

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 975**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 47/14</b>	(2006.01)
<b>A01N 47/46</b>	(2006.01)
<b>A01P 3/00</b>	(2006.01)
<b>A61L 2/18</b>	(2006.01)
<b>C02F 1/50</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2013 PCT/US2013/058842**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14051979**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2013 E 13762715 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2900066**

54 Título: **Método para la potenciación de la eficacia biocida de sales de monoalquilditiocarbamato**

30 Prioridad:  
**25.09.2012 US 201261705416 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.09.2018**

73 Titular/es:  
**BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL,  
INC. (100.0%)  
1256 North McLean Boulevard  
Memphis, TN 38108-0305, US**

72 Inventor/es:  
**MCNEEL, THOMAS, E.;  
CLARK, RICHARD, A.;  
GANUS, WILLIAM, C.;  
LUSK, JR., RICHARD, D.;  
VUNK, GRACIELA, H. y  
ZUGNO, LUIS, A.**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 681 975 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para la potenciación de la eficacia biocida de sales de monoalquilditiocarbamato

5 La presente invención se refiere a biocidas para una diversidad de aplicaciones, incluyendo para su uso en la fabricación de papel, perforación y productos agrícolas.

10 El metil isotiocianato (MITC) se ha usado como biocida y es altamente tóxico para bacterias, hongos, algas, nematodos y semillas. Debido a que el MITC es altamente tóxico, puede ser bastante peligroso trabajar con él y manipularlo. Por estas razones, se preparaban sales de metilditiocarbamato, puesto que este producto se descompone para formar MITC. En ocasiones se añadían otras composiciones a la sal de ditiocarbamato para intentar potenciar su eficacia biocida. Estos intentos no siempre condujeron a resultados altamente exitosos. Además, el uso de sales de ditiocarbamato resultó ser bastante inconsistente. Una posible razón para la inconsistencia se debe a la posible creación de niveles variables del MITC formado durante la descomposición y dependiendo de su aplicación.

15 Además, los inventores de la presente solicitud han determinado que la eficacia biocida de las sales de monoalquilditiocarbamato depende de su capacidad de convertirse en alquil isotiocianatos tales como MITC. Aunque el uso de estas sales de ditiocarbamato para descomponerse en niveles eficaces de MITC ha resultado algo exitoso en el pasado, se dieron cuenta de que este éxito se debía parcialmente a los procesos ácidos de fabricación de papel, que se llevaban a cabo a un pH suficientemente bajo, tal como pH 5-6. Esta condición conducía a una fácil activación del ión ditiocarbamato, haciendo que se convirtiera en MITC. Véase, por ejemplo la Patente de Estados Unidos n.º 3.856.851.

20 Sin embargo, en los últimos años, la mayoría de operaciones de fabricación de papel se llevan a cabo ahora a un nivel de pH alcalino; y, debido a este cambio, la formación de MITC es notablemente más lenta cuando se usa una sal de ditiocarbamato. En consecuencia, la formación de MITC es tan lenta que su uso como biocida se considera insatisfactorio en muchas aplicaciones alcalinas. Puesto que el agua usada en los sistemas de enfriamiento y en muchas aplicaciones se mantiene a un nivel alcalino por una diversidad de razones, incluyendo retardar la corrosión, esta condición es cierta para otras aplicaciones, tal como lodos de perforación y fluidos de perforación, que generalmente se mantienen a un nivel de pH alcalino para inhibir la corrosión y mejorar el rendimiento de los polímeros dispersantes y otros aditivos en los fluidos de perforación, el enfoque previo de usar una sal de ditiocarbamato para descomponerla en MITC simplemente no sería eficaz para controlar la población de microorganismos. Por consiguiente, hay una necesidad en la industria que requiere el uso de biocidas, tales como MITC, para resolver los problemas descritos anteriormente, especialmente para operaciones que implican condiciones alcalinas.

Sumario de la presente invención

40 Una característica de la presente invención es proporcionar un método para usar eficazmente MITC, o biocidas similares, en sistemas de procesamiento alcalinos.

45 Otras características y ventajas de la presente invención se expondrán en parte en la descripción que sigue y en parte resultarán evidentes de la descripción o pueden aprenderse llevando a la práctica la presente invención. Los objetivos y otras ventajas de la presente invención se efectuarán y conseguirán mediante los elementos y combinaciones particularmente indicados en la descripción y las reivindicaciones adjuntas.

50 Para conseguir estas y otras ventajas y, de acuerdo con los fines de la presente invención, como se representa y describe ampliamente en el presente documento, la presente invención se refiere a un método de tratamiento de un sistema acuoso alcalino, para control biocida. El método incluye poner en contacto una solución acidificada que comprende una sal de monoalquilditiocarbamato y alquil isotiocianato, con dicho sistema acuoso alcalino, en donde dicha solución acidificada se forma añadiendo ácido fórmico, ácido benzoico, ácido cítrico o una combinación de los mismos a una solución que comprende al menos una sal de monoalquilditiocarbamato, en donde la cantidad total de monoalquilditiocarbamato (como alquil isotiocianato y como sal de ditiocarbamato) presente en dicho sistema acuoso alcalino es de 1 ppm a 200 ppm, basado en peso, y en donde dicho sistema acuoso alcalino sigue siendo alcalino tras la dispersión de dicha solución acidificada, y en donde la solución acidificada tiene un pH de 2 a 5. El sistema acuoso alcalino sigue siendo alcalino tras la dispersión de la solución acidificada; y puede conseguirse el control microbiano.

60 La presente invención puede llevarse a cabo usando un sistema de alimentación de biocida configurado para generar un nivel reproducible de un alquil isotiocianato tal como metil isotiocianato (MITC), en una dilución de una sal de monoalquilditiocarbamato. Los sistemas proporcionan niveles eficaces de un alquil isotiocianato para una rápida actividad biocida, junto con niveles de una sal de monoalquilditiocarbamato que puede descomponerse gradualmente para formar alquil isotiocianato adicional y proporcionar actividad biocida a largo plazo. Los métodos para generar niveles eficaces de alquil isotiocianato se proporcionan también como métodos para controlar microorganismos.

El sistema de suministro puede incluir una fuente de sal de monoalquilditiocarbamato, un sistema de suministro para alimentar la sal de monoalquilditiocarbamato desde la fuente a una corriente líquida, un sistema de supervisión para supervisar el pH de la corriente líquida y un sistema de suministro de ácido para alimentar un ácido (o una mezcla de ácidos) a la corriente líquida basándose en un pH detectado. Puede proporcionarse una unidad de control para controlar el sistema de suministro de ácido y suministrar ácido a la corriente líquida basándose en un pH detectado.

El sistema de suministro de ácido puede estar en comunicación fluida con una fuente de ácido. La unidad de control está configurada para suministrar ácido a la corriente líquida para mantener un pH del líquido de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, por ejemplo dentro de un intervalo de aproximadamente 2,8 a aproximadamente 3,2 o a un pH de aproximadamente 3. El control del sistema de suministro de ácido puede ser manual o automático.

Puede proporcionarse un sistema de supervisión para supervisar una concentración de la sal de monoalquilditiocarbamato en la corriente líquida. El sistema de supervisión puede incluir una fuente de iones  $\text{Ni}^{++}$  en comunicación fluida con la corriente líquida, y un detector de absorción configurado para detectar la absorción UV de una sal de níquel a 365 nm, en donde la sal de níquel es el resultado de una reacción entre la sal de monoalquilditiocarbamato y los iones  $\text{Ni}^{++}$ . El sistema puede incluir, opcionalmente, un sistema de supervisión para supervisar una concentración de un alquil isotiocianato en la corriente líquida, en donde el alquil isotiocianato se forma por descomposición de una sal de monoalquilditiocarbamato en la corriente líquida. El sistema de supervisión puede comprender un detector de absorción configurado para detectar la absorción UV a 230 nm para detectar el alquil isotiocianato. El sistema puede incluir un sistema de supervisión de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) configurado para detectar alquil isotiocianato y Ni-ditiocarbamato en la corriente líquida.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son ejemplares y explicativas únicamente, y pretenden proporcionar una explicación adicional de la presente invención, como se reivindica.

Los dibujos adjuntos, que se incorporan y constituyen una parte de esta solicitud, ilustran algunas de las características de la presente invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

Puede conseguirse una mejor comprensión de las características y ventajas de la presente invención por referencia a los dibujos adjuntos, que pretenden ilustrar, no limitar, la presente invención.

La FIG. 1 es un gráfico de barras que muestra el rendimiento de conversión de N-metilditiocarbamato potásico (PNMDC) a metil isotiocianato (MITC) a diversos niveles de pH, durante tres horas.

La FIG. 2 es un gráfico de barras que muestra el rendimiento de conversión de N-metilditiocarbamato potásico (PNMDC) a metil isotiocianato (MITC) a diversos niveles de pH, durante cinco minutos.

La FIG. 3 es un gráfico que muestra una curva de calibrado de MITC útil para la detección de MITC por HPLC usando un detector UV/VIS ajustado a 230 nm.

La FIG. 4 es una fotografía que muestra un método turbidimétrico para determinar una concentración del ión dimetilditiocarbamato usando una precipitación con iones  $\text{Ni}^{++}$ .

La FIG. 5 es una fotografía que muestra un método colorimétrico muy sensible de determinación de una concentración de sales de ditiocarbamato usando un reactivo de  $\text{Cu}^{++}$  por ejemplo,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x^{++}$ .

La FIG. 6 es un espectro de infrarrojos con transformada de Fourier del dímero mostrado en la FIG. 7.

La FIG. 7 es un cromatograma de análisis de HPLC que muestra un pico para MITC y un pico para una sal de níquel estable de PNMDC, que tiene una buena separación de pico en un cromatograma relativamente corto, que posibilita el análisis de mezclas de reacción en tiempo real.

La FIG. 8 es un diagrama esquemático de un sistema de alimentación dinámico para mantener la actividad biocida en un sistema líquido y proporciona la dilución continua de PNMDC (BUSAN® 40) con agua de constitución y para combinar el producto diluido con una mezcla ácida.

La FIG. 9 es un gráfico de barras que muestra el porcentaje de destrucción para el ensayo microbiológico de mezclas de PNMDC con diversas combinaciones de ácidos.

## Descripción detallada de la presente invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de tratamiento de un sistema acuoso, tal como un sistema acuoso alcalino, para control biocida. El método incluye poner en contacto una solución acidificada de una sal de monoalquilditiocarbamato y alquil isotiocianato, con el sistema acuoso, tal como el sistema acuoso alcalino.

La cantidad total de monoalquilditiocarbamato (como la sal de ditiocarbamato más el alquil isotiocianato correspondiente) presente en el sistema acuoso es de 1 ppm a 200 ppm, basado en el peso del sistema acuoso, por ejemplo de 5 ppm a 100 ppm, de 10 ppm a 75 ppm o de 10 ppm a 50 ppm u otras cantidades. Cuando se trata el sistema acuoso alcalino, el sistema acuoso alcalino puede permanecer alcalino después de la dispersión de la solución acidificada en el sistema. El sistema acuoso puede ser un fluido de perforación, una corriente de fabricación de papel, una corriente de agua de proceso, un agua de proceso que contiene pasta, un fluido de empaque, un fluido de terminación o un fluido de fracturación. El sistema acuoso alcalino puede tener un pH de 7,1 a 12, por ejemplo de 8 a 10 u otros intervalos de pH alcalino.

Para los fines de la presente invención, el contacto de la solución acidificada con el sistema acuoso puede ocurrir de cualquier número de maneras. Por ejemplo, la solución acidificada puede inyectarse en el sistema acuoso, la solución acidificada puede bombearse en el sistema acuoso, puede usarse una corriente lateral o cualquier otro medio con fines de introducir la solución acidificada en el sistema acuoso. El término "puesta en contacto" puede significar además que la solución acidificada se dispersa en el sistema acuoso o se mezcla en el sistema acuoso.

El método implica además formar la solución acidificada añadiendo ácido fórmico, ácido benzoico, ácido cítrico o una combinación de los mismos, a una solución que comprende al menos una sal de monoalquilditiocarbamato. La solución acidificada puede tener la sal de monoalquilditiocarbamato presente en una concentración del 0,2 % en peso al 5 % en peso, por ejemplo del 0,5 % en peso al 3 % en peso, o del 0,5 % en peso al 1 % en peso, basado en el peso de la solución acidificada. La solución acidificada tiene un pH de 2 a 5, por ejemplo, de 3 a 4 o aproximadamente 3. El ácido puede tener cualquier concentración molar tal como de 0,01 M a 2 M. La cantidad de ácido usado es una cantidad para conseguir un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 5.

El alquil isotiocianato puede ser, comprender, consistir esencialmente en o consistir en metil isotiocianato (MITC). Otros ejemplos de alquil isotiocianatos que pueden usarse incluyen, aunque sin limitación, etil isotiocianato, propil isotiocianato, butil isotiocianato y hexil isotiocianato.

La sal de monoalquilditiocarbamato puede ser, comprender, consistir esencialmente en o consistir en N-metilditiocarbamato potásico. Otros ejemplos de sales de monoalquilditiocarbamato incluyen, pero sin limitación, N-metilditiocarbamato sódico, metilditiocarbamato de trimetilamonio, monoetilditiocarbamato potásico, monoetilditiocarbamato sódico, monoetilditiocarbamato de trimetilamonio, monopropilditiocarbamato potásico, monopropilditiocarbamato sódico, monopropilditiocarbamato de trimetilamonio, monobutilditiocarbamato potásico, monobutilditiocarbamato sódico, monobutilditiocarbamato de trimetilamonio, monohexilditiocarbamato potásico, monohexilditiocarbamato sódico y monohexilditiocarbamato de trimetilamonio.

El alquil isotiocianato (tal como MITC) puede estar presente en la solución acidificada en una cantidad hasta aproximadamente 5 % en peso basado en el peso total de la solución acidificada, por ejemplo en una cantidad de aproximadamente 0,01 % en peso hasta aproximadamente 3 % en peso, de aproximadamente 0,1 % en peso hasta aproximadamente 2 % en peso o hasta aproximadamente 1 % en peso. Esta es la cantidad o concentración antes de mezclarlo o introducirlo de otra manera en el sistema acuoso.

Se describen a continuación aspectos adicionales de la presente invención. Debe entenderse que los ejemplos específicos de los términos usados a continuación se han proporcionado anteriormente. Por ejemplo, la expresión "sal de monoalquilditiocarbamato" puede ser, como se ha indicado anteriormente, N-metilditiocarbamato potásico. Los ejemplos del ácido, del alquil isotiocianato y otros componentes se han proporcionado también anteriormente para evitar repetición.

La presente invención se refiere también a métodos para potenciar la eficacia biocida de una sal de monoalquilditiocarbamato en una corriente líquida y pueden incluir suministrar una sal de monoalquilditiocarbamato en la corriente líquida, supervisar opcionalmente la concentración de sal de monoalquilditiocarbamato en la corriente líquida, supervisar opcionalmente el pH de la corriente líquida y suministrar al menos un ácido a la corriente líquida para generar y mantener un nivel de pH deseado. La corriente líquida puede introducirse entonces, inyectarse, mezclarse en o ponerse en contacto de otra manera con una fuente que se va a tratar, tal como una fuente acuosa, como se ha descrito anteriormente. El ácido puede suministrarse en una cantidad basada en un pH detectado por la supervisión de pH. La cantidad de ácido suministrado puede ser eficaz para alcanzar o mantener el pH de la corriente líquida a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, por ejemplo a un pH de aproximadamente 2,8 a aproximadamente 3,2, o a un pH de aproximadamente 3. La sal de monoalquilditiocarbamato puede supervisarse suministrando una fuente de iones  $Ni^{++}$  en la corriente líquida o en una muestra de la misma, haciendo reaccionar los iones níquel con la sal de monoalquilditiocarbamato en la corriente o muestra, formando una sal de níquel y detectando la absorción UV de la sal de níquel a 365 nm. El método puede incluir también supervisar una

concentración de alquil isotiocianato en la corriente líquida, en donde el alquil isotiocianato se forma por una reacción (o descomposición) de la sal de monoalquilditiocarbamato en la corriente líquida. La concentración de alquil isotiocianato puede supervisarse, por ejemplo, detectando la absorción UV del alquil isotiocianato en la corriente líquida a 230 nm, u otra longitud de onda, dependiendo del alquil isotiocianato. Estas mediciones pueden llevarse a cabo convenientemente usando un equipo de HPLC.

De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado ventajoso diluir la sal de monoalquilditiocarbamato que se suministra a la fuente a tratar, por ejemplo por dilución con agua. Controlando la concentración de sal de monoalquilditiocarbamato y el pH (por ejemplo pH 2-4) de la corriente líquida, puede optimizarse la eficacia biocida.

El ácido usado para mantener el pH bajo puede ser uno o más ácidos, tal como un ácido orgánico (por ejemplo ácido fórmico, ácido benzoico, ácido cítrico o cualquier combinación de los mismos). El ácido fórmico puede usarse en solitario o en combinación con uno o más ácidos distintos.

Un sistema de alimentación de biocida puede configurarse para generar un nivel reproducible de alquil isotiocianato en una corriente líquida que incluye una sal de monoalquilditiocarbamato. El sistema de alimentación puede proporcionar niveles eficaces de alquil isotiocianato para una rápida actividad biocida, junto con niveles de sal de monoalquilditiocarbamato que puede descomponerse lentamente para formar gradualmente sal de monoalquilditiocarbamato adicional, proporcionando actividad biocida a largo plazo. El sistema de alimentación puede incluir una fuente de sal de monoalquilditiocarbamato, un sistema de suministro para alimentar sal de monoalquilditiocarbamato desde la fuente a la corriente líquida, un sistema de supervisión para supervisar el pH de la corriente líquida y un sistema de suministro de ácido para alimentar un ácido a la corriente líquida basado en un pH detectado. Puede proporcionarse una unidad de control para controlar el sistema de suministro de ácido y suministrar ácido a la corriente líquida basándose en un pH detectado. El sistema de suministro de ácido puede estar en comunicación fluida con una fuente del ácido. La unidad de control puede estar configurada para suministrar ácido a la corriente líquida en cantidades que mantienen un pH de la corriente líquida a un nivel de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, por ejemplo dentro del intervalo de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5, dentro del intervalo de aproximadamente 2,8 a aproximadamente 3,2 o a un pH de aproximadamente 3. El control del sistema de suministro de ácido puede ser manual o automático.

El sistema de suministro de biocida puede estar en comunicación fluida con una fuente acuosa que se va a tratar, por ejemplo en comunicación fluida con una corriente industrial tal como una corriente de agua de proceso.

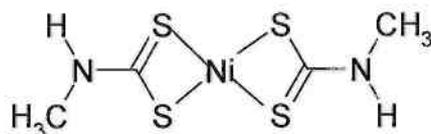
El suministro de sal de monoalquilditiocarbamato y de ácido puede estar basado en niveles supervisados por el sistema de alimentación. Puede proporcionarse un sistema de supervisión para supervisar la concentración de la sal de monoalquilditiocarbamato en la corriente líquida y puede incluir, por ejemplo, un detector de absorción de UV. Puede usarse una fuente de iones  $Ni^{++}$  en comunicación fluida con la corriente líquida para reaccionar con PNMDC y puede usarse un detector de la absorción que está configurado para detectar la absorción UV de la sal de níquel resultante a una longitud de onda de 365 nm. La sal de níquel puede ser el resultado de una reacción entre el PNMDC y los iones  $Ni^{++}$ .

El suministro de sal de monoalquilditiocarbamato y de ácido puede estar controlado basándose en un nivel supervisado de alquil isotiocianato. El sistema de alimentación puede incluir un sistema de supervisión para supervisar una concentración del alquil isotiocianato en la corriente líquida. El sistema de supervisión puede comprender un detector de absorción configurado para detectar la absorción UV a una longitud de onda de 230 nm. El sistema puede incluir además un sistema de supervisión de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) configurado para detectar alquil isotiocianato y Ni-ditiocarbamato juntos en la corriente líquida, en tiempo real.

En la descomposición de la sal de monoalquilditiocarbamato, la velocidad a la cual se forma el alquil isotiocianato puede determinarse por el pH de la solución. Solo como un ejemplo, como se muestra en las FIGS. 1 y 2, el rendimiento de conversión de PNMDC a MITC puede depender del pH, siendo la conversión óptima a pH 3 o aproximadamente 3. A niveles de pH menores, puede ocurrir una reacción de competición, particularmente hidrólisis para formar disulfuro de carbono e ión metilamonio, reduciendo de esta manera el rendimiento de MITC.

El alquil isotiocianato, tal como metil isotiocianato, presenta absorción final en el espectro UV de onda corta y esto puede detectarse con una sensibilidad razonablemente buena por HPLC usando un detector UV/VIS ajustado a 230 nm. La FIG. 3 es un gráfico que muestra una curva de calibrado de MITC útil para la detección de MITC por HPLC usando un detector UV/VIS ajustado a 230 nm. El método muestra una buena linealidad en el intervalo de 3-1000 ppm. Debido a su alta presión de vapor, el metil isotiocianato (MITC) puede detectarse fácilmente usando cromatografía de gases o, preferentemente, GC/MS. El ión monometilditiocarbamato puede detectarse también a niveles muy bajos ajustando el pH de la solución a 7, seguido de análisis de purga y trampa/GC o GC/MS.

El ión ditiocarbamato, en ambas formas monometilo y dimetilo, puede formar compuestos de color verde insolubles en agua cuando se hace reaccionar con  $Ni^{++}$  y los compuestos pueden ser fácilmente detectables, por ejemplo usando análisis colorimétrico. Estos compuestos son solubles en disolventes orgánicos como acetonitrilo. Un compuesto ejemplar resultante de una reacción con  $Ni^{++}$  puede ser:

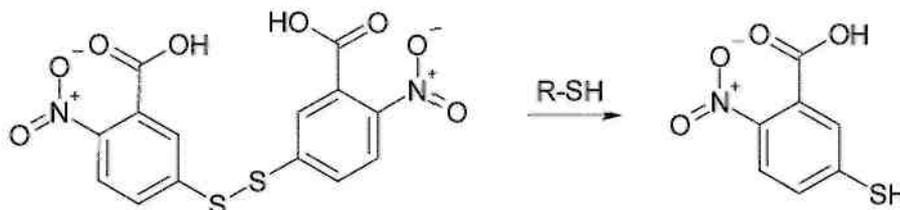


Un número de otros grupos funcionales orgánicos puede sustituir a los grupos metilo en este compuesto.

- 5 Los complejos de níquel mencionados anteriormente se detectan fácilmente por HPLC en fase inversa usando un detector UV/VIS. Esta técnica de HPLC puede usarse para detectar el ión ditiocarbamato en productos puros o en soluciones diluidas, por ejemplo soluciones acuosas que tienen concentraciones de ión de 1000 ppm o menor.

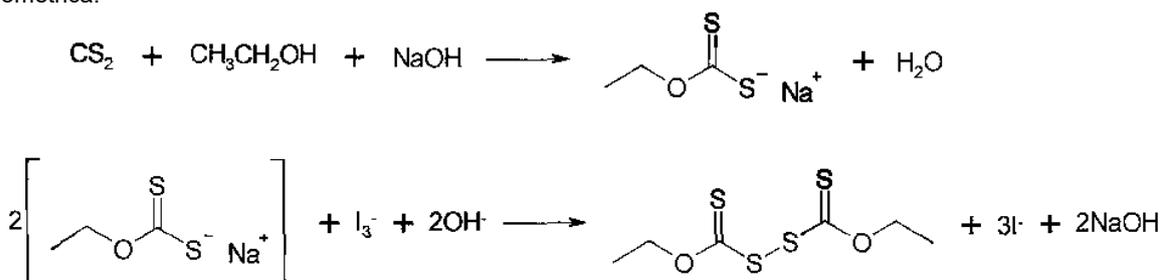
10 La formación de este precipitado con Ni<sup>++</sup> puede usarse para desarrollar un método turbidimétrico para detectar y medir ión de sal de monoalquilditiocarbamato. Se añade a la muestra una solución al 5 % de acetato de níquel en tampón acetato 5 M (por ejemplo, pH 5) y la turbidez resultante se relaciona directamente con la concentración del ión dimetilditiocarbamato. La FIG. 4, aunque en blanco y negro, muestra que cuando se usa un reactivo de Ni<sup>++</sup>, las soluciones de sal de dimetilditiocarbamato sódico se hacen progresivamente más oscuras cuando aumenta la concentración de sal de 1 ppm a 50 ppm. En color, la solución pasa de verde más claro a verde más oscuro a medida que aumenta la concentración de sal. El reactivo de Ni<sup>++</sup> puede ser útil, por tanto, en un método turbidimétrico para detectar diferentes niveles de la sal.

20 Puede usarse el reactivo de Ellman (ácido 5,5-ditiobis(2-nitrobenzoico) o DTNB) en un método colorimétrico para la determinación de sales de ditiocarbamato y diferentes concentraciones de las mismas. Compuestos que contienen grupos funcionales -SH o -S<sup>-</sup> reducirán el enlace -S-S- en el DTNB para producir un compuesto de tiol amarillo, mostrado a continuación, que tiene una fuerte absorbanza a 412 nm.



25 El ión ditiocarbamato, en cualquiera de la forma monometilo o dimetilo, formará compuestos insolubles en agua con Cu<sup>++</sup> y estos compuestos son solubles en ciertos disolventes orgánicos. Un método colorimétrico muy sensible está basado en la reacción del ión ditiocarbamato con una solución alcalina de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub><sup>++</sup>. La FIG. 5, aunque en blanco y negro, muestra que cuando se usa un reactivo de Cu<sup>++</sup>, las soluciones de la sal de dimetilditiocarbamato sódico son progresivamente más oscuras a medida que la concentración de sal aumenta de 1 ppm a 50 ppm. El reactivo de Cu<sup>++</sup> puede ser útil, por tanto, en un método colorimétrico para detectar diferentes niveles de sal. Pueden obtenerse resultados similares usando una sal de monometilditiocarbamato en lugar de la sal de dimetilditiocarbamato.

35 En procedimientos analíticos clásicos, los ditiocarbamatos pueden analizarse por conversión a disulfuro de carbono, que se diluye a partir de una solución de muestra fuertemente ácida y queda atrapado en NaOH alcohólico para formar etil xantato sódico. El etil xantato sódico puede detectarse y medirse posteriormente por valoración yodométrica:



Los niveles traza de ión ditiocarbamato pueden detectarse atrapando el disulfuro de carbono en Reactivo de Vile (una solución de acetato cúprico y dietilamina en agua/etanol):



El complejo cobre-ditiocarbamato es soluble en el disolvente de etanol acuoso, y la concentración puede determinarse midiendo la absorbancia a 380 nm.

Otro enfoque para la determinación de niveles traza de ditiocarbamatos puede implicar la neutralización de la solución de muestra (tamponada a pH 7) y analizada por GM/MS de purga y trampa. En esta técnica, el ión monometilditiocarbamato se hidrolizará a la forma MITC, que se extrae de la solución mediante el gas de purga y queda atrapado a medida que transcurre la reacción de descomposición. Igualmente, el disulfuro de carbono que se produce por la hidrólisis del ión dimetilditiocarbamato, se extrae de la solución por el gas de purga y queda atrapado a medida que transcurre la reacción. La trampa se desorbe posteriormente en el cromatógrafo de gases y el MITC y el disulfuro de carbono separados se determinan por espectrometría de masas o mediante un detector fotométrico de llama (FPD).

La presente invención se aclarará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que pretenden ser explicativos de la presente invención.

### Ejemplos

BUSAN® 40 es una solución al 32,5 % de N-metilditiocarbamato potásico (PNMDC). El rendimiento biocida del producto se ensayó para desarrollar una técnica para generar un nivel reproducible de MITC en una dilución de BUSAN® 40. Se diseñó un sistema de alimentación biocida para proporcionar MITC, para una destrucción rápida, junto con PNMDC, que se descompondrá lentamente para formar MITC adicional y proporcionar actividad biocida a largo plazo.

Se encontró que la tasa y extensión de conversión de PNMDC a MITC estaba fuertemente afectada por el pH. Aunque puede ocurrir una buena conversión sobre un intervalo de valores de pH, los resultados mostrados en las FIGS. 1 y 2 indican que una conversión óptima ocurre a aproximadamente pH 3 (por ejemplo, 2,5-3,5).

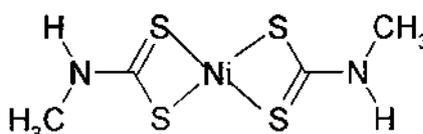
Los ácidos ensayados se seleccionaron de aquellos que ya estaban aprobados por la EPA como ingredientes inertes para productos biocidas. La TABLA 1 a continuación indica los ácidos ensayados y sus propiedades respectivas.

TABLA 1

Ácido	pKa	pH de una solución 0,1 M	Solubilidad en agua
Ácido Benzoico	4,21	2,61	0,34 %
Ácido Acético	4,76	2,88	Miscible
Ácido Cítrico (1)	3,09	2,06	42 %
Ácido Cítrico (2)	4,75	2,88	42 %
Ácido Fórmico	3,77	2,39	Miscible

Se formó una solución de PNMDC diluyendo BUSAN® 40 en agua para conseguir una concentración de aproximadamente 1 % de PNMDC. El pH se redujo a  $3,0 \pm 0,2$ , usando uno o más de los ácidos indicados en la Tabla 1, y la solución se mantuvo a ese pH durante cinco minutos antes de añadir PNMDC adicional.

Se desarrolló un método HPLC para permitir que las mezclas de reacción se analizaran en tiempo real. Este procedimiento detuvo la descomposición de PNMDC convirtiendo cualquier ión ditiocarbamato no reaccionado en una sal de níquel estable:



Este compuesto se detectó después por su absorción UV a 365 nm. El MITC no se ve afectado por la presencia del ión  $Ni^{++}$  y se detecta por su absorción UV a 230 nm.

El análisis de HPLC proporciona una buena separación de los picos de MITC y Ni-PNMDC en un cromatograma relativamente corto (15 minutos), como se muestra en la FIG. 7.

5 El equipo se montó para permitir la dilución continua de BUSAN® 40 con agua de constitución y combinar la mezcla de ácido con la solución diluida. Los componentes de manipulación de líquidos del sistema se hicieron enteramente de plástico de perfluoroalcano (PFA). Se usaron bombas peristálticas para alimentar el BUSAN® 40 y la mezcla ácida. En la FIG. 8 se muestra un diagrama esquemático del sistema.

10 Como se muestra en la FIG. 8, el sistema de alimentación puede incluir una fuente de una corriente líquida (20), tal como una fuente de agua, una fuente de sal de monoalquilditiocarbamato, como PNMDC (22), tal como BUSAN 40, una fuente de un ácido (24), tal como ácido fórmico, y una serie de bombas y válvulas de regulación. Las bombas pueden incluir una primera bomba 26, tal como una bomba peristáltica para bombear la sal de monoalquilditiocarbamato al agua suministrada por la fuente 20 para formar de esta manera la sal de monoalquilditiocarbamato diluida. Puede incluirse una segunda bomba 28, tal como una bomba peristáltica, para bombear el ácido o una mezcla ácida en la sal de monoalquilditiocarbamato diluida. Además, puede incluirse una  
 15 tercera bomba 30, tal como una bomba peristáltica, para bombear opcionalmente sal de monoalquilditiocarbamato adicional en la corriente líquida en una localización aguas abajo de la adición de ácido. Pueden proporcionarse las válvulas de regulación 32, 34 y 36 para las bombas 26, 28 y 30, respectivamente, para regular el bombeo de sal de monoalquilditiocarbamato y ácido, y prevenir el flujo de retroceso de líquido hacia las bombas. Para facilitar la mezcla minuciosa del ácido y la sal de monoalquilditiocarbamato diluida, puede proporcionarse una longitud de tubería 38 después del punto de adición de ácido y antes de medir el pH de la mezcla resultante. La tubería 38 puede ser, por ejemplo, una tubería de PFA de siete metros de 1,27 cm (½ pulgada) de diámetro externo, por ejemplo dispuesta en una configuración de serpentín. Esto proporciona un tiempo de residencia de 5 minutos antes de alcanzar el electrodo de pH. Aguas abajo de la tubería 38, puede proporcionarse un electrodo de pH 40 u otro  
 20 dispositivo de medición de pH para supervisar el pH de la corriente líquida, y los resultados obtenidos del electrodo 40 pueden usarse para controlar la adición de más sal de monoalquilditiocarbamato usando la bomba 26, para controlar la adición de más sal de monoalquilditiocarbamato usando la bomba 30 y/o para controlar la adición de más ácido o mezcla ácida usando la bomba 28.

25 El ensayo microbiológico se realizó usando un medio de sustrato de pasta, que se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 2.881.070. Los resultados se muestran a continuación en la TABLA 2:

TABLA 2

Muestra n.º	Descripción de la muestra	pH	Dosificación (ppm de PNMDC)	% de destrucción
1	5000 ppm de PNMDC	10,4	5	26
			10	99,7
			30	100
2	5000 ppm de PNMDC + 1 % en peso de Ácido Fórmico + 0,15 % en peso de Ácido Benzoico	3,3	5	99.2
			10	100
			30	100
3	5000 ppm de PNMDC + 1 % en peso de Ácido Cítrico + 0,15 % en peso de Ácido Benzoico	3,6	5	68
			10	100
			30	100
4	5000 ppm de PNMDC + 0,17 % en peso de Ácido Sulfúrico + 0,15 % en peso de Ácido Benzoico	3,1	5	0
			10	0
			30	100
5	5000 ppm de PNMDC + 0,17 % en peso de Ácido Sulfúrico (Sin Ácido Benzoico)	3,1	5	0
			10	0
			30	100

35 Los resultados muestran que la eficacia de BUSAN® 40 (PNMDC) puede potenciarse definitivamente añadiendo una pequeña cantidad de ciertos ácidos orgánicos poco antes de que el biocida se alimente a un sistema de fabricación de papel. De los ácidos aquí considerados, el uso de ácido fórmico proporcionaba la mejor eficacia biocida, aunque el uso de ácido benzoico, ácido cítrico y combinaciones de los mismos era eficaz. La etapa de acidificación fue muy

útil. Las concentraciones y tiempos de residencia pueden controlarse para prevenir reacciones secundarias indeseadas que conducirían a la precipitación y/o pérdida de la eficacia biocida.

- 5 Estos resultados indican que la eficacia biocida puede potenciarse por acidificación poco antes de alimentar la sal de monoalquilditiocarbamato al sistema de fabricación de papel u otra corriente de proceso o fuente acuosa. Añadir pequeñas cantidades de ácido fórmico y ácido benzoico puede proporcionar una optimización biocida adicional.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para tratar un sistema acuoso alcalino para control biocida, que comprende poner en contacto una solución acidificada que comprende una sal de monoalquilditiocarbamato y alquil isotiocianato, con dicho sistema acuoso alcalino, en donde dicha solución acidificada se forma añadiendo ácido fórmico, ácido benzoico, ácido cítrico o una combinación de los mismos a una solución que comprende al menos una sal de monoalquilditiocarbamato, en donde la cantidad total de monoalquilditiocarbamato (como alquil isotiocianato y como sal de ditiocarbamato) presente en el sistema acuoso alcalino es de 1 ppm a 200 ppm, basado en peso, y en donde dicho sistema acuoso alcalino sigue siendo alcalino tras la dispersión de dicha solución acidificada, y en donde la solución acidificada tiene un pH de 2 a 5.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en donde dicha cantidad total de monoalquilditiocarbamato es de 5 ppm a 100 ppm.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en donde dicha cantidad total de monoalquilditiocarbamato es de 10 ppm a 75 ppm.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en donde dicha cantidad total de monoalquilditiocarbamato es de 10 ppm a 50 ppm.
5. El método de la reivindicación 1, en donde dicho sistema acuoso alcalino es agua de enfriamiento.
6. El método de la reivindicación 1, en donde dicho sistema acuoso alcalino es un fluido de perforación.
- 25 7. El método de la reivindicación 1, en donde dicho sistema acuoso alcalino es una corriente de fabricación de papel.
8. El método de la reivindicación 1, en donde dicho sistema acuoso alcalino es agua de proceso que comprende pasta.
- 30 9. El método de la reivindicación 1, en donde dicho sistema acuoso alcalino es un fluido de empaque, un fluido de terminación o un fluido de fracturación.
10. El método de la reivindicación 1, en donde dicho sistema acuoso alcalino tiene un pH de 7,1 a 12.
- 35 11. El método de la reivindicación 1, en donde dicha solución acidificada tiene dicha sal de monoalquilditiocarbamato presente en una concentración del 0,2 % en peso al 5 % en peso.
- 40 12. El método de la reivindicación 1, en donde dicha solución acidificada tiene dicha sal de monoalquilditiocarbamato presente en una concentración del 0,5 % en peso al 3 % en peso.
13. El método de la reivindicación 1, en donde dicha solución acidificada tiene dicha sal de monoalquilditiocarbamato presente en una concentración del 0,5 % en peso al 1 % en peso.
- 45 14. El método de la reivindicación 1, en donde dicha solución acidificada tiene un pH de 3 a 4.
15. El método de la reivindicación 1, en donde dicho alquil isotiocianato comprende metil isotiocianato (MITC) presente en dicha solución acidificada en una cantidad de hasta el 2 % en peso basado en el peso total de la solución acidificada.
- 50 16. El método de la reivindicación 1, en donde la sal de monoalquilditiocarbamato comprende N-metilditiocarbamato potásico.

Conversión de PNMDC a MITC  
(% de PNMCD convertido a MITC promediado durante 3 horas)

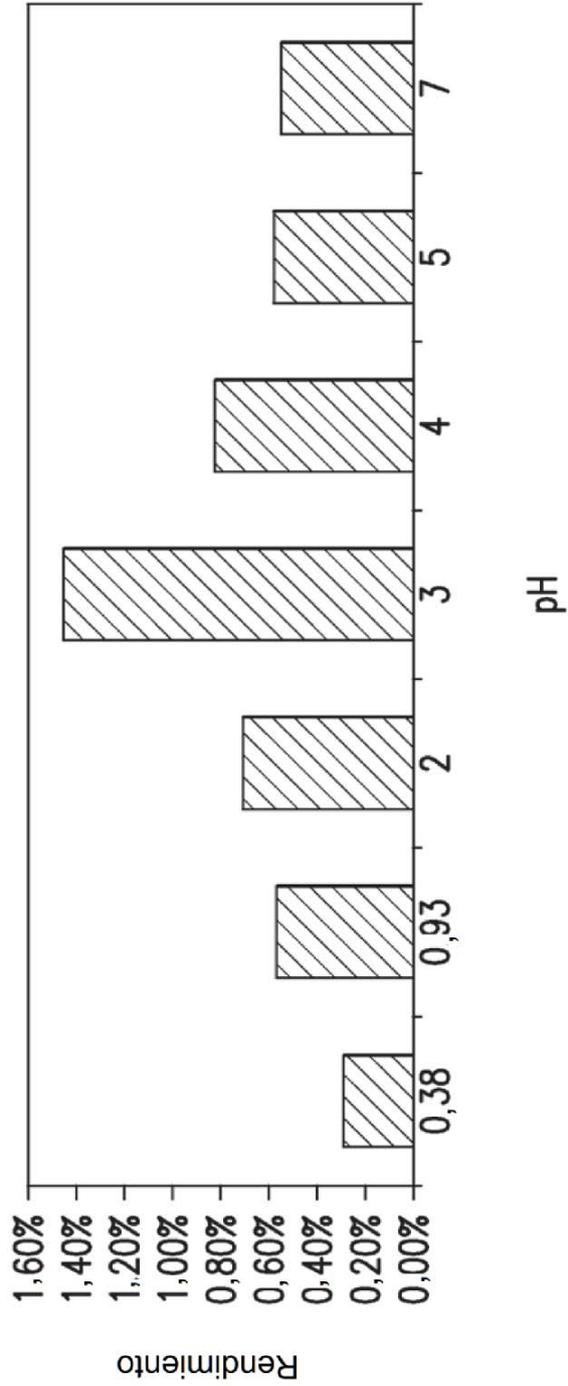


FIG. 1

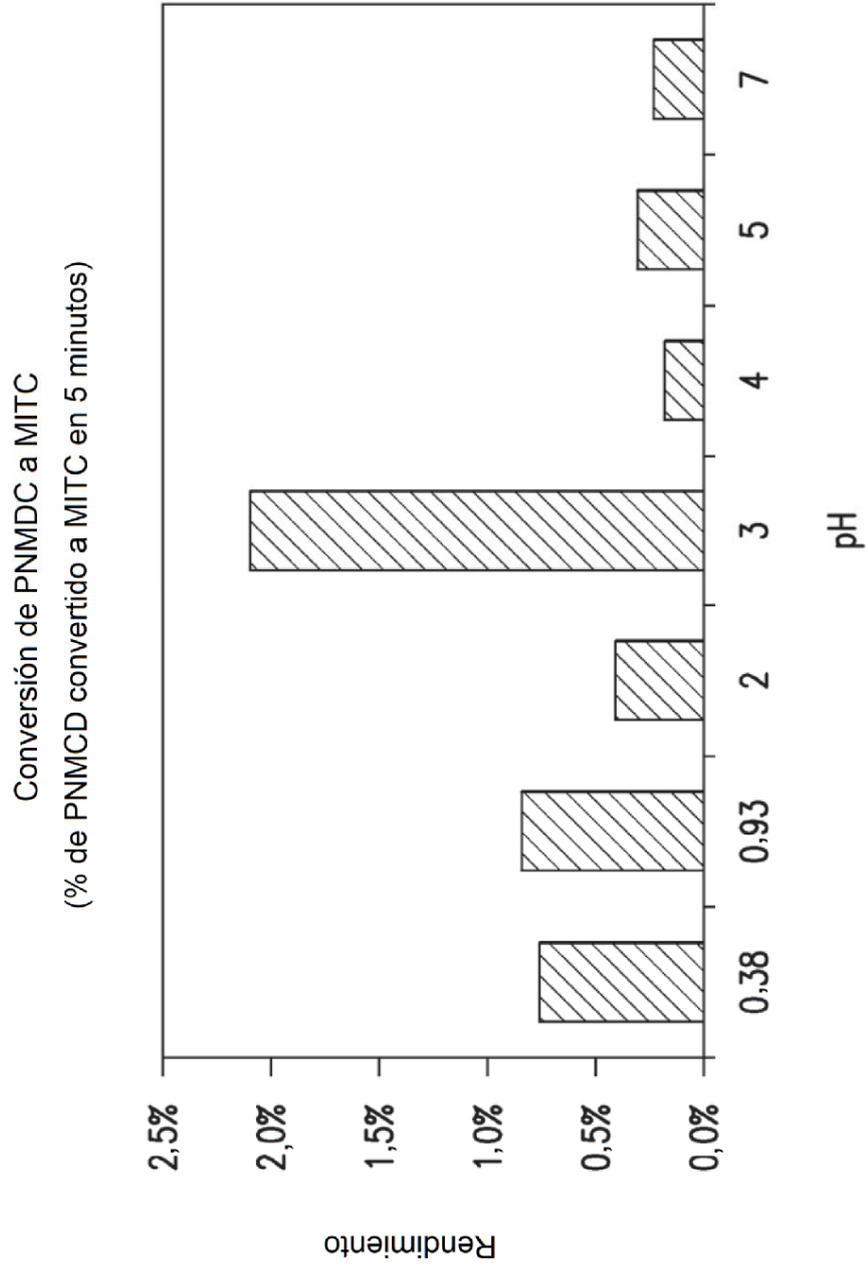


FIG. 2

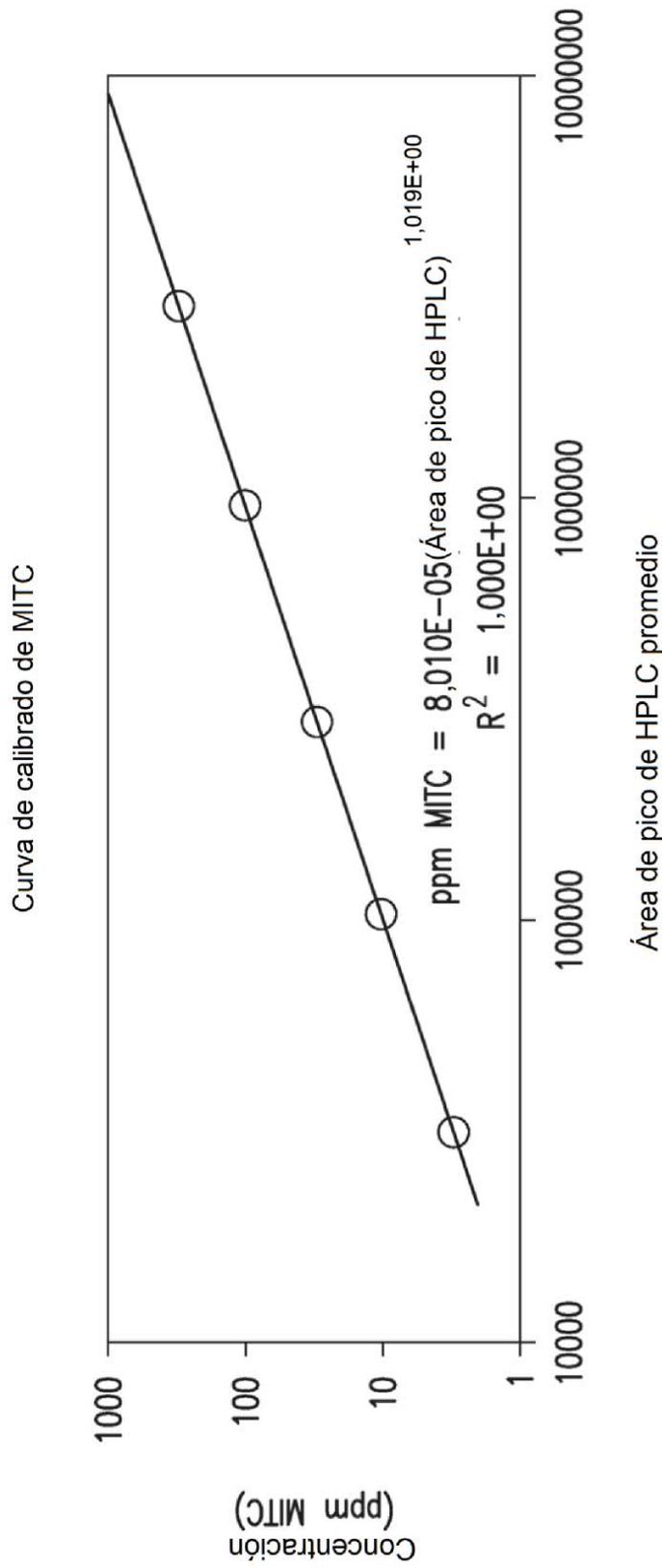


FIG. 3

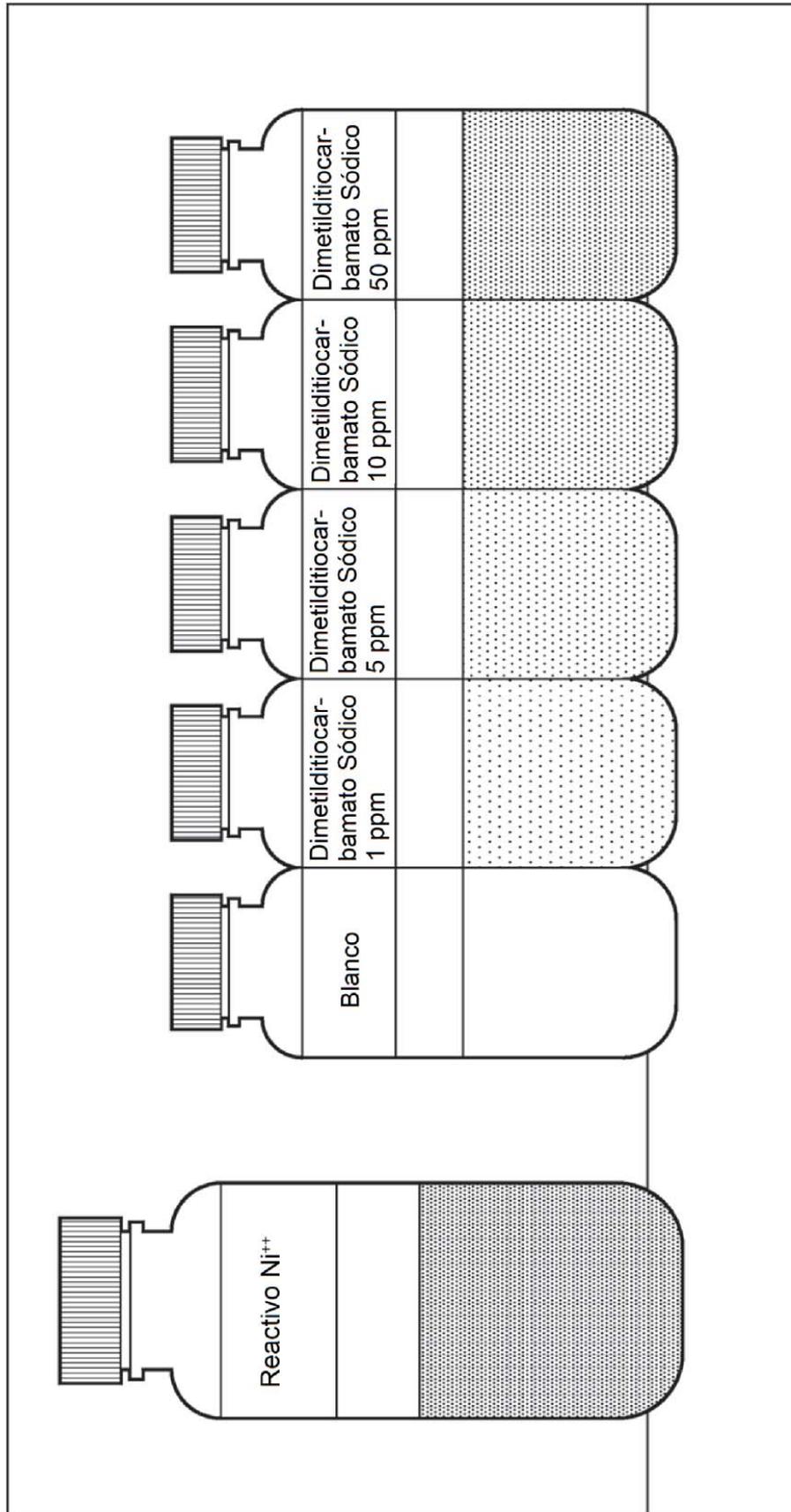


FIG. 4

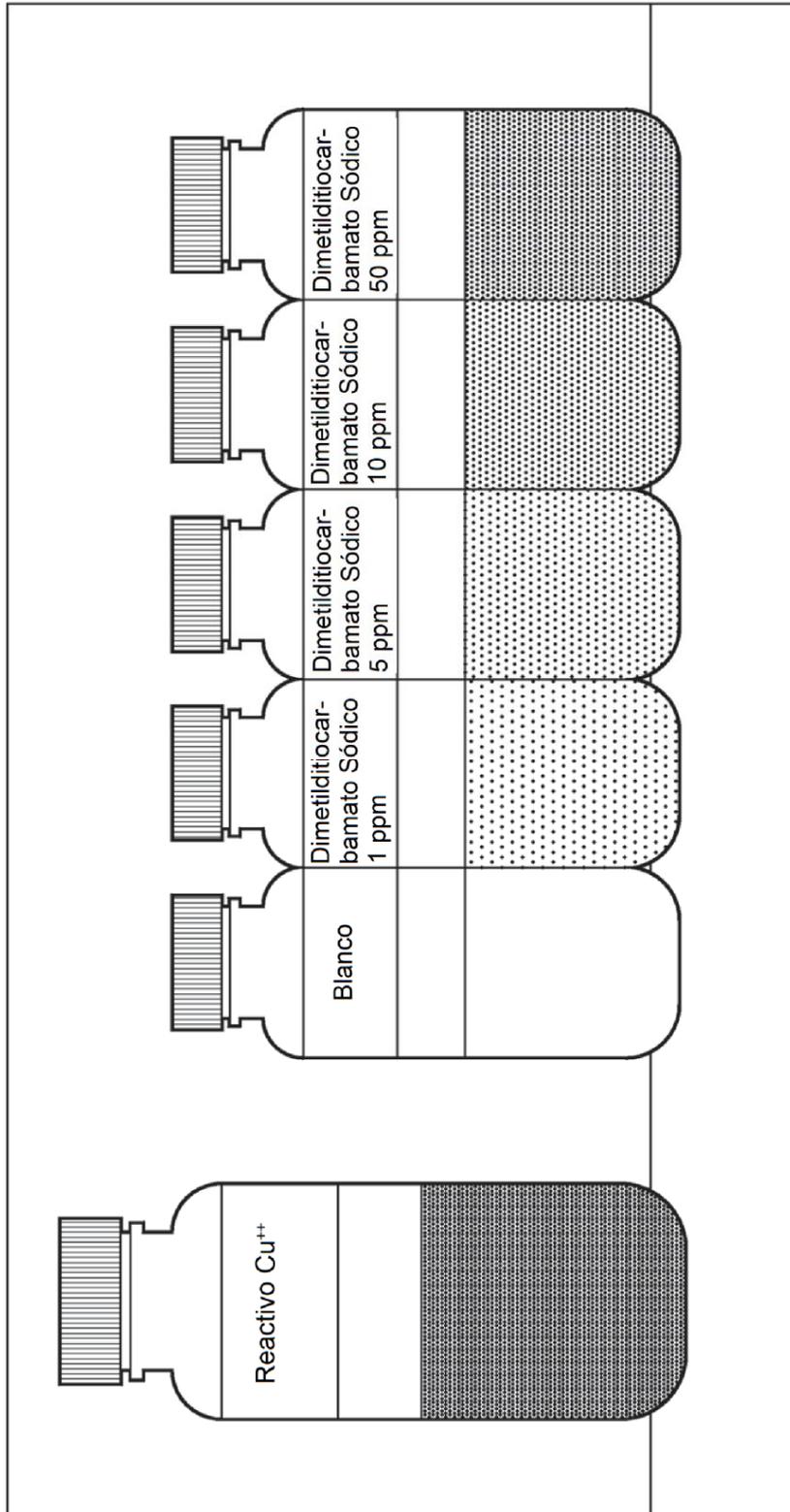


FIG. 5

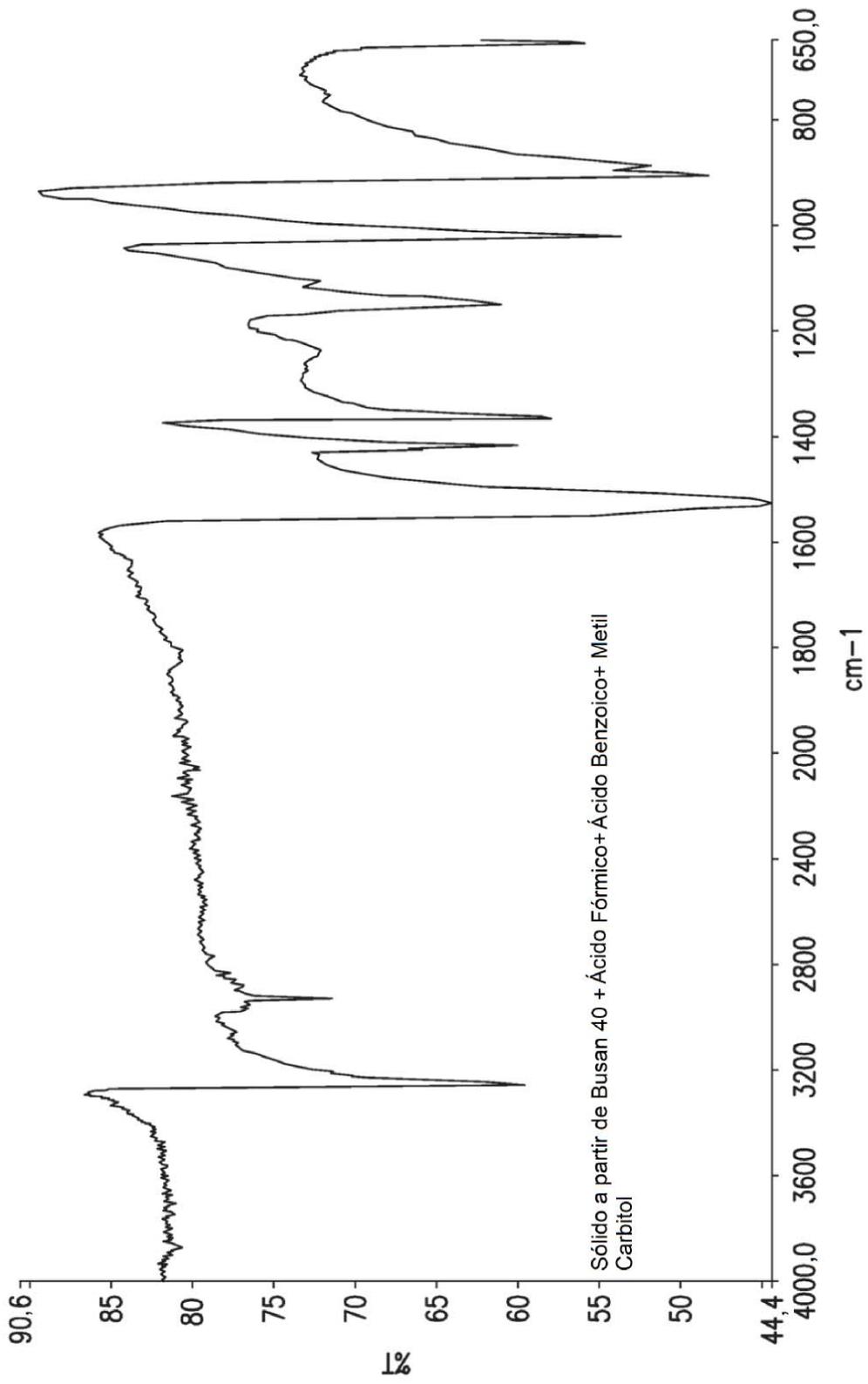


FIG. 6

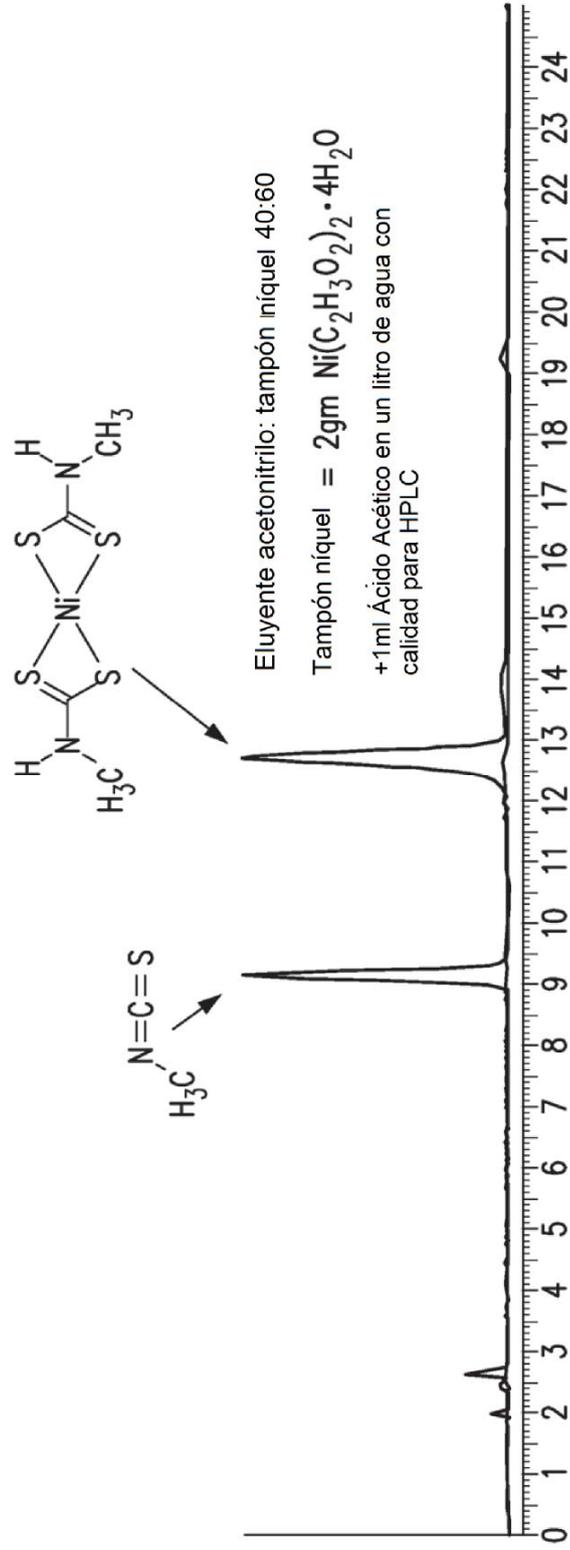


FIG. 7

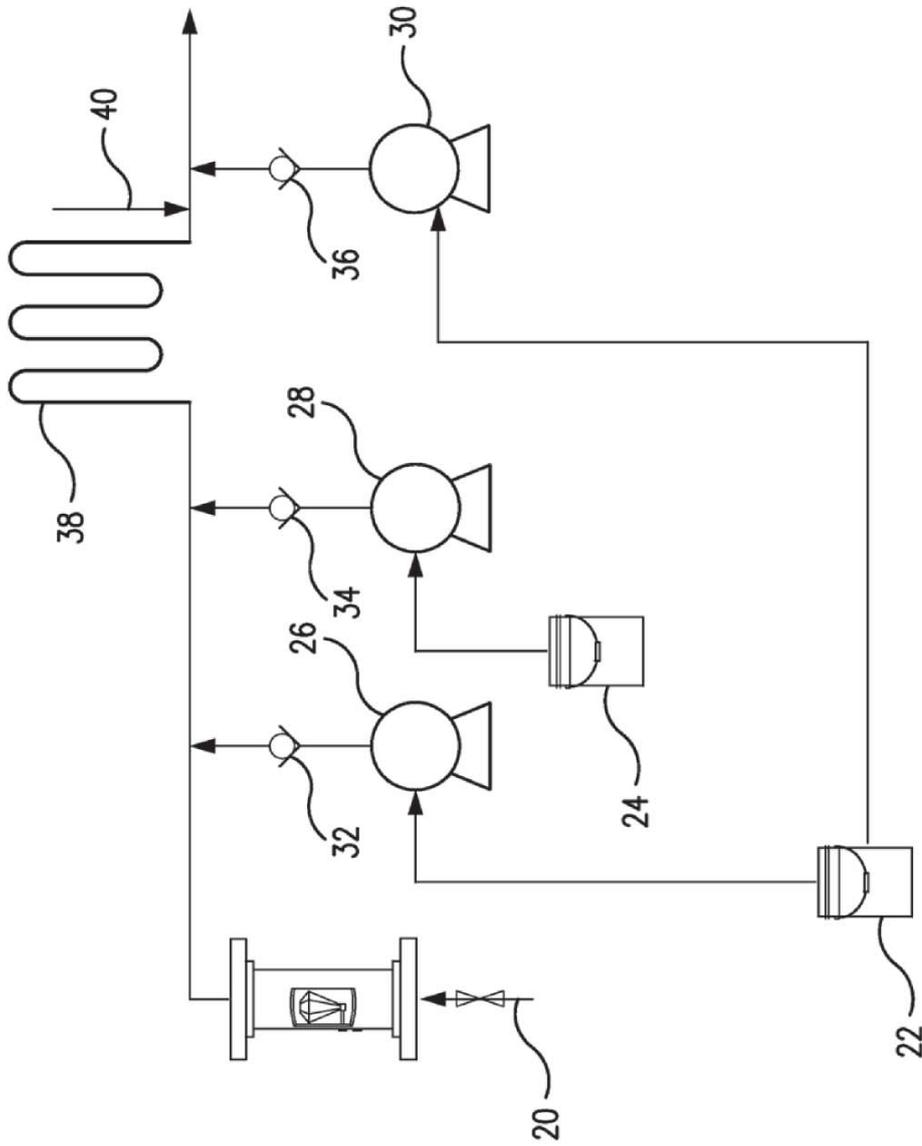


FIG. 8

Estudio de destrucción usando 5 ppm de PNMDC con diferentes mezclas de ácido

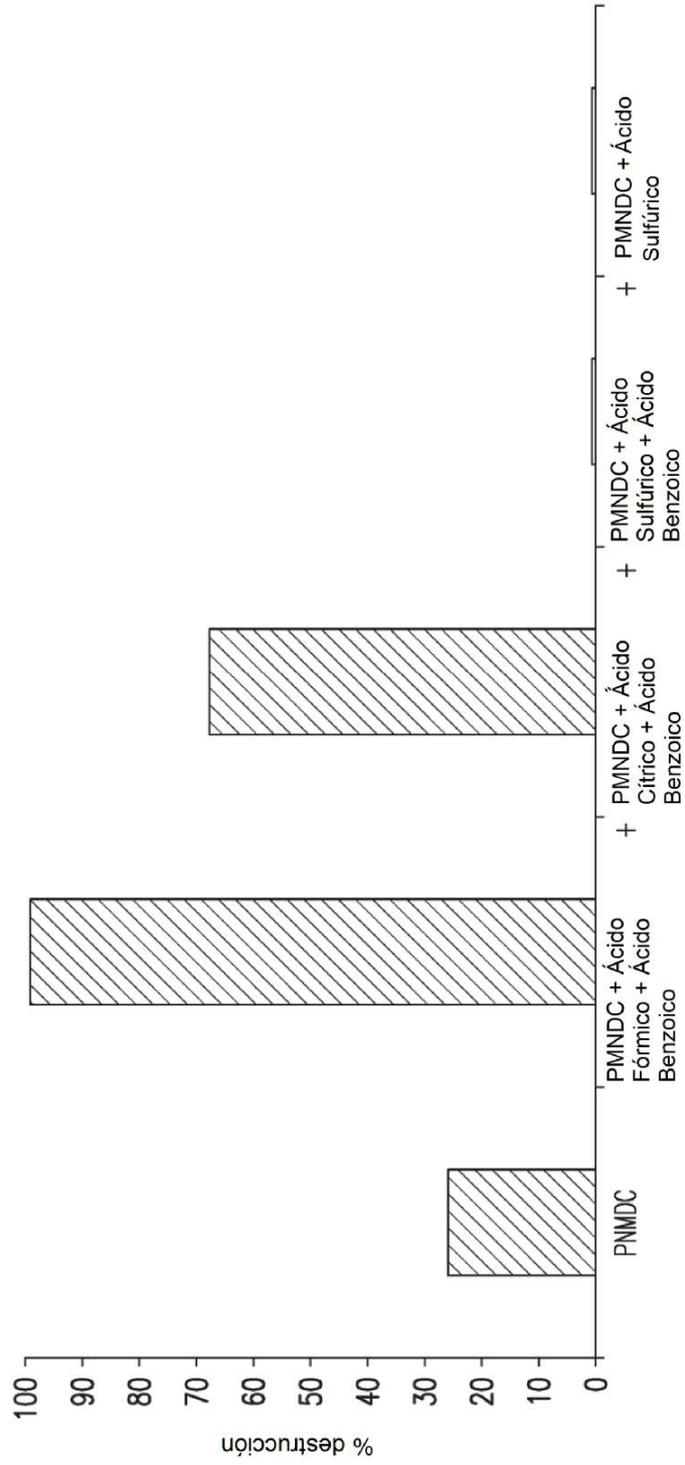


FIG. 9