

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 473**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 59/08</b>	(2006.01)
<b>A01N 25/02</b>	(2006.01)
<b>A01N 59/00</b>	(2006.01)
<b>A01P 3/00</b>	(2006.01)
<b>B01D 61/02</b>	(2006.01)
<b>B01D 65/08</b>	(2006.01)
<b>C02F 1/44</b>	(2006.01)
<b>C02F 1/76</b>	(2006.01)
<b>A01N 41/08</b>	(2006.01)
<b>C02F 103/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2011 PCT/JP2011/058067**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2011 WO11125762**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2011 E 11765662 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2554050**

54 Título: **Agente a base de cloro combinado y método de preparación y método de uso para el mismo**

30 Prioridad:

**31.03.2010 JP 2010083959**

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

**21.02.2017**

73 Titular/es:

**KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (100.0%)  
4-7, Nishi-Shinjuku 3-chome, Shinjuku-ku  
Tokyo 160-8383, JP**

72 Inventor/es:

**HIRAO, TAKANORI y  
AOKI, TETSUYA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 602 473 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

Agente a base de cloro combinado y método de preparación y método de uso para el mismo

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un agente a base de cloro combinado empleado de forma adecuada como un agente de control de limo para una membrana de ósmosis inversa (en lo sucesivo denominada a veces "membrana de OI") y a métodos de producción y uso del mismo. Más específicamente, la presente invención se refiere a un agente a base de cloro combinado que tiene una concentración baja de cloro libre y una concentración elevada de cloro combinado, a un método de producción eficaz del mismo y a un método de tratamiento con cloro que emplea el agente a base de cloro combinado.

**10 Técnica anterior**

Ya que una membrana de OI muestra un índice elevado de rechazo de soluto, el permeado claro obtenido mediante un tratamiento con membrana de OI tiene una calidad de agua superior y se puede reutilizar eficazmente para una variedad de fines. Sin embargo, si el agua que se a tratar contiene contaminantes tales como sólidos suspendidos y sustancias orgánicas que ensucian la membrana de OI, existe un problema ya que la membrana de OI se contamina con estos contaminantes, lo que causa una disminución de la tasa de flujo y de rechazo durante el tratamiento.

15 En el tratamiento del agua que emplea una membrana de OI, un método que mantiene un funcionamiento estable evitando la obstrucción, tal como la disminución del flujo y el aumento de la presión operativa en un aparato de membrana de OI, se lleva a cabo mediante la adopción de un tratamiento previo (que incluye la coagulación, la separación de sólido-líquido y el tratamiento con carbón activo) para aclarar el agua de alimentación de la membrana de OI, en el que, con el fin de evitar la contaminación de la membrana de OI y para obtener una eficacia elevada del tratamiento, el agua de alimentación del aparato de la membrana de OI es evaluada por un Índice de Contaminación (FI) regulado en la norma JIS K3802, o un Índice de Densidad de Sedimentos (SDI) regulado en la norma ASTM D4189, y el tratamiento previo se lleva a cabo, en donde FI o SDI disminuyen a un valor predeterminado o inferior, por ejemplo, FI o SDI se convierten en 3 - 4 o un valor inferior.

25 En el sistema de refrigeración por circulación de agua, una parte del agua se evapora cuando el agua de refrigeración utilizada para la refrigeración de una fuente de calor se enfría en una torre de refrigeración, con lo cual se condensan contaminantes tales como sólidos suspendidos y sustancias orgánicas. Además, con el agua de refrigeración se mezclan bacterias causantes de la formación de limo desde el lado exterior y limos formados en la torre de enfriamiento se mezclan por exfoliación, por lo que es necesaria una esterilización para el control del limo. Dado que, incluso si se han eliminado los contaminantes tales como sólidos en suspensión y sustancias orgánicas, las bacterias contenidas en el agua que se va a tratar proliferan en la superficie de la membrana de OI y disminuyen el flujo de permeado, la esterilización del agua que se va a tratar se lleva a cabo mediante la adición de un agente esterilizante para evitar la contaminación de la membrana mediante una proliferación de bacterias.

30 Como agente esterilizante para sistemas de agua generales, un agente con cloro libre como el cloro y el hipoclorito sódico, se emplea extensamente, lo que produce, como agente oxidante, un deterioro de la membrana de OI y la disminución de la eficacia. Para facilitar el efecto oxidante, el documento de patente 1 (JP H01-104310A) propone la formación de cloramina mediante la adición de iones de amonio después de la esterilización a través de un agente con cloro libre. Sin embargo, el documento de patente 1 no describe con detalle la aplicación al agua que se va a tratar que contiene contaminante, por ejemplo, cuándo y cómo aplicar.

40 Además, los documentos de patente 4-7 (JP 2010 063998 A, EP 1 287 741 A1, US 2006/089285 y US 4 992 195 A) describen composiciones a base de cloro que contienen estabilizador de ácido sulfámico, ion de metal alcalino y un pH superior a 13, que son adecuadas como agentes de control de limo, agentes antimicrobianos y agentes de limpieza.

45 El documento de patente 2 (JP2006-263510A) describe un agente de control de limo para la separación con membrana que comprende un agente a base de cloro combinado que comprende un agente oxidante basado en cloro y un compuesto sulfámico. El documento de patente 2 también describe que el cloro libre está contenido en una relación específica con el agente a base de cloro combinado anterior, añadido al agua que se va a tratar, y que existe una correlación similar a la de equilibrio. Con el fin de obtener un efecto esterilizante, el agente a base de cloro combinado anterior es para el empleo en una concentración en la que el cloro libre se detecta en el agua que se va a tratar, mientras que el agente a base de cloro combinado se utiliza en una concentración en la que la concentración de cloro libre es de 2 - 6 mg/L y la concentración de cloro total es de 20 - 60 mg/L en los Ejemplos.

55 Puesto que hay problemas en los que una membrana de OI, especialmente una membrana de OI compuesta por una membrana de peso molecular elevado que tiene un grupo que contiene nitrógeno tal como poliamida y aramida, se daña fácilmente con cloro libre que deteriora la eficacia de la separación de la membrana, tal como la tasa de rechazo y la tasa de eliminación, es importante llevar a cabo el tratamiento con la membrana de OI en un estado en el que no esté contenido el cloro libre. Para ello, el documento de patente 3 (JP H09-57067A) propone llevar a cabo el tratamiento con la membrana de OI después de esterilizar con el agente de cloro libre y luego eliminar el agente

esterilizante mediante la adición de un agente reductor, tal como bisulfito de sodio. En el documento de patente 3, la concentración de cobre está restringida debido a que el efecto de eliminar el agente esterilizante mediante la adición de un agente reductor es insuficiente. Se sugiere que es necesaria la eliminación de cloro libre después de la esterilización a través de un agente con cloro libre.

5 Puesto que, como anteriormente, una membrana de OI, especialmente una membrana de OI compuesta por una membrana de peso molecular elevado que tiene un grupo que contiene nitrógeno, tal como poliamida y aramida, es necesaria para el uso en un sistema de agua que no contiene cloro libre, el cloro residual debe ser eliminado del agua de alimentación esterilizada con un agente con cloro, antes de suministrarla a una membrana de OI. Sin embargo, si el agua de alimentación se suministra a una membrana de OI después de eliminar el cloro residual, se  
10 formarán limos ya que el tratamiento es capaz de causar un deterioro de las prestaciones de la membrana. Con el fin de evitar estos problemas, un agente a base de cloro combinado, como se muestra en el documento de patente 2, se puede añadir con una concentración de cloro libre de 0,1 m/L o inferior. Este método puede ser posible en el caso de que el agente a base de cloro combinado se prepare en el lugar en el que se va a añadir. Sin embargo, en el caso de que un agente a base de cloro combinado preparado en una planta se añada después del almacenamien-  
15 to y el transporte, en el lugar con el fin de diluirlo hasta tener una concentración de cloro libre de 0,1 m/L o menor, se origina un problema porque la concentración de cloro combinado (cloro total) se reduce para disminuir el efecto de prevención de limo. Por consiguiente, existe una demanda de un agente a base de cloro combinado que tenga una concentración baja de cloro libre y una concentración elevada de cloro combinado.

**Documento de la técnica anterior**

20 [Documento de Patente]

**Compendio de la invención**

[Objeto que hay que solucionar con la invención]

Un objeto de la presente invención es, con el fin de solucionar el problema de la técnica anterior antepuesto, propor-  
25 cionar un agente a base de cloro combinado que tenga una concentración baja de cloro libre y una concentración elevada de cloro combinado, con lo que la concentración de cloro combinado en el agua puede ser mayor cuando se añade a los sistemas de agua con una concentración baja de cloro libre. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir el agente a base de cloro combinado de manera eficaz. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método para el tratamiento con cloro en condiciones de concentración baja de cloro libre.

30 **Medios para solucionar el objeto**

La presente invención consiste en el siguiente agente a base de cloro combinado, en un método de producción del mismo y un método de tratamiento con cloro;

(1) Un agente a base de cloro combinado que consiste en un agente acuoso que comprende un álcali que consiste en hidróxido de metal alcalino, ácido sulfámico y agente oxidante basado en cloro,

35 en donde la relación en la composición entre el agente oxidante basado en cloro y el ácido sulfámico está en el intervalo de 0,45 a 0,6 Cl / N (relación molar),

la relación en la composición entre el agente oxidante basado en cloro y el álcali está en el intervalo de 0,3 a 0,4 Cl / metal alcalino (relación molar), y la relación en la composición entre el ácido sulfámico o una sal del mismo y el álcali en el agente de solución acuosa está en el intervalo de 0,5 a 0,7 N / metal alcalino (relación molar), la cantidad de metal alcalino contenida en la sal de ácido sulfámico se calcula como álcali, el pH del agente acuoso es 13 o superior, la concentración de cloro libre en el agente acuoso es de 1000 mg/L o inferior y el 2% en peso o inferior de la concentración total de cloro, y el ácido sulfámico para formar el agente a base de cloro combinado es un ácido amidosulfúrico representado por la siguiente Fórmula [1]:  $R^1R^2NSO_3H$ , en donde en la Fórmula [1],  $R^1$ ,  $R^2$  son independientemente H o un grupo hidrocarburo que tiene de 1-6 átomos de carbono.

(2) Un agente de control de limo para una membrana de ósmosis inversa, que comprende el agente a base de cloro combinado de acuerdo con el punto (1) anterior.

(3) Un método para producir el agente a base de cloro combinado según el punto (1) o (2) anterior, que comprende añadir ácido sulfámico o una sal del mismo a una solución acuosa de álcali, seleccionado a partir de un grupo que consiste en hidróxidos de metal alcalino para disolver, añadir un agente oxidante basado en cloro al ácido sulfámico obtenido - mezcla acuosa alcalina, y mezclar la mezcla acuosa obtenida finalmente para formar un agente de solución acuosa.

(4) El método para producir el agente a base de cloro combinado de acuerdo con el punto (3) anterior, en donde la solución acuosa de álcali tiene un contenido en agua de 50 - 65% en peso.

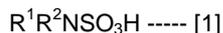
(5) Un método de tratamiento con cloro, que comprende añadir el agente a base de cloro combinado de acuerdo con el punto (1) anterior a un sistema de agua, de modo que la concentración de cloro libre sea de 0,1 mg/L o inferior y la concentración total de cloro sea de 1 - 50 mg/L.

5 (6) El método de tratamiento con cloro de acuerdo con el punto (5) anterior, en el que el sistema de agua es un sistema de agua de alimentación para una membrana de ósmosis inversa.

De acuerdo con la presente invención, la concentración de cloro libre, cloro combinado y la concentración total de cloro se proporcionan en la norma JIS K 0400-33-10:1999 y se mide como concentración de  $\text{Cl}_2$  por el método DPD utilizando N,N-dietil-1,4-fenilendiamina. El cloro libre se considera cloro que se encuentra en forma de ácido hipocloroso, ion hipoclorito o cloro disuelto. El cloro combinado se considera cloro que se encuentra en forma de cloramina o cloramina orgánica que se mide por el método DPD pero excluyendo el cloro libre. El cloro total se considera cloro en forma de cloro libre y/o cloro combinado.

Un agente a base de cloro combinado es un agente que forma el cloro combinado anterior. El agente a base de cloro combinado de acuerdo con la presente invención se define como en el punto (1) anterior. En el agente a base de cloro combinado de la presente invención, la relación en la composición entre el agente oxidante basado en cloro y el ácido sulfámico en el agente acuoso es preferiblemente de 0,45 - 0,55 Cl / N (relación molar), la relación en la composición entre el agente oxidante basado en cloro y el álcali en el agente acuoso es preferiblemente de 0,30 - 0,36 Cl / metal alcalino (relación molar). La relación Cl / N (relación molar) anterior se corresponde a la relación entre el número de moles de  $\text{Cl}_2$  del agente oxidante medido de acuerdo con JIS K 0400-33-10:1999 y el número de moles de ácido sulfámico compuesto por N. La relación N / metal alcalino (relación molar) anterior se corresponde a la relación entre el número de moles anterior de ácido sulfámico y el número de moles de metal alcalino formado por hidróxido de metal alcalino.

El ácido sulfámico para formar el agente a base de cloro combinado es ácido amidosulfúrico representado por



25 en donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  indican cada uno H o un grupo hidrocarburo que tiene un número de carbonos de 1-6, independientemente. El ácido sulfámico preferible es aquel en sentido estricto, en donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  indican cada uno H, mientras que el ácido N-metil sulfámico, el ácido N,N-dimetil sulfámico, el ácido N-fenil sulfámico, etc., se pueden emplear. El ácido sulfámico se puede usar en estado de ácido libre (en polvo) o sulfamato tal como una sal de metal alcalino, incluyendo sal de sodio y sal de potasio.

30 El álcali para la preparación de un agente a base de cloro combinado consiste en hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Un agente oxidante basado en cloro incluye ácido hipocloroso, ácido cloroso y una sal soluble en agua de los mismos, tal como una sal de metal alcalino de los mismos. Estos preferiblemente no tienen ningún contenido en cloruro de sodio. Mediante el control del contenido en cloruro de sodio en el agente acuoso en 50.000 mg/L o menos, se evita la precipitación de la sal y se incrementa la estabilidad de un agente oxidante halogenado.

35 El agente a base de cloro combinado se produce por un método descrito en los puntos (3) y (4) anteriores. El álcali consiste en hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, que mantiene la solubilidad cuando se forma la solución acuosa del agente a base de cloro combinado.

40 El ácido sulfámico se puede añadir en forma de sulfamato. Un sulfamato utilizable incluye sulfamato sódico, sulfamato potásico y sulfamato de amonio que son solubles cuando se forma la solución acuosa del agente a base de cloro combinado. El ácido sulfámico se añade con el fin de que la concentración de ácido sulfámico en el agente de la solución acuosa vuelva a tener la concentración anterior. El ácido sulfámico se puede añadir en forma de polvo o en solución acuosa de ácido sulfámico o sulfamato. En el caso de emplear sulfamato, la cantidad de metal alcalino contenida en el sulfamato se calcula como álcali. En el caso de emplear una solución acuosa, la cantidad de agua contenida en la solución acuosa se añade como agua en la solución acuosa de álcali.

45 El agente oxidante basado en cloro es preferiblemente ácido hipocloroso o hipoclorito que se añade preferiblemente como una solución acuosa que tiene una concentración de cloro ( $\text{Cl}_2$ ) disponible de 5 - 20% en peso, preferiblemente de 10 - 15% en peso. Se opta por una cantidad adicional de agente oxidante basado en cloro con el fin de que la concentración de cloro combinado en el agente de solución acuosa se convierta en la concentración anterior como concentración de cloro ( $\text{Cl}_2$ ) disponible, y que la proporción en la composición entre agente oxidante basado en cloro y compuesto sulfámico Cl / N (relación molar) se convierta en la relación anterior, por lo que se produce de manera eficaz un agente a base de cloro combinado del agente de solución acuosa, superior en reactividad, estabilidad, manejo y falta de olor a cloro sin formación de espuma y emisiones con olor a cloro. En este caso, un agente oxidante basado en cloro se añade preferiblemente y se mezcla gradualmente.

55 El agente a base de cloro combinado de acuerdo con la presente invención, tal como se ha producido anteriormente, se utiliza añadiéndolo al sistema de agua para el tratamiento con cloro. El agente tiene una concentración baja de cloro libre y una concentración elevada de cloro combinado, de manera que la concentración de cloro combinado del sistema de agua al que se añade el agente, se puede aumentar incluso cuando se añade con una concentración

baja de cloro libre. Ya que el cloro en el agente a base de cloro combinado está en una forma definida mediante el equilibrio entre el cloro libre y el cloro combinado (cloro total), se supone que, incluso en caso de una concentración baja de cloro libre, el cloro almacenado de forma latente en forma de cloro combinado, se libera gradualmente para proporcionar un efecto a través de un agente de cloro, tal como la esterilización. Por lo tanto, el sistema de agua añadido con el agente a base de cloro combinado se encuentra en un estado de esterilización activo, de modo que se evita la formación de limo. El agente a base de cloro combinado se puede añadir al sistema de agua con una concentración de cloro libre de 0,1 mg/L o inferior, para llevar a cabo el tratamiento con cloro. En este caso, la concentración total de cloro puede ser de 1 - 50 mg/L.

El agente a base de cloro combinado de acuerdo con la presente invención se usa adecuadamente como un agente para el control de limo para una membrana de OI. Una membrana de OI es una membrana de permeación para separar y eliminar solutos tales como sales, materias orgánicas, etc. del agua que se va a tratar por ósmosis inversa. Las membranas de OI que se utilizan generalmente para el tratamiento con membranas de ósmosis inversa son un objeto adecuado de la presente invención. Según el material de la membrana de OI, la presente invención es especialmente eficaz para una membrana de polímero que tiene un grupo que contiene nitrógeno, tal como poliamida (especialmente poliamida aromática con baja tolerancia al cloro), poliurea y polipiperazina-amida, aunque otras membranas de OI basadas, por ejemplo, en acetato de celulosa pueden ser aplicables. La membrana de OI puede tener una estructura de módulo tal como de tipo espiral, de tipo fibra hueca, de tipo tubular y de tipo membrana plana.

El agua que es el objetivo que se va a tratar mediante el tratamiento con una membrana de OI de acuerdo con la presente invención, puede ser agua que se va a tratar que contiene sustancias contaminantes. Un agua de este tipo que se va a tratar se somete a un tratamiento previo para la eliminación de sustancias contaminantes bajo la presencia de cloro libre, para eliminar el poder contaminante de una membrana de OI y para controlar que la concentración de cloro libre sea de 0,1 mg/L o inferior, por lo que el tratamiento con una membrana de OI se puede realizar de manera eficaz a la vez que se evita la contaminación y el deterioro de la membrana de OI. Con el fin de controlar la concentración de cloro libre del agua tratada previamente para que tenga el valor anterior, se puede añadir al agua tratada previamente un agente reductor. De acuerdo con la presente invención, un agua de este tipo que se va a tratar en la membrana de OI, se somete a tratamiento con cloro mediante la adición del agente a base de cloro combinado, para controlar que la concentración de cloro libre sea 0,1 mg/L o inferior, por lo que se puede realizar un control del limo con la membrana de OI. En este caso, la concentración total de cloro puede ser de 1 - 50 mg/L.

[Efecto de la invención]

De acuerdo con la presente invención, se puede obtener un agente a base de cloro combinado que tiene una concentración baja de cloro libre y una concentración elevada de cloro combinado, por lo que la concentración de cloro combinado puede aumentar incluso si se añade a una concentración baja de cloro libre.

De acuerdo con el método para producir el agente a base de cloro combinado de la presente invención, un agente a base de cloro combinado de este tipo se puede producir de manera eficaz.

De acuerdo con el método de tratamiento con cloro de la presente invención, el tratamiento con cloro en condiciones de una concentración baja de cloro libre se puede realizar mediante la adición del agente a base de cloro combinado anterior. En el caso de que el agente a base de cloro combinado se use como agente de control de limo de la membrana de OI, el control del limo se lleva a cabo sin dañar la membrana de OI, por lo que el tratamiento con la membrana de OI se puede llevar a cabo de manera eficaz.

### Descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un gráfico que muestra la correlación entre Cl/N (relación molar) y la concentración de cloro libre en los Ejemplos 1 - 3 y los Ejemplos Comparativos 1 - 3.

La Fig. 2 es un gráfico que muestra las variaciones del permeado y la caída de presión en el Ejemplo 4.

La Fig. 3 es un gráfico que muestra la variación del rechazo de sal en el Ejemplo 4.

La Fig. 4 es un gráfico que muestra la variación del permeado y la caída de presión en el Ejemplo Comparativo 9.

La Fig. 5 es un gráfico que muestra la variación del rechazo de sal en el Ejemplo Comparativo 9.

La Fig. 6 es un gráfico que muestra la variación del permeado y la caída de presión en el Ejemplo Comparativo 10.

La Fig. 7 es un gráfico que muestra la variación del rechazo de sal en el Ejemplo Comparativo 10.

[Realización de la invención]

A continuación, la presente invención se explica por medio de Ejemplos y Ejemplos Comparativos en donde % significa "% en peso" y parte significa "parte en peso", a no ser que se proporcione una indicación específica.

**Ejemplos**

[Ejemplos 1-3]:

5 En una cantidad que se muestra para cada Ejemplo en la Tabla 1, a agua pura se añadió hidróxido de sodio para disolver, después se añadió ácido sulfámico (ácido sulfámico en polvo en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> en la fórmula 1 anterior indican cada uno H) para disolver, y después se añadió hipoclorito sódico en una cantidad que se muestra para cada Ejemplo en la Tabla 1, para disolver, con lo que se produjo el agente a base de cloro combinado del agente de solución acuosa de cada Ejemplo. Las características, la concentración de cloro libre y la concentración total de cloro de los agentes de la solución acuosa obtenida se muestran en la Tabla 1. En las Tablas 1 - 4, NaOH (Na mol/L), N (mol/L) y el cloro disponible (mol/L) se muestran como un valor, cada uno calculado como si la densidad relativa de la solución fuera 1,3.

10

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Componente principal	Agente a base de Cl comb.	Agente a base de Cl comb.	Agente a base de Cl comb.
Agua pura (parte)	15,5	13,2	8,6
48% de NaOH (parte)	19,5	20,8	23,4
Ácido sulfámico (parte)	15,0	16,0	18,0
12% de NaClO (Cl <sub>2</sub> ) (parte)	50,0	50,0	50,0
Total (parte)	100	100	100
NaOH (Na mol/L)	3,043	3,246	3,651
N (mol/L)	2,009	2,143	2,411
Cl disponible (mol/L)	1,099	1,099	1,099
N/Na (relación molar)	0,66	0,66	0,66
Cl/N (relación molar)	0,55	0,51	0,46
Cl/Na (relación molar)	0,36	0,34	0,30
pH (cuando se prepara)	pH >13	pH >13	pH >13
Cl libre (cuando se prepara) (mg/L)	<1000	<1000	<1000
Cl total (cuando se prepara) (%)	6,9	6,9	6,9
Apariencia (cuando se prepara)	Buena	Buena	Buena
pH (después de 7 días de almacenamiento a 40°C)	pH >13	pH >13	pH >13
Cl libre (después de 7 días de almacenamiento a 40°C) (mg/L)	930	920	940
Cl total (después de 7 días de almacenamiento a 40°C) (%)	6,9	6,9	6,9

## ES 2 602 473 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Apariencia (después de 7 días de almacenamiento a 40°C)	Buena	Buena	Buena
Apariencia (después de 7 días de almacenamiento a -5°C)	Buena	Buena	Buena

[Ejemplos Comparativos 1-3]:

5 Los Ejemplos 1-3 se llevaron a cabo, excepto que la composición de cada componente se cambió como se describe en la Tabla 2. Los resultados de los Ejemplos Comparativos 1 - 3 se muestran en la Tabla 2. En el Ejemplo Comparativo 1, se añadieron dos partes de benzotriazol como otro componente para sumar una cantidad total de 100 partes, que se muestra con \*1 en la Tabla 2.

[Tabla 2]

	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp. 3
Componente principal	Agente a base de Cl comb.	Agente a base de Cl comb.	Agente a base de Cl comb.
Agua pura (parte)	6,7	12,4	6,6
48% de NaOH (parte)	19,3	15,6	18,9
Ácido sulfámico (parte)	12,0	12,0	14,5
12% de NaClO (Cl <sub>2</sub> ) (parte)	60,0	60,0	60,0
Total (parte)	100 *1	100	100
NaOH (Na mol/L)	3,012	2,434	2,949
N (mol/L)	1,607	1,607	1,942
Cl disponible (mol/L)	1,319	1,319	1,319
N/Na (relación molar)	0,53	0,66	0,66
Cl/N (relación molar)	0,82	0,82	0,68
Cl/Na (relación molar)	0,44	0,54	0,45
pH (cuando se prepara)	pH >13	pH >13	pH >13
Cl libre (cuando se prepara) (mg/L)	6000	6000	2000
Cl total (cuando se prepara) (%)	7,7	7,7	7,7
Apariencia (cuando se prepara)	Buena	Buena	Buena
pH (después de 7 días de almacenamiento a 40°C)	pH >13	pH >13	pH >13

## ES 2 602 473 T3

	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp. 3
Libre de Cl (después de 7 días de almacenamiento a 40°C) (mg/L)	8000	-	-
Cl total (después de 7 días de almacenamiento a 40°C) (%)	7,1	-	-
Apariencia (después de 7 días de almacenamiento a 40°C)	Buena	Buena	Buena
Apariencia (después de 7 días de almacenamiento a -5°C)	Buena	Buena	Buena

[Ejemplos comparativos 4-6]:

5 Los Ejemplos 1-3 se llevaron a cabo, excepto que se cambió la composición de cada componente como se describe en la Tabla 3, en donde el ácido sulfámico no era capaz de disolverse en la solución acuosa de agua pura a la que se había añadido hidróxido de sodio (mostrado como "Depósito"). Los resultados de los Ejemplos Comparativos 4 - 6 se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

	Ejemplo Comp. 4	Ejemplo Comp. 5	Ejemplo Comp. 6
Componente principal	Agente a base de Cl comb.	Agente a base de Cl comb.	Agente a base de Cl comb.
Agua pura (parte)	6,6	4,0	6,7
48% de NaOH (en parte)	24,4	26,0	27,3
Ácido sulfámico (parte)	19,0	20,0	21,0
12% de NaClO (Cl <sub>2</sub> ) (parte)	50,0	50,0	45,0
Total (parte)	100	100	100
NaOH (Na mol/L)	3,808	4,057	4,260
N (mol/L)	2,545	2,678	2,812
Cl disponible (mol/L)	1,099	1,099	0,989
N/Na (relación molar)	0,67	0,66	0,66
Cl/N (relación molar)	0,43	0,41	0,35
Cl/Na (relación molar)	0,29	0,27	0,23
pH (cuando se prepara)	-	-	-
Cl libre (cuando se prepara) (mg/L)	-	-	-
Cl total (cuando se prepara) (%)	-	-	-

ES 2 602 473 T3

	Ejemplo Comp. 4	Ejemplo Comp. 5	Ejemplo Comp. 6
Apariencia (cuando se prepara)	Depósito	Depósito	Depósito
pH (después de 7 días de almacenamiento a 40°C)	-	-	-
Cl libre (después de 7 días de almacenamiento a 40°C) (mg/L)	-	-	-
Cl total (después de 7 días de almacenamiento a 40°C) (%)	-	-	-
Apariencia (después de 7 días de almacenamiento a 40°C)	-	-	-
Apariencia (después de 7 días de almacenamiento a -5°C)	-	-	-

[Ejemplos comparativos 7-8]:

5 Los Ejemplos 1-3 se llevaron a cabo, excepto que se cambió la composición de cada componente como se describe en la Tabla 4, en donde el ácido sulfámico no era capaz de disolverse en la solución acuosa de agua pura con adición de hidróxido sódico. Los resultados de los Ejemplos Comparativos 7 - 8 se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 4]

	Ejemplo Comp. 7	Ejemplo Comp. 8
Componente principal	Agente a base de Cl comb.	Agente a base de Cl comb.
Agua pura (parte)	13,6	9,0
48% de NaOH (parte)	23,4	26,0
Ácido sulfámico (parte)	18,0	20,0
12% de NaClO (Cl <sub>2</sub> ) (parte)	45,0	45,0
Total (parte)	100	100
NaOH (Na mol/L)	3,651	4,057
N (mol/L)	2,411	2,678
Cl disponible (mol/L)	0,989	0,989
N/Na (relación molar)	0,66	0,66
Cl/N (relación molar)	0,41	0,37
Cl/Na (relación molar)	0,27	0,24
pH (cuando se prepara)	-	-

	Ejemplo Comp. 7	Ejemplo Comp. 8
Cl libre (cuando se prepara) (mg/L)	-	-
Cl total (cuando se prepara) (%)	-	-
Apariencia (cuando se prepara)	Depósito	Depósito
pH (después de 7 días de almacenamiento a 40°C)	-	-
Cl libre (después de 7 días de almacenamiento a 40°C) (mg/L)	-	-
Cl total (después de 7 días de almacenamiento a 40°C) (%)	-	-
Apariencia (después de 7 días de almacenamiento a 40°C)	-	-
Apariencia (después de 7 días de almacenamiento a -5°C)	-	-

5 En los Ejemplos 1-3 y los Ejemplos Comparativos 1-3, la correlación entre la concentración de cloro libre/ácido sulfámico (relación molar), a saber Cl/N (relación molar) y la concentración de cloro libre se muestra en la Fig. 1, en donde las concentraciones de cloro libre en los Ejemplos Comparativos 1-3 se calcularon de manera que la concentración total de cloro era 6,9%, igual que en los Ejemplos 1-3.

10 El resultado anterior muestra que en los Ejemplos 1-3 la concentración de cloro libre en el agente acuoso es de 1000 mg/L o inferior, la cual es un 2% en peso inferior o menos a la concentración de cloro total, y que en los Ejemplos Comparativos 1-3, la concentración de cloro libre en el agente acuoso es superior a 1000 mg/L, que es un 2% en peso superior a la concentración total de cloro. Aunque la concentración total de cloro en los Ejemplos 1-3 es menor que en los Ejemplos Comparativos 1-3, la diferencia de la concentración total de cloro es menor que la diferencia de la concentración de cloro libre. También se muestra que en los Ejemplos Comparativos 4-8, no se puede producir un agente acuoso porque se produce un depósito.

[Ejemplo 4]:

15 El agua de refrigeración descargada desde una torre de refrigeración se añadió con un agente a base de cloro combinado y se sometió a un tratamiento de coagulación, filtración y tratamiento con carbón activo para obtener un agua tratada previamente que tenía una concentración de cloro total de 5 mg/L y una concentración de cloro libre de 0,5 mg/L. El agua tratada previamente a la que se añadió 10% en peso de solución acuosa de bisulfito de sodio, se añadió a una concentración de bisulfito de sodio de 15 mg/L, para reducir a cero el cloro total y el cloro libre contenido en el agua tratada previamente, de modo que se preparó el agua que se iba a tratar. A esta agua que se iba a tratar, se añadió el agente a base de cloro combinado obtenido en el Ejemplo 2, de manera que la concentración total de cloro era de 1,2 mg/L y la concentración de cloro libre era de 0,05 mg/L. El agua que se iba a tratar se presurizó a 1,5 MPa con una bomba y se suministró a un espacio concentrado de un aparato de tratamiento con membrana de OI para llevar a cabo el tratamiento con OI. El aparato de tratamiento con membrana de OI se instaló con un elemento de membrana OI de tipo espiral de 101 mm de poliamida aromática ("ES 20 - D4" de Nitto Electric Industrial Co., Ltd) en un recipiente.

25 Durante 3 meses tuvo lugar el funcionamiento continuo en las condiciones anteriores, sin deterioro de la membrana de OI, sin aumento de la caída de presión y sin problemas de limo. En el período, las variaciones del permeado y de la caída de presión se muestran en la Fig. 2 y la variación del rechazo de sal se muestra en la Fig. 3, en donde se confirma que no se produce una obstrucción por limo porque no hay un aumento de la caída de presión y ninguna disminución del flujo desde el inicio de la operación. Además, también se confirma que no se produce un deterioro de la calidad del agua producida mediante una adhesión de contaminantes a la membrana de OI o un deterioro de la membrana de OI, porque no se produce ninguna disminución del rechazo de sal desde el inicio de la operación.

[Ejemplo comparativo 9]:

35 El Ejemplo 4 se llevó a cabo, excepto que al agua tratada previamente que se iba a suministrar a la membrana de OI, se añadió además un agente a base de cloro, de modo que la concentración de cloro total era de 13 mg/L y la concentración de cloro libre era de 0,2 mg/L. En el período, la variación del permeado y la caída de presión se muestran en la Fig. 4 y la variación del rechazo de sal se muestra en la Fig. 5, en donde se reconoce que se produce un

deterioro de la membrana de OI.

[Ejemplo comparativo 10]:

5 El Ejemplo 4 se llevó a cabo, excepto que al agua que se iba a tratar en el tratamiento previo no se añadió un agente de cloro, y que el agua tratada previamente con una concentración de cloro libre de 0,0 mg/L se suministró a una membrana de OI. En el período, las variaciones del permeado y la caída de presión se muestran en la Fig. 6 y la variación del rechazo de sal se muestra en la Fig. 7, en donde se reconoce que se produce una disminución del flujo por la formación de limo.

**Aplicación industrial de la invención**

10 La presente invención se puede aplicar a un agente a base de cloro combinado, utilizado como agente de control de limo para una membrana de ósmosis inversa y se utiliza con otros agentes de tratamiento a base de cloro, a un método de producción del mismo y al método de tratamiento con cloro como uso del mismo, especialmente a un método de tratamiento a base de cloro para el control del limo en una membrana de ósmosis inversa.

**REIVINDICACIONES**

1. Un agente a base de cloro combinado en forma de un agente acuoso que comprende un álcali seleccionado a partir de un grupo que consiste en hidróxidos de metal alcalino, un ácido sulfámico o una sal del mismo, y un agente oxidante basado en cloro,
- 5 en donde la relación en la composición entre el agente oxidante basado en cloro y el ácido sulfámico está en el intervalo de 0,45 a 0,6 Cl / N (relación molar),
- la relación en la composición entre el agente oxidante basado en cloro y el álcali está en el intervalo de 0,3 a 0,4 Cl / metal alcalino (relación molar), y
- 10 la relación en la composición entre el ácido sulfámico o una sal del mismo y el álcali en el agente de solución acuosa está en el intervalo de 0,5 a 0,7 N / metal alcalino (relación molar),
- la cantidad de metal alcalino contenida en la sal de ácido sulfámico se calcula como álcali,
- el "Cl" en Cl / N (relación molar) y en Cl / metal alcalino (relación molar) y las expresiones: "cloro libre" y "cloro total" muestran el número de moles de Cl<sub>2</sub> del agente oxidante medido de acuerdo con la norma JIS K 0400-33-10:1999,
- el pH del agente acuoso es 13 o superior,
- 15 la concentración de cloro libre en el agente acuoso es de 1000 mg/L o inferior y el 2% en peso o inferior de la concentración total de cloro, y
- el ácido sulfámico para formar el agente a base de cloro combinado es un ácido amidosulfúrico representado por la siguiente Fórmula [1]:
- $R^1R^2NSO_3H$ ----[1], en donde
- 20 en la Fórmula [1], R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> indican cada uno independientemente H o un grupo hidrocarburo que tiene un número de átomos de carbono de 1-6.
2. Un agente de control de limo para una membrana de ósmosis inversa, que comprende el agente a base de cloro combinado según la reivindicación 1.
3. Un método para producir el agente a base de cloro combinado según la reivindicación 1 o 2, que comprende añadir ácido sulfámico o una sal del mismo a una solución acuosa de álcali seleccionado a partir de un grupo que consiste en hidróxidos de metal alcalino para disolver,
- 25 añadir un agente oxidante basado en cloro a la mezcla acuosa de ácido sulfámico - álcali obtenida, y
- mezclar la mezcla acuosa obtenida finalmente para formar un agente de solución acuosa.
4. El método para producir el agente a base de cloro combinado según la reivindicación 3, en donde la solución acuosa de álcali tiene un contenido en agua de 50 - 65% en peso.
- 30 5. Un método de tratamiento con cloro, que comprende añadir el agente a base de cloro combinado según la reivindicación 1 a un sistema de agua de modo que la concentración de cloro libre sea de 0,1 mg/L o inferior y la concentración total de cloro sea de 1 - 50 mg/L.
6. El método de tratamiento con cloro según la reivindicación 5, en el que el sistema de agua es un sistema de agua de alimentación para una membrana de ósmosis inversa.

Fig. 1

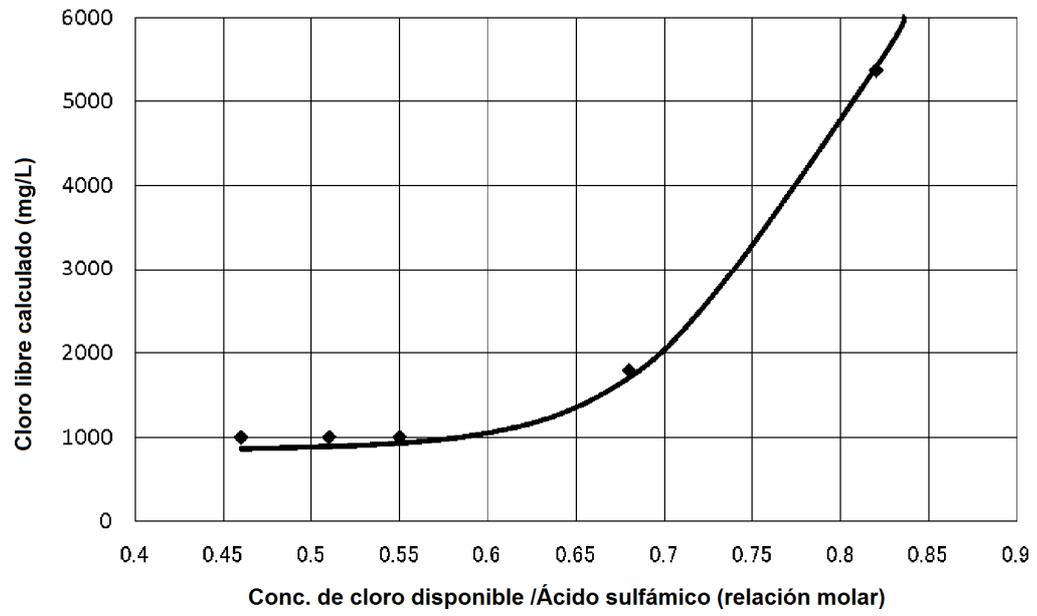


Fig. 2

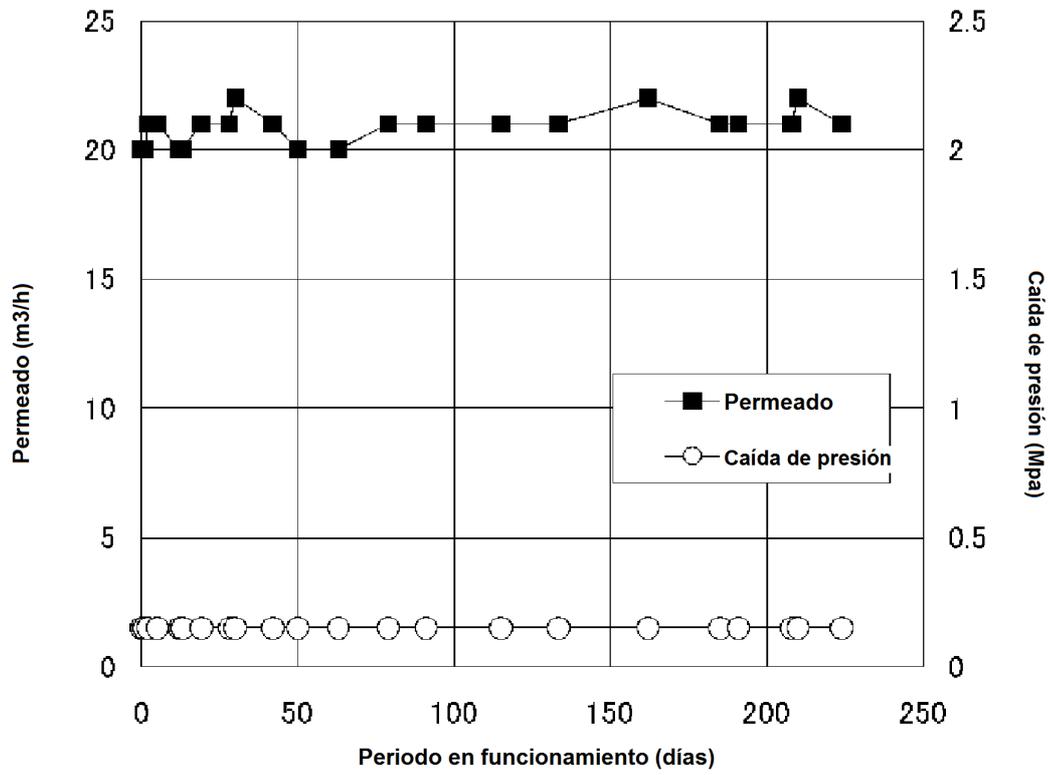


Fig. 3

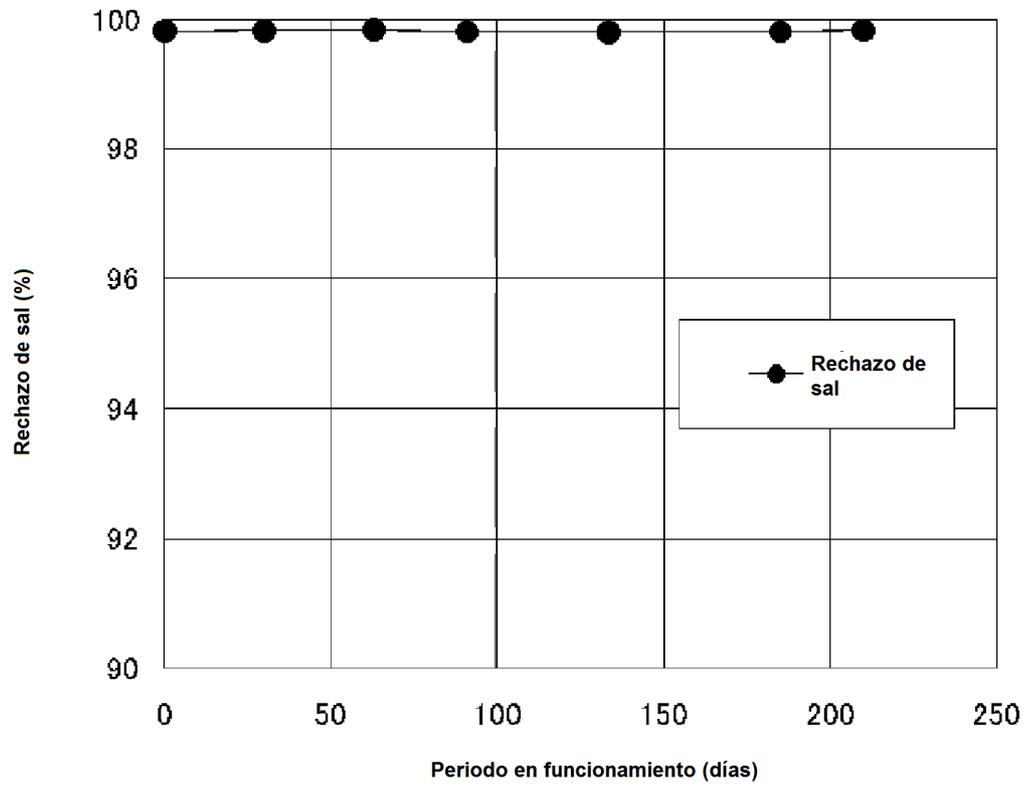


Fig. 4

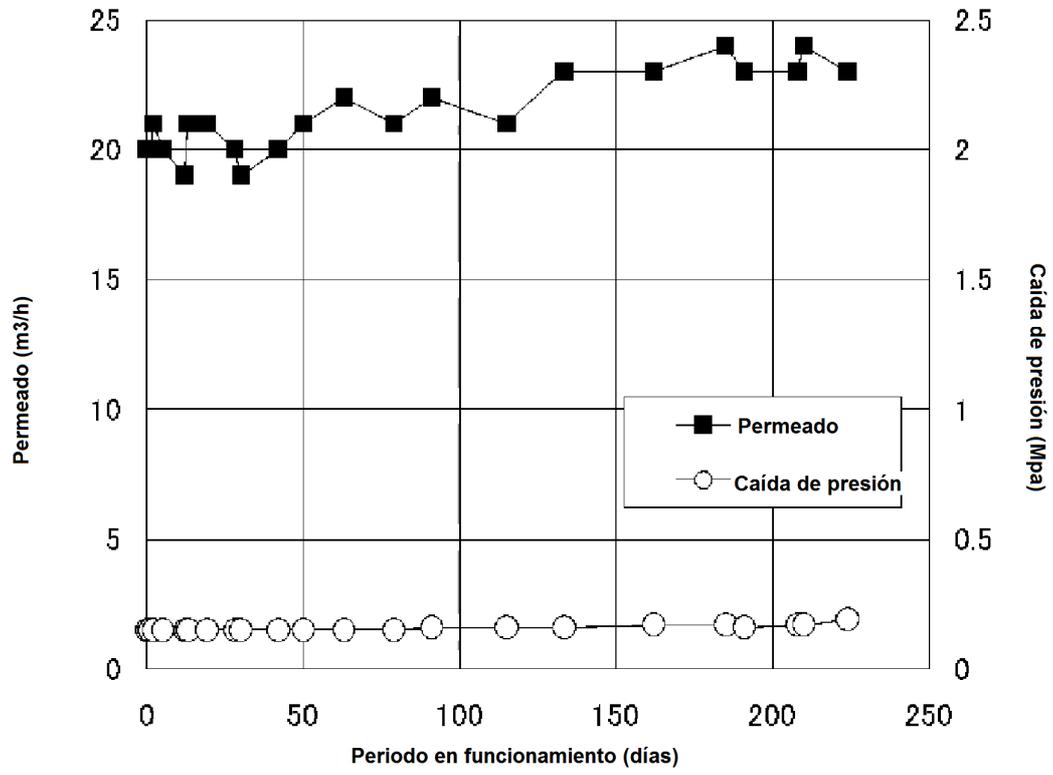


Fig. 5

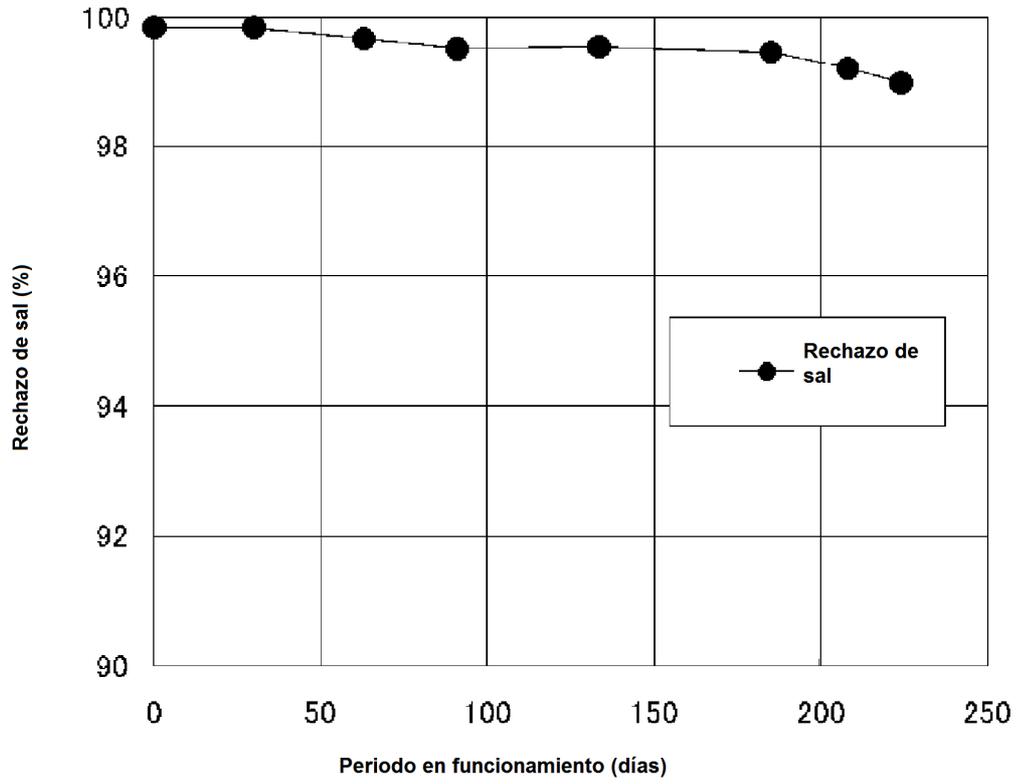


Fig. 6

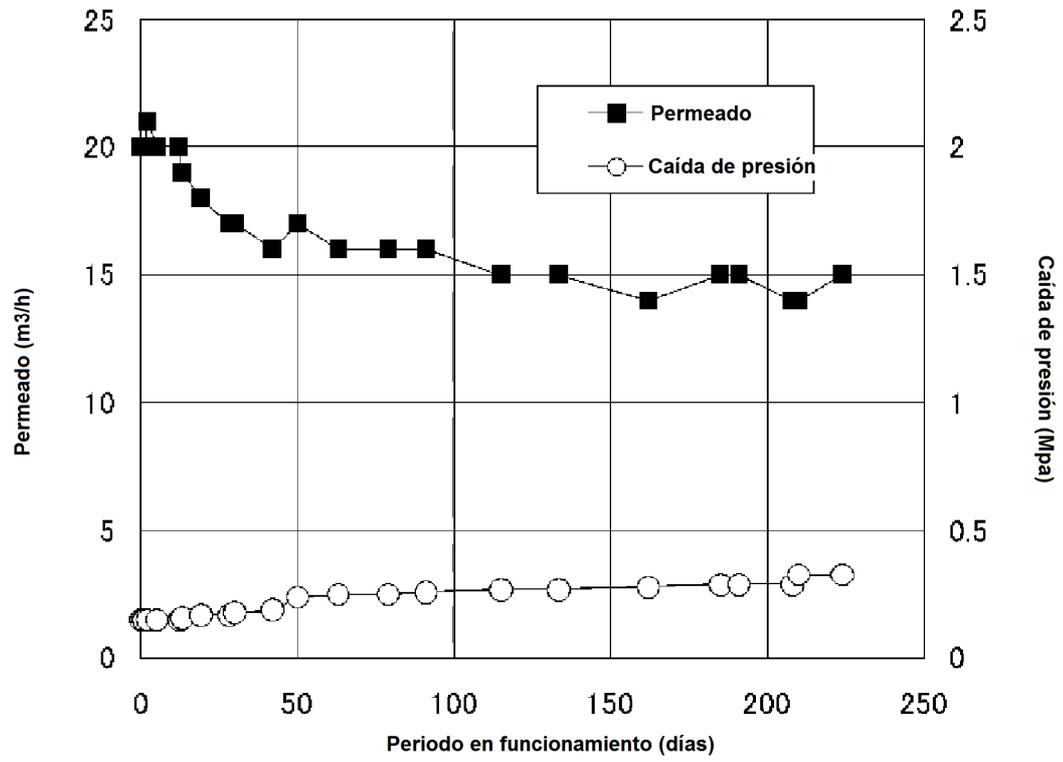


Fig. 7

