

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 130**

51 Int. Cl.:
C01B 11/20 (2006.01)
C02F 1/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00913427 .1**
96 Fecha de presentación: **11.02.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1171649**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2002**

54 Título: **Soluciones de bromo estabilizadas, método de fabricación y usos de las mismas para el control de la biocontaminación**

30 Prioridad:
31.03.1999 US 283122

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.08.2012

73 Titular/es:
**NALCO CHEMICAL COMPANY
ONE NALCO CENTER
NAPERVILLE IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:
**YANG, Shunong;
McCOY, William, F.;
ALLAIN, Eric, J.;
MYERS, Eric, R. y
DALLMIER, Anthony, W.**

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 386 130 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

Soluciones de bromo estabilizadas, método de fabricación y usos de las mismas para el control de la biocontaminación

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere en general al tratamiento del agua y, más particularmente, a soluciones de bromo estabilizadas, al método de fabricación y usos de las mismas para el control de la biocontaminación.

Antecedentes de la invención

- 10 El hipoclorito de sodio ha sido ampliamente usado en una variedad de sistemas de agua para uso industrial y recreacional para controlar la biocontaminación. Sin embargo, el hipoclorito de sodio es inestable y debe ser proporcionado en una forma estabilizada. Hay varios métodos conocidos en la técnica para estabilizar el hipoclorito (Véase, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos Números. 3.328.294 y 3.767.586).

- 15 Se prefiere el bromo sobre el cloro para uso en el tratamiento del agua debido a su menor volatilidad y mejores propiedades a pH alto y en entornos de amina. Sin embargo, igual que el hipoclorito de sodio, el hipobromito de sodio es inestable en las condiciones típicas de almacenamiento y por tanto debe ser proporcionado en forma estabilizada. Las patentes de Estados Unidos Números 5.683.654 y 5.795.487, así como las referencias indicadas en ellas, presentan diferentes métodos para estabilizar el hipobromito de sodio. Las patentes '654 y '487 describen métodos en lotes que utilizan hipoclorito de sodio y bromuro de sodio como materiales de partida, seguidos por la adición de un estabilizante. El documento WO 97/20909 describe de forma similar un procedimiento que incluye una etapa de formación de hipobromito seguida por una etapa de estabilización del bromo. Sin embargo, una desventaja asociada con esta técnica es que se forma hipobromito no estabilizado en una etapa separada a una concentración y pH altos. Es sabido que el hipobromito no estabilizado se degrada rápidamente en tales condiciones para formar bromato, un compuesto no biocida que es muy tóxico y supuestamente carcinógeno.

- 20 En adición, el documento WO 97/43392 describe un procedimiento que en primer lugar forma compuestos de cloro estabilizados y después los convierte en compuestos de bromo estabilizados. Sin embargo, este tipo de procedimiento es restrictivo ya que solamente se pueden utilizar como fuente de oxidación los compuestos que liberan hipoclorito.

- 25 Por lo tanto, debido a que se espera que la demanda de soluciones de bromo estabilizadas aumente en el futuro debido a sus ventajas sobre el cloro, existe la necesidad de otros métodos rentables de fabricación de bromo estabilizado que puedan utilizar un amplio intervalo de oxidantes y producir un producto de mayor fuerza con un rendimiento más alto.

- 30 Por consiguiente, sería deseable proporcionar un método de preparación de una solución de bromo estabilizada que se pueda llevar a cabo en lotes o como un procedimiento continuo y que pueda producir un producto de mayor fuerza con un rendimiento más alto. Sería deseable también desarrollar un método de preparación de una solución de bromo estabilizada que sea flexible y permita que se puedan utilizar una variedad de oxidantes.

35 Sumario de la invención

Las soluciones de bromo estabilizadas de la presente invención se preparan combinando una fuente de bromo y un estabilizante para formar una mezcla, añadiendo un oxidante a la mezcla, y añadiendo después una fuente alcalina para ajustar el pH de la mezcla hasta como mínimo 13.

- 40 De este modo, según la presente invención, se proporciona un método para preparar una solución de bromo estabilizada que comprende llevar a cabo, en orden, las etapas siguientes:

- (a) combinar una fuente de bromo y un estabilizante para formar una mezcla;
- (b) añadir un oxidante a la mezcla; y
- (c) añadir una fuente alcalina a la mezcla después de las etapas (a) y (b) para ajustar el pH de la mezcla hasta como mínimo 13.

- 45 La fuente de bromo se selecciona del grupo que consiste en ácido bromhídrico, cloruro de bromo, bromo elemental, bromuros de metales alcalinos y bromuros de metales alcalino-térreos, el estabilizante tiene la fórmula química R—NH—R₁, en la que R y R₁ se seleccionan del grupo que consiste en R₂CO, R₂SO₂, R₂CF₂, R₂CHF, H, OH y PO(OH)₂, y R₂ es un grupo alquilo o un grupo aromático, el oxidante se selecciona del grupo que consiste en cloro gas, ácido hipocloroso, sales hipocloritos, cloritos, cloratos, bromo elemental, cloruro de bromo, peróxido de hidrógeno, persulfatos, permanganatos y ácido peracético, y la fuente alcalina se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalino-térreos.

El método de la invención es económicamente atractivo porque se puede llevar a cabo como un procedimiento en lotes o como un procedimiento continuo y porque produce una solución de bromo estabilizada de alta fuerza con un rendimiento más alto. El método de preparación es también flexible y permite la utilización de una variedad de oxidantes.

5 Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige a un método de preparación de soluciones de bromo estabilizadas. De acuerdo con esta invención, se combinan una fuente de bromo y un estabilizante para formar una mezcla, se añade entonces un oxidante a la mezcla y después se añade una fuente alcalina para ajustar el pH de la mezcla hasta como mínimo 13.

10 Las fuentes de bromo que se usan en la práctica de la presente invención incluyen ácido bromhídrico, cloruro de bromo, bromo elemental y bromuros de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos, tales como bromuro de sodio, bromuro de potasio y bromuro de litio.

15 Los estabilizantes que se emplean en esta invención tienen la fórmula química $R-NH-R^1$, en la que R y R^1 se seleccionan del grupo que consiste en R^2CO , R^2SO_2 , R^2CF_2 , R^2CHF , H, OH y $PO(OH)_2$, y R^2 es un grupo alquilo o un grupo aromático. Los estabilizantes adecuados incluyen sacarina, urea, tiourea, creatinina, ácidos cianúricos, hidantoínas alquiladas, monoetanolamina, dietanolamina, sulfonamidas orgánicas, biuret, ácido sulfámico, sulfamatos orgánicos y melamina. El ácido sulfámico es el estabilizante más preferido.

Los oxidantes que se usan incluyen cloro gas, ácido hipocloroso, sales hipocloritos, cloritos, cloratos, bromo elemental, cloruro de bromo, peróxido de hidrógeno, persulfatos, permanganatos y ácido peracético. Se cree que se pueden utilizar también otros compuestos peroxi de acuerdo con esta invención.

20 La fuente alcalina es un hidróxido de metales alcalinos o alcalino-térreos. Las fuentes alcalinas adecuadas incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio.

Se prefiere que la relación molar entre la fuente de bromo y el estabilizante esté en el intervalo de aproximadamente 0,2 a 5. La relación molar entre la fuente de bromo y el oxidante debería estar preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 2.

25 El método de la presente invención se mantiene a una temperatura inferior a 27 °C, y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a 21 °C. El pH de la mezcla durante la adición del oxidante se debe mantener por debajo de aproximadamente 7. La presente invención se puede realizar como un procedimiento de lotes o como un procedimiento continuo.

30 Las soluciones de bromo estabilizadas que se preparan de acuerdo con esta invención se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones comerciales. Estas aplicaciones incluyen, pero sin limitarse a ello, el uso de la solución de bromo estabilizada: (1) como agente de decoloración en un método para el lavado de ropa sucia en el que la ropa sucia se lava en un medio acuoso que contiene un detergente y un agente de decoloración; (2) como agente oxidante en un método para la fabricación de materiales celulósicos en los que se decoloran las fibras celulósicas; (3) como agente oxidante y biocida en un método para el control de la biocontaminación en un sistema de agua recreacional en el que se añade un agente oxidante y biocida para controlar la biocontaminación; (4) como agente oxidante y biocida en un método para el control de la biocontaminación sobre una superficie dura en el que se aplica un agente oxidante y biocida a la superficie para controlar la biocontaminación sobre la superficie; (5) en un método para el control de la biocontaminación que aparece en las superficies de los equipos en contacto con las aguas producidas en campos oleosos; y (6) en un método para controlar la biocontaminación en un sistema acuoso.

40 En otra realización, la invención es un método para evitar la biocontaminación sobre las superficies de los equipos en contacto con un sistema de agua industrial. El método comprende añadir al sistema de agua una cantidad eficaz de una solución de bromo estabilizada para controlar la biocontaminación, en el que la solución se prepara combinando una fuente de bromo y un estabilizante para formar una mezcla, añadiendo un oxidante a la mezcla, y añadiendo después una fuente alcalina para ajustar el pH de la mezcla hasta como mínimo 13.

45 Los tipos de sistemas de agua industrial en los que se puede usar la solución de bromo estabilizada para prevenir la biocontaminación incluyen, pero sin limitarse a ellos, sistemas de agua de refrigeración, sistemas de agua dulce, sistemas lavadores de gases, sistemas lavadores de aire, condensadores de evaporación, pasteurizadores, sistemas de saneamiento de productos, sistemas de agua contra-incendios y tubos intercambiadores de calor.

50 Se prefiere que la cantidad de solución de bromo estabilizada que se añade al sistema de agua industrial esté en el intervalo de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 2000 ppm y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 ppm a aproximadamente 500 ppm, basada en la concentración de bromo activo. Se puede añadir la solución de bromo estabilizada al sistema de agua por cualquier método convencional, esto es, por adición intermitente o continua.

55 En otra realización, la invención es un método de preparación de una solución de bromo estabilizada que comprende las etapas de seleccionar una fuente de bromo, y añadir después un estabilizante y un oxidante a la

fente de bromo para formar una mezcla, en la que el estabilizante y el oxidante se añaden alternativamente a la mezcla en una cantidad suficiente para mantener el pH de la mezcla entre aproximadamente 0 y 6,9, más preferiblemente entre aproximadamente 3 y 6,5 y, lo más preferiblemente, entre aproximadamente 4 y 6. Los expertos en la técnica reconocerán que la cantidad añadida de estabilizante y oxidante se puede determinar por un control automático de retroalimentación basado en el valor de pH de la mezcla o simplemente se puede hacer manualmente. Al final de la adición del estabilizante y del oxidante, se añade una fuente alcalina a la mezcla para ajustar el pH de la mezcla hasta como mínimo 13. Se prefiere que la relación molar entre la fuente de bromo y el estabilizante esté en el intervalo de aproximadamente 0,2 a 5. La relación molar entre la fuente de bromo y el oxidante debería estar preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 2. Todas las fuentes de bromo adecuadas, los estabilizantes, los oxidantes y las fuentes alcalinas que se pueden usar de acuerdo con esta realización de la invención, así como las condiciones de temperatura, son las mismas que se han descrito anteriormente.

Ejemplos

Se pretende que los siguientes ejemplos sean ilustrativos de la presente invención y enseñen a los expertos cómo preparar y usar la invención. Estos ejemplos no pretenden de ningún modo limitar la invención ni su protección.

Ejemplo 1

Se llevó a cabo un experimento a escala de laboratorio, realizando lo siguiente:

- a. mezclar 6,83 gramos de una solución de bromuro de sodio al 45 % con 3,30 gramos de ácido sulfámico sólido en un matraz de 250 ml y después sumergir el matraz en un baño de agua-hielo;
- b. añadir lentamente 47,5 gramos de una solución de hipoclorito de sodio al 4,0 % al matraz mientras se agita el matraz dentro del baño de agua-hielo para mantener una temperatura suficientemente baja para que no se observen burbujas; y
- c. añadir lentamente 4,5 gramos de una solución de hidróxido de sodio al 50 % al matraz mientras se enfría el matraz.

El producto resultante era una solución de color ámbar con un pH de 13,5 y una concentración de halógeno total de 6,89 % como Br₂ (o de 3,06 % como cloro activo) medida por valoración con yoduro de potasio-tiosulfato de sodio. Los espectros ultravioleta (UV) del producto fueron típicos de un modelo de bromo estabilizado. Las medidas colorimétricas de DPD (N,N-dietil-1,4-fenilendiamina) libre y total también indicaron que el producto estaba constituido en su mayor parte por compuestos oxidantes de bromo (~98 %).

Ejemplo 2

El mismo procedimiento realizado antes en el Ejemplo 1 se usó para preparar un producto de mayor concentración utilizando hipoclorito de sodio de grado industrial a escala de laboratorio.

Se preparó el producto, realizando lo siguiente:

- a. mezclar 20,5 gramos de una solución de bromuro de sodio al 45 % con 8,70 gramos de ácido sulfámico sólido en un matraz de 200 ml y después sumergir el matraz en un baño de agua-hielo para mantener baja la temperatura;
- b. añadir lentamente a la mezcla 44,0 gramos de hipoclorito de sodio de grado industrial al 14,2 % (p/p como cloro activo) mientras se agita el matraz dentro del baño de agua y hielo; y
- c. añadir 12,2 gramos de una solución de hidróxido de sodio al 50 % a la mezcla.

El producto resultante era una solución de color ámbar con un pH de 13,5 que contenía 15,91 % como Br₂ (o 7,07 % como cloro activo) según valoración con yoduro de potasio-tiosulfato de sodio. Los espectros UV de su dilución a 1000 veces fueron típicos de un perfil de bromo estabilizado. Las medidas colorimétricas de DPD libre y total también indicaron que el producto estaba constituido al 100 % por compuestos oxidantes de bromo.

Ejemplo 3

El método de la invención se ensayó también utilizando un procedimiento en línea. Se oxidó el bromo y se estabilizó en un montaje continuo. El procedimiento empezó preparando dos soluciones (A y B) en dos matraces separados. Se preparó la Solución A mezclando 60,9 gramos de ácido sulfámico sólido y 143,5 gramos de solución de bromuro de sodio al 45 % (p/p). Se añadió agua para llevar el volumen total de la Solución A a aproximadamente 375 mililitros. Se preparó la Solución B diluyendo 313,4 gramos de hipoclorito de sodio al 14,2 % (p/p como cloro) con agua hasta 375 mililitros. Se bombearon entonces las soluciones A y B fuera de los matraces a una velocidad de aproximadamente 19 mililitros por minuto utilizando una bomba dual-cabezal de bomba peristáltica. Se mezclaron las dos soluciones a través de un conector tubular en T sumergido en un baño de agua y hielo. Se hizo pasar

entonces la solución mezclada a través de 12,20 metros de un tubo de PVC de 3,18 mm de diámetro interior sumergido en el baño de agua antes de descargar en otro matraz que contenía 85,4 gramos de solución de hidróxido de sodio al 50 % (p/p).

5 El producto resultante tenía un peso total de 927 gramos. El producto tenía un pH superior a 13,5 y 9,07 % como Br₂ (o 4,03 % como cloro activo) medido por valoración con yoduro de potasio-tiosulfato de sodio. Los espectros UV de su dilución a 500 veces eran típicos de un perfil de bromo estabilizado. Las medidas colorimétricas de DPD libre y total también indicaron que el producto estaba constituido en el 93 % por compuestos oxidantes de bromo.

Ejemplo 4

10 Se realizó también un procedimiento a escala de laboratorio utilizando cloro gas como oxidante. Se preparó una solución de partida (Solución C) mezclando 340 gramos de solución de bromuro de sodio al 45 %, 100 gramos de agua blanda y 144,4 gramos de ácido sulfámico sólido en un matraz de tres bocas de un litro. Se sumergió el matraz en un baño de agua y hielo para mantener la temperatura de la solución entre 10 °C y 25 °C. Se ajustó el pH de la Solución C de aproximadamente pH 4,0 a aproximadamente 5, con una solución de hidróxido de sodio (al 50 % p/p).
15 Después de la adición de hidróxido de sodio, se enfrió la temperatura de la Solución C hasta aproximadamente 10 °C. Se hizo burbujear entonces cloro gas en la Solución C a velocidad constante. Mientras se añadía el cloro gas a la Solución C, se mantuvo el pH desde aproximadamente pH 4,0 hasta aproximadamente 5,0 con una solución concentrada de hidróxido de sodio y se mantuvo la temperatura desde aproximadamente 10 °C hasta aproximadamente 25 °C. Se añadió cloro gas hasta que la solución contenía aproximadamente 10,59 % de cloro activo según valoración con yoduro de potasio-tiosulfato de sodio. Se añadió solución adicional de hidróxido de sodio para aumentar el pH del producto hasta aproximadamente 13,5. Todas las sales mixtas formadas durante la
20 reacción se separaron por filtración.

El producto resultante era una solución de color ámbar con un pH de aproximadamente 13,5 y contenía aproximadamente 21,85 % como Br₂ (o 9,71 % como cloro activo) medida por valoración con yoduro de potasio-tiosulfato de sodio. Los espectros UV del producto eran típicos de un modelo de bromo estabilizado. Las medidas colorimétricas de DPD libre y total también indicaron que el producto estaba constituido en su mayor parte por compuestos oxidantes de bromo (~97 %).

Ejemplo 5

30 Se realizó otro procedimiento a escala de laboratorio mezclando 75,0 gramos de una solución de bromuro de sodio al 45 % con 10 gramos de agua en un matraz de 500 ml y después se sumergió el matraz en un baño de agua y hielo. Se añadió aproximadamente 1 gramo de ácido sulfámico al matraz de 500 ml para bajar el pH de la solución a menos de 1, y después se añadió lentamente gota a gota al matraz solución de hipoclorito de sodio al 24,0 % (tanto por ciento como cloro activo) (HyPure-N disponible de Olin Corporation of Cheshire, CT) mientras se mezclaba la solución con una barra de agitación magnética. Cuando aumentó el pH hasta aproximadamente 6, se añadió de nuevo una pequeña porción de ácido sulfámico para volver a reducir el pH entre 2 y 3. Se controló el pH de la
35 solución entre 2 a 6 alternando la adición de la solución de hipoclorito de sodio y el ácido sulfámico. La cantidad total de ácido sulfámico añadida fue de 35,0 gramos y la cantidad total de la solución de hipoclorito de sodio fue de 101,6 gramos. El procedimiento completo se llevó a cabo en el intervalo de temperatura de la solución de aproximadamente 14 a 20 °C. Se añadieron entonces lentamente al matraz 31,75 gramos de solución de hidróxido de sodio al 50 % mientras se mantenía la temperatura de la solución por debajo de 20 °C.

40 El producto resultante era una solución de color ámbar con un pH de 13,3 y una concentración total de halógenos de 20,75 % como Br₂ (o de 9,22 % como cloro activo) medida por valoración con yoduro de potasio-tiosulfato de sodio. Los espectros UV del producto eran típicos de un modelo de bromo estabilizado.

Ejemplo 6

45 Una solución de hipoclorito de sodio (CLOROX) y dos soluciones de hipobromito de sodio estabilizado (una solución era STABREX™, disponible de Nalco Chemical Company of Naperville, IL y la otra solución fue preparada como se ha descrito antes en el Ejemplo 4), se diluyeron cada una y después se añadieron a agua de refrigeración con el fin de alcanzar una ppm de halógeno total residual (como cloro). El agua de refrigeración sintética contenía 10 ppm de NH₄Cl y aproximadamente 10⁶ células/ml de bacterias mezcladas con el agua de refrigeración. Se extrajeron alícuotas de las muestras tratadas a 0, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 45 y 60 minutos en blancos de dilución tamponados
50 con fosfato que contienen un neutralizador de halógeno (Na₂S₂O₃ al 0,05 %) y después se enumeraron sobre una placa de agar tripticasa de soja. Ambas soluciones de hipobromito de sodio estabilizado fueron mucho más efectivas desde el punto de vista biocida en presencia de NH₄Cl que el hipoclorito de sodio (Véase la Tabla 1 a continuación). En adición, la eficacia de la solución de hipobromito de sodio estabilizada preparada en el Ejemplo 4 fue idéntica a la del producto STABREX™ de Nalco.

55

Tabla 1

Log ₁₀ células de bacterias viables /mL				
Tiempo (Minutos)	Control	Hipoclorito de sodio no estabilizado (CLOROX®)	Producto STABREX™ de Nalco	Hipobromito de sodio estabilizado (del Ejemplo 4)
0	6,07	6,07	6,07	6,07
0,5	--	6,05	6,06	6,07
1	--	6,03	4,78	4,59
2	--	6,07	2,48	2,48
5	6,02	6,12	<1	<1
10	6,09	6,03	<1	<1
20	6,07	5,52	<1	<1
30	6,04	5,08	<1	<1
45	6,09	3,87	<1	<1
60	6,17	2,00	<1	<1

Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente en conexión con realizaciones preferidas o ilustrativas, no se pretende que estas realizaciones sean exhaustivas o limitantes de la invención. Más bien, se pretende que la invención cubra todas las alternativas, modificaciones y equivalentes incluidos dentro de su espíritu y alcance, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

5

REIVINDICACIONES

- 1.** Un método para preparar una solución de bromo estabilizada que comprende realizar, en orden, las etapas siguientes:
- (a) combinar una fuente de bromo y un estabilizante para formar una mezcla;
 - 5 (b) añadir un oxidante a la mezcla; y
 - (c) añadir una fuente alcalina a la mezcla después de la etapa (b) para ajustar el pH de la mezcla hasta como mínimo 13,
- en el que la fuente de bromo se selecciona del grupo que consiste en ácido bromhídrico, cloruro de bromo, bromo elemental, bromuros de metales alcalinos y bromuros de metales alcalino-térreos,
- 10 en el que el estabilizante tiene la fórmula química $R-NH-R_1$, en la que R y R_1 se seleccionan del grupo que consiste en R_2CO , R_2SO_2 , R_2CF_2 , R_2CHF , H, OH y $PO(OH)_2$, y R_2 es un grupo alquilo o un grupo aromático, en el que el oxidante se selecciona del grupo que consiste en cloro gas, ácido hipocloroso, sales hipocloritos, cloritos, cloratos, bromo elemental, cloruro de bromo, peróxido de hidrógeno, persulfatos, permanganatos y ácido peracético, y
- 15 en el que la fuente alcalina se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalino-térreos.
- 2.** El método de la reivindicación 1, en el que el estabilizante se selecciona del grupo que consiste en sacarina, urea, tiourea, creatinina, ácidos cianúricos, hidantoínas alquiladas, monoetanolamina, dietanolamina, sulfonamidas orgánicas, biuret, ácido sulfámico, sulfamatos orgánicos y melamina.
- 20 **3.** El método de la reivindicación 1, en el que el estabilizante es el ácido sulfámico.
- 4.** El método de la reivindicación 1, en el que la relación molar entre la fuente de bromo y el estabilizante está en el intervalo de 0,2 a 5.
- 5.** El método de la reivindicación 1, en el que la relación molar entre la fuente de bromo y el oxidante está en el intervalo de 0,5 a 2.
- 25 **6.** El método de la reivindicación 1, en el que las etapas (a), (b) y (c) se mantienen a una temperatura de menos de 27 °C.
- 7.** El método de la reivindicación 1, en el que las etapas (a), (b) y (c) se mantienen en el intervalo de temperatura de 4 a 21 °C.
- 8.** El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se mantiene a un pH por debajo de aproximadamente 7.
- 30 **9.** Un método para evitar la biocontaminación de las superficies de los equipos en contacto con un sistema de agua industrial que comprende añadir al sistema de agua una cantidad eficaz para controlar la biocontaminación de una solución de bromo estabilizada, habiendo sido preparada dicha solución por el método de la reivindicación 1.
- 10.** El método de la reivindicación 9, en el que el sistema de agua industrial se selecciona del grupo que consiste en sistemas de agua de refrigeración, sistemas de agua dulce, sistemas lavadores de gases, sistemas lavadores de
- 35 aire, condensadores de evaporación, pasteurizadores, sistemas de saneamiento de productos, sistemas de agua contra incendios y tubos de intercambiadores de calor.
- 11.** El método de la reivindicación 9, en el que la solución de bromo estabilizada se añade al sistema de agua industrial en una cantidad de 0,1 a 2000 ppm como bromo activo.
- 40 **12.** El método de la reivindicación 9, en el que la solución de bromo estabilizada se añade al sistema de agua industrial en una cantidad de 0,5 a 500 ppm como bromo activo.