilustran el rendimiento de oxidación de dipersulfato de sodio en presencia de sales de metales de transición, controlado mediante el cambio de color de la solución de colorante de violeta cristal. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Los Ejemplos 1-3 no están abarcados por las reivindicaciones pero resultan útiles para la comprensión de la invención.

20 **[0023]** Se determinó el rendimiento de oxidación del oxidante o de las formulaciones basadas en oxidante evaluando la pérdida de color de la solución de colorante de violeta cristal. Se controló la pérdida de color midiendo la absorbancia UV de la disolución de colorante a 589 nm, antes y después de la adición del oxidante o de la formulación basada en oxidante. El cambio en la absorbancia o pérdida de color de la solución de colorante corresponde a la actividad de oxidación del oxidante. Cuanto mayor sea el cambio en la absorbancia, más reactiva es la composición de oxidante.

EJEMPLO 1

25 **[0024]** Los Ejemplos la a le ilustran el efecto de la cantidad catalítica de sulfato de cobre pentahidrato sobre el rendimiento de oxidación del dipersulfato de sodio a temperatura ambiente. Se determinó la actividad de oxidación midiendo la destrucción de color del colorante de violeta cristal a una longitud de onda de 589 nm por estas formulaciones.

Soluciones madre:

30 **[0025]** Solución de colorante de violeta cristal: Preparar una solución de colorante de violeta cristal disolviendo 5 mg de colorante de violeta cristal en 1000 ml de agua desionizada. Diluir la solución de forma acorde para obtener un pico estrecho a 589 nm.

[0026] Solución de dipersulfato de sodio: Preparar una solución madre nueva disolviendo 1 g de dipersulfato de sodio en 100 ml de agua desionizada.

35 **[0027]** Solución de sulfato de cobre: preparar una solución madre nueva disolviendo 1 g de sulfato de cobre pentahidrato en 100 ml de agua desionizada.

[0028] Aparato: Espectrofotómetro HACH 400.

Procedimiento:

[0029]

40 1. Preparar soluciones madre de dipersulfato de sodio (DPS) y sulfato de cobre pentahidrato ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) a diferentes concentraciones como se muestra en la Tabla 1.

2. Añadir 1000 ml de solución de colorante de violeta cristal al interior de un vaso de precipitados de 1500 ml.

3. Medir la absorbancia inicial de la solución de colorante a 589 nm empleando un espectrofotómetro Hach.

45 4. A partir de la solución madre, añadir las cantidades molares de DPS y $CuSO_4$ en cada vaso de precipitados y dejar la solución en agitación durante 1 y 2 horas.

5. Medir la absorbancia a 589 nm transcurrido un tiempo de reacción de 1 y 2 horas.

6. Calcular el porcentaje de disminución de la absorbancia del colorante de violeta cristal a 589 nm empleando la fórmula:

$$\% \text{ Abs. Red.} = \left\{ \frac{\text{Abs}_i - \text{Abs}_f}{\text{Abs}_i} \times 100 \right\}$$

5

En la que Abs_i = Absorbancia de la solución de colorante de violeta cristal al comienzo del experimento.

Abs_f = Absorbancia de la solución de colorante de violeta cristal en distintos momentos después de la adición de las soluciones madre.

[0030] La TABLA 1 y la figura 1 resumen los resultados.

10

TABLA 1

Comp. de ensayo	Concentración, mM (milimolar)				
	Ejemplo				
	1a	1b	1c	1d	1e
DPS	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,0	0,02	0,05	0,10	0,20
Absorbancia (a 589 nm)					
0 h	2,478	2,478	2,478	2,478	2,478
1 h	0,929	0,693	0,679	0,650	0,633
2 h	0,609	0,43	0,414	0,420	0,375
% de reducción de la absorbancia (a 589 nm)					
0 h	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1 h	62,5	72,0	72,6	73,8	74,5
2 h	75,4	82,7	83,3	83,1	84,9

[0031] Los resultados del ejemplo 1a muestran el rendimiento de oxidación de una solución de dipersulfato de sodio 1mM en ausencia de iones de cobre. En los ejemplos posteriores 1b a 1e, se mantuvo constante la concentración de dipersulfato a 1mM al tiempo que se incrementaba la concentración de sulfato de cobre de 0,02 mM a 0,20 mM. En las condiciones de realización del ensayo, estos resultados indican que el rendimiento de oxidación del dipersulfato de sodio aumenta en presencia de una cantidad muy pequeña de sulfato de cobre después de un tiempo de reacción de 1 y 2 horas. Se observa un cambio muy pequeño en la actividad de oxidación aumentando la concentración de sulfato de cobre como se indica en los ejemplos 1c a 1e. Basándose en este estudio, se concluye que únicamente se requiere una cantidad pequeña de iones de cobre de un material sólido de sal de cobre para aumentar la oxidación de dipersulfato de sodio en solución.

15

20

EJEMPLO 2

[0032] En este ejemplo se determinó el efecto de sulfato de cinc heptahidrato sobre el rendimiento de oxidación de dipersulfato de sodio por medición de la destrucción de color del colorante de violeta cristal a 589 nm.

Reactivos:

25

[0033] Solución de colorante de violeta cristal: Preparar una solución madre como se describe en el ejemplo 1.

[0034] Solución de dipersulfato de sodio: Preparar una solución madre como se describe en el ejemplo 1.

[0035] Solución de sulfato de cinc: Disolver 10 g de sulfato de cinc heptahidrato en 100 ml de agua desionizada.

[0036] Aparato: Espectrofotómetro HACH 4000

Procedimiento:

[0037]

1. Preparar las soluciones madre como se muestra en la Tabla 2.
2. Seguir las etapas 2 a 6 que se muestran en el procedimiento del ejemplo 1.

5 **[0038]** La Tabla 2 y la figura 2 resumen los resultados.

10 **[0039]** Los resultados del ejemplo 2a (control) muestran la oxidación de la solución de colorante de violeta cristal por una solución de dipersulfato de sodio 1mM a temperatura ambiente. En los siguientes ejemplos 2b a 2d, se varió la concentración de sulfato de cinc heptahidrato de 0,5 a 5,0 mM, al tiempo que se mantenía constante la concentración de dipersulfato a 1mM. Los resultados del ejemplo 2a a 2d indican que el sulfato de cinc no tiene efecto alguno sobre el rendimiento de oxidación del dipersulfato de sodio.

TABLA 2

Comp. de ensayo	Concentración, mM			
	Ejemplo			
	2a	2b	2c	2d
DPS	1,0	1,0	1,0	1,0
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0,0	0,55	1,0	5,0
Absorbancia (a 589 nm)				
0 h	2,529	2,529	2,529	2,529
1 h	0,871	0,928	0,927	0,889
2 h	0,446	0,512	0,512	0,489
% de reducción de la absorbancia (a 589 nm)				
0 h	0,0	0,0	0,0	0,0
1 h	65,6	63,3	63,4	64,9
2 h	82,4	79,8	79,8	80,7

EJEMPLO 3

15 **[0040]** En estos experimentos se determinó el rendimiento de oxidación del dipersulfato de sodio en presencia de una cantidad catalítica de sulfato de cobre pentahidrato y de sulfato de cinc pentahidrato, midiendo la destrucción de la solución de colorante de violeta cristal a 589 nm.

Reactivos:

[0041] Solución de colorante de violeta cristal: Preparar una solución madre como en el ejemplo 1.

[0042] Solución de dipersulfato de sodio: Preparar una solución madre como en el ejemplo 1.

20 **[0043]** Solución de sulfato de cobre: Preparar una solución madre como en el ejemplo 1.

[0044] Solución de sulfato de cinc: Preparar una solución madre como en el ejemplo 2.

[0045] Aparato: Espectrofotómetro HACH 4000

Procedimiento:

[0046]

- 25
1. Preparar las soluciones a diferentes concentraciones como se muestra en la Tabla 3.
 2. Seguir las etapas 2 a 6 como se muestran en el procedimiento del ejemplo 1.

[0047] La Tabla 3 y la figura 3 resumen los resultados.

TABLA 3

Comp. de ensayo	Concentración, mM					
	Ejemplo					
	3a	3b	3c	3d	3e	3f
DPS	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,0	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,0	0,00	0,03	0,06	0,30	0,60
Absorbancia (a 589 nm)						
0 h	3,106	3,106	3,106	3,106	3,106	3,106
0,5 h	1,496	1,189	1,146	1,085	1,027	0,996
1 h	0,998	0,784	0,793	0,761	0,725	0,739
3 h	0,483	0,403	0,391	0,390	0,371	0,387
% de reducción de absorbancia (a 589 nm)						
0 h	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5 h	51,8	61,7	63,1	65,1	66,9	67,9
1 h	67,9	74,8	74,47	75,5	76,7	76,2
3 h	84,5	87,0	87,4	87,4	88,1	87,5

5 **[0048]** Los Ejemplos 3a a 3f demuestran la actividad sinérgica de los iones de cobre y cinc como catalizadores de la oxidación de la solución de dipersulfato de sodio a temperatura ambiente. El Ejemplo 3a es el control que muestra el rendimiento de oxidación de la solución de dipersulfato de sodio 1 mM. En los Ejemplos 3b a 3f, se mantuvo constante la concentración de dipersulfato de sodio a 1 mM y la de sulfato de cobre a 0,03 mM. Se aumentó la concentración de sulfato de cinc de 0,00 a 0,60 mM en estos experimentos. Los resultados indican que el sulfato de cobre y el sulfato de cinc presentan un efecto sinérgico sobre el rendimiento de oxidación de dipersulfato de sodio. De esta forma, por ejemplo, sulfato de cinc 0,3 mM junto con sulfato de cobre 0,03 mM (0,5 horas) proporcionan una actividad de oxidación sinérgica que es mejor que la que se obtiene con dipersulfato sólo o con dipersulfato activado por sulfato de cobre o sulfato de cinc.

II. RENDIMIENTO DE OXIDACIÓN DE FORMULACIONES QUE CONTIENEN DIPERSULFATO DE SODIO, SALES DE METALES, OXIDANTE DE CLORO, AGENTE DE CLARIFICACIÓN Y BIOCIDA

15 **[0049]** Los siguientes ejemplos ilustran claramente el beneficio de usar dos sales de metales de transición para aumentar el rendimiento de oxidación de las formulaciones que contienen dipersulfato de sodio, dicloro de sodio, alumbre y bórax.

Ejemplo 4

20 **[0050]** Se determinó el rendimiento de oxidación de las cuatro formulaciones 4a, 4b, 4c y 4d, con o sin cantidad catalítica de sulfato de cobre pentahidrato, sulfato de cinc heptahidrato o sulfato de cobre + sulfato de cinc, respectivamente, por medio del método descrito en el ejemplo 1. La Tabla 4 recoge una lista de las composiciones de estas formulaciones de ejemplo que se pueden usar en el tratamiento de sistemas de agua de recreo como piscinas, balnearios, etc.

TABLA 4

Sustancias químicas	% COMP. Form. 4a	% COMP. Form. 4b	% COMP. Form. 4c	% COMP. Form. 4d
Dicloro-s-triazinatrina de sodio	55,0	55,0	55,0	55,0
Dipersulfato de sodio	23,0	23,0	23,0	23,0
Tetraborato de sodio pentahidrato	10,0	10,0	10,0	10,0
Sulfato de aluminio	12,0	11,5	9,0	5,7
Sulfato de cobre pentahidrato	0,0	0,50	0,0	0,30
Sulfato de cinc heptahidrato	0,0	0,0	3,0	6,0

5 [0051] Se preparó una solución madre al 1% de las formulaciones 4a, 4b, 4c y 4d en agua desionizada y se añadieron 0,5 ml de esta solución madre a 1 l de solución de colorante de violeta cristal para dar una concentración de producto de 5 mg/l. La Figura 4 muestra el rendimiento de oxidación de las formulaciones indicado en forma de % de disminución de la absorbancia a 589 nm con el tiempo.

10 [0052] Los resultados de estos experimentos validan los hallazgos documentados en el ejemplo 1 (1a a 1e), ejemplo 2 (2a a 2d) y ejemplo 3 (3a a 3f). La formulación 4b que contiene una pequeña cantidad de sulfato de cobre pentahidrato muestra mejor oxidación que la formulación de control 4a, que no tiene catalizadores de metal. El sulfato de cinc no tiene efecto alguno sobre el rendimiento de oxidación de la formulación, como puede apreciarse a partir de los resultados de la formulación 4c. No obstante, la formulación 4d, que contiene tanto sulfato de cobre como sulfato de cinc, muestra claramente el mejor rendimiento de oxidación frente al resto de formulaciones que se recogen en la Tabla 4.

EJEMPLO 5

15 [0053] Se determinó el rendimiento de oxidación de las dos formulaciones J y K en presencia de una cantidad catalítica de sulfato de cobre y de sulfato de cobre + sulfato de cinc, respectivamente, por medio del método descrito en el ejemplo 1. Estas formulaciones que se usan en el tratamiento de sistemas de agua de recreo tales como piscinas, balnearios, etc., tienen la composición que se muestra en la Tabla 5.

TABLA 5

Sustancias químicas	% de COMP. Form. J	% de Form. K
Dicloro-s-triazinatrina de sodio	65,0	65,0
Dipersulfato de sodio	20,0	20,0
Tetraborato de sodio pentahidrato	4,0	2,0
Sulfato de aluminio	10,0	8,0
Sulfato de cobre pentahidrato	1,0	1,0
Sulfato de cinc heptahidrato	0,0	4,0

20

[0054] Se preparó una solución madre al 1% de la formulación J y K y se añadieron 0,5 ml de esta solución madre a 1 litro de solución de colorante de violeta cristal para dar una concentración de producto de 5 mg/l. La Figura 5 muestra el rendimiento de oxidación de las formulaciones indicado por medio del % de disminución de la absorbancia con el tiempo.

25 [0055] Los resultados de estos experimentos indican claramente un mejor rendimiento de oxidación de la formulación que contiene como catalizadores tanto sulfato de cobre como sulfato de cinc en comparación con únicamente sulfato de cobre.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para el tratamiento de agua que comprende:
 - a) un material donador de oxígeno sin halógeno seleccionado entre un dipersulfato de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio; y
 - b) una sal de cobre soluble en agua y una sal de cinc soluble en agua;
- 5 en la que la sal de cobre soluble en agua está presente en una cantidad del 0,1-10% en peso de la composición, y en la que la sal de cinc soluble en agua está presente en una cantidad del 0,5-20% en peso de la composición.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que la sal de cobre soluble en agua se selecciona entre: sulfato de cobre, cloruro de cobre, nitrato de cobre, bromuro de cobre, fluoruro de cobre, metaborato de cobre, oxalato de cobre, acetato de cobre, citrato de cobre, gluconato de cobre, formiato de cobre, salicilato de cobre, sulfato de cobre y amonio y mezclas de estas entre sí.
- 10 3. La composición según la reivindicación 1, en la que la sal de cobre soluble en agua es sulfato de cobre.
4. La composición según la reivindicación 1, en la que la sal de cinc soluble en agua se selecciona entre: sulfato de cinc, sulfato de cinc monohidrato, sulfato de cinc heptahidrato, cloruro de cinc, nitrato de cinc, bromuro de cinc, fluoruro de cinc, yoduro de cinc, borato de cinc, acetato de cinc, citrato de cinc, formiato de cinc, oxalato de cinc, salicilato de cinc, lactato de cinc y mezclas de estas entre sí o cualquiera de los respectivos hidratos.
- 15 5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la sal de cobre soluble en agua está presente en una cantidad del 0,5 al 5% en peso de la composición.
6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la sal de cinc soluble en agua está presente en una cantidad del 2 al 10% en peso de la composición.
- 20 7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que la sal de cinc soluble en agua es sulfato de cinc.
8. La composición según las reivindicaciones 1-7, que además comprende un material fuente de halógeno.
9. La composición de la reivindicación 8, en la que el material fuente de halógeno es dicloro de sodio o potasio, tricloro, hipoclorito de calcio y/o hipoclorito de litio.
- 25 10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que el boro es un componente opcional.
11. La composición de la reivindicación 10, en la que el material fuente de boro se selecciona entre el grupo que consiste en ácido bórico, óxido bórico (ácido bórico anhidro) y compuestos que tienen la fórmula $M_nB_xO_y \cdot zH_2O$, en la que M = sodio, potasio, calcio, magnesio o amonio, n = 1 a 3, X = cualquier número entero de 2 a 10, y = $3x/2+1$, z = 0 a 14.
- 30 12. La composición de la reivindicación 10 u 11, en la que el material fuente de boro está presente en una cantidad del 0,0 al 20% en peso de la composición.
13. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que está presente un material fuente de un agente de clarificación para el tratamiento de agua.
- 35 14. La composición de la reivindicación 13, en la que el material fuente de agente de clarificación es sulfato de aluminio o sulfato de aluminio y sodio.
15. La composición de la reivindicación 14, en la que el material fuente de sulfato de aluminio o sulfato de aluminio y sodio está presente en una cantidad del 0,0 al 20% en peso de la composición.
- 40 16. Un procedimiento para el tratamiento de agua de recirculación que comprende añadir a la misma una combinación de una sal de cobre y una sal de cinc que proporciona una actividad de oxidación sinérgica en presencia de un desinfectante oxidante donde el desinfectante oxidante comprende una mezcla de un material fuente de halógeno y un material donador de oxígeno sin halógeno seleccionado entre un dipersulfato de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio, y donde la sal de cobre está presente en una cantidad del 0,1-10% en peso de la composición y donde la sal de cinc está presente en una cantidad del 0,5-20% en peso de la composición.
- 45 17. El procedimiento según la reivindicación 16, en el que el desinfectante oxidante presente en el agua es una fuente de ácido hipocloroso.
18. El procedimiento según las reivindicaciones 16 ó 17, en el que la combinación es sulfato de cobre y sulfato de cinc.

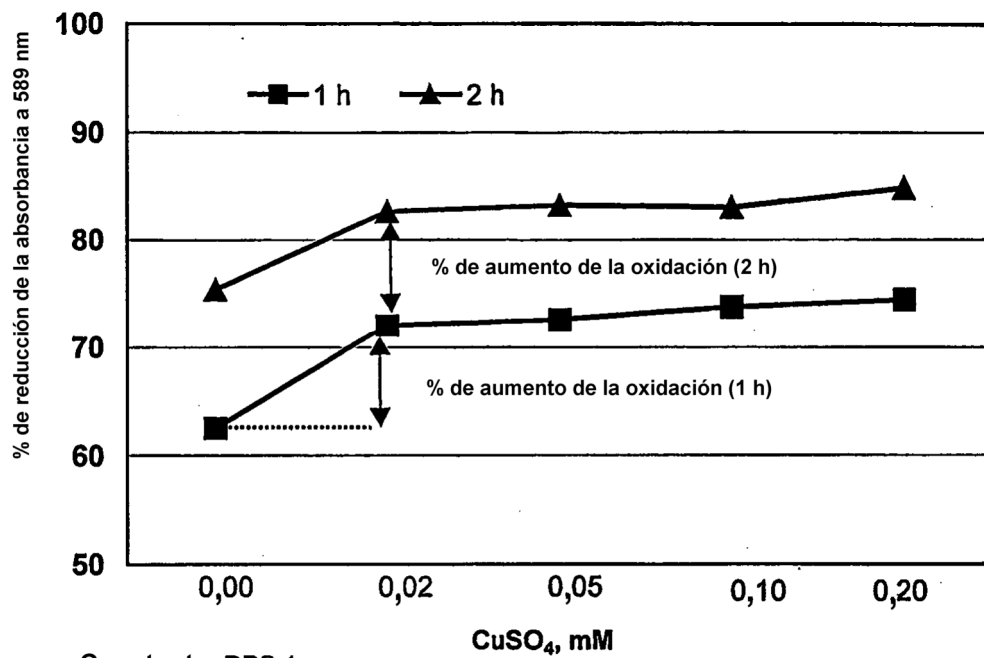


Figura 1: Efecto del Sulfato de Cobre sobre el Rendimiento de Oxidación de DPS.

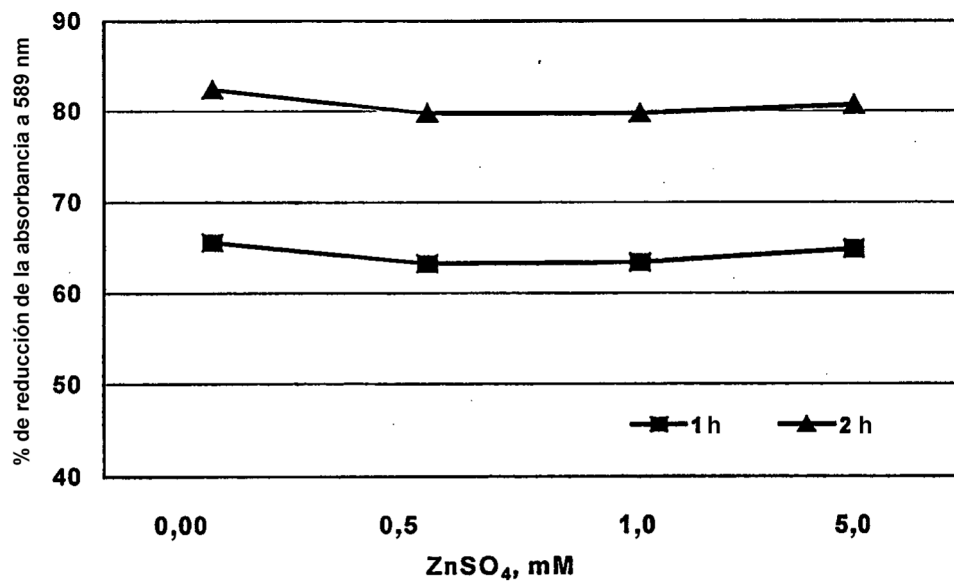


Figura 2: Efecto del Sulfato de Zinc sobre el Rendimiento de Oxidación de DPS.

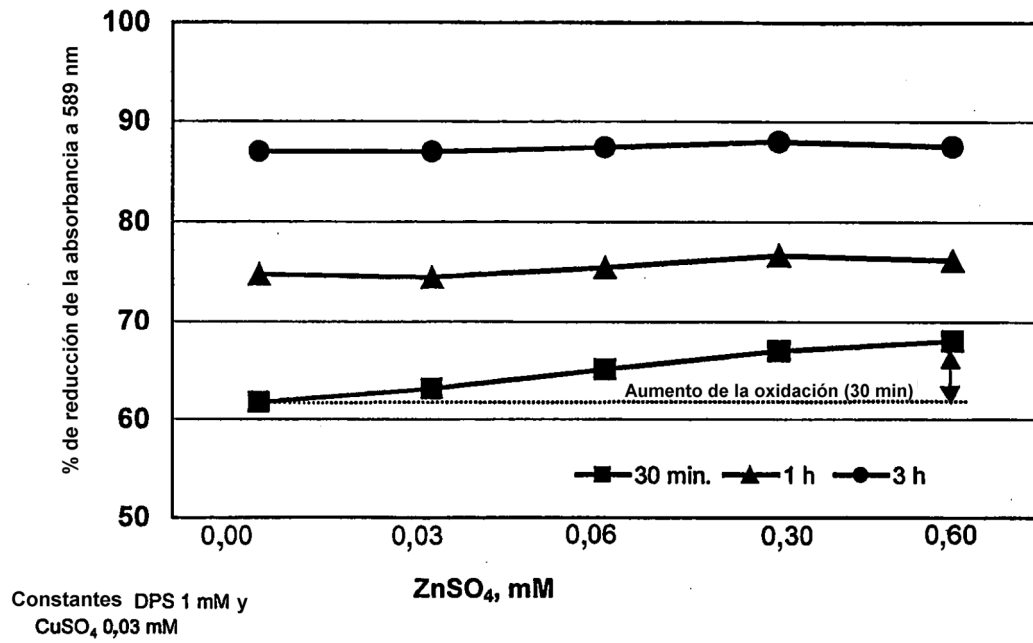


Figura 3: Efecto Sinérgico de Sulfato de Cobre y Sulfato de Zinc sobre el Rendimiento de Oxidación de DPS.

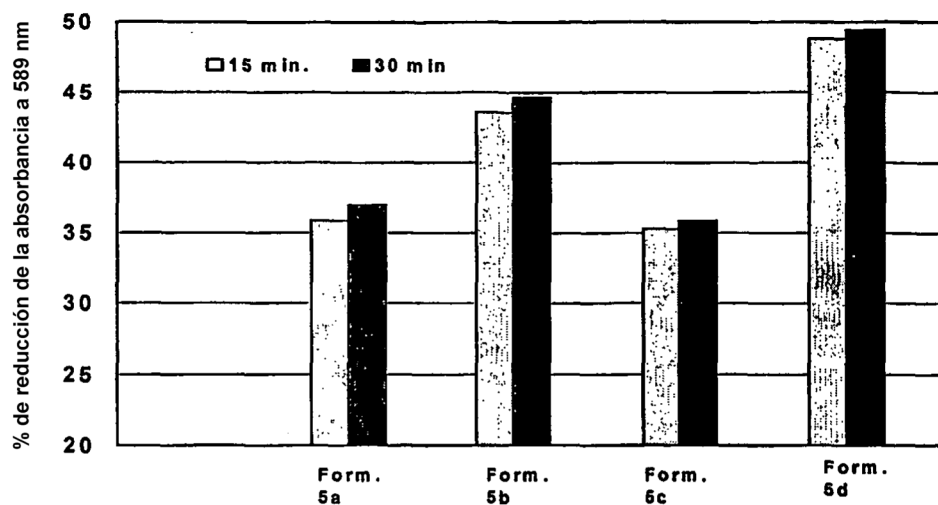


Figura 4: Efecto de las Sales de Metal sobre el Rendimiento de Oxidación de Formulaciones Multicomponente para el Tratamiento de Agua.

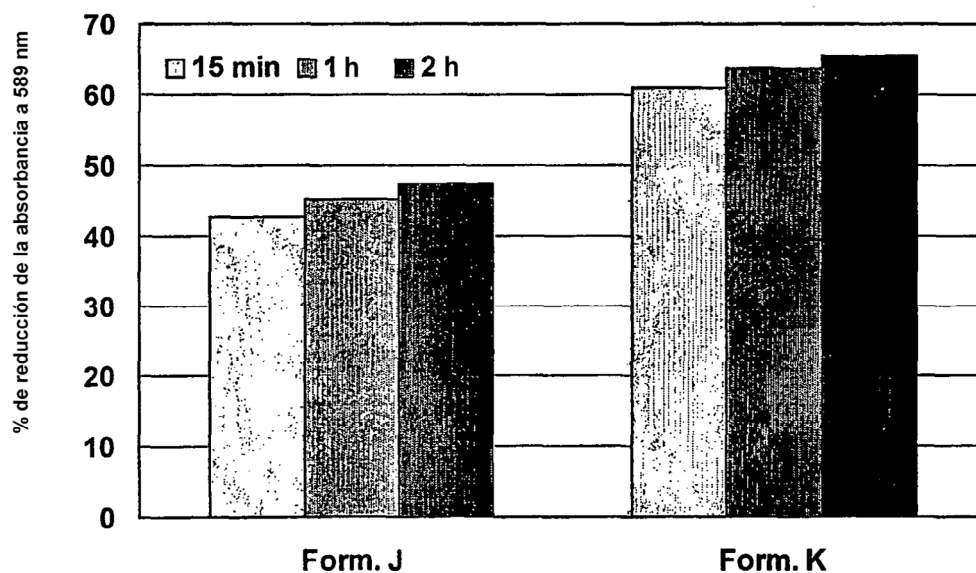


Figura 5: Efecto de Sulfato de Cobre y de Sulfato de Cobre + Sulfato de Zinc sobre el Rendimiento de Oxidación de Formulaciones Multicomponente para el Tratamiento de Agua.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 5478482 A [0005]
- US 5514287 A [0005]
- US 5670059 A [0005]
- US 3702298 A, Zsoidos [0009]