



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 708**

51 Int. Cl.:  
**C02F 5/12** (2006.01)  
**E21B 37/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04004325 .9**  
96 Fecha de presentación : **26.02.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1464627**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2004**

54 Título: **Procedimiento para prevenir depósitos en agua.**

30 Prioridad: **11.03.2003 DE 103 10 414**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.10.2011**

73 Titular/es: **LANXESS DEUTSCHLAND GmbH**  
**Biberstrasse 26**  
**50678 Köln, DE**

72 Inventor/es: **Klein, Thomas;**  
**Mitschker, Alfred y**  
**Ebert, Fred**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 365 708 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

Procedimiento para prevenir depósitos en agua

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para prevenir depósitos que se forman en sistemas de aguas estancadas o corrientes mediante iones formadores de dureza mediante un agente de acondicionamiento a base de una mezcla de polisuccinimida (PSI) o su hidrolizado parcial con por lo menos un biostático.

Por sistemas de agua corriente se contempla en el sentido de la presente invención sistemas de drenaje de construcciones o drenajes, pero también aguas de inyección en la exploración de materias primas, especialmente de petróleos o gases naturales, con especial preferencia en las llamadas operaciones de extracción ("squeeze") de la extracción de petróleo (conocidas por el documento US-A 5 655 601).

10 Las construcciones en las que pueden usarse los agentes de acondicionamiento del agua según la invención son, por ejemplo, edificios, construcciones de túneles, galerías, cavernas, presas, embalses, instalaciones hidroeléctricas, presas de tierra, muros de contención, construcciones de carreteras, instalaciones de drenaje de pendientes, canales de desagüe de agua, armaduras de pozos o zanjas provisionales. Son también construcciones en el sentido de la presente invención instalaciones de infraestructuras como, por ejemplo, vertederos de residuos  
15 (para residuos municipales o industriales), incluido el sistema de drenaje que pasa por éstos, así como puentes y sus sistemas de drenaje o depuradoras.

Sistemas de agua estancada en el sentido de la presente invención son, por ejemplo, aguas estancadas en piscinas o también como matriz en yacimientos petrolíferos subterráneos, así como estanques.

20 Aprovechando las propiedades del agua del agua subterránea, residual, de lixiviación o corriente respectiva, las construcciones u operaciones mencionadas presentan un contenido de distinta magnitud de sustancias contenidas del agua disueltas. Estas sustancias contenidas en el agua, predominantemente inorgánicas, provocan frecuentemente depósitos duros. En la entrada de, por ejemplo, aguas subterráneas o de lixiviación en sistemas de drenaje, las condiciones físicas se modifican de forma que las sustancias contenidas en el agua inicialmente disueltas forman depósitos duros firmemente adherentes que pueden presentarse en forma amorfa o cristalina.  
25 Estos depósitos (incrustaciones) están formados normalmente por carbonato cálcico, carbonato de magnesio, sulfato de calcio (yeso), silicatos ( $\text{SiO}_2$ ), sulfato de bario y óxidos de hierro, dado el caso todos en su forma hidratada, o fosfato de calcio y magnesio u otras sales dobles que contienen fosfato como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 10 207 088.

30 Estos depósitos duros firmemente adherentes reducen la sección transversal de la salida de drenajes o en caso extremo cierran completamente las salidas/conducciones. Como consecuencia, las cantidades de agua producidas ya no pueden salir libremente, y se forman retenciones que pueden provocar grandes daños.

35 En el sector de, por ejemplo, las piscinas, el agua contenida debe acondicionarse de forma que no se produzcan depósitos en las paredes de la piscina o en las bombas y los filtros. En el sector de la exploración de materias primas, por ejemplo, la extracción de petróleo, los agentes de acondicionamiento que van a usarse allí requieren alta estabilidad a la presión y alta estabilidad térmica.

Por el documento WO 02/16731 A se conocen agentes de acondicionamiento a base de polisuccinimida o sus hidrolizados parciales en combinación con coadyuvantes de compuestos de arilo o alquilo saturados o insaturados, lineales o ramificados, con 5-50 átomos de C para el acondicionamiento de sistemas de agua estancada o corriente.

40 Por el documento DE-A 10 101 671 se conocen agentes de acondicionamiento que también pueden contener, además de PSI, ácidos grasos y biocidas.

45 Como biocidas allí se proponen, por ejemplo, ácido ftalimidoperoxoheptanoico, dibenzoperoxido, clorobromodimetilhidantoína u otros peróxidos orgánicos. A este respecto se trata de biocidas que disocian oxígeno o cloro y que pueden clasificarse como lábiles en agua ya que esta disociación se realiza muy rápidamente. Además, no pueden usarse necesariamente en todos los medios acuosos, especialmente cuando el agua que vaya a acondicionarse deba usarse en la industria de los alimentos o deba dejarse en depósitos de agua natural o en las aguas superficiales después de la purificación en depuradoras.

50 Además, en la aplicación de pastillas según el documento DE-A 10 101 671 se observó que, en sistemas de agua que conducen gérmenes, después de un tiempo se inicia, a pesar de la adición de biocidas, después de su degradación o descomposición, un ataque de las pastillas con microorganismos, preferiblemente levaduras y/o mohos, que finalmente forma un césped tan denso que ya no se garantiza suficientemente la liberación de la PSI

para la disolución de depósitos firmemente adherentes del tipo anteriormente descrito.

Por tanto, el objetivo ha consistido en desarrollar un procedimiento para prevenir depósitos a base de PSI, por lo que se previene a largo plazo la incrustación biológica de pastillas de PSI.

5 El objetivo se alcanza usando PSI junto con biostáticos que como conservantes estables en agua no sólo garantizan un perfil toxicológico más favorable, sino también una acción prolongada de la PSI.

10 Es objeto de la presente invención un procedimiento para prevenir depósitos en sistemas de agua estancada y corriente, caracterizado porque al agua estancada o al agua de lixiviación, residual, corriente o subterránea que va a evacuarse se añade un agente de acondicionamiento a base de polisuccinimida o su hidrolizado parcial y por lo menos un biostático, añadiéndose al agua que va a acondicionarse 0,1 a 10.000 g/m<sup>3</sup> de PSI y 0,1 a 100 g/m<sup>3</sup> y usándose como biostáticos fenol, orto-fenilfenol u ortofenilfenolato de sodio.

Por polisuccinimida (PSI) en el sentido de la presente invención se entiende la propia PSI, sus copolímeros, así como hidrolizados o sus hidrolizados parciales como se obtienen, por ejemplo, a partir de la reacción de ácido aspártico con sal de sodio de ácido aspártico según el documento WO 98/47 964.

15 Biostáticos en el sentido de la presente invención son ácidos carboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> insaturados o aromáticos o fenoles o sus sales con metales alcalinos o alcalinotérreos.

Ácidos carboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> insaturados en el sentido de la presente invención son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido metacrílico, ácido trans-2,4-pentadiénico, ácido trans-2-pentenoico, ácido 3,3-dimetilacrílico, ácido 4-pentenoico, ácido sórbico, ácido trans-2-hexenoico, ácido trans-3-hexenoico, ácido 2,6-heptadiénico, ácido 6-heptenoico o ácido ciclopentilacético.

20 Sales alcalinas o alcalinotérreas preferidas de estos ácidos carboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> insaturados son las sales de sodio, potasio o calcio.

Fenoles biostáticamente activos preferidos son el propio fenol, orto-fenilfenol y ortofenilfenolato de sodio. Ácidos carboxílicos aromáticos biostáticamente activos preferidos son ácido benzoico o ácido salicílico y/o sus sales de sodio, potasio o calcio.

25 Ácidos carboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> insaturados especialmente preferidos o sus sales son los conservantes para alimentos autorizados con los números E como E 200 ácido sórbico, E 201 sorbato de sodio, E 202 sorbato de potasio, E 203 sorbato de calcio, E 200 ácido sórbico, E 201 sorbato de sodio, E 202 sorbato de potasio, E 203 sorbato de calcio, E 210 ácido benzoico, E 211 benzoato de sodio, E 212 benzoato de potasio, E 213 benzoato de calcio, E 214 4-hidroxibenzoato de etilo (éster de PHB), E 215 sal de sodio de 4-hidroxibenzoato de etilo, E 216 4-hidroxibenzoato de propilo (éster de PHB), E 217 sal de sodio de 4-hidroxibenzoato de propilo, E 218 4-hidroxibenzoato de metilo (éster de PHB), E 219 sal de sodio de 4-hidroxibenzoato de metilo, E 231 orto-fenilfenol, E 232 ortofenilfenolato de sodio.

30 Pero fundamentalmente también es posible el uso de E 230 bifenilo, E 233 tiabendazol, E 235 natamicina, E 270 ácido láctico o E 239 hexametilentetramina (urotropina), si bien éstos no son ácidos carboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> saturados ni aromáticos ni fenoles.

Según la presente invención también es posible usar mezclas de los biostáticos mencionados entre sí junto con PSI.

40 Es objeto de la presente invención un procedimiento para prevenir depósitos en sistemas de agua estancada o corriente que se caracteriza porque al agua estancada o al agua de lixiviación, subterránea, residual o corriente que va a evacuarse se añade un agente de acondicionamiento a base de polisuccinimida o su hidrolizado parcial y por lo menos un biostático, añadiéndose al agua que va a acondicionarse 0,1 a 10.000 g/m<sup>3</sup> de PSI y 0,1 a 100 g/m<sup>3</sup> y usándose como biostáticos fenol, orto-fenilfenol u ortofenilfenolato de sodio. Mediante la adición de un agente de acondicionamiento a base de PSI, junto con un biostático al agua que va a tratarse, puede prevenirse no sólo el crecimiento de gérmenes cristalinos no deseados, sino al mismo tiempo evitarse la inhibición de la PSI mediante levaduras o mohos durante un periodo de tiempo prolongado, lo que no se alcanzó con biocidas. Al mismo tiempo se imposibilita la formación de nuevos depósitos duros.

45 Agentes de acondicionamiento para sistemas acuosos se denominan de distintas formas debido a su modo de acción, por ejemplo, agentes dispersantes, estabilizadores de la dureza y coloides protectores. Dado el caso también pueden añadirseles agentes secuestrantes (agentes complejantes) o dado el caso también otras sustancias tensioactivas (tensioactivos), así como dado el caso también adicionalmente biocidas. Además, son importantes los estabilizadores de la dureza, es decir, compuestos que son adecuados para la estabilización de los

formadores de dureza en sistemas de drenaje, desactivando el crecimiento cristalino y presentando la mayoría de las veces propiedades que modifican la carga superficial, así como dispersantes (agentes dispersantes). Los agentes dispersantes son compuestos que modifican la carga superficial que dispersan, es decir, mantienen finamente distribuidas, partículas sólidas sin disolver en agua – también en el intervalo coloidal. Los agentes de acondicionamiento a base de PSI y los biostáticos según la invención se añaden al sistema de agua estancada o corriente en función del sector de aplicación respectivo.

Por tanto, los procesos de exploración de petróleos o gases naturales, especialmente las operaciones de extracción (“squeeze”), requieren claramente mayores cantidades de PSI que el uso en sistemas de agua estancada como, por ejemplo, piscinas. Por tanto, la PSI y el biostático se añaden al sistema de agua estancada o corriente, preferiblemente en disolución acuosa, en cantidades de 0,1 a 10000 g/m<sup>3</sup> de PSI y 0,1 a 100 g/m<sup>3</sup> de biostático, especialmente 0,5 a 5000 g/m<sup>3</sup> de PSI y 0,5 a 50 g/m<sup>3</sup> de biostático, del agua que va a acondicionarse.

Los estabilizadores de la dureza y los dispersantes interfieren frecuentemente en su acción. Por tanto, los agentes de acondicionamiento según la invención también pueden usarse en combinaciones con estabilizadores de la dureza o dispersantes, resultando generalmente un mayor rendimiento en comparación con el uso separado. Los agentes de acondicionamiento según la invención también pueden contener otros aditivos adecuados, pero siendo siempre decisivo el aprovechamiento futuro del agua de lixiviación o subterránea que va a evacuarse para que se consiga una prevención acorde con el medioambiente de las incrustaciones.

La PSI que va a usarse en el procedimiento según la invención como agente de acondicionamiento, sus copolímeros, hidrolizados parciales o hidrolizados muestran una correlación de la acción muy favorable de las propiedades de dispersantes y estabilizadores de la dureza y, debido al efecto de liberación lenta (“slow-release”), es decir, la liberación paulatina del principio activo ácido poliaspártico, puede usarse para el acondicionamiento de sistemas de agua estancada y corriente, especialmente del drenaje de construcciones, del drenaje de túneles y en la exploración de petróleo. Por tanto, la PSI, sus copolímeros, así como hidrolizados parciales o hidrolizados, son especialmente adecuados para prevenir depósitos, especialmente de carbonato cálcico, carbonato de magnesio, sulfato de calcio, silicatos, sulfato de bario, óxidos de hierro o sales dobles que contienen fosfato como fosfato de calcio y magnesio. Además, la PSI que va a usarse como agente de acondicionamiento en el procedimiento según la invención muestra las siguientes ventajas:

- La PSI no es higroscópica y puede comprimirse con baja proporción de aglutinantes de, por ejemplo,  $\leq 10\%$  dando piedras de liberación prolongada dimensionalmente estables.
- La PSI muestra como imida una proporción de principio activo referida al peso superior a la del poliaspartato de sodio que contiene sodio.
- La PSI se disuelve lentamente, aumentando la velocidad de disolución con el pH; por tanto, se muestra la propiedad de liberación lenta (“slow-release”) deseada.
- La PSI muestra debido a su baja solubilidad un comportamiento de degradación ralentizado en comparación con el ácido poliaspártico con potencial correspondientemente reducido para dar bioincrustaciones.
- La PSI está en condiciones de volver a formar y desprender depósitos calcáreos debido a su propiedad de liberación de ácido. A diferencia de los ácidos orgánicos fácilmente solubles, mediante la PSI insoluble se garantiza una permanencia del precursor del principio activo en el sitio de la incrustación. Además, los hidrolizados parciales de PSI pueden unir localmente ácido a superficies calcáreas mediante su capacidad de adsorción a calcita y, por tanto, disolver cal con una relación dosis-acción muy alta.

La PSI puede prepararse a escala industrial mediante polimerización térmica de anhídrido de ácido maleico y amoníaco o sus derivados (véanse los documentos US-A 3.846.380; US-A 4.839.461; US-A 5.219.952 o US-A 5.371.180).

Además, la PSI se obtiene mediante polimerización térmica de ácido aspártico (documento US-A 5.051.401), dado el caso en presencia de catalizadores/disolventes ácidos (documento US-A 3.052.655).

La PSI se forma en la síntesis química como polímero con un peso molar promedio de 500 a 20.000, preferiblemente 3.000 a 5.000. La polisuccinimida debe considerarse como un precursor químico del ácido poliaspártico al que se hidroliza lentamente con agua. El valor de pH de la disolución formada a este respecto se encuentra entre pH 1 a 4, preferiblemente 2 a 3. Mediante esto no sólo es efectiva la buena acción disolvente de piedras, sino también al mismo tiempo la acción dispersante del ácido poliaspártico liberado por la PSI en comparación con sales de calcio difícilmente solubles u otras sustancias difícilmente solubles. La disolución ácida resultante también conduce a la disolución directa de incrustaciones de carbonato cálcico eventualmente formadas

debido a su acción ácida. Sobre todo en aguas de roca duras con elevado valor de pH y, por tanto, problemática de incrustaciones agravada, la PSI muestra favorablemente una elevada solubilidad. Además, la PSI es activa durante un largo periodo en el sitio de uso debido a su lenta hidrólisis con al mismo tiempo baja solubilidad en agua y, por tanto, es claramente superior a el uso directo de ácido poliaspártico (efecto de liberación lenta (“slow-release”)).

5 Dado el caso, además de la PSI, en el procedimiento según la invención pueden usarse otros estabilizadores de la dureza. Como estabilizadores de la dureza adicionales pueden usarse compuestos de la serie fosfatos condensados inorgánicos como di, tri y polifosfatos alcalinos, compuestos de fósforo orgánicos o ácidos organofosfónicos como, por ejemplo, ácido 2-metil-propanofosfónico, ácido hidroxietilidendifosfónico, ácidos aminometilfosfónicos, fosfonatos que contienen N, aminofosfonatos, ácidos aminoalquilenfosfónicos como ácido aminotri(metilenfosfónico) o ácido dietilentriamino-penta(metilenfosfónico), poli(fosfonatos de aminometileno), o  
10 ácido hidroxietil-etilen(di(aminometileno)-fosfónico), además de ácidos fosfonocarboxílicos, por ejemplo, ácido fosfonobutanocarboxílico, ésteres de fosfato, ésteres de ácido polifosfórico, aminofosfatos, amida de ácido succínico, hidratos de carbono, polisacáridos, gluconatos, poliglicósidos, poliglucósidos y sus derivados, ácidos polioxicarboxílicos, así como sus copolímeros, hidratos de carbono oxidados como celulosa, almidón o dextrina oxidada, proteínas y otros productos de albúmina, poliaminoácidos solubles en agua, por ejemplo, ácido poliaspártico, silicatos como silicatos alcalinos, vidrio soluble o zeolitas.

Además de la PSI, como estabilizadores de la dureza también son adecuadas las sales solubles en agua de los ácidos citados, preferiblemente las sales de sodio.

20 En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, la PSI está presente junto con el ácido poliaspártico en el agente de acondicionamiento. Como la PSI se hidroliza bajo condiciones adecuadas en poliaspartato, pero sin embargo se considera más bien a sí misma como hidrófoba, se obtiene una acción de liberación prolongada del estabilizador de la dureza en la formulación según la invención en el sentido de una formulación de “liberación lenta” (“slow-release”).

25 Dado el caso, en el procedimiento según la invención pueden añadirse dispersantes a los agentes de acondicionamiento. Dispersantes adecuados son, por ejemplo, derivados de taninos como taninos sulfatados, sulfonatos de lignina, productos de condensación sulfonados de naftaleno con formaldehído, polielectrolitos aniónicos, por ejemplo, polímeros a base de acrilato como poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(acrilamidas y copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico y acrilamida, además de compuestos poliméricos que contienen P como poliéteres macrocíclicos de N-fosfometilo u oxialquilenaminas fosfometiladas, así como homo y  
30 copolímeros de ácido acrílico y acrilamida que contienen ácido fosfínico y compuestos oligoméricos de ácido fosfínico-succínico (como se describen en el documento US-A 4 088 678). Además, son adecuados polímeros con funciones amida N-sustituidas, por ejemplo, poli(acrilamidas y polimetacrilamidas sulfometiladas o sulfoetiladas y copolímeros o terpolímeros con ácido acrílico y éster de ácido maleico, N-butilacrilamida y sus copolímeros, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico como sal y sus derivados sustituidos con alquilo y sus copolímeros, además de polímeros y copolímeros de acrilamida fosfinoalquilados con ácido acrílico, copolímeros de alquenos con ácidos dicarboxílicos insaturados y polímeros y copolímeros a base de ácido maleico. Aquellos compuestos y compuestos similares se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 225 596, EP-A 238 852, EP-A 238 853, EP-A 238 729, EP-A 265 846, EP-A 310 099, EP-A 314 083, EP-A 330 876 o EP-A 517 470. También son adecuadas sales solubles en agua de ácidos correspondientes.

40 Dado el caso, los agentes de acondicionamiento que van a usarse en el procedimiento según la invención pueden contener agentes secuestrantes.

Como agentes secuestrantes o agentes complejantes en el sentido de la presente invención son adecuados, entre otros, iminodisuccinato (IDS), ácido nitrilotriacético, ácido cítrico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), carboxilatos de éter o hidratos de carbono oxidados, por ejemplo, almidón o dextrina parcialmente hidrolizados y  
45 oxidados. Además, son adecuados formadores de complejos que contienen fósforo como, por ejemplo, fosfatos y fosfonatos condensados, siempre y cuando éstos ya no se usen en su función como estabilizadores de la dureza.

Dado el caso, los agentes de acondicionamiento que van a usarse en el procedimiento según la invención contienen otros aditivos como, por ejemplo, compuestos de aluminato (véase el documento EP-A 0 302 522), estabilizadores como aminas policuaternarias, por ejemplo, poli(dimetilamino-co-epiclorhidrina) o poli(cloruro de dialildimetil-amonio) (véase el documento US-A 5 038 861), o tensioactivos adecuados como, por ejemplo, sulfonatos de alquil-arilo, poli(sulfonatos de vinilo), metoximetilcelulosa de sodio etc.

55 La aplicación de biostáticos no excluye el uso simultáneo de biocidas. Pueden añadirse biocidas donde sea adecuada la aplicación de los agentes de acondicionamiento que van a usarse según la invención. Fundamentalmente, para esto son adecuados todos los biocidas que van a aplicarse según los reglamentos nacionales para la purificación de aguas. Como biocidas preferidos en el sentido de la presente invención se usan

ácido ftalimidoperoxo hexanoico, dibenzoperóxido, clorobromodimetilhidantoína u otros peróxidos orgánicos.

5 La aplicación de los agentes de acondicionamiento que van a usarse en el procedimiento según la invención puede realizarse de forma habitual como, por ejemplo, polvo, pastillas o piedras de liberación prolongada. Pero además también son posibles otras formas de aplicación que apoyan el efecto de liberación prolongada (es decir, la liberación paulatina y temporalmente constante de principio activo) de PSI o propiedad de liberación lenta ("slow-release"), así como la liberación del biostático. Para esto son especialmente adecuadas bolsas permeables al agua o autodisolubles de poliésteramidas sintéticas o biodegradables adecuadas como, por ejemplo, BAK™ (Bayer AG), convirtiéndose la PSI en ácido poliaspártico según la degradación biológica de la matriz (poliésteramida).

10 La compresión de la PSI con el biostático respectivo en las llamadas piedras de liberación prolongada o pastillas se realiza dado el caso mediante diversos coadyuvantes. Son especialmente adecuados como coadyuvantes en el sentido de la presente invención ácidos grasos, especialmente ácido esteárico, ácido palmítico o ácido láurico.

Piedras de liberación prolongada se presentan a modo de ejemplo en la revista de construcción suiza de la SIA "Schweizer Ingenieur und Architekt", nº 12, 24 de marzo de 2000.

### Ejemplos

#### 15 Ejemplos de formulación

##### Ejemplo 1

20 Se mezclaron íntimamente el 90 % de PSI con el 1,5 % de biostático y el 8,5 % de ácido palmítico o ácido esteárico y esta mezcla se comprimió en una máquina de formación de pastillas dando cuerpos moldeados similares a pastillas. Estos cuerpos moldeados se usaron a una velocidad de disolución de 70 mg/h, peso 50 g, en cantidades tales que se garantizó una concentración en las aguas de lixiviación de aproximadamente 0,1 a 100 ppm y una concentración de 0,1 a 100 ppm de biostático.

##### Ejemplo 2

25 Otro ejemplo de aguas neutras contuvo el 70 % de PSI, el 25 % de sal de sodio de ácido poliaspártico y el 4,5 % de ácido palmítico o esteárico y el 0,5 % de o-fenilfenol u o-fenilfenolato de sodio (Preventol® ONS) (denominado a continuación ONS).

Una pastilla según el Ejemplo 1 mostró 2 meses después de echarse al agua a un sistema de drenaje de construcciones una densidad del número de gérmenes de 3 elevado a la décima potencia más baja que una pastilla sin biostático (90 % de PSI, 10 % de ácido esteárico).

### Ejemplos de aplicación

30 Acción antimicótica de cuerpos moldeados similares a pastillas que contienen PSI:

#### **1. Material y procedimientos**

##### 1.1 Tipos de agar usados:

Código nº 211 Agar Sabouraud con 2 % de glucosa (Merck / 1.07315)

Código nº 214 Agar Sabouraud con 4 % de glucosa (Merck / 1.05438) y 0,005 % de cloranfenicol (Sigma)

Código nº 267 Agar para antibióticos nº 19 (Difco / 0043-17-0)

##### 1.2 Preparación de las placas de muestra:

35 Después de las pruebas preliminares correspondientes con los tres tipos de agar, los mejores resultados se consiguen con el agar 211 y 267 que, por tanto, se usan a continuación para el bioensayo cualitativo (prueba del halo de inhibición o prueba de difusión en agar).

40 Al agar líquido se añaden en un volumen de 700 ml respectivamente 10 ml de una suspensión de trabajo de los gérmenes de prueba *Candida albicans* (levadura) o *Aspergillus niger* (moho) con un título de gérmenes de aproximadamente  $10^7$  ufc/ml.

1.3 Realización de la prueba (prueba del halo de inhibición):

Sobre las placas de agar solidificadas se depositan respectivamente trozos del mismo tamaño de pastillas que contienen PSI (PSI con el 0,7 % de ONS o PSI con el 1,5 % de ácido sórbico) y se incuban a 28 °C durante 5 días en la estufa de incubación.

- 5 Como control positivo se usa una formulación antimicóticamente activa (clotrimazol). Las placas se evalúan los días hábiles y los halos de inhibición se valoran visualmente.

1.4 Prueba en cultivo líquido:

- 10 Trozos del mismo tamaño de pastillas que contienen PSI (PSI con el 0,7 % de ONS o PSI con el 1,5 % de ácido sórbico) se añaden a matraces con 50 ml de caldo de peptona de caseína-peptona de harina de soja (CSB, por ejemplo, Oxoid/CM 129) como medio líquido y se mezclan con 0,1 ml de una suspensión de trabajo de los gérmenes de prueba *Candida albicans* (levadura) o *Aspergillus niger* (moho) con un título de gérmenes de aproximadamente  $10^7$  ufc/ml.

- 15 Los matraces se incuban con agitación y paralelamente sin agitación a 28 °C y se valora el crecimiento de los gérmenes de prueba en presencia de las pastillas que contienen PSI mediante el enturbiamiento del medio nutritivo en comparación con medio nutritivo inoculado sin PSI (control positivo).

**2. Resultados**

2.1 Prueba del halo de inhibición

- 20 Ambas pastillas muestran después de 1 día una acción inhibitoria comparable contra levaduras y mohos, formando las pastillas conservadas con ácido sórbico halos de inhibición más evidentes y más nítidos. En este caso no es posible una cuantificación precisa de la acción inhibitoria. Aunque el diámetro del halo de inhibición puede guardar fundamentalmente una relación con la concentración, para una cuantificación se necesita una recta de referencia con diferentes concentraciones de una sustancia patrón adecuada. A este respecto también debe tenerse en cuenta que el tamaño de los halos de inhibición también depende del peso molecular de la sustancia de inhibición respectiva y especialmente de su comportamiento de difusión en agar.

- 25 Esto significa, por ejemplo, que sustancias de bajo peso molecular que difunden rápidamente en el agar forman zonas de inhibición mayores que las sustancias de alto peso molecular con eficacia antimicrobiana comparable.

En una evaluación después de 4 días, ninguna de las pastillas conservadas con ácido sórbico o con ONS estaba recubierta con *Aspergillus*.

2.2 Cultivo líquido

- 30 Para *Candida albicans* se determinaron en los matraces después de la incubación los siguientes números de gérmenes:

<i>Candida albicans</i>	Número de gérmenes (ufc/ml)	
	Sin agitar	Cultivo con agitación
Control	$4,0 \times 10^6$	$1,3 \times 10^7$
1,5 % de ácido sórbico	$4,7 \times 10^5$	$1,0 \times 10^7$
0,7 % de ONS	$5,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^6$

Los resultados para ambos aditivos microbicidas (1,5 % de ácido sórbico y 0,7 % de ONS) son comparables. Se consigue una reducción de gérmenes de 1 en escala logarítmica en comparación con el control.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para prevenir depósitos en sistemas de agua estancada o corriente, caracterizado porque al agua estancada o al agua de lixiviación, residual, corriente o subterránea que va a evacuarse se añade un agente de acondicionamiento a base de polisuccinimida o su hidrolizado parcial y por lo menos un biostático, añadiéndose al agua que va a acondicionarse 0,1 a 10.000 g/m<sup>3</sup> de polisuccinimida y 0,1 a 100 g/m<sup>3</sup> de biostático y usándose como biostáticos fenol, orto-fenilfenol u ortofenilfenolato de sodio.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque además de la polisuccinimida se usan estabilizadores de la dureza de la serie de fosfatos condensados inorgánicos, ácidos organofosfónicos, ésteres de fosfato, ésteres de ácido polifosfórico, aminofosfatos, amida de ácido succínico, hidratos de carbono, polisacáridos, gluconatos, poliglicósidos, poliglucósidos y sus derivados, ácidos polioxicarboxílicos, así como sus copolímeros, hidratos de carbono oxidados, proteínas, poliaminoácidos solubles en agua, silicatos o zeolitas.
- 15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque adicionalmente se usan formadores de complejos de la serie de iminodisuccinato, ácido nitrilotriacético, ácido cítrico, EDTA, carboxilatos de éter, hidratos de carbono oxidados o compuestos que contienen fósforo.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque además del biostático se usa un biocida.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el sistema de agua corriente se produce en la exploración de petróleo o en el drenaje de túneles.
- 20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema de agua estancada se produce en piscinas.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los depósitos están constituidas por carbonato cálcico, carbonato de magnesio, sulfato de calcio, silicatos, sulfato de bario, óxidos de hierro o fosfato de calcio y magnesio.