

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 258**

51 Int. Cl.:

A01N 57/34 (2006.01)

C02F 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2005** **E 05702113 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015** **EP 1744630**

54 Título: **Composiciones biocidas sinérgicas que comprenden una sal de THP**

30 Prioridad:

03.02.2004 GB 0402395

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

09.09.2015

73 Titular/es:

**RHODIA UK LIMITED (100.0%)
Oak House, Reeds Crescent
Watford, Hertfordshire WD24 4QP, GB**

72 Inventor/es:

**TALBOT, ROBERT ERIC y
JONES, CHRISTOPHER RAYMOND**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 545 258 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones biocidas sinérgicas que comprenden una sal de THP

Esta invención se refiere a composiciones biocidas sinérgicas o disolventes de sulfuro de metal.

La presente invención es una invención de selección con respecto a nuestra solicitud PCT publicada WO 99/33345.

- 5 El citado documento WO 99/33345 describe composiciones biocidas sinérgicas que comprenden "THP", un agente bio-penetrante no tensioactivo compatible con "THP" y, opcionalmente, un agente tensioactivo.

El término "THP" se define en el documento WO 99/33345 ya sea con el significado de una sal de tetrakis(hidroxiálquil)fosfonio o de una tris(hidroxiálquil)fosfina. Para evitar la confusión en lo sucesivo se hará referencia a "sales de THP" o "THP", respectivamente.

- 10 El documento WO 00/21892 describe una composición para lixiviar depósitos de sales de metales divalentes que comprenden una sal de tetrakis(hidroxiálquil)fosfonio, una sal de amonio y un ácido para mantener el pH por debajo de 4,5.

- 15 Ejemplos de agentes bio-penetrantes no tensioactivos descritos en dicho documento WO 99/33345 incluyen derivados de ácidos carboxílicos fosfonatados, por ejemplo los telómeros fosfonatados descritos en nuestras solicitudes europeas publicadas EP-A-0 491 391 y EP-A-0 861 846.

Otros agentes bio-penetrantes no tensioactivos descritos en dicho documento WO 99/33345 incluyen un copolímero de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminoetano con bis(2-cloroetil)éter. Éste está disponible comercialmente bajo el nombre comercial WSCP y en lo sucesivo se hará referencia de ese modo.

- 20 En los casos en los que se utilicen tensioactivos, ejemplos descritos en dicho documento WO 99/33345 incluyen agentes tensioactivos sulfonatados (aniónicos) y agentes tensioactivos catiónicos tales como los basados en compuestos de amonio cuaternario, así como tensioactivos no iónicos, anfóteros y semi-polares.

- 25 Los autores de la invención han encontrado ahora inesperadamente que cuando el agente bio-penetrante es un polímero o copolímero terminado en punta con ácido fosfónico, actúa sinérgicamente con una sal de THP para potenciar considerablemente la eficacia biocida de la sal de THP contra bacterias tanto planctónicas (que nadan libremente) como sésiles (fijadas).

Se ha encontrado también inesperadamente que cuando el agente bio-penetrante es un polímero o copolímero terminado en punta con ácido fosfónico, actúa sinérgicamente con una sal de THP para potenciar la eficacia de la sal de THP en la disolución incrustaciones de sulfuros de metales, especialmente sulfuro de hierro.

- 30 Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición sinérgica, que comprende:

(i) una sal de THP (como se define anteriormente en esta memoria) y
(ii) un agente bio-penetrante

- 35 en la que el agente bio-penetrante comprende un polímero de un ácido carboxílico insaturado o un copolímero de un ácido carboxílico insaturado con un ácido sulfónico, estando dicho polímero o copolímero terminado con ácido vinilfosfónico (VPA) o ácido vinilideno-1,1-difosfónico (VDPA) o estando estos monómeros incorporados en la cadena principal del polímero.

La composición sinérgica puede ser una composición biocida sinérgica y/o una composición disolvente de sulfuro de metal (p. ej., sulfuro de hierro) sinérgica.

Preferiblemente, la sal de THP es sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio (THPS). Otras sales de THP incluyen el fosfito, bromuro, fluoruro, cloruro, fosfato, carbonato, acetato, formiato, citrato, borato y silicato.

- 40 El agente bio-penetrante comprende un polímero de un ácido carboxílico insaturado o un copolímero de un ácido carboxílico insaturado con un ácido sulfónico, estando dicho polímero o copolímero terminado con ácido vinilfosfónico (VPA) o ácido vinilideno-1,1-difosfónico (VDPA) o teniendo dichos monómeros incorporados en la cadena principal del polímero; por consiguiente, el agente bio-penetrante puede ser un copolímero al azar que incorpora monómeros de VPA y/o VDPA.

- 45 El polímero o copolímero del agente bio-penetrante puede ser adecuadamente un poliacrilato o un copolímero de acrilato/sulfonato.

De acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención, el agente bio-penetrante puede ser un poliacrilato terminado con ácido vinilfosfónico, (en lo que sigue "polímero rematado en el extremo con VPA") o con ácido vinilideno-1,1-difosfónico (en lo que sigue "polímero rematado en el extremo con VDPA") o puede ser un poliacrilato

que incorpora monómeros de VPA y/o VDPA.

En otras realizaciones preferidas, el agente bio-penetrante puede ser un copolímero de acrilato/sulfonato terminado con ácido vinilideno-1,1-difosfónico (en lo que sigue "copolímero rematado en el extremo con VDPA") o con ácido vinilfosfónico (en lo que sigue "polímero rematado en el extremo con VPA") o puede ser un copolímero de acrilato/sulfonato que incorpora monómeros de VPA y/o VDPA.

En la composición de la presente invención, la relación preferida de polímero o copolímero rematado en el extremo con VPA o VDPA a sal de THP, es decir, cuando se expresa como un porcentaje en peso, en el intervalo de 0,5 a 50% tal como de 0,5 a 30%; preferiblemente de 1 a 25%, tal como de 1 a 20%, por ejemplo de 1 a 10% o de 2 a 8%; lo más preferiblemente de 1 a 5%, por ejemplo de 3 a 5% (basado en sólidos activos y en una formulación de sal de THP activa de 1 a 74%, por ejemplo 50%).

En una realización, el agente bio-penetrante es un polímero rematado en el extremo con VPA o un copolímero rematado en el extremo con VDPA.

La relación preferida de polímero rematado en el extremo con VPA o el copolímero rematado en el extremo con VDPA a la sal de THP está, cuando se expresa como un porcentaje en peso, en el intervalo de 0,5 a 50% tal como de 0,5 a 30%; preferiblemente de 1 a 25% tal como de 1 a 20%, por ejemplo de 1 a 10% o de 2 a 8%; lo más preferiblemente de 1 a 5%, por ejemplo de 3 a 5% (basado en sólidos activos y en una formulación de sal de THP activa de 1 a 74%, por ejemplo 50%).

La composición puede proporcionarse, en una realización, en forma de una disolución, por ejemplo una disolución acuosa.

Alternativamente, la composición se puede suministrar como un sólido, por ejemplo un sólido formado mediante el revestimiento de los componentes sobre, o la absorción de los componentes en un sustrato de ácido en polvo granular o poroso tal como ácido adipico o mediante incorporación en un sustrato céreo.

Tal como se ha señalado anteriormente, las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar como biocidas contra bacterias tanto planctónicas (que nadan libremente) como sésiles (fijas).

Los autores de la invención han encontrado que las composiciones de acuerdo con la presente invención son igualmente eficaces en la reducción del nivel de bacterias heterótrofas generales y de bacterias reductoras de sulfato en las aguas.

Por lo tanto, la invención también proporciona un método para tratar un sistema acuoso contaminado o susceptible de contaminación con microbios tales como bacterias, hongos o algas, método que comprende añadir a dicho sistema, por separado o conjuntamente, una cantidad biocidamente activa de una sal de THP y un agente bio-penetrante, en el que el agente bio-penetrante comprende un polímero de un ácido carboxílico insaturado o un copolímero de un ácido carboxílico insaturado con un ácido sulfónico, estando terminado dicho polímero o copolímero con ácido vinilfosfónico (VPA) o ácido vinilideno-1,1-difosfónico (VDPA) o siendo un copolímero aleatorio que contiene ácido vinilfosfónico (VPA) o ácido vinilideno-1,1-difosfónico (VDPA), exterminando así al menos algunos de dichos microbios.

El sistema acuoso puede estar, por ejemplo, contaminado con fango bacteriano y/o bacterias planctónicas. La invención puede ser de utilidad para el tratamiento de sistemas aerobios tales como torres de refrigeración, sistemas de procesamiento de papel y sistemas de aguas residuales, y también para sistemas anaerobios tales como pozos de petróleo, p. ej., durante la recuperación secundaria. La invención también puede ser adecuada para su uso en la preservación de suspensiones y fluidos funcionales tales como lodos de perforación, fluidos de completación, fluidos de estimulación y fluidos de fracturación.

Tal como se mencionó anteriormente, las composiciones de acuerdo con la presente invención también se pueden utilizar para disolver sulfuros de metales, preferiblemente sulfuro de hierro; en particular, se podrán utilizar para disolver incrustaciones de sulfuro de hierro. Sin embargo, el sulfuro de metal puede ser sulfuro de plomo o sulfuro de zinc o una combinación de hierro o plomo y sulfuros de zinc.

El sulfuro de hierro puede ser típicamente troilita (FeS) o pirita (FeS₂), pero cualquier especie de sulfuro de hierro se puede disolver utilizando la invención.

Por lo tanto, la invención también proporciona un método de tratamiento de un sistema acuoso que contiene o está en contacto con una incrustación de sulfuro de metal, por ejemplo una incrustación de sulfuro de hierro, método que comprende añadir a dicho sistema, por separado o conjuntamente, una sal de THP y un agente bio-penetrante, en el que el agente bio-penetrante comprende un polímero de un ácido carboxílico insaturado o un copolímero de un ácido carboxílico insaturado con un ácido sulfónico, estando terminado dicho polímero o copolímero con ácido vinilfosfónico (VPA) o ácido vinilideno-1,1-difosfónico (VDPA) o siendo un copolímero aleatorio que contiene ácido

vinilfosfónico (VPA) o ácido viniliden-1,1-difosfónico (VDPA), disolviendo con ello al menos parte de dicha incrustación.

La invención puede ser de utilidad en la industria del petróleo y gas, para el tratamiento de sistemas tales como pozos de petróleo, pozos de gas, tuberías, recipientes de almacenamiento y equipos de producción, p. ej., durante la recuperación secundaria, y en otros sistemas acuosos industriales, por ejemplo en sistemas de la industria del papel.

La presente invención se ilustrará por medio de los siguientes ejemplos.

En los Ejemplos, las diversas abreviaturas tienen el siguiente significado:

- 10 polímero de VPA: un poliacrilato, terminado en ácido vinilfosfónico de peso molecular de aproximadamente 4000
- copolímero de VDPA: un copolímero de acrilato/sulfonato un terminado en ácido vinilideno-difosfónico de peso molecular 5000-6000
- GHB: bacterias heterótrofas generales
- SRB: bacterias reductoras de sulfato
- 15 Agua OMS: agua de dureza estándar de la Organización Mundial de la Salud (véase la TABLA I más adelante)
- Agua SMOW: agua del océano media estándar (véase la TABLA II más adelante)
- THPS: una disolución acuosa al 50% de sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio
- 20 WSCP: copolímero de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diamino etano y bis(2-cloroetil)éter.

TABLA I Agua OMS de dureza estándar	
1 litro contiene	
CaCl ₂ (anhidro)	0,305 g
MgCl ₂ · 6H ₂ O	0,139 g

TABLA II Agua del océano media estándar	
5 litros contienen	
NaCl (anhidro)	122,65 g
MgCl ₂ · 6H ₂ O	55,52 g
Na ₂ SO ₄	20,45 g
CaCl ₂ · 2H ₂ O	7,69 g
KCl	3,48 g
NaHCO ₃	1,00 g
KBr	0,50 g
pH ajustado a 8,2 por medio de NaOH 0,1 N	

Ejemplo 1
Ensayo Cuantitativo en Suspensión (Bacterias Planctónicas) en agua OMS

25	Producto de Ensayo	Reducción Log de Bacterias Heterótrofas Generales (basada en 50 ppm ia de THPS)	
		Periodo de Contacto	
		1 hora de contacto	3 horas de contacto
30	Control	0	0
	THPS no formulado	1	5,8
	Polímero de THPS/VPA*	7,4	exterminio total
	Polímero de THPS/VDPA*	7,4	exterminio total
35	THPSD/WSCP al 0,7%	3,7	7,4

Ejemplo 2
Ensayo Cuantitativo en Suspensión en agua OMS

40	Producto de Ensayo	Valores de la Reducción Log para 75 ppm ia de THPS/3 h de contacto	
		GHB	SRB
45	Control	0	0
	THPS no formulado	3,8	3

Polímero de THPS/VPA* 5,1 3

Ejemplo 3
Ensayos de Biopelícula (sésiles): agua fresca (OMS)

5	Producto de Ensayo	Bacterias viables (GHB) después de 75 ppm ia de THPS dosificado durante 3 horas
10	Control	1x10 ⁵
	THPS no formulado	1x10 ⁵
	Polímero de THPS/VPA*	1x10 ²
	Polímero de THPS/VDPA*	< 10
	THPS/tensioactivo sulfonatado al 2%	1x10 ³

Ejemplo 4
Ensayos de Biopelícula: (SMOW)

15	Producto de Ensayo	Bacterias viables después de 75 ppm ia de THPS dosificado durante 3 horas	
20		GHB	SRB
	Control	1x10 ⁴	1x10 ⁶
	THPS no formulado	1x10 ²	1x10 ⁴
	Polímero de THPS/VPA*	< 10	< 10
25	Polímero de THPS/VDPA*	1x10 ²	1x10 ²
	THPS/compuesto de amonio cuaternario (b) al 5%	1x10 ²	1x10 ³

* En cada caso, la relación de THPS a "polímero" era 50% i.a. de THPS a 5% de "polímero", comprendiendo el "polímero" 25% de sólidos en forma de la sal de sodio.

30 (a) Una sal disódica de un óxido de difenilo mono- y di-alquil-disulfonatado mixto, disponible como DOWFAX® 2A1.

(b) Un cloruro de alquil-dimetil-bencil-amonio, disponible como EMPIGEN®BAC 50.

Ejemplo 5

Ensayos de disolución con sulfuro de hierro

Se realizaron las siguientes disoluciones:

- 35 (a) THPS: -THPS (26,6 g) + agua desionizada (73,4 g)
- (b) polímero de VPA: - disolución de polímero de VPA que tiene 20% de ingrediente activo (20 g) + agua desionizada (80 g)
- (c) polímero de VDPA: - disolución de polímero de VPA que tiene 20% de ingrediente activo (20 g) + agua desionizada (80 g)
- 40 (d) THPS/polímero de VPA al 5%: - THPS (26,6 g) + disolución de polímero de VPA que tiene 20% de ingrediente activo (5 g) + agua desionizada (68,4 g)
- (e) THPS/polímero de VDPA al 5%: - THPS (26,6 g) + disolución de polímero de VDPA que tiene 20% de ingrediente activo (5 g) + agua desionizada (68,4 g)
- 45 (f) THPS/polímero de VPA al 20%: - THPS (26,6 g) + disolución de polímero de VPA que tiene 20% de ingrediente activo (20 g) + agua desionizada (53,4 g)
- (g) THPS/polímero de VDPA al 20%: - THPS (26,6 g) + disolución de polímero de VDPA que tiene 20% de ingrediente activo (20 g) + agua desionizada (53,4 g)

50 A cada una de estas disoluciones se añadieron 2 g (pesados con precisión) de una incrustación de campo de sulfuro de hierro (procedente de un sistema de inyección de agua). Las disoluciones se agitaron después en un baño de agua caliente durante 20 h a 50 C, después de este tiempo se filtraron a través de un papel de filtro pesado. El papel de filtro y los sólidos se dejaron secar antes de volver a pesarlos; por lo tanto, se determinó el peso de los sólidos remanentes y se calculó la pérdida de peso en %.

Las concentraciones de hierro en las disoluciones filtradas también se midieron utilizando el método de hierro en el espectrofotómetro Hach DR2000.

55

ES 2 545 258 T3

Disolventor	pH	% de pérdida de peso	Concentración de Fe ²⁺ en disolución ppm
(a) THPS	3,23	63	3120
(b) polímero de VPA	4,54	60	1310
(c) polímero de VDPA	3,28	47	1430
(d) THPS + polímero de VPA al 5%	3,77	74	3320
(e) THPS + polímero de VDPA al 5%	3,13	78	3560
(f) THPS + polímero de VPA al 20%	3,94	76	3480
(g) THPS + polímero de VDPA al 20%	2,99	83	5260

REIVINDICACIONES

1. Una composición sinérgica, que comprende:
 - (i) una sal de THP (como se define anteriormente en esta memoria) y
 - (ii) un agente bio-penetrante, en donde el agente bio-penetrante comprende un polímero de un ácido carboxílico insaturado o un copolímero de un ácido carboxílico insaturado con un ácido sulfónico, estando dicho polímero o copolímero terminado con ácido vinilfosfónico (VPA) o ácido vinilideno-1,1-difosfónico (VDPA) o estando estos monómeros incorporados en la cadena principal del polímero.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal de THP es sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal de THP es fosfito, bromuro, fluoruro, cloruro, fosfato, carbonato, acetato, formiato, citrato, borato o silicato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio.
4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polímero o copolímero del agente bio-penetrante es un poliácrlato o un copolímero de acrilato/sulfonato.
5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el agente bio-penetrante es un polímero rematado en el extremo con VPA o un polímero rematado en el extremo con VDPA (ambos como se definen antes en esta memoria) o un poliácrlato que incorpora monómeros de VPA y/o VPDA.
6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el agente bio-penetrante es un copolímero rematado en el extremo con VDPA o un copolímero rematado en el extremo con VDPA (ambos como se definen antes en esta memoria) o un copolímero de acrilato/sulfonato que incorpora monómeros de VPA y/o VPDA.
7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, en la que la proporción de polímero o copolímero de VPA o VDPA está en el intervalo de 1 a 50% en peso (basado en sólidos activos y una formulación de sal de THP al 1 a 74%).
8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la proporción está en el intervalo de 1 a 25% en peso.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la proporción está en el intervalo de 1 a 5% en peso.
10. El uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como un biocida.
11. El uso de la reivindicación 11, en donde el uso es contra bacterias planctónicas (que nadan libremente) y/o sésiles (fijadas).
12. El uso de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en donde el uso es para reducir el nivel de bacterias heterótrofas generales y/o de bacterias reductoras de sulfato en agua.
13. Un método para tratar un sistema acuoso contaminado o susceptible de contaminación con microbios tales como bacterias, hongos o algas, método que comprende añadir a dicho sistema, por separado o conjuntamente, una cantidad biocidamente activa de una sal de THP y un agente bio-penetrante, en el que el agente bio-penetrante comprende un polímero de un ácido carboxílico insaturado o un copolímero de un ácido carboxílico insaturado con un ácido sulfónico, estando terminado dicho polímero o copolímero con ácido vinilfosfónico (VPA) o ácido vinilideno-1,1-difosfónico (VDPA) o estando estos monómeros incorporados en la cadena principal del polímero, exterminando con ello al menos algunos de dichos microbios.
14. El uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para disolver sulfuro de metal.
15. El uso de la reivindicación 14, en donde el sulfuro de metal es una incrustación de sulfuro de hierro.
16. Un método de tratar un sistema acuoso que contiene o está en contacto con una incrustación de sulfuro de metal, método que comprende añadir a dicho sistema, por separado o conjuntamente, una sal de THP y un agente bio-penetrante, en que el agente bio-penetrante comprende un polímero de un ácido carboxílico insaturado o un copolímero de un ácido carboxílico insaturado con un ácido sulfónico, estando terminado dicho polímero o copolímero con ácido vinilfosfónico (VPA) o ácido vinilideno-1,1-difosfónico (VDPA) o teniendo incorporados a estos monómeros en la cadena principal del polímero, disolviendo con ello al menos parte de dicha incrustación.

17. El método de la reivindicación 16, en el que la incrustación es una incrustación de sulfuro de hierro.