

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 199**

51 Int. Cl.:

A01N 59/00 (2006.01)

A01N 47/28 (2006.01)

A01N 43/50 (2006.01)

A01N 43/64 (2006.01)

A01N 25/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2010 PCT/IL2010/000447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2010 WO10143183**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2010 E 10785846 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2448414**

54 Título: **Soluciones de bromo estabilizadas y activadas como biocida y como agente antiincrustante**

30 Prioridad:
08.06.2009 US 184863 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.08.2019

73 Titular/es:
**BROMINE COMPOUNDS LTD. (100.0%)
P.O.B. 180
84101 Be'er-Sheva, IL**

72 Inventor/es:
**ANTEBI, SHLOMO;
ZOLKOV, CHEN y
FELDMAN, DAVID**

74 Agente/Representante:
**INGENIAS CREACIONES, SIGNOS E
INVENCIONES, SLP**

ES 2 722 199 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

Soluciones de bromo estabilizadas y activadas como biocida y como agente antiincrustante

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de reducción o prevención de las contaminaciones biológicas y la formación de biopelículas en superficies en contacto con líquidos acuosos, utilizando soluciones acuosas concentradas estables que comprenden una mezcla de halógeno activo y urea.

10

Antecedentes de la invención

El cloro y el bromo elementales son biocidas eficaces. Sin embargo, su baja solubilidad (menos del 1 y el 4 % en peso, respectivamente) y los requisitos de seguridad crecientes también limitan su uso como biocida en aplicaciones industriales. Las soluciones acuosas de cloro activo se usan ampliamente en procesos de blanqueo, el tratamiento de agua de piscinas y como desinfectante. Es bien sabido que, tras la adición al agua, las especies oxidantes activas de halógeno comprenden HOX y XO⁻ (en los que X representa Cl o Br). Las soluciones halógenas acuosas son susceptibles de descomposición durante el almacenamiento y antes de su uso, perdiendo sus propiedades beneficiosas. Una solución halógena acuosa es inestable y emite humos muy picantes. Se han usado mezclas de soluciones halógenas acuosas con estabilizantes, generalmente fuertemente alcalinos, comprendiendo los estabilizantes generalmente sulfamato. El documento EP 0570044 describe una solución estable de bromo elemental y urea en agua para la desinfección, el blanqueo y el grabado al aguafuerte.

15

20

25

La bioincrustación es una acumulación no deseada de organismos o sus productos, o productos de su descomposición en volúmenes líquidos o en superficies húmedas; en particular, la bioincrustación comprende microorganismos, tales como bacterias, hongos, algas, etc. La bioincrustación se encuentra en casi todas las circunstancias en las que los líquidos basados en agua están en contacto con otros materiales. La bioincrustación se controla mediante una diversidad de métodos, que incluyen el recubrimiento de las superficies en peligro o la aplicación de biocidas en su proximidad. Un objeto de la presente invención es proporcionar un método sencillo, barato y antiincrustante.

30

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método antiincrustante sin usar materiales alcalinos cáusticos.

35

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método antiincrustante que utilice composiciones concentradas que puedan manipularse y diluirse de forma fácil y segura para su uso y que sean estables en el almacenamiento prolongado.

40

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un método antiincrustante que utilice composiciones de halógeno activo que sean estables en el almacenamiento prolongado y eficaces cuando se usen como biocida.

45

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un biocida eficaz para la reducción o la prevención de las contaminaciones biológicas en líquidos acuosos o en superficies en contacto con líquidos acuosos, utilizando soluciones acuosas estables que comprenden una mezcla de halógeno activo y urea.

Otros objetos y ventajas de la presente invención aparecerán a medida que avance la descripción.

50

Sumario de la invención

55

La invención proporciona un proceso de retirada o prevención de la bioincrustación en un volumen de un líquido acuoso o en una superficie en contacto con un líquido acuoso, que comprende i) proporcionar una composición acuosa (solución madre antiincrustante) que contiene urea y una fuente de bromo activo, en el que la relación molar de urea/bromo es de al menos 1/1 y el pH de dicha composición acuosa es ácido; ii) opcionalmente, diluir dicha solución madre con agua, obteniendo así una solución de trabajo; y iii) poner en contacto dicho volumen o dicha superficie con dicha solución madre o con dicha solución de trabajo; en el que dicha fuente de bromo comprende un elemento seleccionado del grupo que consiste en BrCl, alquilhidantoínas halogenadas seleccionadas de BC-DMH (bromocloro dimetilhidantoína), DB-DMH (dibromo dimetilhidantoína), BC-MEH (bromocloro metiletilhidantoína), DB-MEH (dibromo metiletilhidantoína) y una mezcla de un bromuro o HBr con un oxidante. En la realización más preferida de la invención, se proporciona un proceso de retirada o prevención de la bioincrustación en un volumen de un líquido acuoso o en una superficie en contacto con un líquido acuoso, que comprende proporcionar una composición acuosa que contiene urea y una fuente de bromo activo, en el que la relación molar de urea respecto a bromo total es preferentemente al menos 2/1 y el valor de pH de dicha composición acuosa es preferentemente inferior a 4. En el primer aspecto de la invención, dicho proceso comprende las etapas de i) mezclar agua, urea y una fuente de bromo activo seleccionada del grupo que consiste en BrCl, BC-DMH y una mezcla de un bromuro o HBr con un oxidante, en el que la relación molar de urea/bromo total es de al menos aproximadamente 2/1, obteniendo así una composición acuosa de bromo

65

activo estabilizado; ii) opcionalmente, diluir dicha composición obtenida en la Etapa i) (solución madre) con agua, obteniendo así una solución de trabajo; y iii) poner en contacto dicho volumen o dicha superficie con dicha solución madre o con dicha solución de trabajo. En el segundo aspecto de la invención, dicho proceso comprende las etapas de i) mezclar agua, urea y una fuente de cloro activo seleccionada del grupo que consiste en Cl₂, TCCA (ácido tricloroisocianúrico), Na-DCC (dicloroisocianurato de sodio) y alquilhidantoínas halogenadas seleccionadas de BC-DMH, DC-DMH (dicloro dimetilhidantoína), BC-MEH, DC-MEH, en el que la relación molar de urea/cloro total es mayor que aproximadamente 4/1, obteniendo así una composición acuosa de cloro activo estabilizado; ii) mezclar con dicho cloro activo estabilizado una fuente de bromuro, obteniendo así una composición acuosa de bromo activo estabilizado; iii) opcionalmente, diluir dicha composición obtenida en la Etapa ii) con agua, obteniendo así una solución de trabajo; y iv) poner en contacto dicho volumen o dicha superficie con dicha composición obtenida en la Etapa ii) o con dicha solución de trabajo. Dicha Etapa ii) puede realizarse después de un período prolongado de almacenamiento de dicha composición acuosa de cloro activo estabilizado y en un tiempo adecuado antes de dicha Etapa iv). En un proceso de acuerdo con la invención, la urea se puede añadir en más porciones; la urea se puede añadir tanto a dicha solución madre como a dicha solución de trabajo.

La expresión "tiempo adecuado" significa un período de tiempo durante el que la concentración de cloro activo en dicha composición acuosa de cloro activo estabilizado no disminuye por debajo de un valor mínimo deseado, mientras que dicho mezclado de la fuente de bromuro precede al uso biocida previsto lo suficientemente cerca, de modo que la concentración de bromo activo no disminuye por debajo de un valor mínimo deseado. Dichos valores mínimos deseados tomarán en consideración las concentraciones eficaces prácticas de halógeno activo para los usos previstos, así como la rentabilidad del proceso. En general, resulta deseable que la concentración de cloro activo en dicha composición acuosa de cloro activo estabilizado no disminuya por debajo del 50 % del valor inicial y que la concentración de bromo activo en dicha composición acuosa de bromo activo estabilizado no disminuya por debajo del 50 % del valor inicial. La estabilidad de dicha composición acuosa de cloro activo estabilizado preparada de acuerdo con la invención es sorprendentemente alta y puede comprender una semivida (el tiempo durante el que el cloro activo disminuye a la mitad de su valor inicial) de hasta 5 años; dicha semivida aumenta con la relación de urea/cloro activo, ya que esta relación aumenta de 1/4 a 40. La estabilidad del bromo activo (como bromourea) en las composiciones de acuerdo con la invención es inferior a la estabilidad del cloro activo (en clorourea) y, por lo tanto, en un proceso de acuerdo con la invención, la conversión de cloro activo en bromo activo (bromourea) se realiza oportunamente, en un tiempo adecuado, antes del uso de la composición antiincrustante. Ocasionalmente, la conversión de dicho cloro activo en dicho bromo activo en un proceso de acuerdo con la invención se denomina "bromo de activación". La estabilidad del bromo activo, o "bromo activado", en las composiciones de acuerdo con la invención puede comprender una semivida de hasta meses o incluso hasta un año, aumentando con la concentración de urea y aumentando aún más a medida que la relación Br/Cl disminuye. Un experto en la materia medirá fácilmente las estabilidades del cloro activo y el bromo activo y también extrapolará fácilmente los valores encontrados a los períodos de tiempo deseados, de acuerdo con las necesidades prácticas, asegurando las concentraciones de halógeno más eficaces y económicas. En el presente contexto, las expresiones "halógeno activo", "cloro activo" y "bromo activo" significan, respectivamente, halógeno, cloro y bromo en el estado de oxidación que no sea menos uno; Las expresiones incluyen, por ejemplo, cloro o bromo elemental, así como iones de hipoclorito e hipobromito, pero no cloruro o bromuro.

Dicho período de almacenamiento de dicha composición acuosa de cloro activo estabilizado, antes de la conversión de cloro activo en bromo activo, puede ser de hasta dos años, pero incluso más. Dicho tiempo adecuado, entre el uso biocida y dicha activación, puede ser de hasta un año; el tiempo puede ser mucho más corto, por ejemplo, horas antes del uso. En una realización preferida de un proceso de acuerdo con la invención, la relación molar de urea/halógeno es de hasta 40/1. En algunas realizaciones de la invención, la relación se puede seleccionar del grupo que consiste en 30/1, 20/1, 10/1, 5/1, 3/1, 2/1 y 1/1. Dicha fuente de bromuro se selecciona preferentemente del grupo que consiste en NaBr, KBr, HBr y NH₄Br. Dicha solución madre comprende halógeno en una concentración del 0,1-20 % en peso (cuando se expresa como halógeno total), mientras que dicha solución madre es estable en un almacenamiento prolongado de hasta un año. En una realización preferida, dicha composición acuosa de cloro activo estabilizado tiene una concentración de hasta el 10 % en peso (expresada como Cl₂ total en la composición), en la que dicha fuente de bromuro se añade en una cantidad correspondiente a una relación molar de Br/Cl de 0,1 a 2,0, preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,0. En una realización preferida, dicha composición acuosa de cloro activo estabilizado tiene una concentración de hasta el 5 % en peso (expresada como Cl₂ total en la composición), en la que dicha fuente de bromuro se añade en una cantidad correspondiente a una relación molar de Br/Cl de 1,0 a 2,0. En una realización, dicha fuente de bromuro se añade en una cantidad correspondiente a la relación molar de 0,1 a 1,0; la composición antiincrustante contiene suficiente bromo activo y puede almacenarse antes del uso durante tiempos relativamente prolongados (por ejemplo, hasta meses). En otra realización, dicha fuente de bromuro se añade en una cantidad correspondiente a la relación molar de aproximadamente 2; la composición antiincrustante comprende una alta concentración de bromo activo y se debe usar preferentemente dentro de un período más corto (por ejemplo, en varias semanas). Dicha solución de trabajo muestra actividad biocida cuando se diluye hasta una concentración de bromo activo de 0,1 ppm. Dicha solución de trabajo muestra actividad biocida cuando el bromo activo disminuye de valores más altos a una concentración de 0,1 ppm o más, durante el almacenamiento. Dicha solución madre tiene preferentemente un pH inferior a 4. El pH es, a menudo, inferior a 2.

En un aspecto de la invención, dicha composición acuosa de cloro activo estabilizado se forma a partir de urea y cloro

elemental, que comprende la formación de clorourea. Dicha clorourea se pone en contacto con una fuente de bromuro, proporcionando bromourea. Como alternativa, la bromourea se puede formar a partir de una solución acuosa de urea y bromuro mediante la adición de cloro elemental.

5 El proceso de acuerdo con la invención se usa ventajosamente para tratar agua con alto contenido de TOC. En un uso preferido de la técnica de la invención, la bioincrustación se retira o evita en un volumen de un líquido acuoso o en una superficie en contacto con un líquido acuoso, en la que dicho volumen o superficie comprende tuberías de irrigación, agua de enfriamiento industrial, residuos, agua, agua de proceso y un equipo de la industria de pasta y papel. En una aplicación preferida de la invención, dicha composición antiincrustante desatasca las tuberías de irrigación perforadas y fertiliza la parcela irrigada. Dicha composición acuosa puede contener, además, sales con propiedades fertilizantes adicionales.

15 En una realización del proceso de la invención, dicha Etapa i) de proporcionar dicha composición antiincrustante que contiene una fuente de bromo activo y una urea es un proceso discontinuo, mientras que dicha Etapa ii) de dilución se separa a tiempo de dicha Etapa i). En otra realización, dicha Etapa i) es un procedimiento continuo que incluye la adición simultánea de los componentes (fuente de bromo activo y urea o soluciones de los mismos), mientras que dichas Etapas i) y ii) se producen simultáneamente. En otra realización, una corriente de clorourea y una corriente de NaBr se mezclan, por ejemplo, una corriente acuosa del 40 % en peso de NaBr, formando bromourea en el sitio de necesidad. En otra disposición, una corriente acuosa que comprende NaOCl se mezcla con una corriente acuosa que comprende NaBr con urea.

25 La invención proporciona un proceso de preparación de una composición antiincrustante que comprende agua, urea y bromo activo, que comprende i) preparar una solución acuosa de urea que tiene una concentración de hasta el 45 % en peso, por ejemplo, del 2 % en peso al 45 % en peso; ii) añadir a dicha solución obtenida en la Etapa i) una fuente de cloro activo seleccionada del grupo que consiste en Cl₂, TCCA, Na-DCC y alquilhidantoínas halogenadas seleccionadas de BC-DMH, DC-DMH, BC-MEH, DC-MEH y similares, a una temperatura de entre 0 °C y 25 °C, mientras se agita, en el que la relación molar de urea/cloro es mayor que aproximadamente 1/1 y la cantidad total de cloro es de hasta el 10 % en peso, preferentemente del 1 % en peso al 7 % en peso, por ejemplo, el 5,6 % en peso, obteniendo así una composición acuosa de cloro activo estabilizado; iii) mezclar con dicho cloro activo estabilizado una fuente de bromuro (tal como bromuro o HBr) a una cantidad correspondiente a una relación molar de Br/Cl de 0,5 a 2,0, a una temperatura de entre 0 °C y 25 °C; y iv) añadir, opcionalmente, a la mezcla obtenida en la Etapa ii) o la Etapa iii) sales o ácidos (tales como H₃PO₄) con propiedades fertilizantes; en el que un período de tiempo entre dichas Etapas ii) y iii) es de hasta dos años. La invención se refiere a una composición antiincrustante que comprende i) urea que tiene una concentración del 0,1 % en peso al 45 % en peso, por ejemplo, del 2 % en peso al 45 % en peso; ii) una fuente de cloro activo seleccionada del grupo que consiste en Cl₂, TCCA, Na-DCC y alquilhidantoínas halogenadas seleccionadas de BC-DMH, DC-DMH, BC-MEH, DC-MEH y similares, en la que la cantidad total de cloro es del 1 al 5 % en peso; y iii) una fuente de bromuro seleccionada de NaBr, KBr y HBr, en la que la relación molar de Br respecto a Cl es de 0,2 a 2,0, por ejemplo, de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 2,0 % en peso; en la que el halógeno activo expresado como cloro activo es de al menos el 0,5 % en peso (calculado como cloro total). Los derivados de hidantoína comprenden generalmente alquilhidantoínas, tales como dimetilhidantoínas (DMH) o metiltilhidantoínas (MEH), que están halogenadas mediante cloro (por ejemplo, DC), bromo (por ejemplo, DB) o por ambos (BC).

45 Descripción detallada de la invención

Actualmente, se ha hallado sorprendentemente que la bioincrustación, por ejemplo, la bioincrustación que obstruye las tuberías de irrigación perforadas, puede manejarse de manera muy eficaz mediante la aplicación de composiciones antiincrustantes que contienen agua, bromo y urea. También fue sorprendente el hallazgo de que la bromourea formada por la interacción de la clorourea con las fuentes de bromuro mostró un mejor rendimiento biocida que la clorourea o la bromourea preparada mediante la adición de halógeno a una urea acuosa. Estos hallazgos llevaron a desarrollar un aspecto de la presente invención, a saber, una composición antiincrustante y un método antiincrustante que comprende una composición ácida que contiene urea, una fuente de cloro activo que se estabiliza mediante dicha urea y una fuente de bromuro a activarse mediante dicha fuente de cloro activo, utilizando así la estabilidad de almacenamiento superior de las composiciones de urea/cloro y la actividad biocida superior de las composiciones de urea/bromo.

60 Las composiciones antiincrustantes de la invención son eficaces incluso a concentraciones muy bajas, hasta varias ppm de bromo activo. Las soluciones madre concentradas (3-20 % en peso de cloro) se pueden usar para un almacenamiento prolongado a temperaturas ambiente y, después, se diluyen a las concentraciones de trabajo deseadas. Se pueden usar otras fuentes de halógeno. En un aspecto, la invención proporciona un proceso de retirada o prevención de la bioincrustación en un volumen de un líquido acuoso o en una superficie en contacto con un líquido acuoso, que comprende soluciones ácidas de fuentes de bromo activo estabilizado con urea, siendo el ejemplo de tales soluciones las mezclas acuosas de bromo elemental con urea. En el segundo aspecto, la invención proporciona un proceso de retirada o prevención de la bioincrustación en un volumen de un líquido acuoso o en una superficie en contacto con un líquido acuoso, que comprende soluciones ácidas de fuentes de cloro activo estabilizado con urea que activan las fuentes de bromuro. En una realización preferida, se proporciona un proceso de retirada o prevención

de la bioincrustación en un volumen de un líquido acuoso o en una superficie en contacto con un líquido acuoso, que comprende una solución ácida de clorourea que reacciona con fuentes de bromuro (tales como NaBr, KBr, NH₄Br, HBr, bromhidrato de urea), en el que los componentes pueden emplearse como sólidos puros o soluciones. La relación molar de urea respecto a cloro y también respecto a bromo es preferentemente al menos 1/1 y el pH de dicha composición acuosa es inferior a 4,0. Las fuentes de halógeno pueden comprender, por ejemplo, Br₂, BrCl, Cl₂, alquilhidantoína halogenada seleccionada de BC-DMH, DB-DMH, DC-DMH, BC-MEH, DB-MEH, DC-MEH y similares, TCCA, Na-DCC, una mezcla de NaBr con un oxidante, bromo activo del proceso electrolítico e hipocloritos. Una concentración de halógeno (como halógeno total) puede ser de hasta el 20 % en peso, a menudo, es útil alrededor del 0,5-6 % en peso. En un proceso preferido de acuerdo con la invención, dicho halógeno está presente preferentemente en la composición acuosa en una concentración de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 20 % en peso de cloro o bromo, más preferentemente de hasta aproximadamente el 10 % en peso de cloro o bromo (calculado como cloro total), por ejemplo, el 8 % en peso, o 6 % en peso, o 5 % en peso, o 4 % en peso, o 3 % en peso, o 2 % en peso. El cloro puede tener, por ejemplo, una concentración del 1 al 5 % en peso (inicialmente correspondiente al cloro activo) y el bromo a activarse (añadido a la solución de cloro activo en forma de fuente de bromuro) puede tener, por ejemplo, una concentración de 0,1 a 2 mol/mol con respecto al cloro total. Las soluciones madre son estables en el almacenamiento, particularmente, las soluciones madre que comprenden cloro activo sin fuente de bromuro. El término "estable", como se usa en el presente documento, relacionado con las soluciones de halógeno activo estabilizado de la invención que tienen una concentración nominal de halógeno activo, expresada como cloro c disponible, significa una solución cuya concentración de halógeno activo no disminuye por debajo del valor c en el almacenamiento a temperatura ambiente en la oscuridad durante el período especificado. Un intervalo nominal deseado, de acuerdo con la aplicación prevista de dicha composición acuosa, puede comprender valores seleccionados del grupo que consiste en el 0,1 % en peso, 0,2 % en peso, 0,3 % en peso, 0,4 % en peso, 0,5 % en peso, 0,6 % en peso, 0,75 % en peso, 1,0 % en peso, 1,5 % en peso, 2 % en peso, 2,5 % en peso, 3,0 % en peso, hasta el 4 % en peso y hasta el 10 % en peso. Las soluciones de trabajo muestran actividad biocida cuando se diluyen (o desactivan por almacenamiento) hasta una concentración de bromo activo de 0,1 ppm. Las soluciones de trabajo prácticas, por ejemplo, pueden comprender una concentración de bromo, medida como cloro disponible, de acuerdo con el uso deseado, de aproximadamente 0,5 ppm. En otras aplicaciones, dicha concentración se puede seleccionar del grupo que consiste en 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm y 50 ppm como cloro disponible o como cloro activo. Otras aplicaciones pueden requerir concentraciones más altas. En el almacenamiento prolongado y el uso posterior de acuerdo con la invención, resulta ventajoso utilizar soluciones de cloro acuosas más concentradas (preferentemente hasta el 1-4 %), que son sorprendentemente estables en el almacenamiento incluso si están concentradas. A diferencia de muchos métodos conocidos, un proceso de acuerdo con la invención utiliza soluciones antiincrustantes que nunca muestran pH alcalino; por el contrario, las soluciones antiincrustantes muestran un pH muy ácido. El pH es preferentemente inferior a 4, por ejemplo, inferior a 3 y, con frecuencia, inferior a 2. Las soluciones antiincrustantes de la invención que comprenden bromo activo son eficaces también en presencia de una alta carga orgánica en el agua tratada; una realización preferida de la invención comprende el tratamiento de agua con alto contenido de TOC, tal como en la industria de la pasta y papel, o el procesamiento de aguas industriales, tal como el agua de torres de enfriamiento. En dichas aplicaciones, se pueden usar relaciones de urea/bromo bastante más bajas, por ejemplo, 1/1 o 1/2. En una realización preferida de la invención, el tratamiento antiincrustante comprende tuberías de irrigación. Dicha composición antiincrustante desatasca las tuberías de irrigación perforadas y, a la vez, fertiliza la parcela irrigada.

La invención proporciona un proceso de preparación de una composición antiincrustante que consiste en agua, urea y una fuente de halógeno, que comprende i) preparar una solución acuosa de urea; ii) añadir una fuente de halógeno a dicha solución de urea a una temperatura de entre la temperatura de congelación y aproximadamente 25 °C, por ejemplo, entre 0 ° y 25 °C, mientras se agita, en el que la relación molar de urea/halógeno es de al menos 1/4, preferentemente al menos 1/1. Posiblemente, dicha fuente de halógeno puede añadirse a dicha solución de urea en presencia de NaBr. Dicha fuente de halógeno puede ser, por ejemplo, bromo o cloro elemental, BrCl, alquilhidantoína halogenada seleccionada de BC-DMH, DB-DMH, DC-DMH, BC-MEH, DB-MEH, DC-MEH y similares, etc. En una realización preferida, dicha fuente es cloro elemental, que se estabilizará con urea y, posteriormente, activará el bromo de una fuente de bromuro, proporcionando un bromo estabilizado y activo (bromourea).

El proceso de preparación de la composición antiincrustante puede ser, en una realización, un proceso continuo que comprende añadir simultáneamente una solución de urea y una solución de halógeno al agua tratada, por ejemplo, al agua de enfriamiento, en el que dicha fuente de halógeno comprende bromo o cloro. Preferentemente, se mezclan simultáneamente la urea, la fuente de cloro activo y una fuente de bromuro. En otra realización, se mezclan simultáneamente la urea, la fuente de bromuro y un oxidante, creando así bromo/urea *in situ*; siendo el oxidante, por ejemplo, cloro, clorourea, hipoclorito, peróxido, bromato, bromo obtenido mediante un proceso electrolítico y similares; el proceso puede comprender la dilución simultánea de la composición.

La bioincrustación es una acumulación no deseada de organismos, tales como animales o plantas u hongos o bacterias, o sus productos o productos de su descomposición en volúmenes líquidos o en superficies húmedas. La bioincrustación, a menudo, comprende microorganismos, tales como bacterias, hongos, algas, etc., y se denomina microincrustación. La bioincrustación se encuentra en casi todas las circunstancias en las que los líquidos basados en agua están en contacto con otros materiales. Los ejemplos de superficies afectadas incluyen membranas, tuberías y otros equipos industriales y agrícolas. La bioincrustación puede controlarse incluyendo biocidas, mediante

recubrimientos superficiales, etc. Las expresiones "proceso antiincrustante", como se usa en el presente documento, es un proceso para retirar la acumulación o evitar la acumulación de los dichos organismos, particularmente, microorganismos, o sus productos o productos de su descomposición en volúmenes líquidos acuosos o en superficies en contacto con líquidos acuosos. La expresión "composición antiincrustante", como se usa en el presente documento, indica una solución acuosa que comprende urea y halógeno de acuerdo con la presente invención.

Una gran preocupación agro-técnica se encuentra en la aplicación de tuberías de irrigación perforadas debido a la obstrucción del sistema. La obstrucción se compone de varios mecanismos: (a) material particulado, obstrucción y estrechamiento de la trayectoria del flujo; (b) formación de incrustaciones, sales precipitantes (por ejemplo, carbonato, fosfato, sulfato); (c) adsorción, debido a las interacciones hidrófobas de los materiales orgánicos solubles o coloidales (por ejemplo, sustancias húmicas, productos microbianos solubles, residuos celulares); y (d) bioincrustación, formación de biopelículas y crecimiento de algas. La formación final de una capa de incrustación en las líneas de distribución o la obstrucción de los emisores es, generalmente, la acción concertada de más de un tipo de eventos. Dado que los materiales suspendidos se pueden evitar y el crecimiento de las algas se puede controlar, la forma más intensa de incrustación comprende la formación *in situ* de material particulado mediante supersaturación (formación de incrustaciones), interacción hidrofóbica (adsorción) y bioincrustación (biopelícula). La presente invención proporciona los medios para interferir tanto con dicha bioincrustación como con dicha formación de incrustaciones, debido a la naturaleza ácida del bromo activado estabilizado; las superficies en peligro o afectadas se tratan con soluciones acuosas de una fuente de halógeno y urea, tales como las composiciones de bromo/urea, que son relativamente resistentes a la degradación y/o descomposición y que conservan una capacidad aceptable para la oxidación y la actividad antibacteriana, al tiempo que actúan también a través del bajo pH. En los casos en los que la expresión "fuente de halógeno" se usa en el presente documento, se pretende un compuesto que comprende halógeno activo de manera oxidativa en todo. En contextos obvios, el término "halógeno" representa, a veces, "halógeno activo". La relación molar indicada como "1/40" tiene el mismo significado que la relación indicada como "1:40".

Otra ventaja de la presente invención es la capacidad de dicha solución estabilizada para actuar en presencia de altos niveles de TOC. Esto permite ampliar el campo de la aplicación hacia medios con alto TOC (es decir, industria de pasta y papel, agua de enfriamiento, sistemas de irrigación y similares). Otra ventaja más de la invención es proporcionar una solución halógena estabilizada, tal como una solución de bromo, como fertilizante biocida, lo que significa que proporciona un compuesto bifuncional que es, a la vez, un biocida y un fertilizante; la potencia biocida del halógeno/urea, tal como bromo/urea, permite el efecto de desinfección y antiincrustante, mientras que la urea se utiliza como fertilizante, particularmente, en realizaciones cuando se usa una alta relación en masa de urea/bromo.

La solución halógena estabilizada preparada de acuerdo con la invención, como se describe en el presente documento, es diferente de otras composiciones halógenas estabilizadas conocidas, que, generalmente, requieren la adición de una base. Los valores de pH de las soluciones madre de acuerdo con la invención son fuertemente ácidos (por ejemplo, con un pH de 3 o 2 o menos), lejos de las soluciones básicas usadas con frecuencia que muestran un pH de hasta 11-13. La invención proporciona un proceso de preparación de una solución halógena acuosa estabilizada, una composición antiincrustante, que consiste en agua, urea y una fuente de halógeno como el cloro elemental y el bromo elemental; el proceso comprende las etapas de i) preparar una solución acuosa de dicha urea; ii) añadir dicha fuente de halógeno a dicha solución de urea a una temperatura de entre aproximadamente 0 °C y aproximadamente 25 °C, mientras se agita, en el que la relación molar final de urea/halógeno es preferentemente al menos 1/1, más preferentemente al menos 2/1, aún más preferentemente al menos 3/1, por ejemplo, 4/1 o más; iii) y, si dicha fuente de halógeno comprende cloro, convertir al menos una parte de dicho cloro activo en bromo activo mediante la adición de una fuente de bromuro y la activación de dicho bromuro (generalmente, mediante la oxidación del bromuro); opcionalmente, iv) añadir a la mezcla sales con propiedades fertilizantes y/o estabilizantes; y, opcionalmente, v) diluir la mezcla con agua de acuerdo con la necesidad inmediata. Las etapas anteriores se pueden realizar en un orden diferente.

En las composiciones de urea/halógeno, la urea, generalmente, estará en exceso, el exceso de urea puede crecer hasta el límite de la solubilidad de la urea en la solución o, con el tiempo, hasta la formación de una suspensión con exceso de urea (en una mezcla madre), cuando está más allá del límite de solubilidad. Una dilución de bromo en una solución de urea favorecerá la estabilización. La relación molar de urea/bromo puede ser de hasta 40/1 o incluso de 120/1.

En el método de acuerdo con la invención, para controlar la bioincrustación en un volumen de un líquido acuoso o en una superficie en contacto con un líquido acuoso, se proporciona una composición antiincrustante acuosa estable que comprende urea y una fuente de halógeno, en la que dicha fuente de halógeno, con el tiempo, proporciona bromo activo. La fuente de halógeno se selecciona del grupo que consiste en Cl₂, Br₂, BrCl, alquilhidantoína halogenada seleccionada de BC-DMH, DB-DMH, DC-DMH, BC-MEH, DB-MEH, DC-MEH y similares, TCCA, Na-DCC, etc. Dicha fuente de halógeno o bromo puede generarse *in situ*, por ejemplo, haciendo reaccionar NaBr con un hipoclorito (que posiblemente comprenda un pH de 9-10) o mediante electrolisis y similares, en la que el pH puede verse afectado por tales etapas y, con el tiempo, cambiarse a valores más altos. Una de las fuentes de halógeno preferidas es el cloro elemental, que produce clorourea en la urea acuosa, que activa, con el tiempo, un bromuro añadido a bromo activo.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un proceso de retirada o prevención de la bioincrustación en

un volumen de un líquido acuoso o en una superficie en contacto con un líquido acuoso, que comprende preparar composiciones de halógeno-urea mediante un modo continuo, incorporando simultáneamente urea y una fuente de halógeno. Por ejemplo, las soluciones compuestas de urea y NaBr se pueden añadir en paralelo, junto con una solución oxidante, tal como una solución de NaOCl (que, posiblemente, comprenda un pH más alto) o con otro halógeno sólido, tal como TCCA, Na-DCC y DMH halogenado (pH ácido).

En un aspecto de la invención, la urea acuosa se emplea para absorber y estabilizar el cloro gaseoso mediante la formación de clorourea a partir de la que se crea la bromourea. La bromourea se puede formar también a partir de otras fuentes de cloro o con otros oxidantes, tal como el bromato de sodio, mediante su interacción con las fuentes de bromuro (tales como NaBr, KBr, HBr, NH₄Br, bromhidrato de urea). La presencia de urea es esencial en este proceso. Puede estar comprendida en el complejo de cloro/urea o puede añadirse de otra manera, posible en más porciones. Por ejemplo, la mezcla de NaBr con un oxidante en presencia de urea en exceso produce una solución estable, preferentemente en la relación molar urea/Br de al menos 2:1 y más preferentemente 3:1. Dichos oxidantes, en un aspecto especial, pueden comprender LiOCl, Ca(OCl)₂, Cl₂O, ozono, hidroperóxido de urea, peróxido de hidrógeno o sus precursores (percarbonatos, perboratos, peracetatos y ácidos peroxicarboxílicos), persulfato (oxona).

La clorourea es una de las fuentes de halógeno preferidas, que se convertirán preferentemente en bromo activo. La clorourea se puede preparar introduciendo gas de cloro en una solución acuosa de urea. Sin relacionar la invención con ninguna teoría, parece que, durante la formación de clorourea, se forma una cantidad equimolar de HCl, probablemente formando clorhidrato de urea *in situ*. El clorhidrato de urea se halló que era útil en la retirada de depósitos insolubles en las superficies y en la reducción del contenido de sólidos de los líquidos industriales y, además, en la neutralización de materiales alcalinos en las corrientes de residuos, incluyendo los generados a partir de la fabricación y el reciclaje del papel. El clorhidrato de urea es menos corrosivo para los equipos metálicos y otras superficies de contacto que la cantidad equivalente de ácido clorhídrico y tiene una tendencia significativamente menor a liberar gas de cloruro de hidrógeno. Por tanto, además de la formación de la clorourea o la bromourea, el clorhidrato de urea eventual puede dar un beneficio adicional en la limpieza de las superficies, tales como en las tuberías de irrigación.

Las soluciones de clorourea, por ejemplo, con concentraciones de hasta el 5,5 % de halógeno activo (como total de Cl₂) y en presencia de urea en exceso (relación molar 1:27, 1:13 y 1:9), fueron estables durante meses. Se halló que las soluciones de clorourea son más estables que las soluciones de bromourea, tanto a temperaturas más bajas como más altas. Las soluciones de clorourea podrían estabilizarse con un menor exceso de urea que la bromourea, dando lugar a aplicaciones adicionales (distintas al tratamiento de tuberías de irrigación), tales como el tratamiento de aguas industriales. Cuando la actividad biocida fue examinada por los inventores, se halló que la bromourea era un biocida mejor que la clorourea. En consecuencia, se proporciona, además, una nueva metodología, además de la disolución directa de Br₂ en una solución acuosa de urea: la bromourea se proporciona a partir de la solución de clorourea estable, que se mezcla con sales de bromuro o HBr o con bromhidrato de urea u otras sales de bromuro de metal (denominada fuente de bromuro). La bromourea se puede preparar también directamente a partir de clorourea sólida, mezclando la clorourea sólida con bromuros. Se pueden emplear otras fuentes de "cloro sólido", tales como alquilhidantoína halogenada seleccionada de BC-DMH, DC-DMH, BC-MEH, DC-MEH y similares, TCCA, Na-DCC, a mezclarse con una solución de sales de bromuro y urea. Como se ha afirmado anteriormente, se pueden emplear otros oxidantes para "activar" los bromuros. Aunque la bromourea es más eficaz que la clorourea en los usos biocidas, también se halló que la clorourea es bastante potente, particularmente, en altas cargas de TOC, aunque requieren tiempos de contacto más largos que la bromourea. Las soluciones de fuente de urea/halógeno de acuerdo con la invención pueden comprender yoduro/yodo en aplicaciones especiales.

La invención, por tanto, se refiere al uso de bromourea obtenida a partir de clorourea para tratar tuberías de irrigación. La preparación de una solución de bromourea estable incluye la introducción de bromo en una solución de urea, mientras que la relación molar de urea respecto a bromo es preferentemente 1:1 o mayor, tal como en la relación molar de 3:1, o más preferentemente 4:1 o, en muchas aplicaciones, más preferentemente 18:1 o 40:1. En algunas realizaciones preferidas, la concentración de bromo puede ser de aproximadamente el 3 % en peso, en otras aproximadamente el 1 %. El mezclado de una clorourea con fuentes de bromuro, a la vez que garantiza el exceso de urea deseado mediante eventuales adiciones de urea, proporciona una composición antiincrustante superior. Otras fuentes de "cloro sólido", es decir, alquilhidantoína halogenada seleccionada de BC-DMH, DC-DMH, BC-MEH, DC-MEH y similares, TCCA, Na-DCC, se pueden mezclar con una solución de sales de bromuro y urea. En una realización preferida, se añade cloro gaseoso a una solución de fuentes de urea y bromuro. En una realización, la solución de bromourea (que contiene HBr) se puede mezclar con soluciones de clorourea con el fin de aumentar la concentración de bromourea en la mezcla, en otra realización, la clorourea sólida se puede mezclar con NaBr y urea. En general, la presencia de un exceso molar de urea de 3-4 es importante para la formación de una bromourea considerablemente estable.

En una realización, una composición antiincrustante que comprende solución de bromourea se prepara para su uso inmediato en agua tratada, mezclando una corriente acuosa de urea y NaBr con una corriente acuosa de un oxidante, en la que la relación molar urea:oxidante es de al menos 2:1 y más preferentemente una relación molar de al menos 3:1.

La invención se describirá e ilustrará, adicionalmente, mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

5 Métodos

Las soluciones de bromo se prepararon añadiendo bromo a una solución acuosa de urea. El bromo activo total se controló mediante un titroprocesador (usando tiosulfato de sodio como agente de titulación). El resultado se confirmó, adicionalmente, con el kit DPD Nova Instrument.

- 10 Los experimentos microbianos usaron los siguientes materiales:
 Inóculo de bacterias (lodos activados tomados de la planta de tratamiento de aguas residuales domésticas, Haifa).
 Agar R2A para recuento general.
 15 Triptona, en cantidades de 0,025, 0,119 y 0,239 g de triptona sólida, respectivamente, que se pesó y se disolvió en 1 litro de tampón.
 Solución de neutralización (NaHSO₄).
 Solución de titulación, 7,84 g de Na₂S₂O₃·5H₂O de sodio se disolvieron en 1 litro de agua destilada.
 Solución de bromo-urea, preparada disolviendo 15,02 g de urea (250,3 mmol, concentración al 15 %) y Br₂ (1,04 g, 6,53 mmol, concentración al 1,04 %) en 84 g de H₂O (relación molar urea:Br₂ = 38,3:1).
 20 Erlenmeyers (250 ml).

Ejemplo 1 (no reivindicado)

Concentración al 1,08 % de Br₂ y 15 % de urea (relación molar urea:Br₂ = 37:1)

- 25 Se disolvió urea (Pm 60, 15,06 g, 250 mmol) en H₂O (84,1 g) en una botella oscura de 150 ml, después se añadió Br₂ (Pm 159,8, 1,08 g, 6,76 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 2,2). La solución se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad y se encontró estable durante 11 días, el 98,16 % de la concentración de bromo activo original.
 30 Después de 28 días, la solución mostró el 91,6 % de la concentración de bromo activo original. Después de 53 días, la solución mostró el 84,1 % de la concentración de bromo activo original.

Ejemplo 2 (no reivindicado)

Concentración al 1,05 % de Br₂ y 46 % de urea (relación molar urea:Br₂ = 105,9:1)

- 35 Se disolvió urea (Pm 60, 46 g, 766,8 mmol) en H₂O (53 g) en una botella oscura de 150 ml, después se añadió Br₂ (Pm 159,8, 1,06 g, 6,6 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 2,7). La solución se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad y se encontró estable durante 6 días, no se encontraron cambios en el bromo activo medido en comparación con la concentración de bromo activo original.
 40

Ejemplo 3 (no reivindicado)

Concentración al 1,03 % de Br₂ y 7,56 % de urea (relación molar urea:Br₂ = 19,5:1)

- 45 Se disolvió urea (Pm 60, 7,6 g, 126 mmol) en H₂O (91,5 g) en una botella oscura de 150 ml, después se añadió Br₂ (Pm 159,8, 1,03 g, 6,48 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 2). La solución se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad y se encontró estable durante 11 días, el 96,1 % de la concentración de bromo activo original. Después de 28 días, la solución mostró el 91,3 % de la concentración de bromo activo original.

50 Ejemplo 4 (no reivindicado)

Concentración al 1,09 % de Br₂ y 3,78 % de urea (relación molar urea:Br₂ = 9,23:1)

- 55 Se disolvió urea (Pm 60, 3,78 g, 63,1 mmol) en H₂O (95,3 g) en una botella oscura de 150 ml, después se añadió Br₂ (Pm 159,8, 1,09 g, 6,83 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 1,93). La solución se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad y, después de 11 días, se detectó el 89 % de la concentración de bromo activo original. Después de 28 días, la solución conservó el 74,3 % de la concentración de bromo activo original.

Ejemplo 5 (no reivindicado)

Concentración al 3,38 % de Br₂ y 45,9 % de urea (relación molar urea:Br₂ = 36,2:1)

- 60 Se disolvió urea (Pm 60, 46 g, 766,7 mmol) en H₂O (50,83 g) en una botella oscura de 150 ml, después se añadió Br₂ (Pm 159,8, 3,38 g, 21,2 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 2,4). La solución se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad y, después de 5 días, se detectó el 98 % de bromo de la concentración de bromo activo original.
 65 Después de 14 días, se detectó el 90 % de bromo de la concentración de bromo activo original.

Ejemplo 6 (no reivindicado)

Concentración al 1,04 % de Br₂ y 0,75 % de urea (relación molar urea:Br₂ = 1,9:1)

- 5 Se disolvió urea (Pm 60, 0,75 g, 12,5 mmol) en H₂O (98,53 g) en una botella oscura de 150 ml, después se añadió Br₂ (Pm 159,8, 1,05 g, 6,57 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 1,95). La solución se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad y, después de 1 día, se detectó el 96,9 % de bromo activo de la concentración de bromo activo original. Nota: después de 3 días, se detectó el 82,3 % de bromo de la concentración de bromo activo original.

10 **Ejemplo 7** (no reivindicado)

Concentración al 1,1 % de Br₂ y 0,355 % de urea (relación molar urea:Br₂ = 0,86:1)

- 15 Se disolvió urea (Pm 60, 0,3675 mg, 5,93 mmol) en H₂O (98,6 g) en una botella oscura de 150 ml, después se añadió Br₂ (Pm 159,8, 1,1 g, 6,9 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 2,02). La solución se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad y, después de 1 día, se detectó el 94,8 % de la concentración de bromo activo original. Nota: después de 3 días, se detectó el 74,6 % de bromo de la concentración de bromo activo original.

20 **Ejemplo 8**

Concentración al 1,04 % de Br₂ y 13 % de urea (relación molar urea:Br₂= 33,2:1) en presencia de sales inorgánicas (4,4 % de KNO₃, 15,6 % de KCl)

- 25 Se disolvieron urea (Pm 60, 13 g, 216,95 mmol), KNO₃ (Pm 101,1, 4,4 g, 43,56 mmol), KCl (Pm 74,55, 15,57 g, 208,87 mmol) en H₂O (66 g) en una botella oscura de 150 ml, después se añadió Br₂ (Pm 159,8, 1,04 g, 6,53 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 1,88). La solución se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad y, después de 5 días, la concentración de bromo activo original no cambió. Nota: después de 11 días, se detectó el 97,1 % de bromo de la concentración de bromo activo original.

30 **Ejemplo 9** (no reivindicado)

Concentración al 1,08 % de Br₂ y 13 % de urea (relación molar urea:Br₂ = 32,2:1) en presencia de una sal inorgánica (19,9 % de KNO₃)

- 35 Se disolvieron urea (Pm 60, 13 g, 217 mmol), KNO₃ (Pm 101,1, 19,95 g, 197,35 mmol) en H₂O (66 g) en una botella oscura de 150 ml, después se añadió Br₂ (Pm 159,8, 1,08 g, 6,74 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 2,44). La solución se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad y, después de 4 días, la concentración de bromo activo original no cambió.

40 **Ejemplo 10**

Concentración al 1,09 % de Br₂ y 13 % de urea (relación molar urea:Br₂ = 31,7:1) en presencia de una sal inorgánica (19,9 % de KCl)

- 45 Se disolvieron urea (Pm 60, 13 g, 216,7 mmol), KCl (Pm 74,55, 20 g, 268,13 mmol) en H₂O (66 g) en una botella oscura de 150 ml, después se añadió Br₂ (Pm 159,8, 1,09 g, 6,83 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 2,2). La solución se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad y, después de 4 días, la concentración de bromo activo original no cambió.

50 **Ejemplo 11**

Concentración al 1 % de Br₂ y 13,3 % de urea (relación molar urea:Br₂ = 35,3:1) en presencia de sal inorgánica (4 % de KNO₃, 5 % de KCl y 8,7 % de KH₂PO₄)

- 55 Se disolvieron urea (Pm 60, 13,3 g, 221,56 mmol), KNO₃ (Pm 101,1, 4,02 g, 39,74 mmol), KCl (Pm 74,55, 5 g, 67,14 mmol) y KH₂PO₄ (Pm 136,09, 8,7 g, 63,96 mmol) en H₂O (68 g) en una botella oscura de 150 ml, después se añadió Br₂ (Pm 159,8, 1 g, 6,27 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 2,9). La solución se mantuvo a temperatura ambiente en la oscuridad y, después de 5 días, la concentración de bromo activo original no cambió.

60 **Ejemplo 12**

Eficacia microbiana de diferentes concentraciones de la composición de bromo/urea en diferente carga de TOC

- 65 La eficacia biocida de la composición antiincrustante a diferentes cargas orgánicas de 0, 5, 50 y 100 ppm de TOC se examinó en diferentes concentraciones de biocidas (1, 2,5 y 5 ppm) a pH 7.

- 1) Se añadió 1 ml de inóculo a las soluciones de triptona (colocadas en 3 erlenmeyers, 100 ml cada uno, con diferentes concentraciones de TOC, 0, 10, 50 y 100 ppm).
- 2) Se inoculó 1 ml de cada muestra en agar R2A (método de placa de vertido). El resultado representa el recuento de bacterias a tiempo cero.
- 3) En cada una de las concentraciones de triptona (0, 10, 50, 100 ppm de TOC), se añadieron un inóculo de bacterias (1 ml) y la concentración de biocida adecuada.
- 4) Después de 30 minutos de agitación (100 rpm), se transfirió 1 ml de cada muestra a un tubo cargado con 9 ml de la solución de neutralización. Se tomó una alícuota de 1 ml de esta solución y se añadió a otro tubo que contenía 9 ml de solución de tampón. La solución se mezcló en agitación con formación de vórtice. Esta operación se repitió 4 veces más.
- 5) Se inoculó 1 ml de las dos diluciones más bajas en un agar R2A (mediante el método de placa de vertido).
- 6) Después de que las placas se incubaron a 25 °C durante 5-7 días, se registró el recuento de bacterias.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Composiciones de bromo-urea y % de muerte a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	1	2,5	5
0	99,55	99,8	99,84
10	52,42	97,53	99,78
50	4,84	30,61	90,3
100	0	14,15	55,5

Ejemplo 13

Otros biocidas

Se llevaron a cabo experimentos adicionales para comparar la actividad de otros biocidas: NaBr activado con NaOCl creando una solución de NaOBr.

Los resultados se proporcionan en las Tablas 2-3, respectivamente.

Tabla 2: Composiciones de NaBr* activado y % de muerte a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	1	2,5	5
0	98,9	98	99,5
10	36,1	84,6	96,5
50	0	19,2	45,4
100	0	5	9

* NaBr activado con NaOCl creando una solución de NaOBr;

Tabla 3: Composiciones de NaOCl y % de muerte a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	1	2,5	5
0	54,1	95,5	99,6
(continuación)			
Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	1	2,5	5
10	3,7	34,6	97,1
50	0	12,7	65,9
100	0	0	0

Ejemplo 14

Actividad biocida contra sistemas de biopelículas simuladas

Un sistema de simulación de biopelículas desarrollado por Biofilm Bozeman Institute Montana (Grobe, K.J, Zahller, J y Stewart P.S., 2002 en "Role of dose concentration in biocide efficacy against *Pseudomonas aeruginosa* Biofilms", J. Industrial Microbiology & Biotechnology, vol. 29, pág. 10-15), se usó en este experimento para evaluar la eficacia de bromo/urea contra la biopelícula.

5 Preparación de las perlas de alginato:
La simulación de biopelículas fue creada atrapando bacterias en perlas de gel de alginato. Una placa de agar R2A se sembró con *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442) y se incubó a 35 °C durante una noche. Se usó tampón fosfato a pH 7,2 para eliminar las bacterias de la placa de agar y crear una suspensión. La suspensión de bacterias se mezcló
10 con un volumen igual de una solución acuosa de alginato de sodio al 4 %, para preparar una solución final de alginato al 2 %. El alginato y la suspensión de bacterias se colocaron en una jeringa de 50 ml unida a una aguja de calibre 22, conectada a un tanque de aire comprimido, permitiendo que la jeringa se presurizara. A una presión de 137,9 kPa (20 psig), se expulsó una corriente de pequeñas gotas a una solución agitada de CaCl₂ 50 mM. El Ca⁺² reticuló el alginato y se formaron perlas semisólidas con células bacterianas atrapadas. Las perlas se dejaron agitar en la solución de CaCl₂ durante aproximadamente 20 minutos y, después, se enjuagaron en una solución diluida de CaCl₂ 5 mM. Varios
15 matraces que contenían 100 perlas cada uno se incubaron durante una noche a 35 °C en un agitador rotatorio en una solución de tampón (a pH 7) con adición de CaCl₂ 5 mM para mantener la estructura de las perlas. El diámetro de las perlas resultantes es de aproximadamente 2 mm.

20 Descripción general del experimento:
Al comienzo del experimento, el sobrenadante de la suspensión de solución de tampón de perlas que contenía CaCl₂ 5 mM se decantó y se reemplazó por la solución de biocida de 100 ml con la concentración requerida (composiciones de urea-bromo preparadas disolviendo 15,02 g de urea (250,3 mmol, concentración al 15 %) 1,17 g de Br₂ (7,32 mmol, concentración al 1,17 %) en 84 g de H₂O (relación molar urea:Br₂ 34,2:1). Tras diferentes intervalos de tiempos de
25 contacto, se retiraron 10 perlas y se colocaron en una solución de tiosulfato de sodio de 5 g/l que contenía citrato de sodio 50 mM. El citrato de sodio se usó para disolver el gel de alginato y liberar las bacterias en la solución. La solución de citrato-neutralizante se colocó en el refrigerador durante 2 horas, a continuación, se diluyó y se colocó en placas de agar R2A usando la técnica de placa de vertido. Las placas se incubaron a 35 °C durante 24-48 horas y se contaron. Se comprobaron la eficacia y la toxicidad del neutralizante, así como un experimento de control sin adición de biocida.
30 Se sometieron a ensayo cuatro concentraciones (0,5, 1, 2,5 y 5 ppm) en cuatro tiempos de contacto diferentes (5, 15, 30 y 60 minutos). La Tabla 4 describe las unidades formadoras de colonias (UFC) supervivientes de las bacterias después del tratamiento con biocida en diferentes tiempos de contacto.

35 Tabla 4: Eficacia biocida de una composición de bromo urea contra perlas bacterianas (supervivencia de bacterias (UFC) en función de la carga de biocida y el tiempo de contacto

Tiempo de contacto	Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
	0,5	1	2,5	5
0	6,00E+06	6,00E+06	6,00E+06	6,00E+06
5	5,45E+06	6,00E+06	2,15E+06	1,63E+05
15	4,85E+06	2,13E+06	1,30E+04	1,00E+00
30	4,10E+06	4,35E+05	1,00E+00	1,00E+00
60	1,45E+06	2,30E+04	1,00E+00	1,00E+00

40 El recuento de concentraciones bacterianas se redujo en 0,5 logaritmos a una concentración de biocida de 0,5 ppm y en 2 logaritmos a una concentración de biocida de 1 ppm, después de 60 minutos de tiempo de contacto. Después del mismo tiempo de contacto, se redujeron 7 logaritmos de los recuentos de bacterias (100 % de muerte), con las concentraciones de 2,5 y 5 ppm (como Cl₂), después de 15 y 30 minutos, respectivamente.

Ejemplo 15 (no reivindicado)

45

Preparación de clorourea en presencia de urea (1,84 % como total de Cl₂, 45 % en peso de urea, relación molar de 1:30)

5 La urea (46,1 g, 767,9 mmol) se disolvió en H₂O (54,9 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (1,8 g, 25,5 mmol) durante 2 minutos (exotérmica) para producir una solución incolora, con un pH de -1,56 y el 1,84 % de cloro como Cl₂ total. La solución fue estable durante 6,6 meses, ya que se detectó el 100 % del Cl₂ total original (yodometría), que disminuyó al 98,3 % después de 8,2 meses. UV: 244 nm.

Ejemplo 16 (no reivindicado)

10 Preparación de clorourea en presencia de urea (4 % como total de Cl₂, 43,6 % en peso de urea, relación molar de 1:13)

15 La urea (46 g, 767,4 mmol) se disolvió en H₂O (55,4 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (4,2 g, 59,4 mmol) durante 3 minutos (exotérmica) para producir una solución incolora con un pH 1,13 y el 4 % de Cl₂ (total). La solución fue estable durante 5,5 meses, ya que se detectó el 100 % del Cl₂ total original, que disminuyó al 99 % después de 7,25 meses y al 95,5 % después de 8,2 meses.

Ejemplo 17 (no reivindicado)

20 Preparación de clorourea en presencia de urea (1,9 % como total de Cl₂, 14,8 % en peso de urea, relación molar de 1:9,2)

25 La urea (15,1 g, 251 mmol) se disolvió en H₂O (85,2 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (1,94 g, 27,4 mmol) durante 1 minuto (exotérmica) para producir una solución incolora con un pH -1,11 y el 1,9 % de Cl₂ total. La solución mostró el 98,7 del Cl₂ total esperado (total) después de 5,5 meses, que disminuyó al 91,2 % después de 8,2 meses.

Ejemplo 18 (no reivindicado)

30 Preparación de clorourea en presencia de urea (0,64 % como total de Cl₂, 15 % en peso de urea, relación molar de 1:27)

35 La urea (15 g, 250,9 mmol) se disolvió en H₂O (85,25 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (0,64 g, 9,11 mmol) durante 50 segundos (exotérmica) para producir una solución incolora con un pH 1,38 y el 0,64 % de Cl₂ (total). Después de 6,6 meses, la solución mostró el 100 % del cloro total original.

Ejemplo 19 (no reivindicado)

40 Preparación de clorourea en presencia de urea (5,5 % como total de Cl₂, 43,7 % en peso de urea, relación molar de 1:9,2)

45 La urea (46 g, 766,7 mmol) se disolvió en H₂O (53,4 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (5,9 g, 83,3 mmol) durante 4 minutos (exotérmica) para producir una solución incolora, con un pH de -0,82 y el 5,5 % de Cl₂ (total). Después de 3 meses, se detectó el 100 % del Cl₂ total original, que disminuyó al 99,2 % de la concentración original después de 4,3 meses, al 97,8 % después de 5,3 meses y al 90,75 % después de 8 meses.

Ejemplo 20 (no reivindicado)

50 Preparación de clorourea en presencia de urea (2,1 % como total de Cl₂, 44,5 % en peso de urea, relación molar de 1:27)

55 La urea (46,1 g, 768,4 mol) se disolvió en H₂O (53,3 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (2 g, 28,6 mmol) durante 5 minutos (exotérmica) para producir una solución incolora, con un pH de -1,50 y el 2,1 % como Cl₂ total. Después de 3,8 días, se detectó el 100 % del Cl₂ total original.

Ejemplo 21 (no reivindicado)

60 Preparación de clorourea en presencia de urea (4 % como total de Cl₂, 44,6 % en peso de urea, relación molar de 1:13)

65 La urea (46 g, 767,7 mmol) se disolvió en H₂O (53 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (4,17 g, 58,8 mmol) durante 6 minutos (exotérmica) para producir una solución incolora, con un pH de -1,07 y el 4 % como Cl₂ total. Después de 5,25 meses, se detectó el 100 % del Cl₂ total original, que disminuyó al 99,7 % después de 6,4 meses y al 97,18 % después de 8 meses.

Ejemplo 22 (no reivindicado)

Preparación de clorourea (3,24 % como total de Cl₂) en presencia de urea (relación molar de 1:0,88)

- 5 Este ejemplo muestra la preparación de clorourea en presencia de un bajo exceso de urea. A una solución acuosa de urea (2,54 g, 42,3 mmol, disuelta en H₂O (94,5 g)) en un matraz de tres bocas de 250 ml se le añadió Cl₂ gaseoso (g) (3,4 g, 47,8 mmol) durante 13 minutos (exotérmica) para producir una solución incolora con el 3,24 % como cloro total (95,6 % de la cantidad calculada). Después de 18,5 horas, se detectó el 63,5 % del Cl₂ total original, que disminuyó aún más al 39,9 % después de 2,9 días.

10

Ejemplo 23 (no reivindicado)

Preparación de clorourea (3,5 % como total de Cl₂) en presencia de urea (relación molar de 1:1,75)

- 15 La urea (5,1 g, 84,7 mmol) se disolvió en H₂O (94,5 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (3,44 g, 48,5 mmol) durante 16 minutos para producir una solución incolora con un pH -0,07, que conserva el 3,48 % como total de cloro. Después de 20,6 horas, se detectó el 97 % del Cl₂ total original, que disminuyó aún más al 51,3 % después de 21 días.

Ejemplo 24 (no reivindicado)

Preparación de clorourea (3,15 % como total de Cl₂) en presencia de urea (relación molar de 1:1,4)

- 25 La urea (3,8 g, 63,5 mmol) se disolvió en H₂O (93,2 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (3,2 g; 45 mmol) durante 13 minutos para producir una solución incolora con un pH 0,15 y el 3,48 % como total de cloro (**UV**, 245 nm). Después de 21 horas, se detectó el 90,74 % del Cl₂ total original, que disminuyó aún más al 41,4 % después de 17 días.

Ejemplo 25 (no reivindicado)

Preparación de clorourea (3,16 % como total de Cl₂) en presencia de urea (relación molar de 1:4,8)

- 30 La urea (12,7 g, 211,5 mmol) se disolvió en H₂O (84,3 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (3,1 g, 43,72 mmol) durante 12 minutos (exotérmica) para producir una solución incolora, con un pH de -0,38 y el 3,16 % como Cl₂ total. Después de 3 meses, se detectó el 96,6 % del Cl₂ total original, que disminuyó al 85,2 % después de 5 meses.

35

Ejemplo 26 (no reivindicado)

Preparación de clorourea (2,97 % como total de Cl₂) en presencia de urea (relación molar de 1:3)

- 40 La urea (7,6 g, 127 mmol) se disolvió en H₂O (93,2 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (3 g, 42,6 mmol) durante 10 minutos (exotérmica) para producir una solución incolora con un pH 0,29, que conserva el 2,97 % como Cl₂ total. Después de 39 días, la solución mostró el 87,1 % del cloro total original, que disminuyó al 81 % después de 2,1 meses y al 58 % después de 4 meses.

45

Ejemplo 27 (no reivindicado)

Preparación de clorourea (3 % como total de Cl₂) en presencia de urea (relación molar de 1:4)

- 50 La urea (10,2 g, 169,3 mmol) se disolvió en H₂O (86,9 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (3 g, 42,3 mmol) durante 12 minutos (exotérmica) para producir una solución incolora con un pH -0,19, que conserva el 3 % como Cl₂ total. Después de 39 días, la solución mostró el 96,65 % del cloro total original, que disminuyó al 95 % después de 2,1 meses y al 78,5 % después de 4 meses.

55

Ejemplo 28 (no reivindicado)

Preparación de clorourea (4 % como total de Cl₂) en presencia de urea (relación molar de 1:4)

- 60 La urea (13,55 g, 225,8 mmol) se disolvió en H₂O (82,5 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (4 g, 56,55 mmol) durante 6 minutos para producir una solución incolora con un pH de 0,82, que conserva el 4 % como Cl₂ (total). Después de 13 días, la solución mostró el 99,1 % de la concentración de cloro total original, que disminuyó al 93,8 % después de 2,1 meses y al 84,55 % después de 3 meses.

Ejemplo 29 (no reivindicado)

65

Preparación de clorourea (4,16 % como total de Cl₂) en presencia de urea (relación molar de 1:2,9)

5 La urea (10,2 g, 169,3 mmol) se disolvió en H₂O (85,9 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, después se añadió Cl₂ gaseoso (4,15 g, 58,5 mmol) durante 6 minutos para producir una solución incolora con un pH de -0,52, que conserva el 4,16 % como Cl₂ (total). Después de 6 días, la solución mostró el 97 % de la concentración de cloro total original, que disminuyó al 94,9 %, después de 13 días, al 85 %, después de 26 días, y al 67,8 %, después de 2,1 meses, y al 58,4 %, después de 3 meses.

Ejemplo 30

10 Preparación de bromourea a partir de clorourea y NaBr (relación molar de 1:2)

15 En un matraz de tres bocas de 250 ml, se añadieron 189,8 g de solución de clorourea al 1,57 % como Cl₂ (3 g de Cl₂ 42 mmol, 45,9 % en peso de urea, 92 g, 1,53 mol), seguido de la adición de NaBr sólido (8,64 g, Pm 102,89, 84 mmol) durante 5 minutos. Se formó una solución amarillenta con el 3,38 % de Br₂ (total). Después de 17 días, se encontró el 95,9 % de la concentración de bromo activo original, que disminuyó al 80,8 % después de 49 días.

Ejemplo 31

20 Preparación de bromourea a partir de clorourea y NaBr (relación molar de 1:1)

25 En una botella oscura equipada con una barra de agitación magnética, se introdujo una solución de 95,35 g de una solución de clorourea al 1,6 % como total de Cl₂ (1,37 g de Cl₂, 19,4 mmol de Cl₂, 45,9 % en peso de urea, 43,76 g, 0,729 mol; relación molar de 1:38), seguido de la adición de NaBr sólido (2,007 mg, Pm 102,89, 19,5 mmol) durante 1 minuto. Se formó una solución amarillenta con un pH de 2,01 (3,18 % como bromo total). Después de 8 días, se encontró el 99,06 % del bromo activo.

Ejemplo 32

30 Preparación de bromourea a partir de clorourea y NaBr (relación molar de 1:0,5)

35 En una botella oscura equipada con una barra de agitación magnética, se introdujeron 180,9 g de una solución de clorourea al 1,44 % (como total de Cl₂) (2,6 g de Cl₂, 36,7 mmol, 46 % en peso de urea, 83,2 g, 1,39 mol, 1:38), seguido de la adición de NaBr sólido (1,9 g, Pm 102,9, 18,46 mmol) durante 2 minutos. Se obtuvo una solución amarillenta con un pH 2,03 (3,2 % como bromo total, UV 272 nm (como para bromourea)). Después de 10 días, se encontró el 99,7 % de la concentración de bromo activo original.

Ejemplo 33

40 Preparación de bromourea a partir de clorourea y HBr ac. al 48 % (relación molar de 1:2) En una botella oscura equipada con una barra de agitación magnética, se introdujeron 10,2 g de una solución de clorourea (1,42 % como total de Cl₂) (que contiene 0,14 g de Cl₂, 2,04 mmol; 46 % en peso de urea, 4,68 g, 78 mmol, relación molar de 1:38), seguido de la adición de 0,68 g de un HBr ac. al 48 % (0,33 g como HBr, Pm 80,92, 4,04 mmol) durante 2 minutos. Se obtuvo una solución amarillenta con un pH 1,48 (3 % como bromo total, UV 272 nm). Después de 12 días, se encontró el 94 % de la concentración de bromo activo original.

Ejemplo 34

50 Preparación de bromourea a partir de clorourea y HBr ac. al 48 % (relación molar de 1:1) En una botella oscura equipada con una barra de agitación magnética, se introdujeron 99,9 g de una solución de clorourea al 1,44 % como total de Cl₂ (1,44 g de Cl₂, 20,28 mmol, 46 % en peso de urea, 45,9 g, 765,6 mmol, relación molar de 1:38), seguido de la adición de 3,42 g de un HBr ac. al 48 % (1,64 g como HBr, 20,275 mmol) durante 2 minutos. Se obtuvo una solución amarillenta con el 3,1 % como bromo total con un pH 1,55 (UV 272 nm). Después de 12 días, se encontró el 97,6 % de la concentración de bromo activo original.

Ejemplo 35

Preparación de bromourea a partir de clorourea y HBr ac. al 48 % (relación molar de 1:0,5)

60 En una botella oscura equipada con una barra de agitación magnética, se introdujeron 98,5 g de una solución de clorourea al 1,44 % como total de Cl₂ (1,4 g de Cl₂, 20 mmol, 46 % en peso de urea, 45,3 g, 755 mmol, relación molar de 1:38), seguido de la adición de 1.694 mg de un HBr ac. al 48 % (813 mg como HBr, Pm 80,92, 10,05 mmol) durante 2 minutos (exotérmica). Se obtuvo una solución amarillenta con un pH 1,55 y con el 3,2 % como bromo total (UV 272 nm). Después de 12 días, se encontró el 99,4 % de la concentración de bromo activo original.

65

Ejemplo 36Preparación de bromourea a partir de clorourea y KBr (relación molar de 1:2)

- 5 En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con una barra de agitación magnética, se introdujeron 202,8 g de una solución de clorourea al 1,42 % como total de Cl₂ (2,88 g de Cl₂, 40,6 mmol, 46 % en peso de urea, 93,3 g, 1,55 mol, relación molar de 1:38), seguido de la adición de KBr sólido (9,7 g, 81,7 mmol, Pm 119,01) durante 5 minutos. Se obtuvo una solución amarillenta con un pH 1,79 y el 3,07 % como bromo total. Después de 26 días, se encontró el 92,8 % de la concentración de bromo activo original.

10

Ejemplo 37Preparación de bromourea a partir de clorourea y KBr (relación molar de 1:1)

- 15 En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con una barra de agitación magnética, se introdujeron 198,4 g de una solución de clorourea al 1,42 %, como total de Cl₂ (2,82 g de Cl₂, 39,74 mmol, 46 % en peso de urea, 91,3 g, 1,52 mol, relación molar de 1:38), seguido de la adición de KBr sólido (4,75 g, 40 mmol) durante 6 minutos. Se obtuvo una solución amarillenta con un pH 1,64 y el 3,16 % como bromo total. Después de 24 días, se encontró el 97,5 % de la concentración de bromo activo original.

20

Ejemplo 38Preparación de bromourea a partir de clorourea y NaBr (relación molar de 1:2)

- 25 En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con una barra de agitación magnética, se introdujeron 100,1 g de una solución de clorourea al 3 % (3 g de Cl₂, 42 mmol, 15 % en peso de urea, 15 g, 0,25 mol, relación molar de 1:6), seguido de la adición de NaBr sólido (8,54 g, Pm 102,89, 83 mmol) durante 10 minutos. Se obtuvo una solución amarillenta con un pH 1,64 y el 5,76 % como bromo total. Después de 2 días, se encontró el 92,1 % de la concentración de bromo activo original, que disminuyó aún más al 83,3 % después de 8 días, al 75,2 % después de 12 días y al 67,7 % después de 27 días (UV 268 nm).

30

Ejemplo 39Preparación de bromourea a partir de clorourea y NaBr (relación molar de 1:2)

- 35 En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con una barra de agitación magnética, se añadieron gota a gota 100,1 g de una solución de clorourea al 3,13 %, como Cl₂ (3,13 g de Cl₂, 44,18 mmol, 46 % en peso de urea, 46 g, 767 mmol, relación molar de 1:17), durante 10 minutos a una solución de NaBr (9,06 g, 88 mmol disueltos en 100 g de H₂O). Se obtuvo una solución amarillenta con un pH 1,64 y el 3,52 % como Br₂ total. Después de 15,1 días, se encontró el 91,71 % de la concentración de bromo activo original, que disminuyó, después de 39 días, al 80,6 %.

40

Ejemplo 40Preparación de bromourea a partir de clorourea y solución de NaBr (relación molar de 1:2)

- 45 En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con una barra de agitación magnética, se añadieron 100 g de una solución de clorourea al 1,04 %, como total de Cl₂ (1,16 g de Cl₂, 16,36 mmol, 17 % en peso de urea, 17 g, 284,4 mmol, relación molar de 1:17), seguido de la adición gota a gota (durante 10 minutos) de una solución de NaBr (3,6 g en 96,4 g de H₂O g, 35,18 mmol). Se obtuvo una solución amarillenta con el 1,23 % como Br₂ total. Después de 6,8 días, se encontró el 92,7 % de la concentración de bromo activo original, que cayó al 75,6 % después de 39 días.

50

Ejemplo 41Preparación de bromourea a partir de BCDMH (bromocloroalquilhidantoína seleccionada de BC-DMH, DB-DMH, DC-DMH, BC-MEH, DB-MEH, DC-MEH y similares) y KBr

55

- Se disolvió Halobrom (201 mg, 0,83 mmol, Pm 242,42) en 97,7 g de H₂O, después se añadió urea (2,22 g, 37,02 mmol) y KBr (110,3 mg, Pm 119,01, 0,93 mmol) (relación molar de urea:KBr de 40:1). Se obtuvo una solución amarillenta clara con un pH 4,79, con el 0,25 % como Br₂ (total). Se encontró estable durante 50 días, mostrando el 100 % de la concentración de bromo activo original (el pH cayó a 3,86). Después de 4,9 meses, se detectó el 96 % de la concentración de bromo activo original (pH 3,49). UV (250 ppm): 275 nm.

60

Ejemplo 42Preparación de bromourea a partir de TCCA

- 65 En una solución de KBr (1,84 g, Pm 119,01, 15,46 mmol) en H₂O (51 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, se

añadió urea (46 g, 767 mmol) y TCCA (607,2 mg Pm 232,41, 2,6 mmol). Se obtuvo una solución amarilla con un pH -3,84 con el 1,08 % como Br₂ (total). Después de 17 días, la solución mostró el 91,6 % de la concentración de bromo activo original, disminuyendo solo al 88,9 % después de 23 días (UV 277 nm como para bromourea), al 73 % después de 42 días y al 60,2 % después de 56 días.

5

Ejemplo 43Preparación de bromourea a partir de Na-DCC

10 En una solución de KBr (2,4 g, Pm 119,01, 20,06 mmol) en H₂O (49 g) en un matraz de tres bocas de 250 ml, se añadió urea (46 g, 767,12 mmol), seguido de la adición de Na-DCC.2H₂O (2,57 g, 10 mmol, Pm 256). Se obtuvo una solución con un pH -3,84 y el 2,56 % como Br₂ (total). Después de 4 días, la solución mostró el 76,6 % de la concentración de bromo activo original.

15 **Ejemplo 44**Preparación de bromourea mediante la adición paralela de clorourea (1,52 como Cl₂, 46 % en peso de urea) y NaBr al 40 % (relación molar 1:1)

20 Se añadieron 50,1 g de una solución de clorourea (1,52 % como total de Cl₂, 46 % en peso de urea, 0,76 g de Cl₂, 10,7 mmol, 23 g de urea, 383 mmol, relación molar de 1:36) y 2,77 g de solución de NaBr ac. al 40 % (1,108 g, 10,8 mmol) simultáneamente a una velocidad tal que se añadiera como una relación molar 1:1 de clorourea respecto a NaBr durante 15 minutos para proporcionar una solución amarillenta (pH 2,15). El 98,78 % del Br₂ activo original se observó después de 4 días (pH 2,13).

25 UV (250 ppm): 275 nm (bromourea).

Ejemplo 45 (no reivindicado)Preparación de clorourea sólida

30

1. Preparación de hipoclorito de t-butilo [Organic Syntheses. Coll. Vol. 5, p.184 (1973); Vol. 49, p.9 (1969).]

En un reactor encamisado 1-1 (protegido de la luz) equipado con un agitador mecánico, se añadieron 500 ml (539,45 g) de solución de hipoclorito de sodio (5,25 %, d = ~1,097, Pm 74,44). La solución se enfrió (<10 °C) y se añadió gota a gota una solución de alcohol t-butílico (37 ml, 28,69 g, 0,387 mol, d = 0,775, Pm 74,12) y ácido acético glacial (24,5 ml, 0,43 mol) durante 9 minutos, mientras que la temperatura se mantuvo por debajo de 20 °C. La agitación se dejó durante 5 minutos adicionales. La capa acuosa inferior se desecha y la capa orgánica de color amarillo oleosa se lava, primero, con 2 veces 50 ml de carbonato de sodio acuoso al 10 % y, después, con 50 ml de agua. El producto oleoso se seca sobre 2 g de cloruro de calcio y se filtra para obtener 27,8 g de producto.

40

2. Preparación de clorourea sólida [S. S. Israelstam, J. S. African Chem. Inst. 18956, 9, 30; J.S. Chaltsy S. S, Israelstam, Chem. Ind 1954, 1452]

45 Una solución de urea (1,55 g, 25,8 mmol) en 10 ml de MeOH seco (0,05 % de agua) se enfrió a 0 °C y se añadió gota a gota hipoclorito de t-butilo (3 ml) durante 5 minutos. La agitación se dejó durante 15 minutos adicionales. Los disolventes se evaporaron al vacío con enfriamiento (15 °C). Se obtuvieron 2,3 g de N-clorourea (Pm 94,5) (p.f. 75,9-76,7 °C, UV 244 nm).

Ejemplo 46

50

Preparación de bromourea a partir de clorourea sólida y NaBr.

Se disolvió clorourea (1,5 g, Pm 94,5, 15,9 mmol) en 32,3 g de H₂O en una botella oscura de 150 ml. Después, se añadió NaBr sólido (1,15 g, Pm 102,8, 11,2 mmol, relación molar Cl₂:NaBr = 1:1) para producir una solución de color naranja (pH 2,08). Después de 40 minutos, se detectó el 81,85 % del Br₂ activo original (total), que disminuyó aún más al 53,2 % después de 18,2 horas (pH 1,67). El UV (a 250 ppm) mostró una absorción a 261-264 nm.

55

Ejemplo 47Preparación de bromourea a partir de clorourea sólida y NaBr y urea (relación molar de 1:1:1)

Se disolvieron 1,05 g de NaBr (10,2 mmol) y urea (0,61 g, 10,2 mmol) en H₂O (47,4 g) en una botella oscura de 150 ml (pH 7,55). Después, se añadió clorourea sólida al 97 % (1 g, 10,5 mmol, 94,5) para producir una solución amarillenta (pH 3,5) con el 1,43 % de Cl₂ (total). Después de 69 minutos, se detectó el 91,3 % del Br₂ activo original (total) (pH 2,34), que disminuyó al 81 % después de 2,5 horas (pH 2,16). UV (250 ppm): 262-265 nm.

65

Ejemplo 48

Preparación de bromourea a partir de clorourea sólida, NaBr y urea (1:1:2)

5 Se disolvieron NaBr (0,53 g, 5,1 mmol) y urea (0,61 g, 10,16 mmol) en H₂O (23,4 g) en una botella oscura de 150 ml (pH 8,64). Después, se añadió clorourea sólida (0,5 g, 5,25 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 3,4) con el 1,48 % como Cl₂ (total). Después de 70 minutos, se observó el 94,3 % del Br₂ activo original (pH 2,57), que disminuyó al 87,5 % después de 2,4 horas (pH 2,33). UV (250 ppm): 271 nm (bromourea), después de 16 minutos
10 (cambió a 266 nm después de 79 minutos).

Ejemplo 49

Preparación de bromourea a partir de clorourea sólida y NaBr y urea (1:1:3)

15 Se disolvieron NaBr (0,2 g, 1,92 mmol) y urea (0,35 g, 5,77 mmol) en H₂O (8,7 g) en una botella oscura de 50 ml. Después, se añadió clorourea sólida (Pm 94,5, 0,19 g, 1,98 mmol) para producir una solución amarillenta (pH 3,95) con el 1,47 % como Cl₂ (total). Después de 78 minutos, se encontró el 96,1 % del Br₂ total esperado, que disminuyó al 92,45 % después de 3,4 horas y al 66,5 % después de 20,4 horas. UV (250 ppm): 271-273 nm (bromourea) después
20 de 15 minutos (estable durante 20,4 horas).

Ejemplo 50

Preparación de bromourea a partir de cloro gaseoso (1,77 % como Cl₂) en una solución del 46 % en peso de urea y NaBr (relación molar de 1:1)

25 Se disolvieron urea (46 g, 766,8 mmol) y NaBr (2,22 g, 21,6 mmol) en H₂O (50,3 g) en una botella de tres bocas de 250 ml, pH 10,55). Después, se añadió Cl₂ (1,77 g, 24,96 mmol) durante 3,5 minutos para proporcionar una solución amarillenta con pH 1,93 y el 1,77 % de Cl₂ (total), UV (250 ppm) 272 nm.
30

Ejemplo 51

Preparación de bromourea a partir de hipoclorito de sodio y bromuro de sodio en presencia de urea (relación molar NaBr:urea de 1:2)

35 Solución A: se preparó una solución diluida de NaOCl, 1.133 ppm como Cl₂, a partir de un NaOCl ac. comercial al 13 %. Solución B: se añadieron urea (194 mg, 3,23 mmol) y NaBr (166,5 mg, 1,62 mmol) a un matraz de medición de 100 ml cargado de agua. Se añadieron 25 ml de solución A a la solución B. La solución se controló mediante UV (272 nm).
40

Ejemplo 52

Preparación de bromourea a partir de hipoclorito de sodio y bromuro de sodio en presencia de urea (relación molar NaBr:urea de 1:3).

45 Solución A: se preparó una solución diluida de NaOCl, 1.038 ppm como Cl₂, a partir de un NaOCl ac. comercial al 13 %. Solución B: se añadieron urea (281,2 mg, 4,7 mmol) y NaBr (1.631 mg, 1,58 mmol) a un matraz de medición de 100 ml cargado de agua. Se añadieron 25 ml de solución A a la solución B. La solución se controló mediante UV (272 nm).
50

Ejemplo 53

Preparación de bromourea a partir de hipoclorito de sodio y bromuro de sodio en presencia de urea (relación molar NaBr:urea de 1:4)

55 Solución A: se preparó una solución diluida de NaOCl, 1.106 ppm como Cl₂, a partir de un NaOCl ac. comercial al 13 %. Solución B: se añadieron urea (377,5 mg, 6,3 mmol) y NaBr (163,4 mg, 1,59 mmol) a un matraz de medición de 100 ml cargado de agua. Se añadieron 25 ml de solución A a la solución B (pH 8,96). La solución se controló mediante UV (272 nm).
60

Ejemplo 54

Preparación de bromourea mediante la oxidación de una mezcla de NaBr y HBr ac.(48 %) con bromato de sodio en presencia de urea (Br₂/urea 2,06/30,67).

65 Se disolvieron urea (34,95 g, 582,5 mmol) y NaBr (1.008 mg, 9,8 mmol) y NaBrO₃ (741 mg, Pm 150,89, 4,91 mmol)

5 en H₂O (74,8) en un matraz de tres bocas de 250 ml, (pH 10,43). Después, se añadió un solución de HBr al 48 % (2,5 g, Pm 80,9, 14,7 mmol) durante 5 minutos para producir una solución amarillenta que conserva el 2,07 % de Br₂ como total con un pH 2,06. Después de 27 horas, se observó el 98,55 % del Br₂ activo original (total) (pH 2,77), que disminuyó al 86,9 % después de 5,9 días (pH 3), y al 80,6 % después de 9 días (pH 2,98) y al 67,15 % después de 13,9 días (pH 2,91).

Ejemplo 55

10 Preparación de bromourea a partir de bromato de sodio y HBr ac. al 48 % en presencia de urea (Br₂/urea 2,06/30,7) en presencia de urea

15 Se disolvieron urea (35 g, 583,1 mmol) y NaBrO₃ (751 mg, 5 mmol) en H₂O (75,9) en un matraz de tres bocas de 250 ml (pH 10,51). Después, se añadieron 2,46 g de una solución ac. de HBr al 48 % (14,6 mmol de HBr, Pm 80,92) durante 3 minutos para producir una solución amarillenta con el 2,05 % de Br₂ (total) con un pH 2,08. Después de 1,91 días, se observó el 99,5 % del Br₂ activo original con un pH 2,79, que disminuyó al 94,6 % después de 5 días (pH 3,02), al 93,2 % después de 6,09 días, al 88,8 % después de 8 días (pH 2,95) y al 77,6 % después de 13 días (pH 2,95).

Ejemplo 56

20 Preparación de bromourea a partir de bromato de sodio y HBr ac. al 48 % en presencia de urea (Br₂/urea 2,06/30,7)

25 Se disolvieron urea (35 g, 583,1 mmol) y NaBrO₃ (733,8 mg, 4,863 mmol) en H₂O (75,3) en un matraz de tres bocas de 250 ml (pH 10,61). Después, se añadieron 4,1 g de una solución ac. de HBr al 48 % (24,4 mmol de HBr) durante 3 minutos para producir una solución amarillenta que conserva el 1,96 % de Br₂ (total) con un pH 1,76. La solución fue estable durante 2 días, ya que se observó el 100 % del Br₂ activo original (pH 2,13). Esto disminuyó al 98,5 % después de 5 días (pH 2,22), al 97,45 % después de 6,1 días, al 93,9 % después de 8 días (pH 2,21) y al 84,7 % después de 13 días (pH 2,34).

Ejemplo 57

30 Preparación de bromourea a partir de bromato de sodio, bromuro de sodio y HBr ac. al 48 % en presencia de urea (Br₂/urea 2,06/30,6)

35 Se disolvieron urea (35 g, 582,5 mmol) y NaBr (1.011 mg, 9,8 mmol) y NaBrO₃ (734,5 mg, 4,9 mmol) en H₂O (74,6) en un matraz de tres bocas de 250 ml (pH 10,40). Después, se añadieron 2,9 g de una solución ac. de HBr al 48 % (17,2 mmol de HBr) durante 5 minutos para producir una solución amarillenta que conserva el 2,03 % de Br₂ (total) con un pH 1,8. Después de 22 horas, se observó el 98,5 % del Br₂ activo original (pH 2,57), que disminuyó al 97,5 % después de 2 días, al 83,2 % después de 6 días, al 81,3 % después de 8 días y al 68 % después de 15 días (pH 2,79)

Ejemplo 58

40 Preparación de bromourea a partir de bromato de sodio, bromuro de sodio y HBr al 48 % en presencia de urea (Br₂/urea 2,06/30,6)

45 Se disolvieron urea (35 g, 582,7 mmol) y NaBr (1.008 mg, 9,8 mmol) y NaBrO₃ (759 mg, 5 mmol) en H₂O (74,2) en un matraz de tres bocas de 250 ml (pH 10,36). Después, se añadieron 3,3 g de una solución ac. de HBr al 48 % (19,4 mmol de HBr) durante 5 minutos para producir una solución amarillenta que conserva el 2,06 % como Br₂ total (pH 1,8). Después de 22 horas, se observó el 99,5 % del Br₂ activo original (total) (pH 2,53), que disminuyó al 98,5 % después de 2 días (pH 2,73), al 88,8 % después de 6 días (pH 2,7), al 84 % después de 8 días y al 72,3 % después de 15 días.

Ejemplo 59

55 Preparación de una composición de bromourea a partir de bromourea y clorourea (relación molar bromourea:clorourea de 1:1)

60 Se mezclaron 5 g de una solución de clorourea, el 1,63 % de Cl₂ activo (total), con 7,33 g de una solución del 2,51 % de Br₂ activo en una botella oscura para producir una solución amarillenta con el 2,97 % de Br₂ (total) con un pH 2,14. UV (277 nm).

Ejemplo 60

65 Eficacia microbiana de la clorourea y la bromourea preparada a partir de clorourea + NaBr a diferentes concentraciones y en diferente carga de TOC

Materiales y métodos:

Inóculo de bacterias (lodos activados tomados de la planta de tratamiento de aguas residuales domésticas, Haifa).

Pseudomonas aeruginosa (ATCC 15442)

Agar R2A para recuento general.

5 Triptona, en cantidades de 0,025, 0,119 y 0,239 g de triptona sólida, respectivamente, que se pesó y se disolvió en 1 litro de tampón.

Solución de neutralización (NaHSO₄).

Solución de titulación, 7,84 g de Na₂S₂O₃·5H₂O de sodio se disolvieron en 1 litro de agua destilada.

Biocidas sometidos a ensayo.

10 Erlenmeyers (250 ml).

La eficacia biocida de la composición antiincrustante a diferentes cargas orgánicas de 0, 5 y 50 ppm de TOC, se examinó en diferentes concentraciones de biocidas (2,5, 5 y 10 ppm) a pH 7.

15 1) Se añadió 1 ml de inóculo a las soluciones de triptona (colocadas en 3 erlenmeyers, 100 ml cada uno, con diferentes concentraciones de TOC, 0, 10, y 50 ppm).

2) Se inoculó 1 ml de cada muestra en agar R2A (método de placa de vertido). El resultado representa el recuento de bacterias a tiempo cero.

20 3) En cada una de las concentraciones de triptona (0, 10, 50 ppm de TOC), se añadieron un inóculo de bacterias (1 ml) y la concentración de biocida adecuada.

25 4) Después de 30 minutos de agitación (100 rpm), se transfirió 1 ml de cada muestra a un tubo cargado con 9 ml de la solución de neutralización. Se tomó una alícuota de 1 ml de esta solución y se añadió a otro tubo que contenía 9 ml de solución de tampón. La solución se mezcló en agitación con formación de vórtice. Esta operación se repitió 4 veces más.

30 5) Se inoculó 1 ml de las dos diluciones más bajas en un agar R2A (mediante el método de placa de vertido).

6) Después de que las placas se incubaron a 25 °C durante 5-7 días, se registró el recuento de bacterias.

35 7) El experimento anterior se repitió con *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442 (en lugar de usar un inóculo de lodo), que es una bacteria representativa que forma biopelículas.

Los resultados se presentan en las Tablas 5-10.

Tabla 5: % de bacterias muertas por bromourea a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	2,5	5	10
0	99,14	98,59	99,88
10	95,48	99,64	99,89
50	7,34	91,16	97,69

40

Tabla 6: % de bacterias muertas por clorourea a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	2,5	5	10
0	56,09	75,17	80,46
10	67,59	72,64	85,06
50	64,37	72,41	78,85

45 Tabla 7: % de bacterias muertas por bromourea, preparada a partir de clorourea activada con NaBr (relación molar de 1:0,25) a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	2,5	5	10
0	98,63	99,84	99,83
10	72,54	95,54	99,49
50	62,95	79,02	89,17

50 Tabla 8: % de bacterias muertas por bromourea, preparada a partir de clorourea activada con NaBr (relación molar de 1:0,5) a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	2,5	5	10
0	99,80	99,88	99,86
10	91,70	99,17	99,87
50	71,95	90,57	97,62

Tabla 9: % de bacterias muertas por bromourea, preparada a partir de clorourea activada con NaBr (relación molar de 1:0,75) a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	2,5	5	10
0	99,54	98,91	99,76
10	95,82	99,73	99,77
50	48,96	90,24	99,22

5 Tabla 10: % de bacterias muertas por bromourea, preparada a partir de clorourea activada con NaBr (relación molar de 1:1) a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	2,5	5	10
0	99,88	99,86	99,87
10	90,90	99,58	99,88
50	69,99	94,46	99,77

10 Se llevaron a cabo experimentos adicionales para comparar la actividad de otros biocidas: NaBr activado con NaOCl (es decir, NaOBr), NaOCl.

Los resultados se proporcionan en las Tablas 11-12, respectivamente.

15 Tabla 11: % de bacterias muertas por composiciones de NaBr* activado a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	1	2,5	5
0	98,9	98	99,5
10	36,1	84,6	96,5
50	0	19,2	45,4

* NaBr activado con NaOCl creando una solución de NaOBr;

20 Tabla 12: % de bacterias muertas por composiciones de NaOCl a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	1	2,5	5
0	54,1	95,5	99,6
10	3,7	34,6	97,1
50	0	12,7	65,9

La eficacia microbiana de diferentes biocidas contra *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442) reemplaza el uso de bacterias de lodos activados. Los resultados se proporcionan en las Tablas 13-15.

25 Tabla 13: % de bacterias muertas por bromourea usada contra *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442) a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	2,5	5	10
0	100	100	100
10	100	100	100
50	0	99,36	100
100	0	7,14	100

30 Tabla 14: % de bacterias muertas mediante el uso de clorourea contra *Pseudomonas/aeruginosa* (ATCC 15442) a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	2,5	5	10
0	100	100	100
10	100	100	100
50	0	99,36	100
100	0	7,14	100

0	93,33	99,33	100
10	93,77	99,77	100
50	94,93	99,81	100
100	94,20	99,77	100

Tabla 15: % de bacterias muertas por NaOCl usado contra *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442) a diferentes concentraciones de TOC

Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
Concentración de TOC (ppm)	2,5	5	10
0	100	100	100
10	43,10	100	100
50	17,24	18,97	100
100	0	27,59	90,86

5

Actividad biocida contra sistemas de biopelículas simuladas (perlas de alginato)

10 Un sistema de simulación de biopelículas, las perlas de alginato, desarrollado por Biofilm Bozeman Institute Montana (Grobe, K.J, Zahller, J y Stewart P.S., 2002 en "Role of dose concentration in biocide efficacy against *Pseudomonas aeruginosa* Biofilms", J. Industrial Microbiology & Biotechnology, vol. 29, pág. 10-15), se usó para evaluar la eficacia de bromo/urea contra la biopelícula.

Preparación de las perlas de alginato

15 La simulación de biopelículas fue creada atrapando bacterias en perlas de gel de alginato. Una placa de agar R2A se sembró con *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442) y se incubó a 35 °C durante una noche. Se usó tampón fosfato a pH 7,2 para eliminar las bacterias de la placa de agar y crear una suspensión. La suspensión de bacterias se mezcló con un volumen igual de una solución acuosa de alginato de sodio al 4 %, para preparar una solución final de alginato al 2 %. El alginato y la suspensión de bacterias se colocaron en una jeringa de 50 ml unida a una aguja de calibre (22), conectada a un tanque de aire comprimido, permitiendo que la jeringa se presurizara. A una presión de 137,9 kPa (20 psig), se expulsó una corriente de pequeñas gotas a una solución agitada de CaCl₂ 50 mM. El Ca⁺² endureció el alginato y se formaron perlas semisólidas con células bacterianas atrapadas. Las perlas se dejaron agitar en la solución de CaCl₂ durante aproximadamente 20 minutos y, después, se enjuagaron en una solución diluida de CaCl₂ 5 mM. Varios matraces que contenían 100 perlas cada uno se incubaron durante una noche a 35 °C en un agitador rotatorio en una solución de tampón (a pH 7) con adición de CaCl₂ 5 mM para mantener la estructura de las perlas. El diámetro de las perlas resultantes es de aproximadamente 2 mm.

Descripción general del experimento

30 Al comienzo del experimento, el sobrenadante de la suspensión de solución de tampón de perlas que contenía CaCl₂ 5 mM se decantó y se reemplazó por la solución de biocida de 100 ml con la concentración requerida (composiciones de urea-bromo preparadas disolviendo 15,02 g de urea (250,3 mmol, concentración al 15 %) 1,17 g de Br₂ (7,32 mmol, concentración al 1,17 %) en 84 g de H₂O (relación molar urea:Br₂ 34,2:1). Tras diferentes intervalos de tiempos de contacto, se retiraron 10 perlas y se colocaron en una solución de tiosulfato de sodio de 5 g/l que contenía citrato de sodio 50 mM. El citrato de sodio se usó para disolver el gel de alginato y liberar las bacterias en la solución. La solución de citrato-neutralizante se colocó en el refrigerador durante 2 horas, a continuación, se diluyó y se colocó en placas de agar R2A usando la técnica de placa de vertido. Las placas se incubaron a 35 °C durante 24-48 horas y se contaron. Se comprobaron la eficacia y la toxicidad del neutralizante, así como un experimento de control sin adición de biocida. Se sometieron a ensayo cuatro concentraciones (0,5, 1, 2,5 y 5 ppm) en cuatro tiempos de contacto diferentes (5, 15, 30 y 60 minutos). Las Tablas 16-22 describen las unidades formadoras de colonias (UFC) supervivientes de las bacterias después de diferentes tratamientos con biocidas en diferentes tiempos de contacto. Además, la eficacia de la bromourea a partir de clorourea y NaBr (relación molar de 1:0,5) se sometió a ensayo en las mismas concentraciones (mencionadas anteriormente) y después de un largo tiempo de contacto de 24 horas (Tabla 23).

45 Tabla 16: Eficacia biocida de una composición de bromo urea contra perlas bacterianas (supervivencia de bacterias (UFC) en función de la carga de biocida y el tiempo de contacto)

Tiempo de contacto	Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
	0,5	1	2,5	5
0	6,00 x 10 ⁶	6,00 x 10 ⁶	6,00 x 10 ⁶	6,00 x 10 ⁶
5	5,45 x 10 ⁶	6,00 x 10 ⁶	2,15 x 10 ⁶	1,63 x 10 ⁵
15	4,85 x 10 ⁶	2,13 x 10 ⁶	1,30 x 10 ⁴	1,00 x 10 ⁰
(continuación)				
Tiempo de contacto	Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
	0,5	1	2,5	5

30	$4,10 \times 10^6$	$4,35 \times 10^5$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$
60	$1,45 \times 10^6$	$2,30 \times 10^4$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$

Tabla 17: Eficacia biocida de una clorourea contra las perlas bacterianas (supervivencia de las bacterias (UFC) en función de la carga de biocida y el tiempo de contacto)

Tiempo de contacto	Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
	0,5	1	2,5	5
0	$8,40 \times 10^7$	$8,40 \times 10^7$	$8,40 \times 10^7$	$8,40 \times 10^7$
5	$5,90 \times 10^6$	$7,50 \times 10^6$	$7,80 \times 10^6$	$6,70 \times 10^6$
15	$5,30 \times 10^6$	$7,20 \times 10^6$	$2,60 \times 10^6$	$6,50 \times 10^4$
30	$5,60 \times 10^6$	$9,40 \times 10^5$	$2,21 \times 10^3$	$1,00 \times 10^0$
60	$2,25 \times 10^6$	$9,13 \times 10^2$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$

5

Tabla 18: Eficacia biocida de una bromourea a partir de clorourea y NaBr (relación molar de 1:1) contra las perlas bacterianas (supervivencia de las bacterias (UFC) en función de la carga de biocida y el tiempo de contacto)

Tiempo de contacto	Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
	0,5	1	2,5	5
0	$1,00 \times 10^7$	$1,00 \times 10^7$	$1,00 \times 10^7$	$1,00 \times 10^7$
5	$8,90 \times 10^6$	$7,20 \times 10^6$	$1,80 \times 10^6$	$6,30 \times 10^3$
15	$5,90 \times 10^5$	$6,00 \times 10^6$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$
30	$3,47 \times 10^6$	$2,70 \times 10^4$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$
60	$5,30 \times 10^5$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$

10 Tabla 19: Eficacia biocida de bromourea a partir de clorourea y KBr (relación molar de 1:1) contra las perlas bacterianas (supervivencia de las bacterias (UFC) en función de la carga de biocida y el tiempo de contacto)

Tiempo de contacto	Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
	0,5	1	2,5	5
0	$1,80 \times 10^7$	$1,80 \times 10^7$	$1,80 \times 10^7$	$1,80 \times 10^7$
5	$6,45 \times 10^6$	$7,20 \times 10^6$	$2,00 \times 10^6$	$6,30 \times 10^4$
15	$3,57 \times 10^6$	$1,14 \times 10^6$	$2,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$
30	$2,15 \times 10^6$	$2,80 \times 10^4$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$
60	$2,42 \times 10^5$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$

15 Tabla 20: Eficacia biocida de bromourea (2 % como total de Br₂) preparada a partir de bromato de sodio y HBr/NaBr (relación molar de 2:1) en presencia del 30,6 % en peso de urea, contra las perlas bacterianas (supervivencia de las bacterias (UFC) en función de la carga de biocida y el tiempo de contacto)

Tiempo de contacto	Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
	0,5	1	2,5	5
0	$1,00 \times 10^7$	$1,00 \times 10^7$	$1,00 \times 10^7$	$1,00 \times 10^7$
5	$9,50 \times 10^6$	$1,00 \times 10^7$	$1,00 \times 10^6$	$2,50 \times 10^1$
15	$8,80 \times 10^6$	$3,30 \times 10^6$	$4,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^0$
30	$4,00 \times 10^6$	$9,00 \times 10^5$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$
60	$6,20 \times 10^5$	$1,20 \times 10^6$	$1,00 \times 10^0$	$1,00 \times 10^0$

20 Tabla 21: Eficacia biocida de NaOCl contra las perlas bacterianas (supervivencia de las bacterias (UFC) en función de la carga de biocida y el tiempo de contacto)

Tiempo de contacto	Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
	0,5	1	2,5	5
0	$8,00 \times 10^6$	$8,00 \times 10^6$	$8,00 \times 10^6$	$8,00 \times 10^6$
5	$7,90 \times 10^6$	$4,40 \times 10^6$	$3,60 \times 10^6$	$1,74 \times 10^6$
15	$5,65 \times 10^6$	$3,30 \times 10^6$	$1,83 \times 10^6$	$6,80 \times 10^6$
30	$4,72 \times 10^6$	$2,15 \times 10^6$	$7,60 \times 10^6$	$3,0 \times 10^6$
60	$5,00 \times 10^6$	$1,20 \times 10^6$	$1,95 \times 10^5$	$1,00 \times 10^0$

Tabla 22: Eficacia biocida de NaBr activado (con NaOCl) contra las perlas bacterianas (supervivencia de las bacterias (UFC) en función de la carga de biocida y el tiempo de contacto)

Tiempo de contacto	Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
	0,5	1	2,5	5
0	6,00 x 10 ⁶	6,00 x 10 ⁶	6,00 x 10 ⁶	6,00 x 10 ⁶
5	9,00 x 10 ⁶	2,75 x 10 ⁶	2,47 x 10 ⁶	2,53 x 10 ⁶
15	1,85 x 10 ⁶	2,00 x 10 ⁶	7,10 x 10 ⁵	2,35 x 10 ⁵
30	2,10 x 10 ⁶	1,00 x 10 ⁶	2,10 x 10 ⁵	2,70 x 10 ²
60	1,45 x 10 ⁶	3,30 x 10 ⁵	1,25 x 10 ²	1,20 x 10 ¹

5 Tabla 23: Eficacia biocida de una bromourea a partir de clorourea y NaBr (relación molar de 1:0,5) contra las perlas bacterianas (supervivencia de las bacterias (UFC) en función de la carga de biocida después de un tiempo de contacto de 24 horas)

Tiempo de contacto	Concentración de biocida (ppm como Cl ₂)			
	0,5	1	2,5	5
0	1,60 x 10 ⁷	1,60 x 10 ⁷	1,60 x 10 ⁷	1,60 x 10 ⁷
24 horas	1,25 x 10 ³	1,00 x 10 ⁰	1,00 x 10 ⁰	1,00 x 10 ⁰

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso de retirada o prevención de la bioincrustación en un volumen de un líquido acuoso o en una superficie en contacto con un líquido acuoso, que comprende
- 10 i) proporcionar una composición acuosa (solución madre antiincrustante) que contiene urea y una fuente de bromo activo, que comprende un elemento seleccionado del grupo que consiste en BrCl, alquilhidantoína halogenada seleccionada de BC-DMH (bromocloro dimetilhidantoína), DB-DMH (dibromo dimetilhidantoína), BC-MEH (bromocloro metiletilhidantoína), DB-MEH (dibromo metiletilhidantoína), y una mezcla de un bromuro o HBr con un oxidante, en la que la relación molar de urea/bromo es de al menos 1/1 y el pH de dicha composición acuosa es ácido;
- 15 ii) opcionalmente, diluir dicha solución madre con agua, obteniendo así una solución de trabajo; y
- iii) poner en contacto dicho volumen o dicha superficie con dicha solución madre o dicha solución de trabajo.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación molar de urea/bromo total es de al menos 2/1 y el valor de pH de dicha composición acuosa es inferior a 4.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho oxidante es una fuente de cloro activo y en el que la relación molar de urea/cloro total es de al menos 2/1 y el valor de pH de dicha composición acuosa es inferior a 4.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende
- 25 i) mezclar agua, urea y la fuente de bromo activo seleccionada del grupo que consiste en BrCl, BC-DMH, DB-DMH, BC-MEH, DB-DEH, y una mezcla de un bromuro o HBr con un oxidante, en el que la relación molar de urea/bromo total es mayor que aproximadamente 4/1, obteniendo así una composición acuosa de bromo activo estabilizado;
- 30 ii) opcionalmente, diluir dicha composición obtenida en la Etapa i) con agua, obteniendo así una solución de trabajo; y
- iii) poner en contacto dicho volumen o dicha superficie con dicha composición obtenida en la Etapa i) o con dicha solución de trabajo.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende
- 35 i) mezclar agua, urea y una fuente de cloro activo seleccionada del grupo que consiste en Cl₂, TCCA (ácido tricloroisocianúrico), Na-DCC (dicloroisocianurato de sodio), BC-MEH (bromocloro dimetilhidantoína), DC-DMH (dicloro dimetilhidantoína), BC-MEH (bromocloro metiletilhidantoína) y DC-MEH (dicloro metiletilhidantoína), en el que la relación molar de urea/cloro total es mayor que aproximadamente 4/1, obteniendo así una composición acuosa de cloro activo estabilizado;
- 40 ii) mezclar una fuente de bromuro con dicho cloro activo estabilizado de la Etapa i), obteniendo así una composición acuosa de bromo activo estabilizado;
- 45 iii) opcionalmente, diluir dicha composición obtenida en la Etapa ii) con agua, obteniendo así una solución de trabajo; y
- iv) poner en contacto dicho volumen o dicha superficie con dicha composición obtenida en la Etapa ii) o con dicha solución de trabajo.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicha Etapa ii) se realiza después de un período prolongado de almacenamiento de dicha composición acuosa de cloro activo estabilizado de hasta dos años y en un tiempo adecuado antes de dicha Etapa iv) de hasta un año.
- 50 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende mezclar agua, urea y cloro.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la relación molar de urea/bromo es de hasta 40/1 y en el que dicha fuente de bromuro se selecciona del grupo que consiste en NaBr, KBr y HBr.
- 55 9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha solución madre comprende bromo estable en una concentración del 0,1-20 % en peso.
- 60 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicha composición acuosa de cloro activo estabilizado tiene una concentración de hasta el 10 % en peso y en el que dicho bromuro o HBr en dicha Etapa ii) se añade en una cantidad correspondiente a una relación molar de Br/Cl de 0,1 a 2,0.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha solución de trabajo muestra actividad biocida cuando se diluye hasta una concentración de bromo activo de 0,1 ppm.
- 65 12. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para tratar agua con alto contenido de TOC (carbono orgánico total).

13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicha superficie comprende tuberías de irrigación, agua residual, agua de enfriamiento industrial, agua de proceso y equipos en la industria de pasta y papel.
- 5 14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicha composición antiincrustante desatasca las tuberías de irrigación perforadas y fertiliza la parcela irrigada.
15. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que dicha composición acuosa contiene, además, sales con propiedades fertilizantes y/o estabilizantes adicionales.
- 10 16. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que dicha etapa de proporcionar la composición antiincrustante es un procedimiento discontinuo.
- 15 17. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que dicha etapa de proporcionar la composición antiincrustante es un procedimiento continuo.
18. Un proceso de preparación de la composición antiincrustante o desinfectante de la reivindicación 16, que comprende
- 20 i) preparar una solución acuosa de dicha urea;
- ii) añadir a dicha solución obtenida en la Etapa i) una fuente de cloro activo seleccionada del grupo que consiste en Cl₂, TCCA (ácido tricloroisocianúrico), Na-DCC (dicloroisocianurato de sodio), BC-MEH (bromocloro dimetilhidantoína), DC-DMH (dicloro dimetilhidantoína), BC-MEH (bromocloro metiletilhidantoína) y DC-MEH (dicloro metiletilhidantoína), a una temperatura de entre 0 °C y 25 °C, mientras se agita, en el que la relación molar de urea/cloro es mayor que aproximadamente 1/1, obteniendo así una composición acuosa de cloro activo estabilizado; y
- 25 iii) mezclar con dicho cloro activo estabilizado un bromuro o HBr a una cantidad correspondiente a una relación molar de Br/Cl de 0,5 a 2,0, a una temperatura de entre 0 °C y 25 °C;
- 30 en el que un período de tiempo entre dichas Etapas ii) y iii) es de hasta dos años.
19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 18, que comprende, además, una etapa de añadir a la mezcla obtenida en la Etapa ii) o la Etapa iii) sales con propiedades fertilizantes y estabilizantes.
- 35 20. Una solución madre antiincrustante o desinfectante que comprende
- (i) urea que tiene una concentración del 2 % en peso al 45 % en peso;
- (ii) una fuente de cloro activo seleccionada del grupo que consiste en Cl₂, TCCA (ácido tricloroisocianúrico), Na-DCC (dicloroisocianurato de sodio) y alquilhidantoína halogenada seleccionada de BC-DMH (bromocloro dimetilhidantoína), DC-DMH (dicloro dimetilhidantoína), BC-MEH (bromocloro metiletilhidantoína), DC-MEH (dicloro metiletilhidantoína), en la que la cantidad total de cloro es del 0,1 % en peso al 5 % en peso; y
- 40 (iii) una fuente de bromuro seleccionada de NaBr, KBr y HBr, en la que la relación molar de Br respecto a Cl es de 0,1 a 2,0;
- 45 en la que dicha fuente de cloro activo y dicha fuente de bromuro forman una fuente de bromo activo a una concentración de al menos el 0,1 % en peso, cuando se expresa como cloro activo.