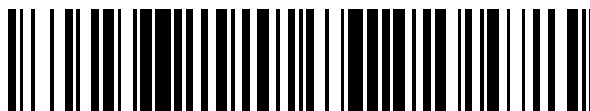


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 365**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/76** (2006.01)

**C02F 1/72** (2006.01)

**A01N 59/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2004** **E 04819541 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013** **EP 1682455**

54 Título: **Método de tratamiento de aguas residuales con una composición oxidante multifuncional**

30 Prioridad:

**21.11.2003 US 523965 P**

**13.10.2004 US 693932**

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

**22.10.2013**

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**

**(100.0%)**

**1007 MARKET STREET**

**WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**LIGHTCAP, EDWARD, BLAKE;**

**COXEY, MICHAEL, BRIAN y**

**TUFANO, THOMAS, PETER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 426 365 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

Método de tratamiento de aguas residuales con una composición oxidante multifuncional

**Campo de la invención**

- 5 Esta invención se refiere a un método de tratamiento de agua que comprende poner en contacto el agua con una composición que comprende una mezcla anhidra de un agente oxidante, un agente halógeno activo y un regulador del pH y al uso de dicha composición para tratar agua, inhibir el crecimiento de las algas en agua o desinfectar el agua.

**Antecedentes de la invención**

Las marcas registradas se muestran en la parte siguiente de esta memoria en mayúsculas.

- 10 El término "monopersulfato de potasio" se usa generalmente en la industria y se usa en la parte siguiente de la presente memoria para referirse a la sal triple mixta  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ , una sal cristalina de estabilidad mejorada en estado sólido. En el tratamiento de sistemas de recirculación de agua, especialmente piscinas, balnearios y jacuzzis, el monopersulfato de potasio es un oxidante no clorado eficaz para la reducción de contaminantes orgánicos no microbianos que hacen que el agua se vuelva opaca y turbia y reducen la eficacia desinfectante del cloro. En la técnica existen varios agentes halógenos activos que se disuelven en agua para proporcionar halógenos libres disponibles y que se usan como agentes desinfectantes para controlar el crecimiento microbiano y de algas en los sistemas de recirculación de agua.
- 15

- 20 Martin, en la patente estadounidense 6.409.926, usa la adición separada de una fuente dadora de halógeno (incluyendo dicloroisocianurato de sodio), un agente coagulante y un compuesto peroxigenado (incluyendo monopersulfato de potasio) para la eliminación de los compuestos halogenados volátiles del aire y del agua en una instalación acuática interior. Martin no describe ninguna composición que comprenda monopersulfato de potasio y un agente halógeno activo premezclados.

- 25 La patente estadounidense 5.514.287 describe un método para tratar sistemas de recirculación de agua con composiciones que contienen un material fuente de halógeno, un material fuente de boro y glicolurilo. La patente británica 1.483.501 describe una composición limpiadora para dentaduras postizas que contiene un compuesto peroxigenado, un compuesto clorado y una sal alcalina anhidra.

- 30 En general, los suministradores comerciales recomiendan de forma importante que los productos químicos que proporcionan una fuente de oxígeno activo no deben mezclarse con fuentes de halógeno activo o sus precursores. Muchas de dichas mezclas son inestables químicamente como mezclas sólidas, y son capaces de reacciones exotérmicas con producción de halógeno gaseoso venenoso. Por ejemplo, se hacen las siguientes recomendaciones:

La FDS (ficha de datos de seguridad) de PPG para el hipoclorito de calcio granular (fecha 6/15/1998) indica:

- 35 "PELIGRO: agente oxidante fuerte. Mezclar solo con agua. La contaminación puede causar fuego o explosión. No añada este producto a cualquier dispositivo dispersante que contenga restos o **cualquier otro producto**" [énfasis añadido].

La FDS de Clinfax para las tabletas blanqueadoras CLINIFAX (dicloro-s-triazinetrión de sodio dihidratado, fecha Julio de 1998) indica:

- 40 "Sustancias que deben ser evitadas (sustancias incompatibles): sustancias orgánicas, aceites, grasas, serrín, agentes reductores, compuestos que contienen nitrógeno, hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, **otros agentes oxidantes**, ácidos y sustancias alcalinas". [énfasis añadido].

La FDS del Departamento de Transporte estadounidense, 49 CFR, para Microphor Chlorinating Slugs (ácido tricloroisocianúrico). Revisado el 22/6/2000 indica:

- 45 "Incompatibilidad: materiales orgánicos, agentes reductores, materiales que contienen nitrógeno, **otros oxidantes**, ácidos, bases, aceites, grasas, serrín, agentes secos de extinción de incendios que contienen compuestos de monoamonio" [énfasis añadido]

El boletín de información técnica del compuesto monosulfatado OXONE, P-200838 (4/2000), de E. I. du Pont de Nemours and Company, menciona una lista de los siguientes materiales como "incompatibles" y que no deben ser transportados o almacenados en la proximidad de OXONE:

- 50 "Compuestos que contienen halogenuros o halógenos activos. El OXONE puede oxidar a los halogenuros a halógenos activos (por ejemplo el cloruro a cloro) y la acidez del OXONE puede reaccionar con un compuesto de halógeno activo para liberar halógeno gaseoso".

Generalmente, si se combina monopersulfato de potasio con hipocloritos alcalinos o alcalinotérreos, la mezcla no es estable. Dichas mezclas no son seguras para el usuario final porque, cuando se ponen en contacto con agua, se produce cloro gaseoso venenoso inmediatamente debido a la naturaleza ácida del monopersulfato de potasio y a la elevada solubilidad y reactividad de la sal de hipoclorito en agua. Además, dichas mezclas no son estables porque la reacción de las sales de hipoclorito y el monopersulfato de potasio es muy exotérmica y puede producir incendios o explosiones.

Por lo tanto es deseable tener una combinación estable y segura de monopersulfato de potasio con un agente halógeno activo en una única composición que proporcione la acción doble de la oxidación con peróxígeno y el establecimiento o el mantenimiento de un residuo sin halógenos para controlar el crecimiento de microbios y algas. Dicha composición sería útil en el tratamiento de sistemas de recirculación de agua, tal como en varios tipos de sistemas de agua recreativos, decorativos e industriales. La presente invención proporciona un método para tratar agua que usa composiciones seguras y estables que comprenden mezclas de monopersulfato de potasio y agentes halógenos activos adecuados y reguladores del pH.

### Resumen de la invención

La presente invención comprende un método de tratamiento de agua que comprende poner en contacto el agua con una composición como se define en la reivindicación 1.

La presente invención comprende además el uso de dicha composición para inhibir el crecimiento de algas, para tratar el agua y para desinfectar agua.

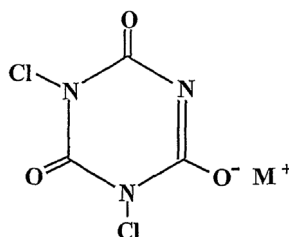
### Descripción detallada de la invención

La presente invención emplea una mezcla anhidra estable de un agente oxidante y halogenante. El agente oxidante es el monopersulfato de potasio. El término "monopersulfato de potasio" se usa en la presente memoria para representar la sal triple  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  que contiene peroximonosulfato de hidrógeno,  $\text{KHSO}_5$  como componente peroxigenado activo. El monopersulfato de potasio está disponible comercialmente en E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE y se vende con la marca registrada de compuesto de monopersulfato OXONE. La triple sal tiene un contenido teórico de oxígeno activo de 5,2%, aunque los productos comerciales tienen generalmente un contenido de oxígeno activo de 4,7% aproximadamente. El monopersulfato de potasio es un oxidante fuerte, pero selectivo, útil en una gran variedad de aplicaciones industriales y de consumo. Es un oxidante no clorado para reducir contaminantes orgánicos no microbianos en sistemas acuosos sin la posibilidad de formar subproductos de desinfección clorados irritantes y malolientes asociados con el uso de productos "de choque" tradicionales como el hipoclorito de sodio y de calcio.

El término "agente halógeno activo" como se usa en la presente memoria significa un compuesto químico que se disuelve en agua para dar un halógeno libre disponible. El halógeno se puede medir usando kits y métodos de ensayo bien conocidos por los expertos en la técnica. Dependiendo del pH, el halógeno libre se distribuirá entre tres especies moleculares: la forma elemental diatómica  $\text{X}_2$ , el ácido hipohalogenoso  $\text{HOX}$  activo como biocida y el anión hipohalito  $\text{OX}$ , donde  $\text{X}$  es el halógeno. El agente halógeno activo útil en la presente invención se elige entre los agentes halógenos activos que se disuelven en agua para dar cloro o bromo libres, o mezclas de ellos como se detalla a continuación. Opcionalmente en la composición usada en la presente invención hay otros aditivos. La composición usada en la presente invención es útil en el tratamiento de sistemas de recirculación de agua, incluyendo sistemas de tratamiento de agua recreativos u ornamentales y en sistemas de agua industriales tales como torres de refrigeración, condensadores evaporativos y lavadores de aire. La composición usada en la presente invención es particularmente útil para aplicaciones en piscinas, balnearios y jacuzzis. Proporciona las funciones dobles de oxidación con peróxígeno y el establecimiento o mantenimiento de un residuo sin halógenos.

La presente invención comprende mezclas de monopersulfato de potasio y un agente halógeno activo que son estables y seguros de manipular. El monopersulfato de potasio proporciona los beneficios de la oxidación con peróxígeno sin los efectos colaterales indeseables de las dosis de choque de cloro, tal como la formación de subproductos de desinfección clorados irritantes y malolientes (por ejemplo, cloraminas y cloroformo) que tienen un impacto adverso en la calidad del aire y del agua del sistema acuático y reduce la eficacia desinfectante. El componente halógeno activo sirve para reestablecer un residuo sin halógenos o para mantener el nivel desinfectante en un intervalo adecuado para controlar de forma óptima el crecimiento de microorganismos y algas.

Los agentes halógenos activos útiles como agentes desinfectantes en aguas recreativas, decorativas e industriales y adecuados para usarlos en la presente invención son las sales anhidras de dicloro-s-triazinatrina con metales alcalinos, particularmente las sales de sodio y potasio y preferiblemente la sal de sodio. La sal de sodio también se denomina sal sódica del ácido dicloroisocianúrico. Otros agentes halógenos activos adicionalmente adecuados son las dimetilhidantoinas halogenadas (dicloro, bromocloro y dibromodimetilhidantoinas). La dicloro-s-triazinatrina de metal alcalino tiene la estructura de la fórmula 1 siguiente, donde  $\text{M}$  representa el metal alcalino.



Fórmula 1

La dicloro-s-triazinatriona de sodio se usa generalmente en forma granular como un desinfectante del agua. Se hidroliza cuando se disuelve en agua liberando cloro elemental. La dicloro-s-triazinatriona de metal alcalino está disponible en Aldrich (Milwaukee, WI) y en cantidades comerciales en Occidental Chemical Corporation (OxyChem, Dallas, TX) y Shikoku Chemicals Corporation (Kagawa, Japón y Los Ángeles, CA). La dicloro-s-triazinatriona es un desinfectante registrado por la EPA en Estados Unidos.

El agente halógeno activo adecuado para usarlo en la presente memoria está estabilizado en cuanto el halógeno está enlazado de forma covalente con nitrógeno en un marco molecular orgánico adecuado. Por lo tanto, los agentes halógenos activos (desinfectantes halogenados) son 1) sales anhidras de la dicloro-s-triazinatriona con metales alcalinos y 2) dihalodimetilhidantoinas anhidras. Las mezclas anhidras de monopersulfato de potasio y dicloro-s-triazinatriona de sodio anhidra son las más preferidas. Las dihalodimetilhidantoinas secas adecuadas son la 1,3-dicloro-, 3-bromo-1-cloro- o 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina. También pueden usarse mezclas de ambas, dicloro-s-triazinatriona de metal alcalino anhidra y dihalodimetilhidantoinas. Las dihalodimetilhidantoinas secas producen las características de flujo más pobres de las mezclas sin la adición de un agente antiaglomerante. Por lo tanto, con las dihalodimetilhidantoinas se prefiere el uso de un agente antiaglomerante, tal como un carbonato básico de magnesio precipitado.

Las composiciones usadas en la presente invención se expresan en la parte siguiente de la presente memoria como la relación en peso entre el monopersulfato de potasio y el agente halógeno activo, excluyendo otros aditivos opcionales. Específicamente, las mezclas que contienen relaciones en peso entre el monopersulfato de potasio y el agente halógeno activo de 99:1 a 1:99 son útiles en la presente memoria, en las que el primero tiene un contenido de monopersulfato de potasio superior y el último tiene un contenido de monopersulfato de potasio inferior. Se prefieren las mezclas con relaciones en peso entre el monopersulfato de potasio y el agente halógeno activo de 95:5 a 10:90, y son más preferidas las relaciones en peso de 95:5 a 20:80.

Diferentes relaciones son útiles en la presente invención para distintas aplicaciones finales. Las mezclas que contienen niveles más altos de monopersulfato de potasio son útiles como tratamientos oxidantes junto con sistemas desinfectantes clorados y bromados, o en combinación con sistemas desinfectantes en los que se usan iones metálicos, tal como plata, cobre y zinc, junto con niveles reducidos de desinfectantes halogenados, o como tratamientos iniciales al principio de la temporada estival. Las mezclas que contienen niveles inferiores de monopersulfato de potasio son útiles como tratamientos desinfectantes para piscinas, balnearios y jacuzzis. Los beneficios de los tratamientos habituales, preventivos y de mantenimiento para piscinas, balnearios y jacuzzis con las composiciones de la presente invención incluyen, pero sin limitarse a ellos, la mejora de la claridad del agua, una restauración más rápida de la calidad del agua después de una carga grande de bañistas y la prevención del crecimiento de algas.

Las composiciones usada en la presente invención están en forma de una mezcla granular sólida o una pastilla. Cualquiera de estas puede estar en dosis medidas previamente en las que se añaden al agua una o más pastillas de dosis medida previamente o envases de dosificación medidos previamente de la mezcla granular. Se prefiere el uso de una mezcla granular sólida.

La estabilidad de las mezclas sólidas anhidras de monopersulfato de potasio con los agentes halógenos activos de la presente invención es inesperada. Durante el almacenamiento a temperatura ambiente y en un horno a una temperatura elevada de 50°C y una humedad relativa de 80°C (ensayo acelerado de estabilidad durante el almacenamiento), las composiciones de la presente invención permanecen estables y activas. La composición usada en la presente invención mantiene sus propiedades granulares, muestra en el peor de los casos un leve olor a cloro y no presenta signos de reacción química ni de deterioro (por ejemplo, formación de color) durante dicho almacenamiento acelerado. Algunas composiciones pueden formar protuberancias frangibles durante un mes de almacenamiento acelerado. Se pueden añadir compuestos absorbentes de olor y agentes antiaglomerantes para minimizar la formación de olor y de protuberancias frangibles. Sin embargo, las mezclas sólidas preferidas de monopersulfato de potasio con los compuestos halogenados activos siguen presentando fluidez libre y no tienen más que un rastro de olor a cloro. La medida del oxidante activo total (el oxidante total medido incluyendo tanto el oxígeno activo como el halógeno activo expresado como oxígeno activo total) después de los ensayos de almacenamiento acelerado a elevada temperatura demuestra que las composiciones de la presente invención no muestran pérdida de actividad, o que si la hay ésta es mínima.

Se prevé que las mezclas sólidas de la presente invención de monopersulfato de potasio con los agentes halógenos activos se fundan en el agua que se quiere tratar, es decir en un volumen grande de agua. Sin embargo, un usuario puede utilizar mal la mezcla y hacer equivocadamente una lechada de la mezcla en un volumen de agua pequeño. Por ejemplo, el usuario puede echar la mezcla a un cubo para formar una lechada con una pequeña cantidad de agua antes de agregar la lechada en el volumen grande de agua que debe ser tratado. Aunque esto es contrario a las instrucciones recomendadas de utilización, se trata de un mal uso previsible. Por lo tanto, en una evaluación adicional de las composiciones de la presente invención, se mezclaron previamente la mezcla sólida y una cantidad limitada de agua. Las composiciones usadas en la presente invención no desprenden halógenos, o si lo hacen desprenden poca cantidad, en dichas circunstancias, por lo que no se crea una nube de halógeno gaseoso alrededor del empleado que utiliza la mezcla.

Por el contrario, y como se muestra posteriormente en el ejemplo comparativo C, una mezcla de 80% de monopersulfato de potasio y 20% de hipoclorito de calcio se calienta cuando se humedece o se coloca en un pequeño volumen de agua. Esto es así, aunque la disolución de monopersulfato de potasio es por sí misma endotérmica en agua. Simultáneamente, se desprende cloro gaseoso, lo que produce un riesgo. Aunque sin pretender estar vinculado por la teoría, se cree que el cloro gaseoso se genera porque el cloro activo en el hipoclorito de calcio (y en otras sales de hipoclorito) está en forma de una sal muy soluble en agua y no está enlazado covalentemente al nitrógeno en la molécula orgánica. A falta del efecto estabilizante de la plataforma molecular orgánica, el cloro en la sal de hipoclorito se convierte inmediatamente en cloro gaseoso en presencia de una fuente de ácido (el componente  $\text{KHSO}_4$  en el monopersulfato de sulfato). Por lo tanto, las mezclas de monopersulfato de potasio con sales de hipoclorito no son viables porque producen un riesgo para la seguridad debido a la potencial generación de cloro gaseoso e incluso un riesgo de incendio durante el almacenamiento si el producto se humedece inadvertidamente. En las composiciones estables usadas en la presente invención, el halógeno activo está enlazado covalentemente con nitrógeno en una molécula orgánica y se evita el desprendimiento de cloro gaseoso.

Las mezclas anhidras más preferidas de la presente invención siguen siendo mezclas granulares con fluidez libre durante el almacenamiento. Las mezclas de monopersulfato de potasio y dihalodimetilhidantoinas aunque no se aglomeran tienden a formar aglomerados frangibles que vuelven a ser polvos fluidos removiendo, sacudiendo o agitando de otra forma el aglomerado. Un agente antiaglomerante adicional, tal como carbonato de magnesio, evita esta tendencia y las mezclas de monopersulfato de potasio y dihalodimetilhidantoinas con el agente antiaglomerante permanecen como polvos fluidos. Consecuentemente, las propiedades antiaglomerantes de varias mezclas se describen en los siguiente tres niveles, en orden de aceptabilidad decreciente: (a) fluido, preferido, (b) frangible, menos preferido y (c) aglomerado (inaceptable).

Un factor que hace que las mezclas de monopersulfato de potasio/dicloro-s-triazinatriona de sodio anhidra usadas en la presente invención sean seguras incluso en condiciones de mal uso es la solubilidad considerablemente disminuida de la dicloro-s-triazinatriona de sodio en agua acidificada. El componente ácido  $\text{KHSO}_4$  del monopersulfato de potasio disminuye fuertemente el pH en disoluciones concentradas. En una disolución de 20% de monopersulfato de potasio, que tiene un pH de aproximadamente 1,2, la solubilidad de la dicloro-s-triazinatriona de sodio se reduce a aproximadamente 1 g/100 mL. En comparación, su solubilidad en agua a pH neutro (por ejemplo, pH 6-7) es de aproximadamente 24 g/100 g de  $\text{H}_2\text{O}$  a 25°C. Además, si una disolución de dicloro-s-triazinatriona de sodio en agua neutra se acidifica, la dicloro-s-triazinatriona de sodio precipita. El componente  $\text{KHSO}_4$  de monopersulfato de potasio produce un pH muy bajo en una disolución concentrada. La baja solubilidad de la dicloro-s-triazinatriona de sodio en agua por debajo de un pH de aproximadamente 2 es un factor de seguridad importante ya que este es el intervalo de pH en el que el cloro gaseoso se puede formar. En una disolución al 1% de monopersulfato de potasio (pH inicial de 2,3), una adición gradual de dicloro-s-triazinatriona de sodio anhidra aumenta lentamente el pH y, por lo tanto, aumenta gradualmente la solubilidad de la dicloro-s-triazinatriona de sodio. Una vez que el pH aumenta por encima de aproximadamente 3, lo que requiere relativamente poca cantidad de dicloro-s-triazinatriona de sodio, el equilibrio del cloro se desplaza hacia la forma  $\text{HOCl}$ , lo que minimiza el riesgo de formación de cloro gaseoso.

Por lo tanto, existe un mecanismo que limita de disponibilidad de la dicloro-s-triazinatriona de sodio para formar cloro gaseoso si la mezcla se usa mal dispersándola en un volumen limitado de agua. La solubilidad de la dicloro-s-triazinatriona de sodio aumenta progresivamente cuando aumenta el pH y, por lo tanto, cuando aumenta la dilución. Cuando se distribuye adecuadamente en un volumen grande de agua que debe ser tratada, el pH prácticamente no varía y la solubilidad total de la dicloro-s-triazinatriona de sodio está disponible para desinfectar. Esta limitación de la solubilidad no se produce con las sales de hipoclorito. Otros compuestos halogenados activos incluidos en la presente invención, las dihalodimetilhidantoinas (dicloro-, bromocloro- y dibromo-) también tienen una solubilidad relativamente baja tanto en agua neutra como ácida y, por lo tanto, no presentan ningún problema para la simulación de una mala utilización. Las solubilidades respectivas en agua son 0,2 g/100 g de agua para la dicloro- y la bromocloro-dimetilhidantoina y 0,25 g/100 g de agua para la dibromo-dimetilhidantoina. La tricloro-s-triazinatriona también tiene características de solubilidad limitada, pero no se prefiere debido a su propensión a aglomerarse cuando se mezcla con el monopersulfato de potasio.

La composición usada en la presente invención se mezcla adicionalmente con un regulador de pH para ayudar a mantener el pH equilibrado y la alcalinidad, siendo dicho regulador del pH por ejemplo carbonatos, bicarbonatos y

fosfatos anhidros. Además, la composición se mezcla opcionalmente con otros productos químicos anhidros para el tratamiento del agua tales como, sin limitarse a ellos, por ejemplo diluyentes (por ejemplo, sulfato de sodio); clarificadores (por ejemplo, polímeros aniónicos, no iónicos y catiónicos, quitina y quitosano, y sales de aluminio tales como sulfatos); agentes de control de algas (por ejemplo, iones metálicos tales como plata, cobre y zinc, y productos poliméricos clorados con amonio cuaternario); agentes antimicrobianos; otros oxidantes (por ejemplo, persulfatos tales como peroxodisulfato de sodio y otros perácidos); estabilizadores del halógeno (por ejemplo, ácido cianúrico, ácido sulfámico y dimetilhidantoina); varios modificadores del agua (por ejemplo, agentes quelantes tales como ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, y ácido cítrico); inhibidores de la corrosión; floculantes; agentes antiaglomerantes (tales como carbonato de magnesio); tensioactivos fluorados; enzimas; polímeros biocidas; sales de lantano (tales como halogenuros, oxicarbonatos y carboxilatos); activadores (tales como tetraacetiletilendiamina, cetonas y similares); tensioactivos; fragancias; tintes y colorantes. Para las formulaciones en pastillas los aditivos opcionales también incluyen excipientes tales como lubricantes (por ejemplo, estearato de magnesio y ácido bórico); y aglomerantes (por ejemplo polivinilpirrolidona); y otros coadyuvantes para la elaboración de pastillas bien conocidos por los expertos en la técnica.

Las composiciones usadas en la presente invención se preparan mezclando los componentes en seco. Las mezclas de los materiales anhidros se preparan preferiblemente en condiciones de humedad controlada y se envasan en contenedores sellados e impermeables a la humedad. Los materiales adecuados para dichos contenedores son poli(etileno) de alta densidad y poli(propileno) de alta densidad (abreviados generalmente HDPE y HDPP por sus iniciales en inglés). Opcionalmente, se añaden aditivos en la etapa de mezcla. Por ejemplo, para controlar el pH se puede añadir de 0 a aproximadamente 20% de carbonato de sodio anhidro, con respecto al peso total de la mezcla de monopersulfato de potasio-agente halógeno activo. Los materiales se mezclan en un equipo seco con ventilación y se toman otras precauciones para evitar la inhalación del polvo. El uso de equipo seco y materiales anhidros y el almacenamiento en condiciones secas son necesarios porque los compuestos halogenados activos desprenden cloro en presencia de humedad y una fuente de acidez. El equipo de mezcla puede secarse convenientemente pasando carbonato de sodio anhidro a través del equipo para eliminar la humedad o por cualquier otro método adecuado bien conocido por los expertos en la técnica. Alternativamente, las mezclas se pueden envasar en cantidades medidas previamente en bolsas de plástico soluble en agua. El poli(alcohol vinílico) es un ejemplo de plástico soluble en agua adecuado como material para la bolsa. La tecnología para dicho envasado en bolsas y ensayos se describe en la patente estadounidense 6.727.219.

La cantidad de mezcla usada y la relación entre el monopersulfato de potasio y la dicloro-s-triazinatriona de metal alcalino o entre el monopersulfato de potasio y la dihalodimetilhidantoina se basan en la carga de los componentes deseada. Como tratamiento oxidante para una piscina y un balneario, la cantidad de monopersulfato de potasio usada está determinada por el volumen de agua que debe ser tratada y la extensión de la contaminación (denominada "carga de baño"). Las tasas de uso de monopersulfato de potasio típicas recomendadas son 0,03-0,06 kg/m<sup>3</sup> (1-2 onzas/250 galones) para balnearios y 0,005-0,012 kg/m<sup>3</sup> (1-2 libras/10.000 galones) para piscinas. Las tasas de uso típicas recomendadas para la dicloro-s-triazinatriona de sodio son las dosis necesarias para establecer o mantener un residuo de cloro libre disponible de 0,5-5,0 ppm (0,5-5,0 microgramos/gramo) en el agua tratada. Para usos distintos del tratamiento de aguas recreativas, las tasas de uso recomendadas son las que sean coherentes con las indicaciones de la etiqueta registrada por la EPA.

La invención proporciona una composición única, sólida y soluble en agua, en forma de gránulos, pastillas o envases de dosificación pre-medidos, que proporciona la doble función de oxidación con peroxígeno y el establecimiento o mantenimiento simultáneamente de un halógeno residual.

Se ha encontrado que las mezclas de monopersulfato de potasio con varias fuentes comunes de halógeno activo son inadecuadas por varias razones. Los hipocloritos de metales alcalinos y alcalinotérreos, tales como Ca(OCl)<sub>2</sub> y LiOCl, son incompatibles con el monopersulfato de potasio debido a su sensibilidad extrema a la humedad y a los pH bajos. Incluso la humedad ambiente es suficiente para generar cloro gaseoso y el oxidante disponible (cloro y oxígeno – ambos medidos por el análisis de oxidante activo total) disminuye rápidamente durante el almacenamiento. El hipoclorito de sodio solo está disponible como disolución acuosa y también es inadecuado. Además, no todos los compuestos halogenados activos son aceptables, por ejemplo la dicloro-s-triazinatriona de sodio y de potasio dihidratadas, el ácido tricloroisocianúrico (tricloro-s-triazinatriona), la N-cloro-p-toluenosulfonamida de sodio y la N,N-dicloro-p-toluenosulfonamida de sodio no son adecuados en la práctica de esta invención.

La presente invención comprende un método de tratamiento del agua que comprende añadir al agua una composición que comprende una mezcla estable de un agente oxidante, un agente halógeno activo y una disolución tampón para ajuste del pH, donde el agente oxidante es monopersulfato de potasio y el agente halógeno activo es una sal de dicloro-s-triazinatriona de metal alcalino, dimetilhidantoina halogenada o mezclas de ellos, y el regulador del pH es un carbonato, bicarbonato o sulfato anhidro. El método es útil para el tratamiento de sistemas de recirculación de agua que incluyen sistemas recreativos, decorativos e industriales de agua, con especial utilidad en el tratamiento de piscinas, balnearios y jacuzzis. El tratamiento proporciona tanto la oxidación como la halogenación simultáneamente y ayuda en el control del crecimiento de microorganismos y algas. Opcionalmente, la composición usada en el método de la presente invención puede contener otros aditivos, tal como un agente clarificador, etc. como se ha indicado anteriormente. Específicamente, estas composiciones son útiles como tratamientos oxidantes en combinación con sistemas desinfectantes, donde los iones metálicos se usan junto con niveles reducidos de

desinfectantes halogenados. Las mezclas son también útiles como tratamientos “iniciales” al principio de la temporada estival, como tratamientos oxidativos de final de temporada como preparación para el invierno y como dosis de mantenimiento regular para piscinas, balnearios y jacuzzis.

5 La presente invención comprende además el uso de una composición como se ha descrito anteriormente para inhibir el crecimiento de algas en agua para tratar el agua y para desinfectar el agua. El método es útil para inhibir el crecimiento de algas o para proporcionar actividad alguicida. La composición usada en este método puede contener otros aditivos como se ha indicado anteriormente. La composición estable usada en este método permite un tratamiento conveniente fácil del agua para controlar las algas.

10 La presente invención comprende además el uso para desinfectar agua que comprende poner en contacto el agua con una composición que comprende una mezcla anhidra estable de un agente oxidante y un agente halógeno activo en el que el agente oxidante es monopersulfato de potasio y el agente halógeno activo es una sal de dicloro-s-triazinatriona de un metal alcalino, dimetilhidantoina halogenada o sus mezclas. Este método es útil para el tratamiento de sistemas de recirculación de agua tales como sistemas recreativos, decorativos e industriales de agua. El método es útil para inhibir el crecimiento de microbios y algas en el agua. La composición usada en la  
15 presente invención proporciona tanto eficacia antibacteriana como alguicida al agua tratada. La composición usada en este método puede contener otros aditivos como se ha indicado anteriormente. La composición estable permite un tratamiento conveniente fácil del agua para desinfectarla.

#### **Materiales y métodos de ensayo**

20 El compuesto de monopersulfato OXONE está disponible en E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE. La dicloro-s-triazinatriona de sodio anhidra está disponible en Aldrich (Milwaukee, WI). Las cantidades comerciales están disponibles en Occidental Chemical Corporation (OxyChem, Dallas TX) y Shikoku Chemicals Corporation (Kagawa, Japón y Los Ángeles CA).

La 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoina está disponible en Alfa Aesar (Ward Hill MA).

La 3-bromo-1-cloro-5,5-dimetilhidantoina está disponible en Aldrich (Milwaukee WI).

25 La 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina está disponible en Acros Chemicals (Morris Plains NJ).

#### *Método de ensayo 1. Medida del oxidante activo*

30 En todos los ejemplos, las concentraciones de oxidante activo se expresan en porcentaje en peso y se determinan por valoración yodométrica estándar como se describe en el documento “OXONE Monopersulfate Compound Technical Information” Bulletin, N° H-42434-5, fechado en Abril de 2000, publicado por E. I. du Pont de Nemours and Company.

35 Una muestra pesada (0,05-0,30 g) que se quiere analizar se disuelve en agua desionizada fría (<10°C, aproximadamente 50 mL), se trata con una disolución de yoduro de potasio (10 mL, acuosa al 25%), se acidifica (10 mL de ácido sulfúrico al 20%) y se valora con reactivo de tiosulfato de sodio 0,1N estandarizado, hasta el punto final visualizado mediante un indicador de almidón. El contenido de oxidante activo total (oxígeno activo + halógeno activo) se expresa como porcentaje de oxígeno activo (% OA) y se calcula como sigue:

$$\% \text{ OA} = (0,8 \times \text{volumen del valorante, mL}) / (\text{Normalidad del valorante}) / (\text{Peso de la muestra, g})$$

40 El componente generador de halógeno de la composición usada en la presente invención (por ejemplo, dicloro-s-triazinatriona) varía de 1-99% en peso de la mezcla (relaciones de monopersulfato de potasio:agente halógeno activo de 99:1 a 1:99). A pesar del pequeño porcentaje del componente halogenante activo en algunas de las composiciones, su contribución al oxidante activo total se mide fácilmente por este método, ya que su contribución no depende de la relación de composición. La tabla 1 siguiente muestra este punto en el caso de mezclas hipotéticas que contienen solo OXONE y dicloro-s-triazinatriona de sodio en las relaciones de la presente invención. Por lo tanto, cualquier disminución que ocurra en los componentes bien con oxígeno activo (OA) o bien con cloro activo (CO) se detectaría fácilmente como una disminución en el ensayo de oxidante activo total. La tabla 1  
45 proporciona las contribuciones del oxígeno activo (OA) y el cloro activo (CA) al oxidante activo total para mezclas elegidas del monopersulfato de potasio de la marca OXONE y dicloro-s-triazinatriona de sodio anhidra (abreviada generalmente como ASDC por sus iniciales en inglés).

Tabla 1

Relación OXONE/ASDC	99:1	95:5	90:10	60:40	40:60	20:80	10:90	1:99
% de OXONE	99	95	90	60	40	20	10	1
% de ASDC	1	5	10	40	60	80	90	99
% de OA del OXONE <sup>(1)</sup>	4,65	4,47	4,23	2,82	1,88	0,94	0,47	0,05
% de CA del ASDC <sup>(2)</sup>	0,63	3,13	6,25	25,00	37,50	50,00	56,25	61,88
% de OA equivalente del ASDC <sup>(3)</sup>	0,14	0,71	1,41	5,64	8,46	11,28	12,69	13,96
Oxidante total como % de OA <sup>(4)</sup>	4,78	5,17	5,64	8,46	10,34	12,22	13,16	14,01
% de OA total del ASDC <sup>(5)</sup>	2,94	13,64	25,01	66,67	81,82	92,31	96,43	99,66
<sup>(1)</sup> Se supone que 100% de OXONE tiene 4,70% de OA <sup>(2)</sup> Se supone que el CA de 100% de dicloro-s-triazinatriona de sodio anhidra es 62,5% <sup>(3)</sup> El factor de conversión de CA a OA es la relación entre el peso atómico del O y el peso molecular del Cl <sub>2</sub> , (16/70,9 = 0,226) <sup>(4)</sup> Suma de “% de OA del OXONE” y “% de OA equivalente del ASDC” <sup>(5)</sup> 100 x (“% de OA equivalente del ASDC”) / (“Oxidante total como % de OA”)								

#### Método de ensayo 2. Calorimetría de velocidad acelerada (ARC)

Las medidas de ARC se realizaron con un equipo elaborado por Tiax Corporation de Boston MA, como una medida de la estabilidad térmica de las composiciones. El equipo se usó según las recomendaciones del fabricante.

- 5 Se cargó una muestra en una bomba de 10 mL de acero inoxidable, HASTELLOY o titanio. La bomba se sumergió en un horno rodeada por una carcasa gruesa capaz de soportar presiones de hasta 20.000 psi (138 Mpa). Un termopar conectado al exterior de la bomba indicaba la temperatura de la muestra. La bomba se calentó mediante un calentador radiante y la salida del termopar se usó para controlar la temperatura en el horno. La presión en el sistema se midió mediante un transductor de presión.
- 10 Un ensayo típico consta de los modos de calentamiento, espera y búsqueda. La bomba se calienta a 1°C/min hasta una temperatura predeterminada a la que se mantiene durante 10 minutos. Durante este tiempo de espera, cualquier actividad exotérmica hace que la temperatura de la muestra aumente. Si se observa una velocidad de aumento de temperatura de 0,02°C/min, el control de temperatura en el sistema se cambia a modo adiabático, es decir: la temperatura del horno que rodea la muestra se mantiene a la temperatura de la muestra. En condiciones
- 15 adiabáticas, la pérdida de calor de la bomba es mínima y el calor de reacción se usa solo para calentar la muestra y la bomba. Si no se detecta ninguna actividad exotérmica, la bomba se calienta 10°C y se inician de nuevo los tiempos de espera y de búsqueda.

La temperatura mínima a la que se observa un comportamiento exotérmico es la “temperatura inicial”. La muestra debe almacenarse por debajo de la temperatura inicial. El sistema ARC tiene una inercia térmica elevada, definida como:

$$I_{\text{térmica}} = 1 + (m_b C_{p,b} / m_m C_{p,m})$$

donde:

$m_b$  es la masa de la bomba,

$C_{p,b}$  es la capacidad calorífica de la bomba,

25  $m_m$  es la masa de la muestra,

$C_{p,m}$  es la capacidad calorífica de la muestra.

El factor  $I_{\text{térmica}}$  de una bomba de ARC varía entre 1,5 y 6,0 dependiendo del material de construcción de la bomba. Los resultados de ARC no deben ser extrapolados para situaciones reales sin aplicar una corrección  $\phi$  ya que en situaciones reales el factor  $\phi$  es cercano a 1.

#### 30 Métodos de ensayo 3 y 4

Los métodos de ensayo usados para demostrar las propiedades antibacterianas y antialgucidas de las composiciones usadas en la presente invención se describen en los ejemplos 17-24 y 25-28, respectivamente.



## Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para demostrar la invención, pero no pretenden ser limitantes. Los ejemplos 9 y 16 son según la invención. Los ejemplos 1 a 8, 10 a 15 y 17 a 28 deben ser considerados como ejemplos de referencia que no son según la invención.

### 5 Ejemplo 1

En una botella de polipropileno de alta densidad (HDPE) de 250 mL se mezclaron el compuesto de monopersulfato OXONE (180 g, 90% en peso) y la dicloro-s-triazinatrina de sodio anhidra (20 g, 10% en peso). La mezcla se colocó en un molino de cilindros de laboratorio durante dos horas para asegurar la mezcla completa de los componentes. El producto mezclado se dividió a continuación en dos porciones. Una porción se almacenó en condiciones de temperatura y humedad relativa ambientes ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $55 \pm 5\%$  de humedad relativa [HR]); la otra en un horno húmedo a  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  y  $80 \pm 5\%$  de HR, denominada "envejecimiento acelerado". Ambas porciones se almacenaron en botellas de HDPE selladas con tapón de rosca. Ambas muestras se controlaron semanalmente durante un mes para evaluar su integridad física y la pérdida de oxidante activo. La muestra en condiciones ambiente de almacenamiento permaneció con fluidez libre, no presentaron pérdida en la concentración de oxidante activo y sirvieron como control. Los resultados de la muestra en el horno "húmedo" se muestran en la tabla 2 siguiente. Se puede observar que incluso en condiciones de envejecimiento acelerado, la mezcla siguió presentado fluidez libre y mostró olor a cloro y pérdida de oxidante activo mínimos después de un mes.

### Ejemplos 2-12. Ejemplos comparativos A-E

Los ejemplos 2-12 y los ejemplos comparativos A-E se prepararon como se ha descrito en el ejemplo 1, con las proporciones en porcentaje en peso de los componentes según se indica en la tabla 2. Como en el ejemplo 1, todas las muestras a temperatura y humedad relativa ambientes permanecieron con fluidez libre, mostraron una estabilidad del oxidante activo excelente y sirvieron como muestras de control. Los resultados de las muestras correspondientes almacenadas en condiciones de envejecimiento acelerado se dan en la tabla 2. Se puede observar que los ejemplos 2-12 presentaron excelentes propiedades de fluidez, poco olor y una retención de oxidante activo excelente después de un mes a alta temperatura y 80% de humedad relativa.

Los ejemplos comparativos A-C, que tienen las composiciones mostradas en la tabla 2, se volvieron aglomeradas, mostraron una generación de cloro gaseoso peligrosa y maloliente y presentaron una pérdida significativa en el contenido de oxidante activo. El control C fue tan inestable debido al punto inicial de la generación de cloro, que no pudo ser almacenado de forma segura a  $50^\circ\text{C}$  durante más de unos pocos días. El ejemplo comparativo D era un control con 100% de OXONE. Presentó buena fluidez, muy poco olor y una estabilidad del oxidante activo excelente después de un mes de envejecimiento acelerado. El ejemplo comparativo E era un control con 100% de dicloro-s-triazinatrina de sodio anhidra. Presentó buena fluidez, un olor a cloro característico y una estabilidad del oxidante activo aceptable después de un mes de envejecimiento acelerado.

**Tabla 2**

Ej. # <sup>(1)</sup>	Composición en % (abreviaturas debajo)	Fluidez	Olor a cloro <sup>(3)</sup>	% de OA total restante <sup>(2)</sup>
EJEMPLOS				
1	90/10 OXONE/ASDC <sup>(6)</sup>	Fluidez libre	1	100
2	80/20 OXONE/ASDC	Fluidez libre	2	97
3	70/30 OXONE/ASDC	Fluidez libre	2	97
4	60/40 OXONE/ASDC	Fluidez libre	3	100
5	40/60 OXONE/ASDC	Fluidez libre	3	100
6	20/80 OXONE/ASDC	Fluidez libre	3	100
7	95/5 OXONE/ASDC	Frangible	1	87
8	97,5/2,5 OXONE/ASDC	Frangible	0,5	80
9	90/10/10 OXONE/ASDC/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Fluidez libre	0	96
10	80/20 OXONE/BCDMH	Frangible	1	98
11	80/20 OXONE/DBDMH	Frangible	1	100
12	80/20 OXONE/DCDMH	Frangible	2	99

Ej. # <sup>(1)</sup>	Composición en % (abreviaturas debajo)	Fluidez	Olor a cloro <sup>(3)</sup>	% de OA total restante <sup>(2)</sup>
EJEMPLOS COMPARATIVOS				
A	80/20 OXONE/SDCDH	Aglomerado	5 <sup>(4)</sup>	29
B	80/20 OXONE/TC	Aglomerado	5	69
C	80/20 OXONE/CaH	Aglomerado	5 <sup>(4)</sup>	Inestable
D	100 OXONE (control)	Frangible	0	96
E	100 ASDC (control)	Fluidez libre	3	93
<p>(1) Los ejemplos se nombran con números, los ejemplos comparativos y de control, con letras</p> <p>(2) Muestras ensayadas en contenedores de polietileno de alta densidad sellados y con tapón de rosca</p> <p>(3) Grado de olor a cloro: 0 = sin olor, 5 = olor fuerte que indica desprendimiento de cloro durante el ensayo de almacenamiento acelerado</p> <p>(4) Desprendimiento de cloro gaseoso visible con aumento de la presión</p> <p>(5) Contenido de oxidante total (= oxígeno activo + halógeno activo) en porcentaje que queda después del ensayo de almacenamiento acelerado.</p> <p>(6) Abreviaturas de la composición:</p> <p>ASDC: dicloro-s-triazinatriona de sodio anhidra</p> <p>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: carbonato de sodio anhidro</p> <p>BCDMH: 3-bromo-1-cloro-5,5-dimetilhidantoina</p> <p>DBDMH: 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina</p> <p>DCDMH: 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoina</p> <p>SDCDH: dicloro-s-triazinatriona de sodio dihidratada</p> <p>CaH: hipoclorito de calcio</p>				

Los datos en la tabla 2 muestran que, en condiciones de envejecimiento acelerado en el almacenamiento, las composiciones de la invención proporcionaron una estabilidad durante el almacenamiento adecuada y un desprendimiento de halógeno mínimo. Adicionalmente, mostraron una buena retención del oxidante activo total (la combinación de oxígeno activo y halógeno activo). Los ejemplos comparativos A, B y C no fueron estables durante el almacenamiento en estas condiciones.

#### *Ejemplos 13 y 14. Ejemplos comparativos C, C', D y D'*

El ejemplo 13 y los ejemplos comparativos C y D se prepararon como se ha descrito en el ejemplo 1 con la proporción de componentes indicada en la tabla 3. Las estabilidades térmicas de estos ejemplos se determinaron usando calorimetría de velocidad acelerada (ACR, véase el método de ensayo anterior). Estos datos se presentan en la tabla 3 para tres muestras secas (13, C y D) y tres muestras correspondientes en las que se añadió 3 por ciento en peso de agua a la muestra antes del calentamiento (14, C' y D'). En este método la muestra se calentó lentamente en condiciones adiabáticas a lo largo del intervalo de temperatura en el que la muestra presentaba propiedades exotérmicas. En la tabla 3, "T<sub>inicial</sub>" representa la temperatura a la que comienza el auto-calentamiento. "SHR<sub>max</sub>" representa la velocidad de autocalentamiento máxima. Esta es la máxima pendiente obtenida en la representación gráfica de los datos de la temperatura frente al tiempo. Finalmente, el "calor total" es el calor total desprendido como resultado de la descomposición térmica, es decir: la medida de la exoterma total. Las composiciones estables se caracterizaron por una T<sub>inicial</sub> relativamente alta, valores de SHR<sub>max</sub> bajos y valores de Calor total bajos con respecto a controles estándar convencionales, tales como OXONE, un producto comercial seguro y de larga duración.

Los datos en la tabla 3 muestran que las mezclas de OXONE y dicloro-s-triazinatriona de sodio anhidra (ejemplo 13, seco, y 14, húmedo) tenían características de estabilidad térmica muy similares a las del OXONE, tanto en seco (ejemplo comparativo D) como en húmedo (ejemplo comparativo D'). Por el contrario, se puede observar que las muestras de OXONE e hipoclorito de calcio (ejemplo comparativo C, seco, y C', húmedo) eran térmicamente inestables. Esto se demostró por la elevada velocidad de autocalentamiento de la muestra seca C y la temperatura inicial de la muestra húmeda C'.

Tabla 3

Ej. #	Composición * % en peso	T <sub>inicial</sub> * (°C)	SHR <sub>max</sub> * (°C/min)	Calor total * (cal/g)
EJEMPLOS				
13	86/14 OXONE/ASDC	105	1,0	55
14	86/14 OXONE/ASDC + 3% de agua	80	0,5	47
EJEMPLOS COMPARATIVOS				
D	100 OXONE	100	5,1	70
D'	100 OXNOE + 3% de agua	80	0,3	72
C	86/14 OXONE/CH	131	67,7	34
C'	86/14 OXONE/CH + 3% de agua	29	7,2	68
* Abreviaturas de los componentes como en la tabla 2, T <sub>inicial</sub> , SHR <sub>max</sub> y Calor total: véase anteriormente				

*Ejemplo 15*

Se preparó agua de piscina sintética (1.200 ± 50 litros) equilibrando el pH (7,5 ± 0,1 usando ácido clorhídrico acuoso), la alcalinidad (120 ± 10 ppm como CaCO<sub>3</sub>, usando bicarbonato de sodio), la dureza de calcio (220 ppm como CaCO<sub>3</sub>, usando cloruro de calcio dihidratado) y el cloro activo inicial (1,1 ppm de cloro libre, usando hipoclorito de sodio líquido al 5%). La alcalinidad y la dureza de calcio se midieron usando un dispositivo Lamotte Pro 250 DPD Test Kit (Lamotte Co., Chestertown MD) según las instrucciones del fabricante. El cloro libre se midió por valoración usando el método # 4500Cl-S (sulfato de amonio ferroso) como se describe en el documento "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19ª edición, American Public Health Association, Washington DC, 1995. Se preparó una mezcla que contenía 80% de OXONE y 20% de dicloro-s-triazinatrina de sodio anhidra según se ha descrito en el ejemplo 1. Una dosis de 30 gramos (25 ppm) de la mezcla granular se difundió en el agua sintética de piscina en recirculación, equilibrada a 28 ± 2°C. Una hora después de la adición de la muestra, se analizó de nuevo el cloro libre y el oxígeno activo en el agua de piscina usando la modificación del método 4500Cl-S descrita en el documento de Kroll, US 6.180.412, para eliminar las interferencias debidas al monopersulfato en las medidas del cloro activo. Se encontró que el cloro libre había aumentado en 2,8 ppm (90% del contenido teórico) y un contenido de oxígeno activo residual de 0,77 ppm (16,4 ppm de OXONE, 82% del teórico). Los valores residuales de cloro activo y de oxígeno activo eran algo menores al 100% debido a la incertidumbre del volumen total de agua y de la demanda de oxígeno del agua. El tratamiento de un volumen grande de agua sintética para piscina con una mezcla de OXONE/dicloro-s-triazinatrina de sodio anhidra de la presente invención produjo un aumento medido tanto en la concentración de oxígeno activo residual como en la de cloro activo.

*Ejemplo 16*

Se preparó una mezcla granular (200 g) mezclando 140 g de OXONE, 20 g de dicloro-s-triazinatrina de sodio anhidra, 20 g de carbonato de sodio anhidro y 20 g de ácido bórico como una pastilla para liberación del agente. La mezcla se homogeneizó en un molino de cilindros de laboratorio durante una hora para asegurarse de la mezcla uniforme de los componentes. Se elaboraron pastillas cilíndricas de treinta gramos usando una prensa Carver (Fred S. Carver Inc., Menomonee Falls WI; troquel de 29 mm, 3.000 psi (206,9 bares), 1 segundo de tiempo de permanencia). Las pastillas se formaron bien con una excelente integridad física.

Para simular una aplicación en piscina, un depósito equipado con un sistema de circulación filtrado con arena se cargó completamente con agua corriente (1.200 L, equilibrado a 28-30°C). La velocidad de filtración fue de 2,4 L/s permitiendo una tasa de renovación de 8,3 minutos. El agua corriente se acondicionó como sigue:

- 1) la alcalinidad, usando bicarbonato de sodio hasta el nivel deseado de 100-120 mg/L de carbonato de calcio,
- 2) la dureza, usando cloruro de calcio hasta 240 a 260 mg/L de carbonato de calcio,
- 3) el cloro residual, usando hipoclorito de sodio hasta un nivel de 1,2 mg/L de cloro libre disponible (CLD) expresado como Cl<sub>2</sub>, y finalmente
- 4) hasta un pH de 7,50 usando ácido clorhídrico acuoso al 18%.

Se añadió una pastilla al agua acondicionada y se disolvió rápidamente (en 2 minutos). Después de 30 minutos, el agua se volvió a analizar como se indica a continuación, con los valores calculados o previstos mostrados entre paréntesis:

- OXONE = 15 mg/L (17,5 mg/L)
  - CLD = 2,8 mg/L, un aumento de 2,8 – 1,2 = 1,6 mg/L (aumento de 1,56 mg/L)
  - pH = 7,47 (7,5)
  - alcalinidad = 110 mg/L (100 a 120 mg/L)
- 5      - dureza de calcio = 260 mg/L (240 a 260 mg/L)

Por lo tanto, se puede observar que dosificando el agua recirculante con una composición en pastillas de la presente invención se obtuvo el establecimiento del OXONE residual y un aumento en el cloro disponible residual en 1,6 mg/L sin un impacto significativo en los valores del pH, alcalinidad y dureza.

#### Ejemplos 17-24

- 10 Los ejemplos 17-24 demuestran la eficacia bactericida de dos composiciones representativas de la presente invención frente a la *E. Coli* (ATCC 11229) y el *Enterococcus faecium* (ATCC 6569). Los ensayos de eficacia se realizaron usando una versión modificada del método oficial de la AOAC 965.13, "Disinfectants for swimming pools". La única modificación fue que no se realizó la centrifugación y el correspondiente lavado de la suspensión microbiana. Las composiciones ensayadas consistieron en lo siguiente: un mezcla de 80/20 por ciento en peso de
- 15 OXONE y dicloro-s-triazinatriona de sodio anhidra (ejemplos 17-20) y una mezcla 70/30 por ciento en peso de OXONE y 3-bromo-1-cloro-5,5-dimetilhidantoina (ejemplos 21-24). Estas mezclas se prepararon como se ha descrito en el ejemplo 1 usando las proporciones en peso descritas anteriormente. Para cada composición, se usaron disoluciones de concentración nominal de 3, 6, 12 y 24 mg/L para atacar al organismo. Se hicieron las disoluciones apropiadas a partir de disoluciones madre de 24 mg/L tamponadas (0,01125M de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 7,5) de cada
- 20 composición de ensayo. Se analizó para cada disolución el cloro libre en base al método normalizado 4500-Cl F. Método de valoración ferrosa de DPD de la 19ª edición (1995) de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

- Se prepararon los inóculos de *E. Coli* (ATCC 11229) y de *Enterococcus faecium* (ATCC 6569) transfiriendo cada cultivo en agar de tripticasa de soja (abreviado generalmente TSA por sus iniciales en inglés) [BD Biosciences Sparks, MD] cuatro veces. La suspensión se hizo añadiendo 5 mL de disolución tampón estéril Butterfield [BD Biosciences Sparks, MD] a una placa y dispersando a continuación las colonias usando una varilla con forma de L estéril. A continuación, la suspensión se retiró de la placa a un matraz nefelométrico estéril. Después, se añadieron 2 mL de la disolución tampón Butterfield a la placa original, se agitó y también se añadió al matraz nefelométrico. Usando un colorímetro Klett se tomó una lectura inicial y se diluyó la suspensión con disolución tampón Butterfield
- 25 hasta alcanzar una lectura Klett de aproximadamente 50, que es equivalente a  $1,0 \times 10^8$  CFU/mL ( $10^8$ ). Una lectura Klett es la medida de la densidad óptica en un colorímetro que está correlacionado con la densidad celular.

- Las disoluciones de ensayo se prepararon usando 1 mL de inóculo añadido a 200 mL de disolución de desinfectante en un matraz de 500 mL, con agitación. Después de 30 segundos, se realizó un recuento en placas de dilución en serie sobre TSA y se neutralizó con neutralizante/ agar D/E (disponible en BD Biosciences, Sparks MD) con una dilución 10:1. Una composición representativa del neutralizante/agar es:
- 35

extracto de levadura	2,5 g/L	dextrosa	10,0 g/L
peptona de caseína de tejido digestivo	5,0 g/L	lecitina	7,0 g/L
tioglicolato de sodio	1,0 g/L	tiosulfato de sodio	6,0 g/L
bisulfito de sodio	2,5 g/L	polisorbato 80	5,0 g/L
púrpura de bromocresol	0,02 g/L	agar	15,0 g/L

Además de las disoluciones de ensayo, se realizó un inóculo de control del ensayo de la misma forma que las disoluciones de ensayo.

Los resultados se resumen en la tabla 4.

**Tabla 4**

Ej. #	Composición % en peso	Dosis (mg/L)	<i>E. coli</i> <sup>(1)</sup> CFU/mL <sup>(3)</sup>	Delta t <sup>(4)</sup>	<i>Ent. faecium</i> <sup>(2)</sup> CFU/mL <sup>(3)</sup>	Delta t <sup>(4)</sup>
17	80/20 OXONE/ASDC	3	< 1,0 E+01	5,2	5,40 E+05	-0,2
18	80/20 OXONE/ASDC	6	< 1,0 E+01	5,2	8,50 E+01	3,6
19	80/20 OXONE/ASDC	12	< 1,0 E+01	5,2	< 1,0 E+01	4,5

Ej. #	Composición % en peso	Dosis (mg/L)	<i>E. coli</i> <sup>(1)</sup> CFU/mL <sup>(3)</sup>	Delta t <sup>(4)</sup>	<i>Ent. faecium</i> <sup>(2)</sup> CFU/mL <sup>(3)</sup>	Delta t <sup>(4)</sup>
20	80/20 OXONE/ASDC	24	< 1,0 E+01	5,2	< 1,0 E+01	4,5
21	70/30 OXONE/BCDM	3	6,3 E+03	2,4	3,95 E+05	-0,1
22	70/30 OXONE/BCDM	6	< 1,0 E+01	5,2	5,60 E+05	-0,2
23	70/30 OXONE/BCDM	12	< 1,0 E+01	5,2	2,75 E+05	-0,1
24	70/30 OXONE/BCDM	24	< 1,0 E+01	5,2	< 1,0 E+01	4,5
<p>* La notación usada para cuantificar CFU/mL en el formato 5,40 E+05 representa <math>5,40 \times 10^5</math></p> <p><sup>(1)</sup> El inóculo fue 1,63 E+06 CFU/mL</p> <p><sup>(2)</sup> El inóculo fue 3,30 E+05 CFU/mL</p> <p><sup>(3)</sup> El límite de detección menor fue &lt; 1,0 E+11 CFU/mL</p> <p><sup>(4)</sup> Delta t = <math>\log(\text{CFU/mL})_{\text{control}} - \log(\text{CFU/mL})_{\text{ensayo}}</math></p> <p>donde (CFU/mL)<sub>control</sub> es la concentración celular para el inóculo de control y (CFU/mL)<sub>ensayo</sub> es la concentración celular en el inóculo de ensayo</p>						

Los valores mayores de Delta t indican un nivel de eliminación mayor. Un valor de Delta t mayor de 3,0 representa más de 99,9% de reducción, un valor de Delta t mayor que 5,0 representa más de 99,999 de reducción. El valor estándar aceptado para esterilización es un Delta t de 3,0 en 30 s, y para la desinfección un Delta t de 5,0 en 10 min. Los valores de Delta t, sin embargo, están limitados aritméticamente al valor máximo en función del valor de CFU/mL para el inóculo inicial. En función del inóculo inicial del *Enterococcus faecium*, un valor de Delta t de 4,5 es el máximo que se puede obtener.

La tabla 4 muestra que cada mezcla fue eficaz tanto frente a la *E. coli* como frente al *Enterococcus faecium*. La mezcla de OXONE/dicloro-s-triazinatrina de sodio anhidro proporcionó un Delta t mayor que 5 para una concentración mayor que o igual a 3 mg/L frente a la *E. coli* y un Delta t mayor que 3 para una concentración mayor que o igual a 6 mg/L para el *Enterococcus faecium*. La mezcla de OXONE/3-bromo-1-cloro-5,5-dimetilhidantoina mostró un Delta t mayor que 5 frente a la *E. coli* para una concentración mayor que o igual a 6 mg/L y un Delta t mayor o igual a 4 frente al *Enterococcus faecium* para una concentración de 24 mg/L.

#### Ejemplos 25-28

Los ejemplos 25-28 muestran el efecto de las dos composiciones de la presente invención sobre el crecimiento de un alga azul-verde, *Anabaena flos-aquae*, y un alga verde, *Selenastrum capricornutum*.

Las composiciones de ensayo usadas para estos ensayos fueron una mezcla 80/20 por ciento en peso de OXONE y dicloro-s-triazinatrina de sodio anhidra y una mezcla 70/30 por ciento en peso de OXONE y 3-bromo-1-cloro-5,5-dimetilhidantoina como se describe en los ejemplos 17-24. Para cada composición, se usaron concentraciones nominales de 1,5, 3,0, 6,0, 12,0 y 24,0 mg/L para atacar a cada tipo de alga.

Los estudios de inhibición definitiva del crecimiento se realizaron usando el Método Guía N° 201 de la OCDE (Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo), "*Algal Growth Inhibition Test*" con las siguientes modificaciones al procedimiento:

1. No se determinó una concentración baja "sin efecto"; en vez de esto, la menor concentración nominal ensayada para cada composición de ensayo fue de 1,5 mg/L.
2. No se realizó el recuento directo de las células cada 24 horas; en su lugar, se realizó al final de cada ensayo de inhibición del crecimiento (después de 72 horas para la *Selenastrum capricornutum* y 96 horas para *Anabaena flos-aquae*).
3. Se hicieron dos replicados en lugar de 3-6 replicados para los controles y cada concentración de ensayo.
4. El grado de inhibición del crecimiento se basó únicamente en las medidas del recuento de las células sanas.
5. Se usaron las concentraciones nominales de las composiciones de ensayo y no se realizaron análisis de los componentes activos en las disoluciones de ensayo.

En resumen, los estudios se realizaron en material de vidrio estéril usando tanto controles de viabilidad como de esterilidad. Se añadió una suspensión de concentración celular conocida en matraces que contenían concentraciones apropiadas de las composiciones de ensayo, y los matraces se agitaron de forma continua y se incubaron durante 72 horas para *Selenastrum capricornutum* y 96 horas para *Anabaena flos-aquae* con iluminación

fluorescente continua a una temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . En todos los experimentos se mantuvo el pH en el intervalo de 6,8 a 7,9. Al final de todo el tiempo de exposición, se determinó el recuento de células sanas mediante recuento visual.

- 5 Como un ensayo adicional de la actividad alguicida, se evaluó la capacidad de los organismos para recuperarse después de 7 días para cada concentración de ensayo definitiva con 50% o más de inhibición del crecimiento. Las condiciones medioambientales descritas anteriormente para los ensayos definitivos se aplicaron a los ensayos de recuperación. Los resultado para los ensayos definitivos y los de recuperación a los 7 días se dan en la tabla 5.

**Tabla 5**

Ej. #	Composición de ensayo <sup>(3)</sup>	Tipo de alga	CE <sub>50</sub> , mg/L <sup>(1)</sup>	Conc. alguicida mínima, mg/L <sup>(2)</sup>
25	80/20 OXONE/ASDC	<i>Anabaena flos-aquae</i>	< 1,5	1,5
26	80/20 OXONE/ASDC	<i>S. capricornutum</i>	< 1,5	1,5
27	70/30 OXONE/BCDMH	<i>Anabaena flos-aquae</i>	< 1,5	3,0
28	70/30 OXONE/BCDMH	<i>S. capricornutum</i>	< 1,5	12,0
<sup>(1)</sup> CE <sub>50</sub> es la concentración de la composición de ensayo que produce un 50% de inhibición del crecimiento <sup>(2)</sup> La concentración alguicida mínima es la concentración de la composición de ensayo que no produce recrecimiento celular en el ensayo de recuperación de 7 días <sup>(3)</sup> ASDC es dicloro-s-triazinatriona de sodio anhidra, BCDMH es 3-bromo-1-cloro-5,5-dimetilhidantoina				

- 10 Los resultados en la tabla 4 indican que las composiciones de la presente invención inhiben muy eficazmente el crecimiento de la *Anabaena flos-aquae* y *Selenastrum capricornutum* en dosis de concentración de o por debajo de 1,5 mg/L. Adicionalmente, las composiciones son alguicidas a las concentraciones típicas de uso o por debajo de esta.

# REIVINDICACIONES

- 1.- Un método de tratamiento de agua que comprende poner en contacto el agua con una composición que comprende una mezcla anhidra estable de un agente oxidante, un agente halógeno activo, un regulador del pH y, opcionalmente, un diluyente, clarificante, agente de control de algas, agente antimicrobiano, floculante, oxidante, estabilizante del halógeno, polímero biocida, modificador de agua, inhibidor de la corrosión, fluorotensioactivo, enzima, sal de lantano, activador, tensioactivo, coadyuvante para la elaboración de pastillas, fragancia, tinte, colorante o agente antiaglomerante, donde el agente oxidante es monopersulfato de potasio, el agente halógeno activo es una sal de dicloro-s-triazinatrina con un metal alcalino, dimetilhidantoina halogenada, o mezclas de ellos, y el regulador del pH es carbonato, bicarbonato y fosfato.
- 2.- El método según la reivindicación 1, en el que el agua es un sistema de agua recreativo, decorativo o industrial.
- 3.- El método según la reivindicación 1, en el que el tratamiento comprende oxidación y halogenación.
- 4.- El método según la reivindicación 1, en el que la relación en peso entre el agente oxidante y el agente halógeno activo es de 99:1 a 1:99.
- 5.- El método según la reivindicación 1, en el que la composición se añade como una mezcla granular, una pastilla, o un envase de dosificación medida previamente.
- 6.- Uso de una composición que comprende una mezcla anhidra estable de un agente oxidante, un agente halógeno activo, un regulador del pH y, opcionalmente, un diluyente, clarificante, agente de control de algas, agente antimicrobiano, floculante, oxidante, estabilizante del halógeno, polímero biocida, modificador de agua, inhibidor de la corrosión, fluorotensioactivo, enzima, sal de lantano, activador, tensioactivo, coadyuvante para la elaboración de pastillas, fragancia, tinte, colorante o agente antiaglomerante, donde el agente oxidante es monopersulfato de potasio, el agente halógeno activo es una sal de dicloro-s-triazinatrina con un metal alcalino, dimetilhidantoina halogenada, o mezclas de ellos, y el regulador del pH es carbonato, bicarbonato y fosfato, para el tratamiento del agua, inhibir el crecimiento de algas en el agua o desinfectar agua.
- 7.- El uso según la reivindicación 6, en la que la relación en peso entre el agente oxidante y el agente halógeno activo es de 99:1 a 1: 99.
- 8.- El uso según la reivindicación 6 ó 7, en la que la composición se añade como una mezcla granular, una pastilla, o un envase de dosificación medida previamente.