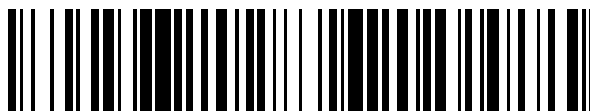


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 682**

51 Int. Cl.:

A01N 33/14 (2006.01)

C02F 1/76 (2006.01)

A01N 59/08 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2005 PCT/IL2005/000039**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2005 WO05067380**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2005 E 05703082 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 1711057**

54 Título: **Biocidas**

30 Prioridad:

14.01.2004 US 536851 P

14.01.2004 US 536811 P

14.01.2004 US 536853 P

14.01.2004 US 536852 P

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

21.04.2017

73 Titular/es:

A.Y. LABORATORIES LTD. (100.0%)

P.O. BOX 20686

TEL AVIV 61206, IL

72 Inventor/es:

BARAK, AYALA

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 2 609 682 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

Biocidas

Campo de la invención

La invención se refiere a un método y aparato para inhibir el crecimiento de organismos vivos.

5 Antecedentes

Se cree que las Patentes de EE.UU. N° 5.795.487; 5.976.386; 6.110.387; 6.132.628; 6.429.181; 6.478.972 y 6.533.958, la Patente británica N° 1600289 y la Solicitud de Patente de EE.UU. publicada N° 20030121868, representan técnica anterior relevante.

Sumario de la invención

10 En algunas realizaciones de la invención, se proporcionan métodos para controlar el crecimiento microbiano o de biopelícula en un medio. Es común para estas realizaciones de la invención que el medio se seleccione del grupo que consiste en: agua de elaboración de fábricas de pulpa y papel, agua de torres de enfriamiento, agua residual, agua residual reciclada, suspensiones de arcilla, suspensiones de almidón, lodo, suelo, suspensión coloidal y agua de riego y disoluciones fuertemente reductoras y el método comprende mezclar un compuesto que contiene nitrógeno con al menos un átomo de nitrógeno primario, secundario o terciario o una sal del mismo, con una disolución de oxidante de hipoclorito para formar un biocida, siendo la relación molar de átomos de nitrógeno primarios, secundarios y terciarios en al menos un compuesto a hipoclorito al menos 1:1 y aplicar el biocida al medio.

15 Se apreciará que, aunque el término "biocida" se usa por toda la presente descripción y las reivindicaciones, en algunas realizaciones de la invención no se requiere que se efectúe la destrucción de microorganismos para conseguir el control de crecimiento microbiano o crecimiento de biopelícula.

20 También se apreciará que, en algunas partes de la descripción y las reivindicaciones, se hace referencia a una disolución de hipoclorito o a una disolución de hipoclorito, mientras en otras partes de la descripción y las reivindicaciones, se hace referencia a una dilución de hipoclorito que se prepara a partir de una disolución de hipoclorito. Sin tener en cuenta el término usado, en esas realizaciones de la invención en las que se mezcla hipoclorito con un compuesto que contiene nitrógeno, la concentración del hipoclorito no debería ser mayor que 24.000 ppm como cloro total inmediatamente antes de mezclamiento con el compuesto que contiene nitrógeno.

25 Se apreciará que el mezclamiento del compuesto que contiene al menos un átomo de nitrógeno primario, secundario o terciario, o sal del mismo, con hipoclorito tendrá lugar en disolución, y que en disolución el compuesto que contiene al menos un átomo de nitrógeno primario, secundario o terciario, o la sal del mismo, puede estar en equilibrio con una forma ionizada, tautómera u otra forma que sea diferente que la forma que tenga el compuesto cuando no esté en disolución. También se apreciará que cuando se usen sales de dichos compuestos, en disolución puede haber equilibrio que implique intercambio de protones entre los componentes de la sal mismos y/o entre uno o más componentes de la sal y disolvente. Así, por toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, cuando se hace referencia a un compuesto que contiene al menos un átomo de nitrógeno primario, secundario o terciario, o una sal del mismo, o a subgrupos de dicho compuesto o una sal del mismo, por ejemplo, un compuesto de la fórmula R^1R^2N-A-B o sal del mismo, se entenderá que esta expresión significa que incluye todas las formas protonadas, desprotonadas y tautómeras del compuesto o sal del mismo que pueden existir en disolución en el momento del mezclamiento con hipoclorito.

30 En algunas realizaciones de la invención, se emplea un compuesto que contiene nitrógeno que es una molécula anfótera que contiene al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en COOH y SO₃H y al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en un resto amino primario, un resto amino secundario y un resto amino terciario. En otras realizaciones de la invención, se emplea una forma aniónica de dicha molécula anfótera y en algunas de esas realizaciones, el contraión es de la forma $[NH_2R^3R^4]^+$, en el que R³ y R⁴ se definen a continuación.

35 Se apreciará que cuando se hace referencia a una sal de la forma $Y^x[NH_2R^3R^4]^+$ o $Y^x[NHR^3R^4Cl]^+$ y se indica que, Y es un ácido, la acidez de este ácido se considera respecto al compuesto NHR^3R^4 .

Se proporciona, de acuerdo con una realización de la invención, un método para controlar crecimiento microbiano o de biopelícula en un medio, comprendiendo el método mezclar una sal de la fórmula $Y^x[NH_2R^3R^4]^+$ y una disolución acuosa de un oxidante de hipoclorito para formar un biocida que comprende una sal de la fórmula $Y^x[NHR^3R^4Cl]^+$

en la que:

40 Y^x es una forma básica de un ácido Y que contiene al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en un resto amino primario, un resto amino secundario, un resto amino terciario, un resto amido, un resto imido, un resto sulfamido, un resto sulfimido y un resto aminoimino y

$[NH_2R^3R^4]^+$ es una forma ácida de una base NHR^3R^4 en la que:

R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C₁₋₈,

o R³ y R⁴, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados de: alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, halógeno, hidroxilo, -O-alquilo C₁₋₆ u -O-cicloalquilo C₃₋₈ y

5 x es 1 a 3;

y la relación molar de [NH₂R³R⁴]⁺ a hipoclorito es al menos 1:1,

y aplicar el biocida al medio.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, Y se selecciona del grupo que consiste en moléculas lineales, ramificadas y cíclicas que contienen al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en: un resto amido, un resto imido, un resto sulfamido, un resto sulfimido y un resto aminoimino e Y^x es una forma básica de la molécula. En algunas variaciones de esta realización de la invención, en Y^x al menos uno de al menos un resto amido, resto imido, resto sulfamido, resto sulfimido o resto aminoimino se ioniza a la correspondiente forma aniónica.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, Y se selecciona del grupo que consiste en moléculas anfóteras que contienen al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en COOH y SO₃H y al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en un resto amino primario, un resto amino secundario y un resto amino terciario e Y^x es una forma aniónica de la molécula anfótera. En algunas variaciones de esta realización de la invención, al menos uno de al menos un COOH y SO₃H se ioniza a la correspondiente forma aniónica.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, Y^x es de la fórmula [R¹R²N-A-COO]^x o [R¹R²N-A-SO₃]^x, en las que:

20 A es un enlace, alquilo C₁₋₂₀ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂₋₂₀ de cadena lineal o ramificada, alquino C₂₋₂₀ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₃₋₁₀, alquil C_{4-C20}-cicloalquilo de cadena lineal o ramificada, cicloalqueno C₄₋₁₀, cicloalquino C₄₋₁₀ o arilo C_{6-C10}, en los que cada alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, alquil C_{4-C20}-cicloalquilo, cicloalqueno C₄₋₁₀, cicloalquino C₄₋₁₀ o arilo C_{6-C10} está sustituido
 25 opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de: -COOH, -COH, -SCH₃, -NH₂, =NH, -NHC(=NH)NH₂, -C(=O)NH₂, -OH, 4-hidroxifenilo, 5-imidazolilo, 3-indolilo, halógeno, -SO₃H, =O, alquilo C₁₋₈, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquil C₄₋₉-alquilo, fenilo, 4-metilfenilo, bencilo, -O-cicloalquilo C₃₋₈, -O-cicloalquil C₄₋₉-alquilo, -O-fenilo, -O-4-metilfenilo, -O-bencilo, -SO₂R⁷ o -NHR⁷ en los que R⁷ es H, alquilo C₁₋₈, fenilo, 4-metilfenilo, bencilo o -NH₂ y en los que cada alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, alquil C_{4-C20}-cicloalquilo, cicloalqueno C₄₋₁₀, cicloalquino C₄₋₁₀ o arilo C_{6-C10} contiene opcionalmente uno a tres heteroátomos seleccionados
 30 de N, O y S;

R¹ y R² se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: H, alquilo C₁₋₂₀ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂₋₂₀ de cadena lineal o ramificada, alquino C₂₋₂₀ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₃₋₁₀, alquil C_{4-C20}-cicloalquilo de cadena lineal o ramificada, cicloalqueno C₄₋₁₀, cicloalquino C₄₋₁₀ o arilo C_{6-C10}, en los que cada alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, alquil C_{4-C20}-cicloalquilo, cicloalqueno C₄₋₁₀, cicloalquino C₄₋₁₀ o arilo C_{6-C10}, se sustituye opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de: -COOH, -COH, -SCH₃, -NH₂, =NH, -NHC(=NH)NH₂, -C(=O)NH₂, -OH, 4-hidroxifenilo, 5-imidazolilo, 3-indolilo, halógeno, -SO₃H, =O, alquilo C₁₋₈, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquil C₄₋₉-alquilo, fenilo, 4-metilfenilo, bencilo, -O-cicloalquilo C₃₋₈, -O-cicloalquil C₄₋₉-alquilo, -O-fenilo, -O-4-metilfenilo, -O-bencilo, -SO₂R⁷ o -NHR⁷ en los que R⁷ es H, alquilo C₁₋₈, fenilo, 4-metilfenilo, bencilo o -NH₂ y en los que cada alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, alquil C_{4-C20}-cicloalquilo, cicloalqueno C₄₋₁₀, cicloalquino C₄₋₁₀ o arilo C_{6-C10} contiene
 35 opcionalmente uno a tres heteroátomos seleccionados de N, O y S;

o R¹ y A, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros o un anillo heteroaromático de 5 a 10 miembros en el que el par electrónico libre del átomo de nitrógeno al que está unido R¹ y A no es parte del sistema pi-electrónico aromático, estando sustituido opcionalmente el anillo heterocíclico o heteroaromático de 5 a 10 miembros por uno o más grupos seleccionados de alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, halógeno, hidroxilo, -O-alquilo C₁₋₆ u -O-cicloalquilo C₃₋₈

o R¹ y R², junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros o un anillo heteroaromático de 5 a 10 miembros en el que el par de electrones libres del átomo de nitrógeno al que está unido R¹ y A no es parte del sistema pi-electrónico aromático, estando opcionalmente sustituido el anillo heterocíclico o heteroaromático de 5 a 10 miembros por uno o más grupos seleccionados de alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, halógeno, hidroxilo, -O-alquilo C₁₋₆ u -O-cicloalquilo C₃₋₈.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la concentración del oxidante de hipoclorito en la disolución acuosa de oxidante de hipoclorito inmediatamente previamente a mezclado con la sal o mezclas de sales no es mayor que 24.000 ppm como cloro total. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la concentración del oxidante de hipoclorito en la disolución acuosa de oxidante de hipoclorito inmediatamente previamente a mezclado con la sal o mezclas de sales no es mayor que 12.000 ppm como cloro total.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la sal o mezcla de sales está en una disolución acuosa en una concentración de 0,5-60% p/v inmediatamente previamente a mezclamiento con la disolución de oxidante de hipoclorito.

5 Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el mezclamiento tiene lugar en una cámara de mezcla en y fuera de la cual hay un flujo continuo de agua durante el mezclamiento.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida se aplica al medio sustancialmente a medida que se forma el biocida. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida se aplica al medio en 30 segundos de la formación del biocida. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida es aplicado al medio dentro de 60 segundos de la formación del biocida. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida es aplicado al medio dentro de 90 segundos de la formación del biocida. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida es aplicado al medio dentro de 120 segundos de la formación del biocida. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida es aplicado al medio dentro de 150 segundos de la formación del biocida. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida es aplicado al medio dentro de 180 segundos de la formación del biocida.

15 Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la cámara de mezcla es un conducto.

Según otras variaciones de esta realización de la invención, el mezclamiento tiene lugar en una cámara de mezcla fuera de la cual no hay un flujo continuo de agua durante el mezclamiento. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida se aplica al medio sustancialmente inmediatamente de la terminación del mezclamiento. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida es aplicado al medio dentro de 30 segundos de la terminación del mezclamiento. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida es aplicado al medio dentro de 60 segundos de la terminación del mezclamiento. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida es aplicado al medio dentro de 90 segundos de la terminación del mezclamiento. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida es aplicado al medio dentro de 120 segundos de la terminación del mezclamiento. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida es aplicado al medio dentro de 150 segundos de la terminación del mezclamiento. Según otras variaciones de esta realización de la invención, el biocida es aplicado al medio dentro de 180 segundos de la terminación del mezclamiento.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el oxidante de hipoclorito se selecciona del grupo que consiste en hipocloritos de metal alcalino y alcalino-térreo, hipocloritos liberados a agua de un portador de cloro estable e hipoclorito formado in situ a partir de gas cloro y mezclas de los mismos. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el portador de cloro estable se selecciona del grupo que consiste en ácido triclorocianúrico, diclorodimetilhidantoína y monoclorodimetilhidantoína. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el oxidante de hipoclorito se selecciona del grupo que consiste en hipoclorito de litio, hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de magnesio e hipoclorito de potasio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el oxidante de hipoclorito es hipoclorito de sodio.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, R^3 y R^4 son ambos H. Según otras variaciones de esta realización de la invención, uno de R^3 y R^4 es H y el otro no. Según otras variaciones de esta realización de la invención, ni R^3 ni R^4 son H.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, Y se selecciona del grupo que consiste en: ácido carbámico, ácido sulfámico, glicina, glutamina, arginina, histidina y lisina y mezcla de los mismos. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, Y se selecciona del grupo que consiste en: melamina, ácido cianúrico, hidantoína, dialquilhidantoína tal como dimetilhidantoína, biuret, succinamida, succinimida, creatina y creatinina y mezclas de los mismos.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la relación molar de $[NH_2R^3R^4]^+$ al oxidante de hipoclorito es 1:1. Según otras variaciones de esta realización de la invención, la relación molar de $[NH_2R^3R^4]^+$ al oxidante de hipoclorito es mayor que 1:1:

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la concentración del oxidante de hipoclorito en la disolución acuosa de oxidante de hipoclorito inmediatamente previamente a mezclamiento con la sal o mezcla de sales no es mayor que 24.000 ppm expresado como cloro total y la cámara de mezcla comprende un conducto por el que fluye agua como la disolución de oxidante de hipoclorito y se mezcla la sal o mezcla de sales. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la concentración del oxidante de hipoclorito en la disolución acuosa de oxidante de hipoclorito inmediatamente previamente a mezclamiento con la sal o mezcla de sales no es mayor que 12.000 ppm como cloro total. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la disolución de oxidante de hipoclorito se prepara in situ en el conducto previamente a la adición de la disolución de la sal o mezcla de sales al conducto.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la sal o mezcla de sales se diluye previamente al mezclamiento con el oxidante de hipoclorito.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida presenta un pH de entre 8,0 y 11,5 inmediatamente previamente a que se aplique al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida presenta un pH de al menos 8,5 inmediatamente previamente a que se aplique al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida presenta un pH de al menos 9,0 inmediatamente previamente a que se aplique al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida presenta un pH de al menos 9,5 inmediatamente previamente a que se aplique al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida presenta un pH de al menos 10,0 inmediatamente previamente a que se aplique al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida presenta un pH de al menos 10,5 inmediatamente previamente a que se aplique al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida presenta un pH de al menos 11,0 inmediatamente previamente a que se aplique al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida presenta un pH no mayor que 11,5 inmediatamente previamente a que se aplique al medio.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio se selecciona del grupo que consiste en agua de fábricas de pulpa y papel, agua de torres de enfriamiento, agua residual, agua residual reciclada, suspensiones de arcilla, suspensiones de almidón, lodo, suelo, suspensiones coloidales y agua de riego. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio es agua de elaboración de fábricas de pulpa y papel. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio es agua de torres de enfriamiento. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio es agua residual. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio es agua residual reciclada. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio es un lodo de arcilla. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio es una suspensión de almidón. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio es un lodo. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio es una suspensión coloidal. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio es agua de riego. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio es un medio que contiene agentes reductores fuertes o que tiene una capacidad reductora alta, a saber, un PRO no mayor que 150 milivoltios.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el oxidante de hipoclorito y la sal o mezcla de sales se mezclan en ausencia de bromuro añadido y el medio está sustancialmente exento de bromuro añadido durante la aplicación del biocida. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, no se añade bromuro al medio como un componente para enriquecer o mejorar el biocida.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida se aplica al medio periódicamente con un ciclo de trabajo menor que 1:2. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida se aplica al medio periódicamente con un ciclo de trabajo de entre aproximadamente 1:5 y 1:10. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida se aplica al medio periódicamente con un ciclo de trabajo menor que 1:10. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida se aplica al medio periódicamente con un ciclo de trabajo menor que 1:25. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida se aplica al medio periódicamente con un ciclo de trabajo menor que 1:50.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida se aplica al medio a una velocidad para mantener en el biocida un pH estable de al menos 8,0 a medida que se produce el biocida.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la concentración del biocida inmediatamente previamente a que se aplique al medio es de 1.000 a 12.000 ppm expresado como cloro total.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio presenta un pH de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 11,5 antes de que el biocida se aplique al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio presenta un pH de entre aproximadamente 6 y aproximadamente 10 antes de que se aplique el biocida al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el medio presenta un pH de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 9 antes de que se aplique el biocida al medio.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la concentración del biocida en el medio, en la aplicación del biocida al medio, es 0,5-300 ppm expresado como cloro total. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, la concentración del biocida en el medio, en la aplicación del biocida al medio, es 1-10 ppm expresada como cloro.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida es eficaz dentro de 24 horas de la aplicación al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida es eficaz dentro de 1 hora de aplicación al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida es eficaz dentro de 20 minutos de aplicación al medio. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida es eficaz dentro de 15 minutos de aplicación al medio.

Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida es capaz de reducir la actividad microbiana por al menos 50% dentro de 3 horas después de la administración. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida es capaz de reducir la actividad microbiana por al menos 50% dentro de 1 hora después de la administración. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida es capaz de reducir la

microorganismos en una muestra de ensayo líquida dentro de 1 hora después de la administración. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, el biocida es capaz de destruir al menos el 90% de los microorganismos en una muestra de ensayo líquida dentro de 30 minutos después de la administración. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, después del periodo de tiempo citado hay un residuo de biocida, expresado como cloro total, de al menos 0,5 ppm. Según algunas variaciones de esta realización de la invención, después del periodo de tiempo citado hay un residuo de biocida, expresado como cloro total, que es demasiado bajo para ser medido.

Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones de la invención se describen más en particular con respecto a una serie de ejemplos explicados a continuación y también con respecto a los dibujos adjuntos en los que:

La FIG. 1 representa un aparato construido y operativo para permitir la práctica de las realizaciones de la presente invención y

la FIG. 2 representa otro aparato construido y operativo para permitir la práctica de las realizaciones de la presente invención.

El aparato ilustrado en la FIG. 1 produce un biocida que se introduce en, o se aplica a, un medio 3, tal como agua, en una o más posiciones 2. El biocida se forma por mezclamiento de un oxidante de hipoclorito y una sal de un compuesto que contiene nitrógeno que contiene al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en: un resto amino primario, un resto amino secundario, un resto amino terciario, un resto amido, un resto imido, un resto sulfamido, un resto sulfimido y un resto aminoimino o una mezcla de dichas sales. La sal es de la fórmula $Y^x [NH_2R^3R^4]^+$, en la que:

Y^x es una forma básica de un ácido Y que contiene al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en: un resto amino primario, un resto amino secundario, un resto amino terciario, un resto amido, un resto imido, un resto sulfamido, un resto sulfimido y un resto aminoimino y

$[NH_2R^3R^4]^+$ es una forma ácida de una base NHR^3R^4 en la que:

R^3 y R^4 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C_{1-8}

o R^3 y R^4 , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados de alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-8} , halógeno, hidroxilo, -O-alquilo C_{1-6} u -O-cicloalquilo C_{3-8} y

x es 1 a 3.

En algunas realizaciones de la invención, Y se selecciona del grupo que consiste en moléculas lineales, ramificadas y cíclicas que contienen al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en: un resto amido, un resto imido, un resto sulfamido, un resto sulfimido y un resto aminoimino. En algunas de estas realizaciones de la invención, Y^x es una forma básica de Y. En algunas de estas realizaciones de la invención, al menos uno de al menos un resto amido, resto imido, resto sulfamido, resto sulfimido o resto aminoimino se ioniza a la correspondiente forma aniónica.

En algunas realizaciones de la invención, Y se selecciona del grupo que consiste en moléculas anfóteras que contienen al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en: un resto amino primario, un resto amino secundario y un resto amino terciario y al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en $COOH$ y SO_3H . En algunas de estas realizaciones de la invención, Y^x es una forma aniónica de la molécula anfótera. En algunas de estas realizaciones de la invención, al menos uno de al menos un $COOH$ y SO_3H se ioniza a la correspondiente forma aniónica. En algunas realizaciones de la invención, Y^x es de la fórmula $[R^1R^2N-A-COO]^x$ o $[R^1R^2N-A-SO_3]^x$, en la que:

A es un enlace, alquilo C_{1-20} de cadena lineal o ramificada, alqueno C_{2-20} de cadena lineal o ramificada, alqueno C_{2-20} de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C_{3-10} , alquil C_4-C_{20} -cicloalquilo de cadena lineal o ramificada, cicloalqueno C_{4-10} , cicloalqueno C_{4-10} o arilo C_6-C_{10} , en los que cada alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alqueno C_{2-20} , cicloalquilo C_{3-10} , alquil C_4-C_{20} -cicloalquilo, cicloalqueno C_{4-10} , cicloalqueno C_{4-10} o arilo C_6-C_{10} está sustituido opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de: $-COOH$, $-COH$, $-SCH_3$, $-NH_2$, $=NH$, $-NHC(=NH)NH_2$, $-C(=O)NH_2$, $-OH$, 4-hidroxifenilo, 5-imidazolilo, 3-indolilo, halógeno, $-SO_3H$, $=O$, alquilo C_{1-8} , cicloalquilo C_{3-8} , cicloalquil C_{4-9} -alquilo, fenilo, 4-metilfenilo, bencilo, -O-cicloalquilo C_{3-8} , -O-cicloalquilo C_{3-8} , -O-cicloalquil C_{4-9} -alquilo, -O-fenilo, -O-4-metilfenilo, -O-bencilo, $-SO_2R^7$ o $-NHR^7$ en los que R^7 es H, alquilo C_{1-8} , fenilo, 4-metilfenilo, bencilo o $-NH_2$ y en los que cada alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alqueno C_{2-20} , cicloalquilo C_{3-10} , alquil C_4-C_{20} -cicloalquilo, cicloalqueno C_{4-10} , cicloalqueno C_{4-10} o arilo C_6-C_{10} contiene opcionalmente uno a tres heteroátomos seleccionados de N, O y S;

R^1 y R^2 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: H, alquilo C_{1-20} de cadena lineal o ramificada, alqueno C_{2-20} de cadena lineal o ramificada, alqueno C_{2-20} de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C_3-

- 10, alquil C₄-C₂₀ -cicloalquilo de cadena lineal o ramificada, cicloalquenilo C₄₋₁₀, cicloalquinilo C₄₋₁₀ o arilo C₆-C₁₀, en los que cada alquilo C₁₋₂₀, alquenilo C₂₋₂₀, alquinilo C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, alquil C₄-C₂₀-cicloalquilo, cicloalquenilo C₄₋₁₀, cicloalquinilo C₄₋₁₀ o arilo C₆-C₁₀, se sustituye opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de: -COOH, -COH, -SCH₃, -NH₂, =NH, -NHC(=NH)NH₂, -C(=O)NH₂, -OH, 4-hidroxifenilo, 5-imidazolilo, 3-indolilo, halógeno, -SO₃H, =O, alquilo C₁₋₈, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquil C₄₋₉-alquilo, fenilo, 4-metilfenilo, bencilo, -O-cicloalquilo C₃₋₈, -O-cicloalquilo C₃₋₈, -O-cicloalquil C₄₋₉-alquilo, -O-fenilo, -O-4-metilfenilo, -O-bencilo, -SO₂R⁷ o -NHR⁷ en los que R⁷ es H, alquilo C₁₋₈, fenilo, 4-metilfenilo, bencilo o -NH₂ y en los que cada alquilo C₁₋₂₀, alquenilo C₂₋₂₀, alquinilo C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, alquil C₄-C₂₀-cicloalquilo, cicloalquenilo C₄₋₁₀, cicloalquinilo C₄₋₁₀ o arilo C₆-C₁₀ contiene opcionalmente uno a tres heteroátomos seleccionados de N, O y S;
- 5
- 10 o R¹ y A, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros o un anillo heteroaromático de 5 a 10 miembros en el que el par electrónico libre del átomo de nitrógeno al que está unido R¹ y A no es parte del sistema pi-electrónico aromático, estando sustituido opcionalmente el anillo heterocíclico o heteroaromático de 5 a 10 miembros por uno o más grupos seleccionados de alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, halógeno, hidroxilo, -O-alquilo C₁₋₆ u -O-cicloalquilo C₃₋₈
- 15 o R¹ y R², junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros o un anillo heteroaromático de 5 a 10 miembros en el que el par de electrones libres del átomo de nitrógeno al que están unidos R¹ y A no es parte del sistema pi-electrónico aromático, estando opcionalmente sustituido el anillo heterocíclico o heteroaromático de 5 a 10 miembros por uno o más grupos seleccionados de alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, halógeno, hidroxilo, -O-alquilo C₁₋₆ u -O-cicloalquilo C₃₋₈.
- 20 En otras realizaciones de la invención, el hipoclorito se mezcla con un compuesto que contiene nitrógeno que no es una sal, pero es un compuesto Y por sí mismo como se definió anteriormente, siempre que el compuesto Y no sea: ácido sulfámico, melamina, ácido cianúrico, hidantoína, dialquilhidantoína tal como dimetilhidantoína, biuret, succinamida, succinimida, creatina o creatinina.
- 25 Como se explicará a continuación, en la formación del biocida también se mezcla el hipoclorito y compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo con un bromuro.
- En la Fig. 1, el depósito 4 contiene una disolución de hipoclorito y el depósito 6 contiene una disolución del compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo. En algunas realizaciones de la invención, la disolución contenida en el depósito 6 también comprende bromuro.
- 30 Como se muestra en la Fig. 1, se alimenta agua de una fuente 8, mostrado en la Fig. 1 como un depósito 8 del que se bombea agua por la bomba 70, vía una tubería 10 de agua por caudalímetros 72 paralelos y a un correspondiente par de conductos 12, 14, de derivación, que se conectan a un mezclador 21 que alimenta la tubería 16 de salida común que conduce al medio 3 en las posiciones 2. Un interruptor 71 de flujo de agua bajo está conectado de manera operable al indicador 72 de flujo del conducto 12. La tubería 16 de salida está provista de un disyuntor 86 de sifón y también puede estar provista de un medidor 47 de pH para controlar el pH del biocida.
- 35 Las bombas P₁ y P₂, que pueden ser por ejemplo bombas pulsátiles, bombas peristálticas, otros tipos de bombas o los equivalentes de bombas (tales como venturis) como se conocen en la técnica, bombean el hipoclorito y el compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo de los depósitos 4 y 6 respectivamente por los conductos 75 y 73 respectivamente a los conductos 14 y 12 en las piezas 82 y 80 de unión, respectivamente. Estas piezas de unión pueden ser, por ejemplo, conectores T simples o pueden ser diseñados para facilitar el mezclamiento de las disoluciones de los depósitos 4 y 6 con el agua que fluye por los conductos 14 y 12. Entre los depósitos 6 y 4 hay
- 40 tubos 76 y 84 de calibración y válvulas 74.
- Así, dependiendo de la concentración de los componentes en los depósitos 4 y 6, la velocidad a la que se bombean estos componentes a los conductos 12 y 14 respectivamente, y la velocidad del flujo de agua, por los conductos 12 y 14, el oxidante de hipoclorito y el compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo se pueden diluir y mezclar en las proporciones deseadas. El producto de reacción, es decir el biocida producido por la reacción del hipoclorito y el
- 45 compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo, se pueden aplicar así directamente del conducto 16 de salida al medio 3, dentro de un breve tiempo después de la formación del biocida. En realizaciones alternativas de la invención (no mostrado), se reemplaza el mezclador 21 por una cámara de acceso o una pieza de unión, en cuyo caso las diluciones se mezclan y reaccionan a medida que fluyen por el conducto 16 de salida, de manera que
- 50 cuando el fluido que fluye por el conducto 16 de salida se introduce en el líquido 3, se ha producido el biocida. En estas realizaciones alternativas de la invención, el conducto 16 de salida en vez del mezclador 21 funciona como una cámara de mezclamiento.
- También se apreciará que, aunque como se representa en la Fig. 1, la disolución de compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo se diluye previamente a mezclamiento con la dilución de oxidante de hipoclorito, en esas
- 55 realizaciones de la invención en las que no se emplea bromuro, no se requiere que esta disolución se diluya previamente a mezclamiento con la dilución de hipoclorito. Sin tener en cuenta si el compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo se diluye o no antes de mezclamiento con el hipoclorito, el compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo se debería mezclar con el oxidante de hipoclorito en cantidades equimolares o en un

exceso molar relativo al oxidante de hipoclorito. También se apreciará que, en algunas realizaciones, la concentración de hipoclorito inmediatamente antes de mezclamiento con el compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo no excede de 24.000 ppm expresado como cloro total y que en algunas realizaciones, la concentración de biocida previa a la aplicación al medio no excede de 12.000 ppm expresada como cloro total.

- 5 Sin tener en cuenta si se utiliza o no un mezclador 21, el flujo por la tubería 16 de salida debería ser suficientemente rápido para que el biocida no tenga tiempo para descomponerse previamente a la introducción en el medio 3. En muchas realizaciones de la invención, el tiempo desde el que se mezclan el oxidante diluido, compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo, y si está presente, bromuro diluido, entre sí, para formar el biocida hasta que se inyecta el biocida de la tubería 16 en el medio 3 es tres minutos o menor. En algunas realizaciones, el tiempo es dos minutos y medio o menos, en algunas realizaciones el tiempo es dos minutos o menos, en algunas realizaciones el tiempo es un minuto y medio o menos, en algunas realizaciones el tiempo es un minuto o menos, y en algunas realizaciones el tiempo es 30 segundos o menos. En otras realizaciones de la invención en las que el biocida es estable durante más de unos minutos, el biocida puede almacenarse (por ejemplo, en un depósito, no mostrado) previamente a la aplicación al medio.
- 10
- 15 Los dos conductos 12, 14 de derivación incluyen válvulas 22, 24, de control, que permiten que se controle el caudal del agua por los conductos 12 y 14.

El control de las válvulas y bombas anteriores puede realizarse por un sistema de control (no mostrado). El conducto 16 de salida, por lo tanto, puede también incluir un sensor 47 de pH para detectar el pH del biocida, que puede dar retroalimentación al sistema de control para permitir el control de producción de biocida en respuesta al mismo. El sistema de control puede controlar el suministro del agua de la fuente 8 por una válvula 48 eléctrica. El aparato puede también ser configurado con alarmas u otros dispositivos de señalización, tales como el interruptor 71 de flujo, que puede proporcionar retroalimentación al sistema de control. El sistema ilustrado puede incluir además un temporizador (no mostrado) que sea prefijable para fijar tanto las extensiones de tiempo para las que se tiene que alimentar el biocida por el conducto 16 de salida al medio que se tiene que tratar, así como los intervalos de tiempo entre dichas alimentaciones del biocida. El sistema de control también puede ser operativo para controlar la operación del mezclador 21.

20

25

El conducto 10 de suministro de agua de la fuente 8 de agua a los dos conductos 12, 14, de derivación puede incluir dispositivos de control adicionales, tales como un caudalímetro 58 para indicar el caudal o volumen de flujo.

Como se indicó anteriormente, la disolución en el depósito 4 comprende un oxidante de hipoclorito y la disolución dentro del depósito 6 comprende al menos un compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo y, en algunas realizaciones de la invención, bromuro. Cuando está presente, el bromuro puede proporcionarse en cualquier forma adecuada. En algunas realizaciones de la invención, se proporciona el bromuro como una sal de bromuro de metal alcalino o alcalino-térreo, tal como bromuro de litio, bromuro de sodio, bromuro de potasio, bromuro de calcio, bromuro de magnesio o ácido bromhídrico.

30

El oxidante puede ser elegido de hipocloritos de metal alcalino y alcalino-térreo, por ejemplo, hipoclorito de litio, hipoclorito de sodio, hipoclorito de potasio, hipoclorito de calcio o hipoclorito de magnesio.

35

En algunas realizaciones de la invención, el biocida presenta un pH de al menos 8,0 inmediatamente previamente a su aplicación al medio 3. En algunas realizaciones de la invención, el biocida presenta un pH de al menos 9,5 inmediatamente previamente a su aplicación al medio 3. En algunas realizaciones de la invención, el biocida presenta un pH de al menos 10,0 inmediatamente previamente a su inyección al medio 3. En algunas realizaciones de la invención, el biocida presenta un pH de al menos 10,5 inmediatamente previamente a su aplicación al medio 3. En algunas realizaciones de la invención, el biocida presenta un pH de al menos 11,0 inmediatamente previamente a su aplicación al medio 3. En algunas realizaciones de la invención, el biocida presenta un pH no mayor que 11,5 inmediatamente previamente a su aplicación al medio 3. En una realización de la invención, el biocida se aplica a una velocidad para mantener en el biocida un pH estable de al menos 8,0 a medida que se produce.

40

45

La Fig. 2 es similar a la Fig. 1, indicando los números iguales elementos del sistema de la Fig. 2 que son iguales que en el sistema de la Fig. 1 y que operan de la misma manera. En la Fig. 2, sólo se usa un único conducto 12 de flujo y no está presente el mezclador 21. La disolución del depósito 4 se introduce en el conducto 12 aguas arriba de donde se introduce la disolución del depósito 6 en el conducto de flujo. En esta disposición, la dilución del compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo, con o sin bromuro, puede formarse en presencia de la dilución de oxidante, siempre que la relación molar de compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo a oxidante de hipoclorito sea al menos 1:1. Las diluciones se mezclan a medida que fluyen por el conducto 12 y salen por el conducto 16, que como se muestra en la Fig. 2 constituye una continuación del conducto 12.

50

En variaciones de lo que se representa en la Fig. 1, se puede diluir bromuro e introducirse en el mezclador 21 por separado del compuesto que contiene nitrógeno. En variaciones de lo que se representa en la Fig. 2, el bromuro puede introducirse en el conducto 12 por separado del compuesto que contiene nitrógeno, siempre que el bromuro no introducido en el conducto 12 aguas arriba de donde se introduce conteniendo nitrógeno en el conducto 12.

55

Se apreciará que, en las realizaciones de la invención mostradas en la presente memoria, el oxidante de hipoclorito

se diluye previamente a mezclamiento con el compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo.

En el contexto de esta solicitud de patente, el término “eficaz”, cuando se usa en referencia a un biocida, significa que el biocida es capaz de controlar el crecimiento microbiano, como se pone de manifiesto por la capacidad para destruir al menos el 50% de los microorganismos en una muestra de ensayo líquida dentro de 3 horas después de administración, con un resto de biocida, expresado como cloro total, de al menos 0,5 ppm.

En la presente solicitud, el término “ciclo de trabajo” se entenderá que significa la relación entre (a) la cantidad de tiempo que se administra un biocida al agua que se tiene que tratar y (b) la cantidad de tiempo que no se administra el biocida al agua que se tiene que tratar.

También se apreciará que en el contexto de control de biopelícula, en realizaciones de la invención, puede no ser necesario destruir los microorganismos dentro de la biopelícula para controlar la biopelícula y que el control de la biopelícula en dichos casos puede ser aportado de la observación directa de la reducción de la presencia de biopelícula, o de la observación de, por ejemplo, la producción reducida de ATP, producción reducida de catalasa u otras variables medibles que puedan correlacionarse con control de biopelícula o eficacia operacional mejorada del sistema que se esté tratando.

La presente invención se entenderá mejor por la siguiente ilustración y los ejemplos de realizaciones de la misma.

10Experimental:

Serie 1

General: Se realizaron ensayos en un sistema de ensayo acuoso que consistía en cada caso en agua desionizada (DI) a la que se añadió almidón (~7,5 g/l), hidróxido de calcio (94 ppm) y bicarbonato de sodio (1.320 ppm); se ajustó el pH a 8,17 usando ácido clorhídrico. Se preparó una suspensión de microorganismos de una muestra de mezcla viscosa de color rosa retirada de la superficie de una máquina de papel. Los microorganismos (los MO) se cultivaron a 37°C.

Como controles, en cada ensayo (a) se añadió biocida a agua DI sólo y (b) se dejó una muestra de medio sin tratar por biocida.

En los siguientes ejemplos, los biocidas algunos de los cuales están de acuerdo con realizaciones de la presente invención, se prepararon simulando la producción de los biocidas como se describió anteriormente. Se añadió un volumen apropiado de la disolución que contenía el biocida a cada contenedor de ensayo, considerando la concentración final deseada del biocida después de la adición al contenedor de ensayo. La velocidad de descomposición del principio activo biocida se controló en los ejemplos a continuación midiendo el residuo de cloro total en el concentrado.

Ejemplo 1: Potencial de reducción de oxidación (PRO).

Usando un electrodo de PRO (WTW) se midieron los potenciales de oxidación-reducción según G. Degramont, "Water Treatment Handbook", Springer-Verlag, 1.991, págs. 249-250, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por referencia.

En este ejemplo se realizaron cuatro ensayos:

Ensayo 1: Según la Patente de EE.UU. Nº 6.478.972 ("Shim"), se mezclaron sulfamato de sodio (14,62 g de ácido sulfámico disuelto en 100 ml de agua DI que contenía 7,2 g de NaOH) e hipoclorito de sodio (10,5% p/v expresado como Cl₂, disolución comercial) (relación molar de sulfamato a Cl₂ 1,007:1) para producir lo que Shim denomina una “disolución de hipoclorito estabilizada”. La mezcla resultante se añadió inmediatamente a cada uno de los sistemas de ensayo acuosos, en volúmenes definidos para mantener los niveles de alimentación de 4,2; 8,4 y 12,6 ppm (expresado como cloro total), respectivamente.

Ensayo 2: Según Shim, se mezcló sulfamato de sodio (14,62 g de ácido sulfámico disueltos en 100 ml de agua DI que contenía 7,2 g de NaOH) e hipoclorito de sodio (10,5% p/v expresado como Cl₂, disolución comercial) (relación molar de sulfamato a Cl₂ 1,007:1) para producir lo que Shim denomina una “disolución de hipoclorito estabilizada”. Se mezcló bromuro de sodio (15,5% p/v) (relación molar de Br⁻ a Cl₂ 1,014:1) en la “disolución de hipoclorito estabilizada”. Se observó un ligero cambio de color tan pronto como se añadió NaBr al “concentrado de hipoclorito estabilizado”. Se añadió inmediatamente un volumen apropiado de la mezcla resultante a cada uno de los sistemas de ensayo acuosos, en volúmenes definidos para mantener los niveles de alimentación de 4,2; 8,4 y 12,6 ppm (expresado como cloro total), respectivamente.

Ensayo 3: Según Shim, se mezcló sulfamato de sodio (14,62 g de ácido sulfámico disueltos en 100 ml de agua DI) e hipoclorito de sodio (10,5% p/v expresado como Cl₂, disolución comercial) (relación molar de ácido sulfámico a Cl₂ 1,007:1) para producir lo que Shim denomina una “disolución de hipoclorito estabilizada”. Se mezcló bromuro de sodio (15,5% p/v) a la “disolución de hipoclorito estabilizada” (relación molar de Br⁻ a Cl₂ 1,014:1). Se observó un cambio de color significativo tan pronto como se añadió NaBr a la “disolución de hipoclorito estabilizada”. Se añadió

inmediatamente la mezcla resultante a cada uno de los sistemas de ensayo acuosos, en volúmenes definidos para mantener los niveles de alimentación de 4,2; 8,4 y 12,6 ppm (expresado como cloro total), respectivamente.

5 Ensayo 4: Según Shim, se mezcló ácido sulfámico (14,62 g en 100 ml de agua DI) e hipoclorito de sodio (10,5% p/v expresado como Cl₂, disolución comercial). Se añadió inmediatamente la mezcla a cada sistema de ensayo acuoso, en volúmenes definidos para mantener los niveles de alimentación de 4,2; 8,4 y 12,6 ppm (expresado como cloro total), respectivamente. Se añadió simultáneamente por separado NaBr (15,5% p/v, relación molar de Br⁻ a Cl₂ 1,014:1) al sistema acuoso.

10 En los ensayos 2, 3 y 4, se midió el PRO dos horas después de que el biocida se añadiera al sistema acuoso. Los resultados se presentan en la Tabla 1, donde ppm se refiere al nivel de alimentación de biocida, expresado como Cl₂:

Tabla 1

Tratamiento	PRO (milivoltios)		
	ensayo 4	ensayo 2	ensayo 3
8,4 ppm, DI sólo	340	405	420
4,2 ppm	238	310	348
8,4 ppm	231	294	330
12,6 ppm	250	284	295
0 ppm	200	200	200

Los resultados en la Tabla 1 muestran que el orden y modo de adición de los productos químicos en el método de Shim es significativo, como es la identidad de los productos químicos.

15 Ejemplo 2: Cloro total residual.

Se midió el cloro total residual en el sistema acuoso 10 minutos y 24 horas después de adición de biocida, usando el método colorimétrico DPD (véase "Standard Methods for Examination of Waste and Waste Water", 17^a Edición (1.989), págs. 4-62 a 4-64, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria como referencia). Como se conoce en la técnica, la velocidad de degradación de un oxidante en un sistema acuoso es específica del sistema, es decir, la velocidad de degradación de un oxidante determinado es reproducible en un sistema acuoso determinado.

El Ensayo 4 es el mismo Ensayo 4 realizado en el Ejemplo 1.

25 Ensayo 5: no una realización de la presente invención, se mezcló sulfamato de sodio (14,62 g de ácido sulfámico disuelto en 100 ml de agua DI que contenían 7,2 g de NaOH) con NaBr (15,5 g en 100 ml de agua DI) (sulfamato de sodio y NaBr ambos equimolares a hipoclorito de sodio) y se diluyó en agua DI. Se diluyó hipoclorito de sodio (10,5% p/v, expresado como Cl₂) en agua DI (a una concentración de 4.200 ppm, 0,42% p/v expresado como Cl₂, equimolar a sulfamato y a ión bromuro). Se mezclaron las dos disoluciones diluidas según el procedimiento descrito anteriormente. Se añadió inmediatamente el biocida al sistema acuoso a un nivel de alimentación de 2,1; 4,2 y 6,3 ppm expresado como cloro total. Los resultados se presentan en la Tabla 2 (presentados como cloro total como porcentaje de alimentación).

30 Tabla 2

tratamiento	Cl ₂ total (como % de alimentación)			
	ensayo 4-10 min	ensayo 4-24 horas	ensayo 5-10 min	ensayo 5-24 horas
8,4 ppm, DI	48,8	53,6		
4,2 ppm, DI			119,05	107,1
2,1 ppm			42,86	2,4
4,2 ppm	31	19,05	57,14	50
6,3 ppm			71,4	57,1

ES 2 609 682 T3

8,4 ppm	29,8	27,4		
12,6 ppm	39,7	34,1		

*En las muestras de control en las que el tratamiento de biocida fue 0 ppm, el Cl₂ total fue 0 ppm después de ambos 10 minutos y 24 horas.

Ejemplo 3: Concentración de adenosina trifosfato (ATP, por sus siglas en inglés).

- 5 Los niveles de ATP sirven como una medida para la actividad bioquímica de los microorganismos y como tales sirven como un buen modelo para la viabilidad de un cultivo microbiano después de que ha sido expuesto a un biocida. Así, en el sistema acuoso de los Ensayos 4 y 5 descritos anteriormente, la concentración de ATP se midió 20 minutos después de la adición del biocida. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

	ensayo 4	ensayo 5
tratamiento	ATP (ng/ml)	ATP (ng/ml)
2,1 ppm		0,58
4,2 ppm	0,75	0,53
6,3 ppm		0,44
8,4 ppm	0,7	
12,6 ppm	0,56	
0 ppm	0,61	0,61

- 10 Ejemplo 4: Recuentos aeróbicos totales.

Procedimiento general para realizar ensayos de recuento viables en éste y otros ejemplos, a menos que se observe de otro modo: se prepararon diluciones en serie de 10 veces de cada una de las siguientes muestras de ensayo del sistema acuoso en disolución salina estéril conteniendo tiosulfato de sodio 30 minutos después de que se añadiera el biocida a los sistemas acuosos; se mezclaron las disoluciones diluidas diez veces en serie resultantes en el agar apropiado; se realizaron los recuentos de las colonias en el agar después de 48 horas de incubación a 30°C y se presentan como ufc/ml.

- 15

El Ensayo 5 es el mismo ensayo 5 realizado en los Ejemplos 2 y 3 anteriormente.

- 20 Ensayo 6: Se preparó un biocida por dilución de una disolución de sulfamato de sodio (preparada a partir de 14,62 g de sulfamato de sodio en 100 ml de agua DI que contenían 7,2 g de NaOH, 5.850 ppm) en agua DI para producir una dilución equimolar a 4.200 ppm de cloro, diluyendo hipoclorito de sodio en agua DI (a una concentración de 4.200 ppm, 0,42% p/v), mezclando las dos diluciones y añadiendo inmediatamente un volumen apropiado de la mezcla al sistema acuoso que se tenía que tratar, como se describió anteriormente.

Las muestras para recuentos viables de los MO aeróbicos se tomaron después de un tiempo de contacto de 30 minutos. Los resultados de los Ensayos 5 y 6 se presentan en las Tablas 4 y 4A.

- 25 Tabla 4

tratamiento	Ensayo 6	ensayo 5
dosis, Cl ₂	ufc aeróbicas/ml	ufc aeróbicas/ml
2,1 ppm	1,30 x10 ⁵	5,86 x 10 ⁴
0 ppm	1,30 x10 ⁵	1,30 x10 ⁵

ufc = unidades formadoras de colonias

Tabla 4A

tratamiento	Ensayo 6	ensayo 5
dosis, Cl ₂	ufc aeróbicas/ml (% destrucción)	ufc aeróbicas/ml (% destrucción)
2,1 ppm	0%	55%

5 Los resultados en la Tablas 4 y 4A demuestran que producir un biocida produciendo primero una mezcla diluida de bromuro y sulfamato, mezclando después esta mezcla con hipoclorito diluido e inyectando el producto en el líquido que se tiene que tratar, al tiempo que asegurando que no hay exceso de oxidante (hipoclorito) durante la producción del biocida, proporciona un biocida más eficaz que el mezclamiento de un sulfamato diluido con hipoclorito diluido e inyectando el producto en el líquido que se tiene que tratar.

Ejemplo 5: recuentos viables en medios que contienen azúcares superiores.

10 Ensayo 7: Se preparó un biocida disolviendo sulfato de guanidinio en agua DI (0,647 g de sulfato de guanidinio (PM 216,22) en 100 ml de agua DI), diluyendo hipoclorito de sodio en agua DI (a una concentración de 4.200 ppm, 0,42% p/v expresado como Cl₂), mezclando las dos diluciones y añadiendo inmediatamente un volumen apropiado de la mezcla al sistema acuoso que se tenía que tratar, como se describió anteriormente.

15 Ensayo 8: Se preparó un biocida mezclando sulfato de guanidinio (0,647 g) con NaBr (0,62 g, NaBr equimolar a hipoclorito de sodio) en 100 ml de agua DI, diluyendo hipoclorito de sodio en agua DI (a una concentración de 4.200 ppm, 0,42% p/v expresado como Cl₂), mezclando las dos diluciones y añadiendo inmediatamente un volumen apropiado de la mezcla al sistema acuoso que se tiene que tratar. Los resultados se muestran en la Tabla 5, que muestra el número de unidades formadoras de colonia (ufc) que consumen azúcar y Tabla 5A, que presenta los mismos datos como % de supervivencia relativa al control no tratado con biocida.

Tabla 5

tratamiento	Ensayo 7	ensayo 8
	ufc de azúcar/ml	ufc de azúcar/ml
4,2 ppm, DI sólo	0	0
2,1 ppm	9,20 x 10 ²	3,30 x 10 ²
4,2 ppm	9,80 x 10 ²	4,00 x 10
6,3 ppm	8,00 x 10	5,00 x 10
0 ppm	1,06 x 10 ⁴	1,06 x 10 ⁴

20

Tabla 5A

tratamiento	Ensayo 7	ensayo 8
	ufc de azúcar/ml % supervivencia	ufc de azúcar/ml % supervivencia
2,1 ppm	8,68	3,11
4,2 ppm	9,25	0,38
6,3 ppm	0,75	0,42
0 ppm	100,00	100,00

25 Los resultados en las Tablas 5 y 5A demuestran que, en las condiciones descritas, el biocida producido mezclando sulfato de guanidinio con hipoclorito diluido es menos eficaz que el biocida producido mezclando primero sulfato de guanidinio y bromuro de sodio y mezclando después esta mezcla con hipoclorito diluido.

Ejemplo 6: Eficacia de producción del biocida.

Se midió el cloro total residual en todos los ensayos de control (biocida en agua DI) de los Ensayos 1-6 descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6

	%Cl ₂ - 10 min	%Cl ₂ - 20 Horas
ensayo 1 (Shim et al.)	59,5	54,8
ensayo 2 (Shim et al.)	40,5	26,2
ensayo 3 (Shim et al.)	48,8	38,1
ensayo 4 (Shim et al.)	48,8	54,9
ensayo 5	119	107,1
ensayo 6	88,1	78,6

5

Los resultados en la Tabla 6 muestran que el "hipoclorito estabilizado" y los biocidas producidos según Shim et al. presentan un bajo residuo inicial. Esto demuestra degradación del biocida de Shim et al., durante su producción. En varios casos los biocidas producidos por el método de Shim et al., también se degradan más rápido durante las primeras 20 horas después de la adición al agua que se tiene que tratar.

10 Serie 2

Los medios de reacción fueron similares a los medios descritos en la Serie 1.

Ejemplo 7: Comparación de tratamiento de bacterias aerobias y anaerobias usando carbamato de amonio y carbonato de amonio.

15 Se prepararon biocidas a partir de hipoclorito de sodio y carbamato de amonio o carbonato de amonio en presencia y ausencia de bromuro sódico, como se describe más adelante, y se añadió inmediatamente a las muestras que se tenían que tratar. Se inocularon los contenedores de ensayo con MO 48 horas previamente a la adición de biocida.

20 Se preparó disolución de carbonato de amonio en agua DI (11,71 g de carbonato de amonio en 100 ml de agua DI) y se diluyó además en agua DI a una concentración final de 4.680 ppm. Se diluyó hipoclorito de sodio en agua DI (a una concentración de 4.200 ppm, 0,42% p/v expresado como cloro total). Como se describió anteriormente, las diluciones se mezclaron para proporcionar cantidades equimolares de hipoclorito y carbonato de amonio para formar un biocida (2.100 ppm como cloro total), volúmenes apropiados de los cuales se añadieron inmediatamente a los contenedores de ensayo.

25 De una manera análoga, se preparó carbamato de amonio en agua DI (11,71 g de carbamato de amonio en 100 ml de agua DI) y se diluyó además en agua DI a una concentración de 4.680 ppm y se mezcló con una disolución diluida de hipoclorito de sodio (4.200 ppm, 0,46% p/v expresado como cloro total) y se añadieron volúmenes apropiados del biocida resultante (2.100 ppm como cloro total) inmediatamente a los contenedores de ensayo.

Se midió ATP 25 minutos y 120 minutos después de alimentar el biocida. Se midió el cloro total residual 5 minutos después de alimentar el biocida y se tomaron muestras para recuentos viables después de 30 minutos de tiempo de contacto.

30 Se repitieron los ensayos, esta vez con mezclamiento del bromuro de sodio (6.200 ppm) con el carbonato de amonio o carbamato de amonio previamente a mezclamiento con el hipoclorito de sodio.

Se midieron los recuentos de ATP, bacterias aerobias totales, crecimiento en un medio de cultivo de azúcar superior y destrucción de bacterias anaerobias. Los resultados se presentan en las Tablas 7A-7E.

ES 2 609 682 T3

Tabla 7A: Comparación de niveles de ATP (ng/ml) medidos después de 25 min.

tratamiento	Carbonato de amonio	carbonato de amonio + NaBr	carbamato de amonio	Carbamato de amonio + NaBr
1,4 ppm	25,87		30,7	
2,8 ppm	20	17,2	19,2	13,5
5,6 ppm	8,8	21,2	10,13	26,7
8,4 ppm	16		6,7	
14 ppm		2,6	2,3	3,33
28 ppm		1,59		1,16
Muestra para ensayo en blanco	15,6			40

Tabla 7B: comparación de niveles de ATP (ng/ml) medidos después de 120 min - potencial recrecimiento

Tratamiento	Carbonato de amonio	carbonato de amonio +NaBr	carbamato de amonio	Carbamato de amonio + NaBr
1,4 ppm	89,3		66,7	
2,8 ppm	101,3	109,3	81,33	117,33
5,6 ppm	41,3	29,3	23,3	23,33
8,4 ppm	8,9		2,5	
14 ppm		1,43	0,77	1,05
28 ppm		0,47		0,22
Muestra para ensayo en blanco	94,7			110,7

5 Tabla 7C: comparación de recuento de bacterias aerobias totales, ufc/ml después de 30 min de tiempo de contacto

Tratamiento	carbonato de amonio	carbonato de amonio + NaBr	carbamato de amonio	carbamato de amonio + NaBr
1,4 ppm	$3,00 \times 10^8$		$5,00 \times 10^7$	
2,8 ppm	$5,00 \times 10^7$	$2,70 \times 10^7$	$1,10 \times 10^7$	$2,40 \times 10^7$
5,6 ppm	$5,00 \times 10^6$	$9,44 \times 10^6$	$7,60 \times 10^6$	$3,20 \times 10^6$
8,4 ppm	$4,00 \times 10^6$		$6,60 \times 10^4$	
14 ppm		$3,20 \times 10^5$	$3,60 \times 10^4$	$2,80 \times 10^5$
28 ppm		$4,40 \times 10^4$		$4,16 \times 10^4$
Muestra para ensayo en blanco	$4,80 \times 10^7$	$4,80 \times 10^7$	$4,60 \times 10^7$	$4,60 \times 10^7$

Tabla 7D: comparación de crecimiento en un medio de crecimiento de azúcar superior (ufc/ml), después de 30 min de tiempo de contacto

Tratamiento	carbonato de amonio	carbonato de amonio + NaBr	carbamato de amonio	carbamato de amonio + NaBr
1,4 ppm	$3,00 \times 10^7$		$3,00 \times 10^7$	
2,8 ppm	$3,00 \times 10^7$	$1,22 \times 10^5$	$1,10 \times 10^5$	$4,00 \times 10^3$
5,6 ppm	$3,00 \times 10^7$	$1,80 \times 10^4$	$1,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^3$
8,4 ppm	$3,00 \times 10^4$		$1,00 \times 10^1$	
14 ppm		$2,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^1$	$1,00 \times 10^1$
28 ppm		$2,00 \times 10^2$		$2,00 \times 10^1$
Muestra para ensayo en blanco	$5,00 \times 10^7$			$3,00 \times 10^8$

Tabla 7E: recuentos anaerobios totales (ufc/ml), después de 30 min de tiempo de contacto

Tratamiento	carbonato de amonio	carbonato de amonio + NaBr	carbamato de amonio	carbamato de amonio + NaBr
1,4 ppm	$3,00 \times 10^7$			
2,8 ppm	$2,00 \times 10^6$	$1,00 \times 10^4$	$3,00 \times 10^7$	$1,00 \times 10^3$
5,6 ppm	$5,00 \times 10^6$	$2,10 \times 10^4$	$3,40 \times 10^4$	$1,00 \times 10^3$
8,4 ppm	$2,00 \times 10^3$		$3,00 \times 10^3$	
14 ppm		$1,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^1$	$2,00 \times 10^2$
28 ppm		$1,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^1$	$1,00 \times 10^2$
Muestra para ensayo en blanco	$3,00 \times 10^7$			$3,00 \times 10^7$

5

Serie 3

Ejemplo 8: Comparación de propiedades biocidas de biocidas preparados a partir de sulfamato de amonio, sulfato de amonio, ácido sulfámico y carbamato de amonio.

10 Medio de reacción: 4 litros de agua DI conteniendo 200 ml de almidón cocido, 5,29 g de NaHCO_3 y 0,52 g de CaO. Se ajustó el pH con HCl a 8,23.

Como se describe en ejemplos anteriores, los biocidas se prepararon como sigue:

15 Ensayo 9: Se diluyó disolución de ácido sulfámico (14,62 g de ácido sulfámico en 100 ml de agua DI) (4 ml de disolución en 100 ml de agua DI) y se añadió NH_3 (0,5 ml, 25% p/v en agua). Se mezcló NaOCl diluido (4 ml de una disolución que contenía NaOCl al 14% p/v como Cl_2 en 100 ml de agua DI) con el ácido sulfámico diluido.

15 Ensayo 10: Se diluyó disolución de sulfato de amonio (19,8 g/100 ml de agua DI) (2 ml de disolución/100 ml de agua DI). Se diluyó disolución de NaOCl (14% p/v como Cl_2 en agua) en agua DI (4 ml de disolución/100 ml) y se mezcló con la disolución de sulfato de amonio diluida.

Ensayo 11: Se diluyó disolución de ácido sulfámico (14,62 g/100 ml de agua DI) (4 ml de disolución/100 ml de agua DI) y se mezcló con NaOCl diluido (4 ml de 14% p/v como Cl_2 disolución de NaOCl /100 ml de agua DI).

20 Ensayo 12: Se diluyó disolución de carbamato de amonio (11,55 g/100 ml de agua DI) (4 ml de disolución/100 ml de agua DI) y se mezcló con NaOCl diluido (4 ml de 14% p/v como Cl_2 disolución de NaOCl / 100 ml de agua DI).

En los ensayos 9-12, se añadió inmediatamente un volumen apropiado del biocida resultante a agua que contenía los MO de la mezcla viscosa de color rosa, como se describió anteriormente y se midió el cloro residual total en el agua/medio tratado después de 5 minutos y 12 horas. Los resultados se presentan en las Tablas 8A y 8B.

Tabla 8A: Cloro residual total después de 5 minutos (ppm):

	5 min	5 min	5 min	5 min
alimentación como Cl ₂ (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1,4 (control - agua DI sólo)	1,4	1,6	0,9	1,2
1,4	0	0	0,3	0
2,8	1,3	0,9	0,7	0,2
7	4,9	5	4	1,3
14	10,7	8,1	10,7	10,2

5

Tabla 8B: Cloro residual total después de 12 horas (ppm):

	12 horas	12 horas	12 horas	12 horas
alimentación como Cl ₂ (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1,4 (control - agua DI sólo)	1,1	1,1	0,9	1,2
1,4	0	0	0,3	0
2,8	0,1	0	0,3	0,2
7	1,1	1,2	2,9	1,3
14	4,1	3,8	9,2	3,9

Los resultados en las Tablas 8A y 8B muestran que los biocidas derivados de ácido sulfámico y de sulfamato de amonio eran los biocidas más estables después de 5 minutos. El biocida derivado de ácido sulfámico permaneció estable y presentó alto cloro residual total después de 12 horas.

10

Los valores de ATP para los MO cultivados en medio de cultivo tratados con los biocidas producidos en los Ensayos 9-12 se obtuvieron 30 minutos y 12 horas después de la adición de biocida al medio de cultivo. Los resultados se muestran en las Tablas 8C y 8D.

Tabla 8C: ATP medido 20 minutos después de alimentar el biocida.

	ATP-20 min	ATP-20 min	ATP-20 min	ATP-20 min
alimentación como Cl ₂ (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1,4	25.500	24.000	31.500	39.000
2,8	19.500	28.500	26.000	16.500
7	9.950	16.000	26.000	14.000
14	5.200	2.850	12.000	4.500
Muestra para ensayo en blanco	24.500	20.500	37.000	29.000

Tabla 8D: ATP medido 12 horas después de alimentar el biocida (url).

	ATP-12 horas	ATP-12 horas	ATP-12 horas	ATP-12 horas
alimentación como Cl ₂ (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1,4	90.000	94.500	83.000	87.500
2,8	8.550	6.000	76.000	3.950
7	435	460	42.000	560
14	380	390	14.500	300
muestra para ensayo en blanco	87.500	90.000	95.500	95.500

5 Conclusiones: a un nivel de alimentación de 1,4 ppm, no se consiguió control y los MO continuaron creciendo. Un nivel de alimentación de 2,8 ppm como cloro total fue ineficaz para biocida formado a partir de ácido sulfámico, a pesar del mayor residuo que quedó en el agua del tratamiento. A 2,8 ppm, se consiguió mejor control con sulfato de amonio comparado con sulfamato de sodio y aún mejor control con carbamato de amonio después de 30 minutos, así como después de 12 horas.

10 Se comprobaron las muestras de ensayo de los Ensayos 9-12 para recuentos viables de MO (ufc/ml) aerobios, anaerobios y de azúcar superior después de un tiempo de contacto de 30 minutos. Los resultados se presentan en las Tablas 8E-8G.

Tabla 8E: Efecto de los biocidas sobre el crecimiento de MO aerobios, tiempo de contacto 30 minutos.

	MO aerobios (ufc/ml), 30 minutos			
alimentación como Cl ₂ (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1,4	1,29 x 10 ⁶	1,40 x 10 ⁶	1,08 x 10 ⁶	9,70 x 10 ⁵
2,8	6,16 x 10 ⁵	6,40 x 10 ⁵	5,40 x 10 ⁵	8,96 x 10 ⁵
7	4,00 x 10 ⁵	3,60 x 10 ⁵	8,08 x 10 ⁵	5,84 x 10 ⁵
14	2,40 x 10 ⁵	1,80 x 10 ⁵	7,36 x 10 ⁵	7,50 x 10 ⁴
muestra para ensayo en blanco	1,20 x 10 ⁶	1,44 x 10 ⁶	1,10 x 10 ⁶	1,34 x 10 ⁶

Tabla 8F: Efecto de los biocidas sobre el crecimiento de los MO anaerobios, tiempo de contacto 30 minutos.

	MO anaerobios (ufc/ml), 30 minutos			
alimentación como Cl ₂ (ppm)	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1,4	1,50 x 10 ³	1,00 x 10 ¹	2,50 x 10 ³	1,00 x 10 ¹
2,8	1,00 x 10 ¹	1,00 x 10 ¹	1,00 x 10 ¹	1,00 x 10 ¹
7	1,00 x 10 ¹	1,00 x 10 ¹	2,00 x 10 ²	1,00 x 10 ¹
14	1,00 x 10 ¹	1,00 x 10 ¹	3,00 x 10 ²	1,00 x 10 ¹
muestra para ensayo en blanco	1,00 x 10 ³	1,00 x 10 ³	1,00 x 10 ³	1,00 x 10 ³

Tabla 8G: Efecto de los biocidas sobre el crecimiento de los MO de azúcares superiores, tiempo de contacto 30 minutos.

alimentación como Cl ₂ (ppm)	MO de azúcar superior (ufc/ml), 30 minutos			
	H ₂ NSO ₃ NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ NSO ₃ H	H ₂ NCO ₂ NH ₄
1,4	6,24 x 10 ⁴	1,03 x 10 ⁵	6,40 x 10 ⁴	1,79 x 10 ⁵
2,8	5,00 x 10 ²	4,00 x 10 ²	3,32 x 10 ⁴	2,00 x 10 ²
7	1,00 x 10 ¹	1,00 x 10 ¹	8,72 x 10 ⁴	1,00 x 10 ¹
14	1,00 x 10 ¹	1,00 x 10 ¹	7,30 x 10 ³	1,00 x 10 ¹
Muestra para ensayo en blanco	1,20 x 10 ⁵	1,10 x 10 ⁵	7,00 x 10 ⁴	1,10 x 10 ⁵

- 5 Los resultados mostrados en las Tablas 8E-8G muestran claramente diferencias en recuentos viables después de un tiempo de contacto de 30 minutos. El biocida producido partir de carbamato de amonio fue superior a los otros biocidas ensayados en el control de MO aerobios.

Serie 4

Ejemplo 9: Comparación de propiedades biocidas de biocidas preparados a partir de diferentes compuestos que contienen nitrógeno o sales.

- 10 Medio de ensayo A: Se mezclaron 500 ml de suspensión de arcilla contaminada y 200 ml de almidón cocido con 5 litros de agua de grifo y se inoculó con biopelícula retirada de una superficie de fábrica de papel.

Medio de ensayo B: se añadieron 0,46 g de sulfuro de sodio a 2 litros de la suspensión de arcilla del medio de ensayo A.

- 15 Debido a la alta turbidez de las muestras, no fue posible la medición fiable de cloro total residual. La medición cualitativa de cloro total confirmó que la mayoría del biocida fue consumida por este medio de ensayo.

Se retiraron las muestras para recuentos viables después de un tiempo de contacto de 1 hora.

Como se describió anteriormente, se prepararon biocidas mezclando diluciones de lo siguiente con hipoclorito de sodio diluido:

Ensayo Nº	especies	relación molar a NaOCl
13	mezcla de glicina e hidróxido de amonio	1:1
14	sulfamato de amonio	1:1
15	carbamato de metilo	1:1
16	N,N-dimetilcarbamato de N,N-dimetilamonio	1:1
17	carbamato de amonio + HCl (se añadió HCl a carbamato de amonio previamente a mezclamiento con NaOCl, para asegurar producción de biocida a pH de 9,2)	1:1
18	sulfato de amonio	2:1
19	sulfato de amonio	2:1
20	carbamato de amonio + HCl (se añadió HCl a carbamato de amonio previamente a mezclamiento con NaOCl, para asegurar producción de biocida a un pH de 8,7)	1:1
21	control	--

ES 2 609 682 T3

- 5 Se añadieron inmediatamente los biocidas formados en volúmenes apropiados a las muestras de ensayo y se midieron las concentraciones de MO aerobios y anaerobios. Se midió el pH en el momento de la aplicación del biocida y dos días más tarde. Las concentraciones a las que se aplicaron los biocidas y los resultados de la aplicación de biocida al medio A de ensayo se presentan en la Tabla 9A; las concentraciones a las que se aplicaron los biocidas y los resultados de la aplicación de biocida al medio B de ensayo se presentan en la Tabla 9B.

Tabla 9A

ENSAYO	Nivel de alimentación (como Cl ₂ , ppm)	aeróbico	anaeróbico	pH día 1	pH día 3
13CA	12	1,10x10 ⁵	1,24 x10 ⁴	7,5	7,3
13CB	20	1,10x10 ⁵	1,04 x10 ⁴	7,71	7,58
14CA	12	8,10x10 ⁴	2,00 x 10 ³	7,42	7,58
14CB	20	3,30 x10 ⁴	8,20 x 10 ²	7,43	7,38
15CA	12	8,90x10 ⁴	8,00 x 10 ³	7,38	7,49
15CB	20	8,20 x10 ⁴	3,64 x 10 ³	7,56	7,56
16CA	12	1,50x10 ⁵	2,00 x 10 ¹	7,65	7,4
16CB	20	8,60 x 10 ⁴	1,00	7,75	7,37
17CA	12	8,90 x 10 ⁴	1,00 x 10	7,66	7,61
17CB	20	1,70 x 10 ⁴	1,00	8,04	7,44
18CA	12	9,00 x 10 ⁴	6,80 x 10 ³	7,41	7,23
18CB	20	3,30 x10 ⁴	1,44 x 10 ³	7,45	7,52
19CA	12	1,90 x 10 ⁵	1,00	7,45	7,32
19CB	20	1,20 x 10 ⁵	2,00 x 10	7,53	7,27
20CA	12	1,90 x 10 ⁵	2,00x10	7,52	7,29
20CB	20	1,80 x 10 ⁵	3,60 x 10 ³	7,78	7,4
21C	0	9,90 x 10 ⁵	1,00 x 10 ⁴	7,44	7,26

Tabla 9B

ENSAYO	Nivel de alimentación (como Cl ₂ , ppm)	aeróbico	anaeróbico	pH día 1	pH día 3
13SA	20	2,20 x 10 ⁵	3,00 x 10 ⁴	8,18	7,43
13SB	24	1,60 x 10 ⁵	3,00 x10 ⁴	8,29	7,35
14SA	20	4,50 x10 ⁴	1,70 x 10 ²	8,31	7,66
14SB	24	2,50 x 10 ⁴	2,60 x 10 ³	8,48	7,46
15SA	32	9,50 x 10 ⁴	3,00 x 10 ⁴	8,49	7,63
15SB	36	7,60 x10 ⁴	3,00 x 10 ⁴	8,64	8,47
16SA	32	1,60 x 10 ⁵	1,00	8,29	7,6
16SB	36	1,50 x 10 ⁵	1,00	8,49	7,57

ES 2 609 682 T3

17SA	32	$8,70 \times 10^3$	1,00	8,74	8,68
17SB	36	$6,60 \times 10^3$	1,00	8,85	8,82
18SA	20	$2,40 \times 10^5$	$3,00 \times 10^4$	8,01	7,35
18SB	24	$1,40 \times 10^5$	$3,00 \times 10^4$	8,24	7,58
19SA	32	$3,00 \times 10^4$	1,00	8,35	8,36
19SB	36	$1,70 \times 10^3$	1,00	8,41	8,48
20SA	32	$1,60 \times 10^4$	1,00	8,63	8,6
20SB	36	$8,10 \times 10^3$	1,00	8,67	8,64
21S (control)	0	$9,20 \times 10^5$	$3,00 \times 10^4$	7,8	7,37

- 5 Los resultados presentados en las Tablas 9A y 9B muestran que, a pesar de la alta demanda de oxidante en el medio, y el cloro residual traza medido usando los niveles de alimentación de biocida determinados, los biocidas producidos a partir de carbamato de amonio y sulfamato de amonio controlaron el crecimiento de los MO en las muestras muy infestadas.

Serie 5

Se usaron dos medios de ensayo:

ARCILLA: se añadieron 200 ml de suspensión de arcilla a 2 litros de agua de grifo a pH 7,04. Se inoculó medio de ensayo con MO de una fábrica de papel.

- 10 ARCILLA + ÁCIDO: se añadieron 200 ml de suspensión de arcilla a 2 litros de agua de grifo y se redujo el pH a 6,12 por adición de HCl. Se añadió almidón (100 ml de almidón cocido). El medio de ensayo no se inoculó con MO externos.

Todas las muestras de ensayo fueron alimentadas con 20 ppm de biocida como cloro total.

Ejemplo 10

- 15 Como se describió anteriormente, se prepararon biocidas mezclando diluciones de los siguiente e hipoclorito de sodio diluido:

Ensayo N°	especies	relación molar a NaOCl
22	Control - no biocida	
23	carbamato de amonio	1:1
24	sulfato de amonio	1:1
25	carbonato de amonio	1:1
26	carbamato de amonio + HCl (HCl añadido para reducir el pH a 9,22)	1:1

- 20 Se añadieron inmediatamente cantidades apropiadas de los biocidas formados a las muestras de ensayo y se midieron los recuentos viables aerobios y anaerobios 60 minutos después de la aplicación. Se midió el pH en el momento de la aplicación del biocida y tres días más tarde. Las concentraciones a las que se aplicaron los biocidas y los resultados de la aplicación de biocida se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10

ENSAYO	condiciones	Conc., (como Cl ₂ , ppm)	aeróbico	anaeróbico	pH día 1	pH día 3
22A	arcilla + ácido	0	$5,00 \times 10^4$	$1,02 \times 10^4$	6,64	Datos no disponibles
22C	arcilla	0	$1,50 \times 10^7$	$6,00 \times 10^3$	7,4	7,22
23CB	arcilla	20	$3,00 \times 10^6$	$2,12 \times 10^3$	7,55	7,82
23AB	arcilla + ácido	20	$3,08 \times 10^4$	$5,28 \times 10^3$	6,93	7,06
24CB	arcilla	20	$8,00 \times 10^5$	$2,00 \times 10^3$	7,34	7,16
24AB	arcilla + ácido	20	$2,80 \times 10^4$	$8,56 \times 10^3$	6,6	7,05
25CB	arcilla	20	$3,00 \times 10^6$	$1,84 \times 10^3$	7,41	7,24
25AB	arcilla + ácido	20	$1,09 \times 10^4$	$4,96 \times 10^3$	6,76	7,03
26CB	arcilla	20	$3,00 \times 10^7$	$2,52 \times 10^3$	7,72	7,34
26AB	arcilla + ácido	20	$5,40 \times 10^4$	$1,60 \times 10^4$	6,88	6,69

Serie 6

- 5 Medio de reacción: se añadieron 0,34 g de Na₂S a 2 litros de agua de grifo que contenían 200 ml de suspensión de almidón cocido. PRO inicial: -263 mv. Como se inoculó naturalmente el almidón, este medio de ensayo no se inoculó con un cultivo externo de microorganismos.

Ejemplo 11

Por analogía al Ejemplo 9, se prepararon biocidas usando la siguiente especie e hipoclorito de sodio en las siguientes relaciones:

Ensayo N°	especies	relación molar a NaOCl
27	carbonato de amonio	1:1
28	cianurato de amonio	1:1
29	sulfamato de amonio	1:1
30	carbamato de amonio	1:1
31	mezcla 1:1 de carbamato de amonio y ácido carbámico (HCl añadido a pH inferior a 9,2)	1:1
32	bromuro de amonio	1:1
33	carbamato de amonio	2:1
34	control	--

10

Los resultados, incluyendo cloro total, se muestran en la Tabla 11:

Tabla 11

ENSAYO	Nivel de alimentación (como Cl ₂ , ppm)	cloro total (ppm)	aeróbico	anaeróbico	pH día 1	pH día 3	pH día 4
27A	47	2,5	8,80 x 10 ⁵	1,00	8,94	8,85	7,67
28A	47	0,9	3,00 x 10 ⁶	1,00	8,88	7,98	7,5
29A	47	1,2	3,00 x 10 ⁶	1,00	8,83	7,99	7,43
30A	47	6	5,12 x 10 ⁵	1,00	9,12	9,1	8,19
31A	47	1,5	2,00 x 10 ⁶	1,00	8,94	8,3	7,55
32A	47	2,4	1,00 x 10 ⁶	1,00	8,88	8,79	7,58
33A	47	4,9	1,50 x 10 ⁵	1,00	9,1	9,07	8,71
34A	0	0	8,00 x 10 ⁶	1,00	8,51	7,72	7,45

- 5 Este experimento presenta un caso especial de demanda extremadamente alta de un oxidante ejercida por la presencia de un agente reductor fuerte (Na₂S) y almidón y subproductos de degradación del mismo que se producen por la intensa población microbiana que infesta el almidón. Se pueden encontrar con frecuencia condiciones extremas tales como éstas en entornos industriales y agrícolas, tales como suelo, procedimientos de reciclado, lodo activado y desechos y similares.

Ejemplo 12

- 10 Se prepararon biocidas por analogía al Ejemplo 9, pero se aplicaron los biocidas a una suspensión de arcilla, como se describe en el Ejemplo 10 y se prepararon biocidas adicionales de la misma manera, pero en los que se añadió NaBr (equimolar a hipoclorito y compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo) al compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo previamente a dilución y mezclamiento con la dilución de hipoclorito. Los resultados se muestran en las Tablas 12A y 12B.

Tabla 12A

ENSAYO	Conc., (como Cl ₂ , ppm)	Aeróbico	anaeróbico
13CA	12	1,10 x 10 ⁵	1,24 x 10 ⁴
13CB	20	1,10 x 10 ⁵	1,04 x 10 ⁴
14CA	12	8,10 x 10 ⁴	2,00 x 10 ³
14CB	20	3,30 x 10 ⁴	8,20 x 10 ²
15CA	12	8,90 x 10 ⁴	8,00 x 10 ³
15CB	20	8,20 x 10 ⁴	3,64 x 10 ³
16CA	12	1,50 x 10 ⁵	2,00 x 10
16CB	20	8,60 x 10 ⁴	1,00
17CA	12	8,90 x 10 ⁴	1,00 x 10
17CB	20	1,70 x 10 ⁴	1,00
18CA	12	9,00 x 10 ⁴	6,80 x 10 ³
18CB	20	3,30 x 10 ⁴	1,44 x 10 ³
19CA	12	1,90 x 10 ⁵	1,00
19CB	20	1,20 x 10 ⁵	2,00 x 10 ¹

ES 2 609 682 T3

20CA	12	$1,90 \times 10^5$	$2,00 \times 10^1$
20CB	20	$1,80 \times 10^5$	$3,60 \times 10^3$
21C	0	$9,90 \times 10^5$	

CA, CB = sin NaBr añadido durante la producción de biocida.

Tabla 12B

ENSAYO	Conc., (como Cl ₂ , ppm)	Aeróbico	anaeróbico
13CC	20	$9,30 \times 10^4$	$8,96 \times 10^3$
13CD	28	$9,60 \times 10^4$	$1,04 \times 10^3$
14CC	20	$1,10 \times 10^5$	$1,46 \times 10^3$
14CD	28	$9,00 \times 10^4$	$1,52 \times 10^2$
15CC	20	$6,80 \times 10^4$	$8,00 \times 10^3$
15CD	28	$4,80 \times 10^5$	$2,72 \times 10^3$
16CC	20	$6,60 \times 10^4$	1,00
16CD	28	$3,80 \times 10^4$	1,00
17CC	20	$5,00 \times 10^4$	$2,00 \times 10$
17CD	28	$1,50 \times 10^4$	1,00
18CC	12	$3,90 \times 10^4$	$2,00 \times 10^3$
18CD	20	$1,30 \times 10^4$	$6,40 \times 10^2$
19CC	20	$1,90 \times 10^5$	$2,00 \times 10^1$
19CD	28	$5,90 \times 10^4$	$4,00 \times 10^1$
20CC	20	$8,00 \times 10^4$	$1,00 \times 10^0$
20CD	28	$1,20 \times 10^4$	$1,00 \times 10^1$
21C	0	$9,90 \times 10^5$	

CC, CD = NaBr añadido durante la producción de biocida.

5 Serie 7

Reducción de Na₂S

Se preparó una serie de contenedores conteniendo cada uno 100 ml de agua DI en los que se disolvieron ~5 mg de sulfuro de sodio. A cada contenedor se añadió una cantidad apropiada de un oxidante o una disolución de control como sigue:

10 a. 0,08 g de NaNO₂

b. carbamato de amonio (110 mg)

c. Monocloroamina (MCA) formada a partir de sulfato de amonio y NaOCl (relación molar 1:1, cada componente pre-diluido antes de mezclamiento, 15 ppm como cloro total).

15 d. MCA formada a partir de sulfato de amonio y NaOCl (relación molar 1:1, cada componente pre-diluido antes de mezclamiento, 15 ppm como cloro total) + carbamato de amonio (110 mg).

e. Producto de reacción de carbamato de amonio e hipoclorito de sodio (15 ppm como cloro total) (relación molar 1:1) + 100 ppm de carbamato de amonio.

- f. Producto de reacción de carbamato de amonio e hipoclorito de sodio (15 ppm como cloro total), relación molar 2:1.
- g. Producto de reacción de carbamato de amonio e hipoclorito de sodio (15 ppm como cloro), relación molar 1:1.
- h. Producto de reacción de bromuro de amonio e hipoclorito de sodio (15 ppm como cloro), relación molar 1:1, + carbamato de amonio (100 mg).
- 5 i. Producto de reacción de bromuro de amonio y carbamato de amonio con hipoclorito de sodio (15 ppm como cloro), relación molar 1:1:1.

Se analizó en las muestras el azufre total y sulfato varios días después de adición de oxidante. Los resultados se presentan en la Tabla 13:

Tabla 13

Ensayo	% S restante	% SO ₄ formado
A	100	0
B	19,6	45,63
C	3,92	37,1
D	<2	24,7
E	2	<16,9
F	3,9	16,9
G	1,96	13
H	17,6	50,8
1	15,7	24

10 Los resultados en la Tabla 13 demuestran que el carbamato de amonio puede retirar sulfuros y que en la reacción con NaOCl o con mezclas que contienen cloraminas, el carbamato de amonio conserva alta eficacia en eliminación de sulfuros de las muestras tratadas.

Serie 8

- 15 Reacciones de compuestos que contienen nitrógeno.

Medios de reacción:

ARENA: se añadieron 250 g de arena a 2,5 l de agua de grifo conteniendo 100 g de almidón contaminado.

20 AAS: 150 ml de suspensión de CaCO₃ y 20 ml de AAS tamaño Bayer (anhídrido alquenilsuccínico). Se inoculó la suspensión con trozos de mezcla viscosa de una fábrica de papel. Se añadió 1 ml de ABO (Agente de blanqueamiento óptico, un derivado de Triazina) a cada 100 ml de la disolución de ensayo.

Se ensayaron los siguientes compuestos que contienen nitrógeno o sales:

Ensayo 35 = Dimetilhidantoína (DMH) + NH₄OH

Ensayo 36 = carbamato de amonio

Ensayo 37 = sulfamato de amonio

Ensayo 38 = ácido sulfámico

Ensayo 39 = glutamina

Ensayo 40 = cloruro de amonio

Ensayo 41 = bromuro de amonio

Ensayo 42 = muestra para ensayo en blanco

ES 2 609 682 T3

Cada compuesto que contiene nitrógeno o sal se mezcló con NaOCl diluido y se añadió el producto de reacción al contenedor de reacción en la cantidad apropiada tan pronto como se preparó el biocida. Previamente a la adición al contenedor de reacción, el biocida contenía 4.000 ppm como cloro total.

Los resultados de los ensayos en ARENA (arena + almidón) se presentan en la Tabla 14:

5 Tabla 14

N-cont. comp.	Nivel de alimentación (ppm)	cloro total 10 min., (ppm)	aeróbico (ufc)	anaeróbico (ufc)	Cl ₂ después de 1 h (ppm)	pH después de tres semanas
40	8	3	$7,50 \times 10^4$	$3,00 \times 10$	4,3	6,97
40	12	6	$1,68 \times 10^4$	$4,00 \times 10$	7,5	6,89
35	8	5,6	$1,84 \times 10^4$	$1,00 \times 10$	4,3	6,84
35	12	7,5	$8,80 \times 10^2$	$2,00 \times 10$	6,8	6,94
36	8	4,9	$4,40 \times 10^3$	$6,00 \times 10$	4,8	6,9
36	12	7,2	$6,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10$	6,8	7,46
37	8	5,6	$1,02 \times 10^3$	$5,00 \times 10$	5,3	6,9
37	12	8,3	$7,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10$	7,6	6,88
38	8	1,9	$2,00 \times 10^5$	$1,00 \times 10^4$	1,1	5,15
38	12	2,7	$1,50 \times 10^5$	$6,00 \times 10^3$	2	5,79
39	8	6,1	$3,00 \times 10^6$	$3,00 \times 10^4$	1,9	4,12
39	12	8,4	$3,00 \times 10^5$	$3,00 \times 10^4$	3,4	4,07
40	8	5	$1,07 \times 10^3$	$3,00 \times 10$	4	6,78
40	12	8,5	$5,00 \times 10^2$	$2,00 \times 10$	7,1	6,84
42 control	0	0	$1,15 \times 10^7$	$5,92 \times 10^4$	0	4,25

Los resultados de los ensayos en AAS (CaCO₃ + AAS) se presentan en la Tabla 15:

Tabla 15

N-cont. comp.	nivel alimentación (ppm)	cloro total 10 min, (ppm)	aeróbico (ufc)	anaeróbico (ufc)	Cl ₂ después de 1 h	pH después de tres semanas
40	8	5,3	$2,82 \times 10^5$	1,00	5,1	7,53
40	12	8	$9,52 \times 10^4$	$1,00 \times 10$	8,2	7,63
35	8	4,9	$1,50 \times 10^5$	1,00	4,2	7,6
35	12	7,5	$8,16 \times 10^4$	$1,00 \times 10$	7,5	7,67
36	8	5,3	$1,00 \times 10^5$	$3,00 \times 10$	4,5	7,59
36	12	5,3	$1,00 \times 10^5$	$1,00 \times 10$	4,2	7,62
37	8	4,8	$1,50 \times 10^5$	$2,00 \times 10$	4,7	7,55
37	12	8,2	$1,00 \times 10^5$	$1,00 \times 10$	8	7,82

ES 2 609 682 T3

38	8	1,1	$3,00 \times 10^6$	$3,00 \times 10^3$	1,2	7,52
38	12	1,1	$3,00 \times 10^5$	$2,20 \times 10^3$	2,3	7,48
39	8	5,3	$3,00 \times 10^5$	$3,00 \times 10^4$	2,8	7,41
39	12	7,6	$3,00 \times 10^6$	$3,00 \times 10^4$	3,9	7,39
40	8	3,9	$1,50 \times 10^5$	$2,00 \times 10$	4,5	8,24
40	12	5,9	$3,20 \times 10^4$	$1,00 \times 10$	7,9	8,16
42 control	0	0	$5,84 \times 10^6$	$1,60 \times 10^4$	0	8,23

5 Los resultados en la Tablas 14 y 15 muestran que los biocidas derivados de los compuestos que contienen un resto amido, un resto imido, un resto sulfamido, un resto sulfimido o un resto aminoimino con una alta actividad biocida incluso en condiciones no favorables para oxidar biocidas. La eficacia de estos biocidas es mayor que la eficacia presentada por cloraminas derivadas de sales inorgánicas.

Serie 9

Procedimiento:

10 Procedimiento diluido: Se prepararon biocidas de una disolución de hipoclorito de sodio (24.000 ppm como cloro total) y un volumen igual de una disolución que contiene una cantidad equimolar de un compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo. La concentración final de hipoclorito inmediatamente previamente a mezclado se esperó por lo tanto que fuera 12.000 ppm.

15 Procedimiento concentrado: Se prepararon biocidas de una disolución de hipoclorito de sodio (12.000 ppm como cloro total) y un volumen insignificante de una disolución concentrada (amonio/DMH: 18% p/v; sulfato de guanidino, 30% p/v; carbamato de amonio, 35,3% p/v; sulfamato de amonio, 26,1% p/v) conteniendo una cantidad equimolar de un compuesto que contiene nitrógeno o sal del mismo. La concentración final de hipoclorito inmediatamente previamente a mezclado se esperó por lo tanto que fuera 12.000 ppm.

Se midieron el pH del biocida, la concentración y % 20 minutos después de mezclado de los componentes. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16

Compuesto/sal	modo de adición	pH del biocida	concentración de biocida ppm como Cl	% rendimiento de biocida (relativo a Cl solo)
DMH	dil.	12,63	7.500	61,5
DMH	conc.	12,65	6.000	49,2
Guanidina	dil.	12,1	12.200	100
Guanidina	conc.	12,11	11.200	91,8
Carbamato	dil.	10,57	11.300	92,6
Carbamato	conc.	10,55	9.990	81,9
Sulfámico	dil.	10,5	3.600	29,5
Sulfámico	conc.	11,19	3.900	32

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar el crecimiento microbiano o de biopelícula en un medio, comprendiendo el método mezclar una sal de la fórmula $Y^x[NH_2R^3R^4]^+$ o una mezcla de dichas sales, y una disolución acuosa de un oxidante de hipoclorito para formar un biocida que comprende una sal de la fórmula $Y^x [NHR^3R^4Cl]^+$,

5 en la que:

Y^x es una forma básica de un ácido Y que contiene al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en un resto amino primario, un resto amino secundario, un resto amino terciario, un resto amido, un resto imido, un resto sulfamido, un resto sulfimido y un resto aminoimino y

$[NH_2R^3R^4]^+$ es una forma ácida de una base NHR^3R^4 en la que:

10 R^3 y R^4 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C_{1-8} ,

o R^3 y R^4 , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados de: alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-8} , halógeno, hidróxido, -O-alquilo C_{1-6} u -O-cicloalquilo C_{3-8} y

x es 1 a 3;

15 y la relación molar de $[NH_2R^3R^4]^+$ a hipoclorito es al menos 1:1,

y aplicar dicho biocida a dicho medio.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que Y se selecciona del grupo que consiste en:

(a) moléculas lineales, ramificadas y cíclicas que contienen al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en un resto amido, un resto imido, un resto sulfamido, un resto sulfimido y un resto aminoimino e Y^x es una forma básica de dicha molécula y

(b) moléculas anfóteras que contienen al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en: un resto amino primario, un resto amino secundario y un resto amino terciario y al menos un resto seleccionado del grupo que consiste en COOH y SO_3H e Y^x es una forma aniónica de dicha molécula anfótera.

3. Un método según la reivindicación 2, en el que Y^x es de la fórmula $[R^1R^2N-A-COO]^x$ o $[R^1R^2N-A-SO_3]^x$, en la que:

25 A es un enlace, alquilo C_{1-20} de cadena lineal o ramificada, alqueno C_{2-20} de cadena lineal o ramificada, alquino C_{2-20} de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C_{3-10} , alquil C_{4-20} -cicloalquilo de cadena lineal o ramificada, cicloalqueno C_{4-10} , cicloalquino C_{4-10} o arilo C_6-C_{10} , en los que cada alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , cicloalquilo C_{3-10} , alquil C_{4-20} -cicloalquilo, cicloalqueno C_{4-10} , cicloalquino C_{4-10} o arilo C_6-C_{10} está sustituido opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de: -COOH, -COH, -SCH₃, -NH₂, =NH, -NHC(=NH)NH₂, -C(=O)NH₂, -OH, 4-hidroxifenilo, 5-imidazolilo, 3-indolilo, halógeno, -SO₃H, =O, alquilo C_{1-8} , cicloalquilo C_{3-8} , cicloalquil C_{4-9} -alquilo, fenilo, 4-metilfenilo, bencilo, -O-cicloalquilo C_{3-8} , -O-cicloalquil C_{4-9} -alquilo, -O-fenilo, -O-4-metilfenilo, -O-bencilo, -SO₂R⁷ o -NHR⁷ en los que R⁷ es H, alquilo C_{1-8} , fenilo, 4-metilfenilo, bencilo o -NH₂ y en los que cada alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , cicloalquilo C_{3-10} , alquil C_{4-20} -cicloalquilo, cicloalqueno C_{4-10} , cicloalquino C_{4-10} o arilo C_6-C_{10} contiene opcionalmente uno a tres heteroátomos seleccionados de N, O y S;

30 R^1 y R^2 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: H, alquilo C_{1-20} de cadena lineal o ramificada, alqueno C_{2-20} de cadena lineal o ramificada, alquino C_{2-20} de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C_{3-10} , alquil C_{4-20} -cicloalquilo de cadena lineal o ramificada, cicloalqueno C_{4-10} , cicloalquino C_{4-10} o arilo C_6-C_{10} , en los que cada alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , cicloalquilo C_{3-10} , alquil C_{4-20} -cicloalquilo, cicloalqueno C_{4-10} , cicloalquino C_{4-10} o arilo C_6-C_{10} , se sustituye opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de: -COOH, -COH, -SCH₃, -NH₂, =NH, -NHC(=NH)NH₂, -C(=O)NH₂, -OH, 4-hidroxifenilo, 5-imidazolilo, 3-indolilo, halógeno, -SO₃H, =O, alquilo C_{1-8} , cicloalquilo C_{3-8} , cicloalquil C_{4-9} -alquilo, fenilo, 4-metilfenilo, bencilo, -O-cicloalquilo C_{3-8} , -O-cicloalquil C_{4-9} -alquilo, -O-fenilo, -O-4-metilfenilo, -O-bencilo, -SO₂R⁷ o -NHR⁷ en los que R⁷ es H, alquilo C_{1-8} , fenilo, 4-metilfenilo, bencilo o -NH₂ y en los que cada alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , cicloalquilo C_{3-10} , alquil C_{4-20} -cicloalquilo, cicloalqueno C_{4-10} , cicloalquino C_{4-10} o arilo C_6-C_{10} contiene opcionalmente uno a tres heteroátomos seleccionados de N, O y S;

40 o R^1 y A, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros o un anillo heteroaromático de 5 a 10 miembros en el que el par electrónico libre del átomo de nitrógeno al que está unido R^1 y A no es parte del sistema pi-electrónico aromático, estando sustituido opcionalmente el anillo heterocíclico o heteroaromático de 5 a 10 miembros por uno o más grupos seleccionados de alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-8} , halógeno, hidróxido, -O-alquilo C_{1-6} u -O-cicloalquilo C_{3-8}

45 o R^1 y R^2 , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros o

un anillo heteroaromático de 5 a 10 miembros en el que el par de electrones libres del átomo de nitrógeno al que están unidos R¹ y A no es parte del sistema pi-electrónico aromático, estando opcionalmente sustituido el anillo heterocíclico o heteroaromático de 5 a 10 miembros por uno o más grupos seleccionados de alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, halógeno, hidroxilo, -O-alquilo C₁₋₆ u -O-cicloalquilo C₃₋₈.

- 5 4. Un método según cualquier reivindicación previa, en el que la concentración de dicho oxidante de hipoclorito en dicha disolución acuosa de oxidante de hipoclorito inmediatamente previamente a mezclado con dicha sal o mezcla de sales no es mayor que 24.000 ppm como cloro total.
5. Un método según cualquier reivindicación previa, en el que dicha sal o mezcla de sales está en una disolución acuosa en una concentración de 0,5-60% p/v inmediatamente previamente a mezclado con dicha disolución de oxidante de hipoclorito.
- 10 6. Un método según cualquier reivindicación previa, en el que dicha cámara de mezcla es un conducto en y fuera del cual hay un flujo continuo de agua durante dicho mezclado.
7. Un método según cualquier reivindicación previa, en el que dicho oxidante de hipoclorito se selecciona de uno de lo siguiente:
- 15 (a) el grupo que consiste en hipocloritos de metal alcalino y alcalino-térreo, hipoclorito liberado a agua de un portador de cloro estable e hipoclorito formado a partir de gas cloro y mezclas de los mismos y (b) el grupo que consiste en hipoclorito de litio, hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de magnesio e hipoclorito de potasio.
8. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que R³ y R⁴ son H.
9. Un método según cualquier reivindicación previa, en el que Y se selecciona del grupo que consiste en: ácido carbámico, ácido sulfámico, glicina, glutamina, arginina, histidina y lisina y mezclas de los mismos.
- 20 10. Un método según la reivindicación 6, en el que dicha disolución de oxidante de hipoclorito se prepara in situ en dicho conducto previamente a adición de dicha sal o mezcla de sales a dicho conducto.
11. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que dicha sal o mezcla de sales se diluye previamente a mezclado con dicho oxidante de hipoclorito.
- 25 12. Un método según cualquier reivindicación previa, en el que dicho medio se selecciona del grupo que consiste en: agua de elaboración de fábricas de pulpa y papel, agua de torres de enfriamiento, agua residual o agua residual reciclada, un lodo de arcilla, una suspensión de almidón, un lodo, suelo, una suspensión coloidal, agua de riego y un líquido con una alta capacidad reductora.
- 30 13. Un método según cualquier reivindicación previa, en el que dicho oxidante de hipoclorito y dicha sal o mezcla de sales se mezclan en ausencia de bromuro añadido y dicho medio está sustancialmente exento de bromuro añadido durante la aplicación de dicho biocida.
14. Un método según cualquier reivindicación previa, en el que se satisface al menos una de las siguientes condiciones:
- 35 (a) la concentración del biocida inmediatamente previamente a que se aplique a dicho medio es de 1.000 a 12.000 ppm expresada como cloro total y (b) la concentración de dicho biocida en dicho medio, en la aplicación de dicho biocida a dicho medio, es 0,5-300 ppm expresada como cloro.
15. Un método según cualquier reivindicación previa, en el que el biocida es eficaz dentro de 1 hora de la aplicación de dicho medio.

FIG. 1

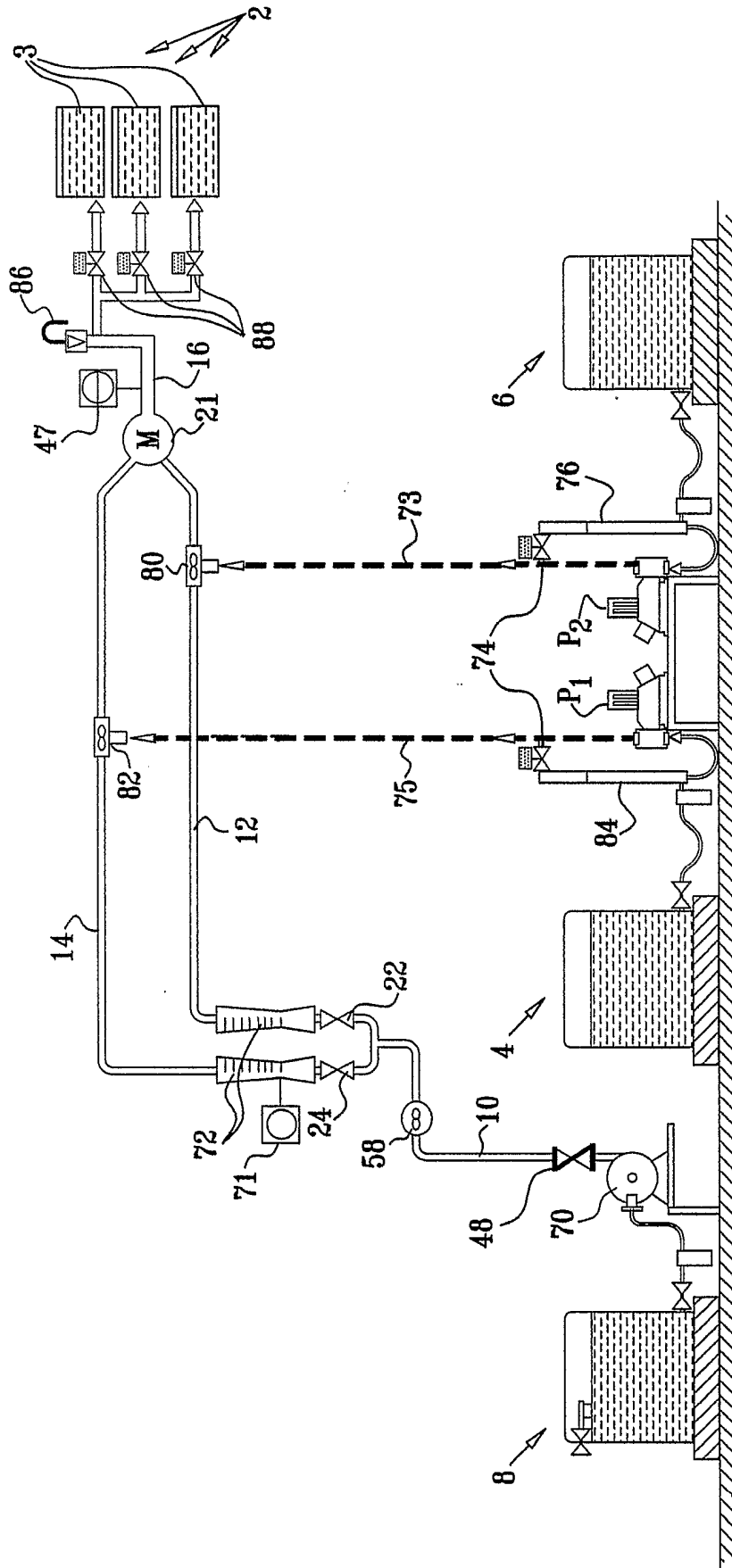


FIG. 2

