



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 865**

51 Int. Cl.:
A01N 43/50 (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01952580 .7**
86 Fecha de presentación : **10.07.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1357792**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2003**

54 Título: **Control microbiológico en sistemas acuosos.**

30 Prioridad: **02.02.2001 US 775516**
06.02.2001 US 778228

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

73 Titular/es: **ALBEMARLE CORPORATION**
451 Florida Street
Baton Rouge, Louisiana 70801-1765, US

72 Inventor/es: **Howarth, Jonathan, N.;**
Nalepa, Christopher, J. y
Sanders, Michael, J.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 273 865 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

Control microbiológico en sistemas acuosos.

5 Antecedentes

Como se sabe en la técnica del tratamiento de aguas para control microbiológico, una deficiencia de los agentes de tratamiento de aguas de cloro, hipocloritos y diversos orgánicos halogenados es la formación, durante su uso, de subproductos de desinfección indeseables. Estos subproductos son indeseables tanto desde el punto de vista de los aspectos medioambientales como desde el punto de vista de las consideraciones toxicológicas. Se han encontrado ciertas 1,3-dihalo-5,5-dialquilhidantoinas eficaces como biocidas para sistemas acuosos tales como agua de refrigeración industrial, agua para usos recreativos, y aguas residuales.

Los expertos que usan agentes biocidas en el tratamiento biocida del agua habitualmente, si no mundialmente, se refieren al nivel de “cloro libre” como una medida del control biocida. Para alcanzar los niveles de “cloro libre” en el tratamiento de aguas, a menudo son preferidos materiales sólidos debido a su alta actividad en porcentaje en peso. La N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina (BCDMH) ha sido una de las fuentes sólidas más ampliamente usadas de “cloro libre” para el tratamiento de aguas. Una de las propiedades características para BCDMH citada por los proveedores de BCDMH es que, en su uso, el cloro combinado a partir del biocida regenera el “cloro libre” por reacción con especies de bromuro inactivas formada durante la operación del tratamiento de agua. En otras palabras, el átomo de cloro en la N,N'-bromocloro-5,5-dialquilhidantoina inicial, según se dice, es un precursor para el “cloro libre” adicional para objetivos de saneamiento.

En su uso, la BCDMH se hidroliza en HOBr y HOCl ambos de los cuales se registran como especies de “cloro libre” en los procedimientos de análisis estándar comúnmente usados. Estos métodos para determinar los niveles de “cloro libre” en el agua tratada, implican el uso de un reactivo conocido como DPD (es decir, N,N'-dietildifenilendiamina) y un tampón, y los resultados de tales análisis son usados comúnmente, si no usados mundialmente, como la base para determinar la cantidad de un agente microbicida que contiene halógeno que se usa para el tratamiento de aguas. Antes, los usuarios de BCDMH sólo habían estado preocupados con el nivel de “cloro libre” proporcionado por una cantidad dada de tal material biocida. Lo que no ha sido comprendido por tales usuarios es la cantidad de “cloro total” que se utiliza para alcanzar el requisito del nivel de “cloro libre”. Como consecuencia, el usuario no ha tenido disponible un criterio para determinar la eficacia económica verdadera de usar BCDMH como un agente biocida en el tratamiento de aguas. Para alcanzar la eficacia económica óptima, el usuario debe tener disponible para su uso un agente biocida en el que, la cantidad de “cloro libre” liberada en el agua corresponda estrechamente con el contenido de “cloro total” del agente biocida.

En el caso de que un agente biocida proporcione una cantidad relativamente pequeña de “cloro libre” en relación con su contenido de “cloro total”, se ha considerado necesario utilizar una cantidad relativamente grande de tal agente para alcanzar el control microbiológico. Esto, a su vez, significa que se liberan altos niveles de materiales halogenados en el medio ambiente. Si, por otra parte, un agente biocida pudiera proporcionar al agua una cantidad de “cloro libre” que correspondiera estrechamente al contenido de “cloro total” del agente biocida, el control microbiológico eficaz podría ser realizado por el uso de dosificaciones mucho más pequeñas y con un impacto mínimo adverso consiguiente sobre el medio ambiente.

Otro problema serio en conexión con la desinfección de aguas es el desarrollo de biopelículas. Las biopelículas son películas bacterianas que se adhieren fuertemente a las superficies en contacto con el agua tales como superficies de intercambiadores de calor, interiores de conductos, filtros, y otros equipos de procesamiento. Estas películas son muy indeseables porque pueden abrigar patógenos peligrosos, y causar daño a las superficies a las cuales se han unidos. Además, las bacterias forman una capa de lodo de polisacárido extracelular que proporciona protección a las bacterias y además constituye una barrera eficaz contra la penetración de agentes biocidas usados en una tentativa para combatir tales bacterias. En situaciones en las que el agua es propensa a desarrollar incrustaciones de carbonato de calcio, la presencia de tales polisacáridos extracelulares gelatinosos puede causar la formación de capas de incrustaciones consolidadas a la superficie del sustrato por los polisacáridos gelatinosos. Las películas de polisacárido y las películas de incrustaciones consolidadas mediante polisacáridos pueden interferir enormemente en la operación de los intercambiadores de calor en virtud de sus características de aislamiento, y pueden interferir notablemente en el funcionamiento de filtros y del flujo del agua a través de los tubos y conductos en virtud de las tendencias de obstrucción de tales películas de polisacárido.

El documento JP 56 053602 A muestra que el silicato de calcio en escamas y/o la sílice en escamas, usada como vehículo para el agente de eliminación del lodo, es necesario. El agente de eliminación del lodo es un “compuesto de halógeno orgánico”, siendo la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina uno de los compuestos de halógeno orgánicos. El Chemical Abstract 75:47759 (resumen de Gig. Sanit., 1971, 36, 96-99) muestra que se necesita un cierto nivel de bromo residual (de 0,7 a 1 mg/L) en el agua para mantener ciertas condiciones sanitarias; y recomiendan la cloración cada 4-5 días. La fuente del bromo residual se describe en el resumen de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina. El documento JP 56 158333 muestra la disolución de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina sola o con otros agentes que contienen halógeno en restos de revelador fotográfico. El documento JP 07 299468 A muestra un compuesto de bromo orgánico que se usa en combinación con H₂O₂ para un método de tratamiento de esterilización eficaz; los compuestos de bromo orgánicos incluyen 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina y N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina. El docu-

mento JP 62 270506 A muestra que un agente antibacteriano, que puede incluir 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, se usa en combinación con 4,5-dicloro-2-octilisotiazolin-3-ona para alcanzar niveles aceptables de actividad antibacteriana. El documento WO01/53209 describe que el control microbiológico en sistemas acuosos puede ser alcanzado con una cantidad de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que es menor que la cantidad de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina requerida para alcanzar el mismo grado de control microbiológico. El documento SU 277157 describe un detergente para lavaplatos basado en tripolifosfato de sodio, silicato de sodio y sulfato de sodio al que se añade carbonato de sodio y 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina.

Así, existe una necesidad de un agente biocida que sea altamente eficaz en proporcionar control biocida, especialmente la erradicación, o al menos la minimización, de biopelículas en sistemas acuosos, y además, un agente biocida que tenga la capacidad de proporcionar tal control biocida aun cuando se use en concentraciones muy bajas en agua. Además, existe una necesidad de un agente biocida que pueda proporcionar al agua una cantidad de "cloro libre" que corresponda estrechamente al contenido de "cloro total" del agente biocida, cuyo control microbiológico eficaz pueda ser realizado por el uso de dosificaciones más pequeñas y con un impacto mínimo adverso consiguiente sobre el medio ambiente.

Breve resumen de la invención

Un primer aspecto de esta invención implica, entre otras cosas, el descubrimiento de que hay una disparidad sustancial entre del nivel de "cloro libre" y el nivel de "cloro total" liberado al agua usando BCDMH como agente biocida. Así, el usuario de BCDMH como agente de tratamiento de aguas ha estado pagando inconscientemente por un agente microbicida relativamente ineficaz. Además, tal usuario ha estado contribuyendo inconscientemente a la liberación de cantidades indeseables de materiales halogenados al medio ambiente.

Esta invención además implica, entre otras cosas, el descubrimiento de que el nivel de "cloro libre" disponible de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina (DBDMH), cuando se usa en agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0, se acerca estrechamente a su contenido de "cloro total". Por consiguiente, el uso de una o varias dialquildibromohidantoinas solubles en agua, tales como DBDMH, como agente de tratamiento de aguas, especialmente cuando se usan en el tratamiento de aguas de refrigeración industrial, es altamente eficaz desde un punto de vista económico y altamente deseable desde un punto de vista medioambiental. Es decir, los niveles de dosificación de dialquildibromohidantoinas solubles en agua, tales como DBDMH, necesitadas para proporcionar un control microbiológico eficaz en lo que concierne a tales organismos indeseables y patógenos tales como bacterias, algas y biopelículas, son relativamente bajos comparado con los niveles de dosificación de BCDMH requeridos para el mismo grado de control, especialmente en aguas de refrigeración industrial. Además, los niveles de materiales halogenados liberados al medio ambiente son mucho más pequeños usando una dialquildibromohidantoina soluble en agua, tal como DBDMH, comparado con BCDMH.

El primer aspecto de esta invención se describe tanto en las reivindicaciones 1-81 y de 105 a 106 como en la descripción más detallada presentada más abajo.

Un segundo aspecto de esta invención proporciona, entre otras cosas, dos categorías diferentes de composiciones biocidas de 1,3-dibromo-5,5-dialquildihidantoina biocidamente activas en formas fácilmente identificables y que también satisfacen las necesidades y proporcionan las ventajas referidas en este documento.

El segundo aspecto de esta invención se describe tanto en las reivindicaciones 82-104 como en la descripción más detallada presentada más abajo.

Otras realizaciones, propiedades, y ventajas de esta invención serán todavía más evidentes a partir de la descripción consiguiente y las reivindicaciones añadidas.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación gráfica de los resultados de los análisis de "cloro libre" y "cloro total" estándar realizados en soluciones de agua de refrigeración simuladas dosificadas con BCDMH o DBDMH, todo como se describe detalladamente en el Ejemplo 1 en lo sucesivo en este documento.

La figura 2 es una representación gráfica del porcentaje de hidrólisis experimentada por las muestras de ensayo respectivas de BCDMH y de DBDMH en el análisis realizado en el Ejemplo 1.

Descripción detallada

Primer aspecto de la invención

Esta invención proporciona en una de sus realizaciones un método para proporcionar control microbiológico en un medio acuoso tal como agua para usos recreativos, agua de refrigeración industrial, agua de procedimiento, o aguas residuales, y en agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 tal como el agua de refrigeración y/o erradicación o reducción de biopelículas sobre una superficie en contacto con tal medio acuoso, cuyo método comprende introducir en el medio acuoso una cantidad microbiocidamente eficaz de un agente microbicida que consiste en al

menos uno de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es agua de una torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de procedimiento), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, en el que (i) la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en dicho medio acuoso es menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para efectuar el mismo grado de control microbiológico en dicho medio, (ii) la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en dicho medio acuoso libera una cantidad de "cloro libre" que es mayor que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (iii) la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en dicho medio es mayor que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

La DBDAH más preferida usada en esta realización es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina (DBDMH).

En otra de sus realizaciones, esta invención proporciona un método para efectuar actividad microbicida en agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0, en el que el método comprende proporcionar en el agua un agente microbicida que consiste en al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la cual uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es agua de una torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, una cantidad microbiocidamente eficaz de "cloro libre" que es mayor que la que podría ser predicha a partir de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, usando una cantidad molar más pequeña de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para liberar en dicha agua la misma cantidad microbiocidamente eficaz de "cloro libre".

1,3-Dibromo-5,5-dimetilhidantoina (DBDMH) es también el agente microbicida más preferido empleado en esta realización.

Una realización más de esta invención es una composición que tiene actividad microbicida, cuya composición comprende agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 a la que ha sido añadida una cantidad microbiocidamente eficaz de un agente microbicida que es seleccionado a partir del grupo que consiste en 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isopropil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-sec-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-terc-butil-5-metilhidantoina, y las mezclas de cualquiera de dos o más de estos, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, (i) siendo menor la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina añadida que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina requerida para efectuar el mismo grado de actividad microbicida en dicha agua, (ii) siendo mayor la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina añadida que libera una cantidad de "cloro libre" que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (iii) siendo mayor la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina añadida que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

En este documento de nuevo, la DBDAH más preferida es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina (DBDMH).

Esta invención, como se refleja, por ejemplo, por las realizaciones anteriores, implica un número de propiedades sorprendentes. Ante todo, es sorprendente que para alcanzar un nivel dado de efectividad microbicida en un medio acuoso con un pH de al menos aproximadamente 8,0, una cantidad más pequeña de DBDAH, tal como DBDMH, puede ser usada en vez de la de BCDMH. Anteriormente en la técnica se ha considerado la BCDMH como un agente biocida de elección debido a los niveles de eficacia alcanzados por el uso de aquel agente. Además, es sorprendente que en un medio acuoso con un pH de aproximadamente 8,0 o más alto, la cantidad de "cloro libre" liberada por

un DBDAH, tal como DBDMH, sea mayor que la cantidad de “cloro libre” liberada por una cantidad equimolar de BCDMH. En lo mejor, la expectativa consistiría en que no podría haber ninguna diferencia significativa y que por lo tanto no habría ninguna diferencia apreciable, en estas cantidades respectivas del “cloro libre”. Además, no antes de los ensayos comparativos de muestras de agua con un pH mayor que aproximadamente 8,0 que contenían, respectivamente, las cantidades equimolares de DBDMH o BCDMH para “cloro libre” usando el método Hach 8021 (marca registrada 1997, de la empresa Hach) y para el “cloro total” usando el método Hach 8167 (marca registrada 1997, de la empresa Hach), y la conversión de los valores en mg/L de Cl_2 “cloro libre” a partir de los análisis a los porcentajes de los valores en mg/L de Cl_2 “cloro total” a partir de los análisis, fue la superioridad imprevisible de DBDMH en liberar cantidades más grandes de “cloro libre” que la cantidad equimolar de BCDMH descubierta. Antes de tales ensayos no había ningún modo de predecir la existencia de esta superioridad.

Como consecuencia de las anteriores propiedades sorprendentes de esta invención es ahora posible alcanzar el mismo efecto microbicida sobre el control de bacteria, algas, biopelículas, y entidades microbiológicas como se da en BCDMH, pero utilizando cantidades molares más pequeñas de una o varias de las 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas anteriormente descritas tales como DBDMH, y al mismo tiempo reduciendo considerablemente las cantidades de materiales halogenados que se liberan al medio ambiente. De forma alternativa, el mayor control microbicida de bacterias, algas, biopelículas, y entidades microbiológicas puede ser logrado usando una o varias de las 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas anteriormente descritas tal como DBDMH en la misma cantidad molar que BCDMH, o incluso hasta una cantidad molar menor de una o varias de tales 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas que BCDMH.

Otra realización de esta invención es un método para determinar una cantidad de un agente microbicida que consiste en al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, que se usa en el tratamiento microbicida de agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0, comprendiendo dicho método (i) determinar las concentraciones de “cloro libre” de las muestras de dicha agua que contiene respectivamente N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina y dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina, (ii) determinar los valores de “cloro total” de las muestras de dicha agua que contiene respectivamente N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina y dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina, y (iii) determinar respectivamente para N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina y dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina el grado relativo de hidrólisis frente a especies que se registran como “cloro libre”, permitiendo así que la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sea usada para alcanzar la dosis objetivo de “cloro libre” seleccionada para efectuar o mantener el control microbiológico en el agua que se somete al tratamiento.

Tales determinaciones pueden ser logradas dividiendo el valor obtenido para “cloro libre” por el valor obtenido para el “cloro total” y multiplicando el cociente por 100 para obtener el porcentaje de hidrólisis para “el cloro libre”. El uso de este método permite que la cantidad de DBDAH sea usado para alcanzar la dosis objetivo de “cloro libre”. Por “dosis objetivo” se propone la dosis considerada adecuada por el tratador de agua para efectuar el control microbicida en el agua que se somete al tratamiento. Para llevar a cabo esta realización de la invención, puede ser usado cualquier método adecuado para determinar el “cloro libre” y el “cloro total”, pero en el caso de cualquier dato conflictivo como entre juegos diferentes, deberían ser usados el método Hach 8021 (marca registrada 1997) para el “cloro libre” y el Método Hach 8167 (marca registrada 1997) para el “cloro total”. Por ejemplo, un tratador dado de agua puede considerar una dosis de barra de, digamos, 0,2 mg/L de “cloro libre” que sea suficiente para mantener el control microbicida en una masa dada de agua. Conociendo el grado de hidrólisis según se determina por el uso de esta invención, y también el volumen total de la masa de agua, el tratador de agua puede determinar una cantidad de DBDAH sólido para aplicarse en una dosis de barra para alcanzar el control microbicida eficaz mientras que al mismo tiempo no se usa un exceso desproporcionado de DBDAH.

En otra de sus realizaciones, esta invención proporciona un método para efectuar actividad biocida en agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0, en el que el método comprende proporcionar a tal agua un agente microbicida que consiste en al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO_3 , una dureza total de 1 mg/L como CaCO_3 y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 14 5 mg/L como CaCO_3 , una dureza total de 3 mg/L como CaCO_3 y un nivel de sílice de 28 mg/L, una cantidad de “cloro libre” que es mayor que la podría ser predicha a partir de la cantidad de “cloro libre” que sería proporcionada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromo-cloro-5,5-dimetilhidantoina, según es determinable por los ensayos comparativos siguientes:

- determinar la cantidad de especies de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina y de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se registran respectivamente como el “cloro total”, usando el método Hach 8167 (marca registrada 1997, de la empresa Hach);
- determinar la cantidad de especies de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina y de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se registran, respectivamente como “cloro libre” usando el método Hach 8021 (marca registrada 1997, de la empresa Hach); y

ES 2 273 865 T3

- c) determinar respectivamente para dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina y N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina el grado relativo de hidrólisis respecto a las especies que se registran como "cloro libre".

5 El método precedente puede ser aplicado para tratar agua para el control microbiológico y/o la erradicación de biopelículas.

Otra realización es una composición de materia, teniendo el agua un pH de al menos aproximadamente 8,0 en el que la actividad microbiológica y/o de biopelícula es reducida al mínimo, si no eliminada, por la adición a ello de una cantidad de "cloro libre" producida en el agua por un agente microbicida que se selecciona a partir del grupo que consiste en 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isopropil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-sec-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-terc-butil-5-metilhidantoina, y las mezclas de cualquiera de dos o más de estos, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, en el que la cantidad de "cloro libre" en realidad presente en el agua es mayor que la que podría ser predicha a partir de la cantidad de "cloro libre" que sería proporcionada en tal agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina (BCDMH), según se determina por los ensayos comparativos siguientes:

- a) determinar la cantidad de especies de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina y de BCDMH que se registran respectivamente como el "cloro total" usando el método Hach 8167 (marca registrada 1997, de la empresa Hach); y
- b) determinar la cantidad de especies de DBDAH y de BCDMH que se registran respectivamente como "cloro libre" usando el método Hach 8021 (marca registrada 1997, de la empresa Hach); y
- c) determinar respectivamente para DBDAH y BCDMH el grado relativo de hidrólisis respecto a las especies que se registran como "cloro libre".

El control microbiológico y/o para la erradicación de biopelículas en el agua implican una actividad biocida eficaz contra tales organismos y patógenos tales como bacterias, algas, y biopelículas.

Debe ser entendido que las expresiones "cloro libre" y "cloro total" son expresiones comúnmente usadas por los expertos en los campos del tratamiento de agua industrial y para usos recreativos. Los valores para los niveles de "cloro libre" y "cloro total" en el agua son determinados por el uso de procedimientos estándar de ensayo apropiados que distinguen entre los dos. Además, las expresiones "cloro libre" y "cloro total" no están restringidas a justamente especies de cloro en el agua, si no que más bien incluyen ciertas especies de bromo en el agua también. Así, en el caso de que un agente biocida usado en el tratamiento de aguas contenga tanto átomos de bromo como de cloro (por ejemplo, BCDMH), los niveles de "cloro libre" y "cloro total" determinados en los procedimientos de ensayo apropiados respectivos usados incluirían la cuantificación de la suma de las especies de bromo y las especies de cloro presentes que responden a los análisis respectivos. La suma de estos niveles respectivos se presentan, sin embargo, como "cloro libre" o "cloro total", dependiendo del ensayo usado. Asimismo, si el agente de tratamiento de aguas usado contiene átomos de bromo pero ningún átomo de cloro, el nivel de "cloro libre" y "cloro total" determinados en los procedimientos de ensayo apropiados respectivos usados implicarían la cuantificación del nivel de las especies de bromo presentes que responden a los análisis respectivos. Así, aunque las especies halogenadas presentes en realidad en tal caso sean especies de bromo que contienen los niveles presentes así determinados en los análisis respectivos serían presentados como "cloro libre" y "cloro total", respectivamente.

Anteriormente se creía mundialmente que todas las especies de bromo disueltas en el agua respondían positivamente en el procedimiento de ensayo estándar de "cloro libre". Sin embargo, una de las propiedades de esta invención es el descubrimiento de que esta creencia universal es errónea cuando el procedimiento de ensayo de "cloro libre" se aplica al agua para usos recreativos, agua de refrigeración, agua de procedimiento, y aguas residuales, que contienen especies de bromo, y especialmente al agua de refrigeración, agua de procedimiento y aguas residuales que tienen un pH superior a aproximadamente 8,0. En estas condiciones los microbiocidas que contienen dibromo usados en conformidad con esta invención pueden proporcionar valores infinitamente superiores para el "cloro libre" comparado con los microbiocidas de bromocloro correspondientes como se prueba por los resultados descritos en este documento en los que las comparaciones fueron hechas entre DBDMH y BCDMH.

Por ejemplo, se ha encontrado que cuando el agua que tiene un pH superior a aproximadamente 8,0 es tratada con agua con BCDMH para alcanzar un nivel de "cloro libre" deseado, la cantidad que se usa de BCDMH es mucho mayor que la necesaria para alcanzar un nivel dado de eficacia microbicida. Esto, a su vez, significa que el usuario ha comprado y está usando mucho más del agente microbicida que el necesario. Como consecuencia, están implicados tanto un gasto económico debido al consumo excesivo, como un perjuicio medioambiental debido a la liberación de cantidades excesivas de especies halogenadas menos biocidamente activas al medio ambiente.

Sin embargo, el nivel de “cloro libre” en agua tratada con un agente biocida que libera halógeno conserva el patrón por el que el funcionamiento microbicida es medido. Las especies que responden al ensayo estándar de “cloro libre” son HOCl y HOBr. Cualquier otra forma de especies halogenadas solubles no responden al ensayo estándar de “cloro libre”. Tales especies no sensibles incluyen, por ejemplo, las especies de cloro unidas a un átomo de nitrógeno. Por otra parte, el ensayo estándar de “cloro total” mide tanto HOBr como HOCl, y cualquier especie halogenada que no responda al ensayo estándar de “cloro libre”.

Los análisis estándar para la determinación de “cloro libre” y “cloro total” están basados en procedimientos clásicos de ensayo inventados por Palin en 1974. Véase A. T. Palin, “Analytical Control of Water Disinfection With Special Reference to Differential DPD Methods For Chlorine, Chlorine Dioxide, Bromine, Iodine and Ozone”, *J. Inst. Water Eng.*, 1974, **28**, 139. Aunque hay varias versiones modernizadas de los procedimientos de Palin, la versión de los análisis para “cloro libre” y “cloro total” usados y que se usan como estándar en relación con esta invención, son descritos ampliamente en el *Hach Water Analysis Handbook*, 3ª edición, marca registrada 1997. El procedimiento para el “cloro libre” es identificado en esta publicación como el Método 8021 mostrado en la página 335, mientras que el procedimiento para el “cloro total” es el Método 8167 mostrado en la página 379. Brevemente, el ensayo de “cloro libre” implica introducir al agua halogenada un polvo que comprende un polvo indicador de DPD y un tampón. El “cloro libre” presente en el agua reacciona con el indicador de DPD para producir una coloración rojo-rosada. La intensidad de la coloración depende de la concentración de las especies de “cloro libre” presentes en la muestra. Esta intensidad es medida por un colorimétrico calibrado para transformar la lectura de intensidad en el valor de “cloro libre” en términos de mg/L de Cl₂. Asimismo, el ensayo de “cloro total” también implica el uso del indicador de DPD y tampón. En este caso, KI está presente en el DPD y el tampón por el que las especies halogenadas presentes, incluyendo el halógeno combinado con nitrógeno, reaccionan con KI para proporcionar especies de yodo que cambian el indicador de DPD a rojo/rosado. La intensidad de esta coloración depende de la suma de las especies de “cloro libre” y todas las otras especies halogenadas presentes en la muestra. Por consiguiente, esta coloración es transformada por el colorimétrico en un valor de “cloro total” expresado como mg/L de Cl₂.

Un agente de tratamiento de agua halogenado que podría proporcionar un alto nivel tanto de “cloro libre” como de “cloro total” y en el que estos niveles estarían cercanos sería un agente de tratamiento de agua muy deseable. Tal agente sería altamente eficaz como agente microbicida y, si tiene una estructura química apropiada, podría ser ecológico y altamente rentable. En conformidad con esta invención, estos criterios se satisfacen, por cierto, con las 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas solubles en agua (DBDAH).

En particular, las 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas solubles en agua utilizadas en la práctica de esta invención son aquellas en las que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y el otro grupo alquilo en la posición 5 es un grupo alquilo que tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono. Así, los biocidas usados en esta invención comprenden 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isopropil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-sec-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-terc-butil-5-metilhidantoina, y las mezclas de cualquiera de dos o más de ellos. De estos agentes biocidas, son preferidos 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina, y 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, respectivamente, y hasta más preferidos los miembros de este grupo desde el punto de vista de la rentabilidad. De las mezclas de los biocidas precedentes que pueden ser usadas en conformidad con la invención, es preferido usar 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como uno de los componentes, siendo preferida particularmente una mezcla de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina y 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina. El biocida más preferido empleado en la práctica de esta invención es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina.

Cuando una mezcla de dos o más de los biocidas precedentes se prepara o se usa en conformidad con esta invención, los biocidas individuales de la mezcla pueden estar en cualquier proporción entre sí.

Debe ser entendido que en la práctica de esta invención no es necesario realizar los análisis especificados siempre que una masa de agua esté dosificada con DBDAH o con BCDMH (dependiendo de la realización de esta invención que se lleve a la práctica). En cambio, como se aclara por el uso del término “determinable” (es decir, capaz de ser determinado), los ensayos deben ser hechos cuando se considere necesario o deseable para establecer la dosificación precisa de DBDAH o BCDMH, según el caso, o para comprobar o confirmar que la dosificación propuesta cumple con esta invención y así tendrá disponible las ventajas económicas y ambientales que resultan de la práctica de esta invención.

Cuando se desea llevar a cabo los ensayos apropiados, puede ser usado cualquier método adecuado para determinar el “cloro libre” y el “cloro total”, pero en el caso de que existan datos contrarios o discutibles como entre grupos diferentes, el procedimiento completo expuesto en adelante titulado “Procedimiento de Ensayo de DBDAH y BCDMH” debe ser usado para resolver la cuestión en conexión con cualquier realización de esta invención.

El procedimiento de ensayo de DBDAH y BCDMH usado es como sigue:

1. Determinar la cantidad de especies presentes en el agua que responden a los análisis de “cloro libre” y “cloro total”, la muestra de agua debe ser analizada a los pocos minutos de ser tomada, y preferiblemente inmediatamente después de ser tomada.

2. El método Hach 8021 para analizar la cantidad de especies presentes en la muestra de agua que responden al ensayo de “cloro libre” implica el uso del colorímetro Modelo DR 2010 de Hach. El número de programa almacenado para las determinaciones de cloro es renombrado por la tecla “80” en el teclado, seguido por el ajuste de la longitud de onda de la absorbancia a 530 nm haciendo girar el disco en el lateral del instrumento. Dos celdas idénticas de la muestra se rellenan en la marca de 10 mL con el agua de la investigación. Una de las celdas se escoge arbitrariamente para que sea el blanco. Usando el elevador de celda de 10 mL, esto se introduce en el compartimento de la muestra del Modelo DR 2010 de Hach, y se cierra la compuerta para prevenir efectos de dispersión de luz. Después, se pulsa la tecla ZERO. Después de unos segundos, el monitor registra 0,00 mg/L de Cl_2 . En la segunda celda, se añade el contenido de la Almohadilla de Polvo de Cloro Libre DPD. Esto se agita durante 10-20 segundos para que se mezcle, de modo que el desarrollo del color rojo-rosado indica la presencia de especies en agua que responden positivamente al reactivo de ensayo DPD. Al minuto de añadir el reactivo de “cloro libre” de DPD a los 10 mL del agua en la celda de la muestra, la celda del blanco usada al cero del instrumento se retira del compartimento de la celda del Modelo de Hach DR2010 y es sustituida con la muestra de ensayo a la que fue añadido el reactivo de ensayo “cloro libre” DPD. La dispersión de la luz entonces se cierra como fue hecho para el blanco, y se pulsa la tecla READ. Se muestra el resultado, en mg/L de Cl_2 , en el monitor a los pocos segundos. Este es el nivel de “cloro libre” de la muestra de agua en la investigación.
3. El método Hach 8167 para analizar la cantidad de especies presentes en la muestra de agua que responden al ensayo del “cloro total” implica el uso del colorímetro Modelo DR 2010 de Hach. El número de programa almacenado para las determinaciones de cloro es renombrado al pulsar “80” en el teclado, seguido por el ajuste de la longitud de onda de la absorbancia a 530 nm haciendo girar el disco en el lateral del instrumento. Dos celdas idénticas de la muestra se rellenan en la marca de 10 mL con el agua de la investigación. Una de las celdas se escoge arbitrariamente para ser el blanco. A la segunda celda, se añade el contenido de una Almohada de Polvo de Cloro Total de DPD. Esto se agita durante 10-20 segundos para que se mezcle, de modo que el desarrollo de un color rojo rosado indica la presencia de especies en el agua que responden positivamente al reactivo de ensayo de “cloro total” DPD. En el teclado numérico, se pulsan las teclas SHIFT TIMER para comenzar un tiempo de reacción de tres minutos. Después de tres minutos, los pitidos del instrumento señalan que la reacción se ha completado. Usando el elevador de celda de 10 mL, se introduce la celda de la muestra del blanco en el compartimento de la muestra del Modelo DR 2010 de Hach, y se cierra la compuerta para prevenir efectos de dispersión de luz. Entonces se pulsa la tecla ZERO. Después de unos segundos, el monitor registra 0,00 mg/L de Cl_2 . Entonces, la celda de la muestra del blanco usada como cero en el instrumento se retira del compartimento de celda del Modelo DR 2010 de Hach y se sustituye por la muestra de ensayo en la que fue añadido el reactivo de ensayo de “cloro total” DPD. La dispersión de la luz entonces se cierra como fue hecha para el blanco, y se pulsa la tecla READ. Se muestra el resultado, en mg/L de Cl_2 , en el monitor a los pocos segundos. Este es el nivel de “cloro total” de la muestra de agua en la investigación.

Las diversas nuevas propiedades de esta invención y las ventajas que se derivan de ella serán más evidentes a partir de los Ejemplos 1-3, que se presentan con el objetivo de ilustrar la invención sin limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Fue preparada agua de refrigeración simulada usando agua desionizada a la que fue añadida cloruro de calcio y bicarbonato de sodio para proporcionar una dureza de calcio de 400 ppm y una alcalinidad total de 300 ppm. Una pequeña cantidad de ácido fosfonobutanotricarboxílico (PBTC) (5 ppm) fue usada para prevenir la precipitación del carbonato de calcio. Fue añadido hidróxido de sodio concentrado para ajustar el pH de las soluciones de agua de refrigeración simulada a pH 9,1.

Fueron preparadas soluciones madre de DBDMH y de BCDMH agitando 1 gramo de los polvos respectivos en 100 mL de agua desionizada. Después de agitar durante 20 minutos, las sustancias insolubles fueron filtradas para proporcionar soluciones madre saturadas claras de DBDMH y BCDMH, respectivamente. La titulación yodométrica de las soluciones madre usando el método de yoduro de potasio-tiosulfato de sodio indicó que la solución de DBDMH contenía 580 mg/L (como cloro total), y la solución de BCDMH contenía 1100 mg/L (como cloro total).

Las soluciones madre fueron usadas para preparar dos soluciones de agua de refrigeración simulada de 1 mg/L como cloro total. Así, 1,7 mL de la solución madre de DBDMH fueron introducidos en 1000 mL de agua de refrigeración simulada para formar una primera solución de ensayo, y 0,91 mL de solución madre de BCDMH fueron introducidos en otros 1000 mL de agua de refrigeración simulada para producir una segunda solución de ensayo. Ambas de estas soluciones de ensayo fueron colocadas en botellas de ámbar taponadas con roscas para proteger de la luz y prevenir la evaporación. Las botellas entonces fueron colocadas en una estufa y fueron calentadas a 38°C (100°F). En cuanto las soluciones alcanzaron la temperatura de equilibrio de 38°C, fueron retiradas alícuotas de 10 mL de cada solución de ensayo y fueron analizadas usando el método Hach 8167 respecto al “cloro total”, para confirmar que cada una contenía un nivel de “cloro total” de 1 mg/L. Las mismas soluciones también fueron analizadas usando el método Hach 8021 respecto al “cloro libre” para determinar cuánto de las especies de cloro total también se registraban como “cloro libre”. Estos análisis fueron registrados como los resultados en el tiempo 0. Las soluciones de ensayo entonces fueron mantenidas en la estufa a la temperatura de equilibrio de 38°C durante un total de 6 horas, durante cuyo tiempo

ES 2 273 865 T3

fueron retiradas alícuotas adicionales de 10 mL en intervalos de tiempo conocidos y fueron sometidas a los mismos procedimientos de análisis respecto al “cloro libre” y al “cloro total”.

Los resultados de cada una de las determinaciones precedentes se resumen en la Tabla 1 y son representados gráficamente en la figura 1. En la Tabla 1, los valores dados en los tiempos de 0,5 a 6 horas son los porcentajes de los valores correspondientes mostrados en la Tabla 1 para el Tiempo 0. Estos resultados son representados gráficamente en la figura 1. La Tabla 2 representa los porcentajes de hidrólisis del “cloro libre” experimentado por BCDMH y DBDMH basado en los resultados mostrados en la Tabla 1. La figura 2 representa los resultados dados en la Tabla 2. Puede ser observado a partir de la Tabla 2 y la figura 2 que en un lapso de tiempo de 6 horas las diferencias del porcentaje de hidrólisis entre BCDMH y DBDMH permanecieron sustancialmente constantes. Las variaciones menores en tales diferencias que aparecen en la Tabla 2 y la figura 2 son consideradas insignificantes estadísticamente puesto que están dentro del error experimental.

TABLA 1

Tiempo, h	BCDMH Cl ₂ libre	BCDMH Cl ₂ total	DBDMH Cl ₂ libre	DBDMH Cl ₂ total
0	23,1	100	98,8	100
0,5	25,6	104	100	104
1	23,1	100	85,1	87,3
1,5	17,9	92,3	87,3	87,3
2	16,6	88,5	81,6	83,9
3	16,6	88,5	70,1	74,7
4	30,7	79,5	65,5	66,6
5	15,4	76,9	60,1	63,2
6	10,2	71	59,8	62

TABLA 2

Tiempo, h	BCDMH % hidrólisis de Cl ₂ libre	DBDMH % hidrólisis de Cl ₂ libre
0	23,1	90
0,5	24,7	95,6
1	23,1	97,3
1,5	19,4	100
2	18,8	97,2
3	18,8	93,8
4	38,7	93,8
5	20	96,4
6	14,3	96,3

Ejemplo 2

La eficacia de DBDMH y de BCDMH en el control microbiológico en agua de torre de refrigeración fue investigada en análisis comparativos. La torre de refrigeración consistió en dos unidades de $6,33 \times 10^6$ kJ/h (500 toneladas) en un diseño contracorriente. El total del volumen contenido por el sistema era de 52,990 L (14,000 galones), y la torre contenía el relleno de película de eficacia media. El agua de la torre enfrió las colas de dos acondicionadores de aire de $3,80 \times 10^6$ kJ/h (300 toneladas) (refrigeradores). La torre típicamente operaba a un pH de aproximadamente 9,1

ES 2 273 865 T3

y con 4 ciclos de concentración. La purga fue controlada con la conductividad. El agua de relleno consistió en agua de ciudad ablandada y que era de buena calidad. El agua de relleno era muy baja en calcio (<10 mg/L) pero alta en pH (8,7). La alcalinidad era 145 mg/L (como CaCO_3), y el nivel de sílice era 28 mg/L. La torre empleaba un programa de polifosfato/molibdato/fosfonato convencional para proporcionar el control de depósitos y la corrosión.

Las condiciones y los resultados se resumen en la Tabla 3.

TABLA 3*

	Agua de la torre de refrigeración	Agua de relleno
Datos de la torre de refrigeración		--
Temperatura (línea de retorno)	33°C (91°F)	--
Temperatura (de procedimiento)	28,3°C (83°F)	--
ΔT	4,7°C (8°F)	--
Agua de relleno	18,168 L/día (4800 gal/día)	
Química del agua		
Conductividad, mS/cm	1,22	0,32
pH, unidades	9,2	8,7
Alcalinidad, mg/L como CaCO_3	480	145
Dureza total, mg/L como CaCO_3	1	3
Sílice, mg/L	100	28

*Estos datos representan el promedio de varios análisis llevados a cabo durante el curso del ensayo de campo.

El BCDMH (9,1 kg [20 libras]) fue introducido en el agua usando 20 gramos, comprimidos de 2,54 cm (1 pulgada) cargadas en un alimentador de halógeno sólido (modelo BT-40 de Neptune, Compañía Neptune Chemical Pump, Inc., Lansdale, PA). Antes de cada dosis, el agua de la torre de refrigeración fue analizada y enumerada respecto al recuento de placa de bacterias heterotróficas. Entonces, la torre fue dosificada con barra tres veces por semana con BCDMH. La dosificación con barra fue lograda desviando por el alimentador que contiene los comprimidos una corriente lateral de agua de recirculación durante aproximadamente 1 a 5 horas hasta que fuera obtenida una dosis de "cloro libre" de aproximadamente 0,5 mg/L (como "cloro libre"). La dosis de "cloro total" fue medida al mismo tiempo. Después de cada dosis el agua de refrigeración fue analizada y enumerada respecto al recuento de placa de bacterias heterotróficas. Cuando fue necesario, el alimentador fue relleno con más comprimidos de BCDMH. El peso total en seco de los comprimidos de BCDMH consumidos durante un período de 30 días de ensayo (obtenido restando el peso seco de los comprimidos que permanecen en el alimentador a la terminación del ensayo del peso total en seco de los comprimidos añadidos al alimentador durante el período de ensayo) fue encontrado que era 11,35 kg (25 libras).

Fue encontrado que este programa biocida (dosis de biocida 0,5 mg/L de "cloro libre") reducía los niveles bacterianos heterotróficos en el agua a granel por un promedio de 1 orden de magnitud. Por ejemplo, antes de la dosis de biocida los niveles de bacterias en el agua a granel estaban en el intervalo de 10^5 a 10^4 CFU/mL. Después de la dosis de biocida los niveles de bacterias en el agua a granel se redujeron a de 10^4 a 10^3 .

Después de vaciar el alimentador de comprimidos de BCDMH, fueron cargados 9,1 kg (20 libras) de gránulos de DBDMH en el alimentador. Con esto, el mismo procedimiento que se describe anteriormente para el BCDMH fue llevado a cabo excepto por el hecho de que era innecesario añadir ningún DBDMH adicional al alimentador durante el período de 30 días de ensayo. De hecho, el peso total del DBDMH consumido durante el ensayo fue sólo de 3,18 kg (7 libras). También, la dosis de "cloro libre" de 0,5 mg/L dirigida al agua a granel fue lograda en sólo de 20 a 30 minutos. Fue encontrado que el funcionamiento biocida proporcionado por 3,18 kg (7 libras) de DBDMH fue el mismo que el de 11,35 kg (25 libras) de BCDMH en las mismas condiciones de ensayo.

Ejemplo 3

Usando la misma torre de refrigeración que se usó en el Ejemplo 2, fue investigada la eficacia de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina en el control microbiológico en el agua de torre de refrigeración. Como se dice anteriormente, la torre de refrigeración consistía en dos unidades de $6,33 \times 10^6$ kJ/h (500 toneladas) en un diseño contracorriente. El total del volumen contenido por el sistema fue de 52,990 L (14.000 galones), y la torre contenía el relleno de película de eficacia media. El agua de la torre enfrió las colas de dos acondicionadores de aire de $3,80 \times 10^6$ kJ/h (300 toneladas) (refrigeradores). La torre típicamente operaba a un pH de aproximadamente 9,1 y con 4 ciclos de concentración. La purga fue controlada con la conductividad. El agua de relleno consistió en agua de ciudad ablandada y que era de buena calidad. El agua de relleno era muy baja en calcio (<10 mg/L) pero alta en pH (8,7). La alcalinidad fue 145 mg/L (como CaCO_3), y el nivel de sílice era 28 mg/L. La torre empleaba un programa de polifosfato/molibdato/fosfonato convencional para proporcionar el control de depósito y la corrosión.

La 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina fue introducida al agua usando gránulos cargados en un alimentador de halógeno sólido (modelo BT-40 de Neptune, Compañía Neptune Chemical Pump, Inc., Lansdale, PA). El ensayo de campo duró 51 días. La torre fue dosificada con barra tres veces por semana con 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina. La dosificación con barra fue lograda desviando una corriente lateral del agua de recirculación por el alimentador que contenía los gránulos durante aproximadamente 1 a 5 horas hasta que fue obtenido un total de halógeno residual de aproximadamente 0,75 mg/L (como Cl_2). Este programa biocida redujo los niveles bacterianos en el agua a granel por un promedio de 2 órdenes de magnitud, con niveles de bacterias en el agua a granel después de la dosis de biocida en el intervalo de 10^1 a 10^3 CFU/mL.

Los resultados del promedio de varios análisis llevados a cabo durante el curso de este ensayo de campo usando DBDMH fueron como sigue: En los análisis microbiológicos, los niveles de bacterias aeróbicas estaban en el intervalo de 6×10^6 a 3×10^3 CFU/mL en el agua de la torre de refrigeración y 10^0 en el agua de relleno. En cuanto a la química del agua, el halógeno libre residual (como Cl_2) fue 0,79 mg/L (siendo el intervalo de 1,9-0,00 mg/L) en el agua de la torre de refrigeración y 0,05 mg/L en el agua de relleno; y el total de halógeno residual (como Cl_2) fue de 0,82 mg/L (siendo el intervalo de 1,9-0,03 mg/L) en el agua de la torre de refrigeración y 0,5 mg/L en el agua de relleno.

El DBDMH utilizado en la práctica de esta invención puede estar en forma de polvo, gránulos, caplets, comprimidos, briquetas o pelotas. Un procedimiento preferido para producir polvo altamente adecuado o DBDMH en partículas y nuevos productos de DBDMH se describe respectivamente en las solicitudes de patente de EE.UU. N^{os}. 09/484.844 y 09/484.687 de propiedad común con la presente, ambas presentadas el 18 de enero de 2000. Los métodos para la formación de formas en comprimidos de DBDMH tales como caplets, comprimidos, briquetas y pelotas son descritos en la solicitud de patente de EE.UU. N^o. 09/487.816 de propiedad común con la presente, presentada el 18 de enero de 2000. Los métodos para producir DBDMH en forma granular se describen en la solicitud de patente de EE.UU. N^o. 09/483.896 de propiedad común con la presente, presentada el 18 de enero de 2000.

Los métodos de esta invención implican así el uso de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina en formas compactadas o no compactadas. Cuando se usan en formas compactadas, las formas compactadas pueden ser producidas sin el uso de un aglomerante a condición de que el tamaño de partículas promedio del 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina sea de al menos 175 micras. De forma alternativa y más preferiblemente, las formas compactadas pueden ser producidas con el uso de un aglomerante. Un tipo preferido de aglomerante para producir tales productos compactados es una amida grasa, saturada, normalmente sólida como se describe en la patente de EE.UU. N^o. 5.565.576, expedida el 15 de octubre de 1996 de L. K. Hall, J. A. Falter, y T. E. Farina. En la práctica de esta invención, tal aglomerante de amida grasa se usa con 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que tiene un tamaño de partículas promedio de al menos 175 micras. Un tipo de aglomerante particularmente preferido para uso en la producción de formas compactadas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina para uso en esta invención es una cera de hidrocarburo basada en poliolefina sintética micronizada y/o una cera de polifluorocarbono sintética micronizada eficaz para formar un producto compactado, a condición de que la cera sea adecuadamente compatible con la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina. En la práctica de esta invención con formas compactadas de mezclas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina con una cera de hidrocarburo basada en poliolefina sintética micronizada y/o una cera de polifluorocarbono sintética micronizada, el tamaño de partículas promedio de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina puede estar en el intervalo de 20 a 600 micras, pero preferiblemente el tamaño de partículas promedio de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina está en el intervalo de 175 a 400 micras, si no es aún mayor.

La cantidad de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina usada en la práctica de los métodos de esta invención es una cantidad biocidamente eficaz, por ejemplo, una cantidad que es al menos suficiente para alcanzar un control microbiológico sustancial, si no un control microbiológico completo, en el agua que se trata y/o la biopelícula sustancial, la erradicación, si no la erradicación de la biopelícula completa, de las superficies en contacto con el depósito de agua que se trate. Típicamente, las dosificaciones de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina usadas para este objetivo caerán dentro del intervalo de 0,1 a 4,5 miligramos de "cloro libre" por litro de agua (que corresponde a de 0,2 a 10 miligramos de bromo, como Br_2 , por litro de agua). Preferiblemente, tales dosificaciones están en el intervalo de 0,1 a 2 miligramos de "cloro libre" por litro de agua (que corresponde a de 0,2 a 5 miligramos de bromo, como Br_2 , por litro de agua). Sin embargo, el sobrepaso de estos intervalos está permitido y está en la amplitud de esta invención, con tal de que el sobrepaso cause un control microbiológico suficiente conforme a las necesidades de la ocasión, incluyendo las regulaciones gubernamentales aplicables.

Como se dice anteriormente, el procedimiento en este momento conocido como más eficaz para producir 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina para uso en la práctica de esta invención se describe en la solicitud de patente de EE.UU. N°. 09/484.844 de propiedad común con la presente, presentada el 18 de enero de 2000. Este procedimiento comprende, por ejemplo, alimentar simultáneamente (i) una solución acuosa o mezcla formada a partir de una base inorgánica y 5,5-dimetilhidantoina, y (ii) un agente de bromación en proporciones tal que cada átomo de nitrógeno sea sustituido por un átomo de bromo, formando así continuamente un producto que precipite en una mezcla de reacción acuosa. El pH de la mezcla se mantiene continuamente en el intervalo de 5,5 a 8,5.

Los métodos para producir comprimidos a partir de tamaños de partículas promedio grandes de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina sin uso de aglomerantes, y la excepcional resistencia al molido de tales comprimidos sin aglomerante se describe en la solicitud de patente de EE.UU. N°. 09/484.687 de propiedad común con la presente, presentada el 18 de enero de 2000. Los métodos para producir comprimidos de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina con el uso de ciertos aglomerantes de cera micronizadas, y la aún más excepcional resistencia al molido de tales comprimidos se describe en la solicitud de patente de EE.UU. N°. 09/487.816 de propiedad común con la presente, presentada el 18 de enero de 2000. La notable capacidad de fluidificación de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina de tamaño de partículas grandes comparado con las muestras de los productos disponibles en el comercio de 1,3-dihalo-5,5-dimetilhidantoina se describe en la solicitud de patente de EE.UU. N°. 09/484.687 de propiedad común con la presente, presentada el 18 de enero de 2000.

Hay un gran número de modos importantes de llevar a cabo o realizar esta invención. En un breve resumen, algunas de estas realizaciones son como sigue:

- A) Un método para efectuar actividad microbiciada en una masa de agua, cuyo método comprende proporcionar en tal masa de agua un agente microbiciado de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina descrito en este documento (DBDAH), más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina (DBDMH), una concentración de "cloro libre" que es mayor que la que podría ser predicha a partir de la concentración de "cloro libre" proporcionada por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina (BCDMH), como se determina por los ensayos comparativos para "cloro libre" usando el método Hach 8021 (marca registrada 1997, de la empresa Hach) y para el "cloro total" usando el método Hach 8167 (marca registrada 1997, de la empresa Hach), y convertir los valores de Cl₂ "cloro libre" en mg/L a partir de los análisis de los porcentajes de los valores de Cl₂ "cloro total" en mg/L a partir de los análisis, teniendo las cuatro muestras usadas de agua en dichos análisis cada una el mismo pH que dicha masa de agua y conteniendo una cantidad equimolar de BCDMH o DBDAH.
- B) Un método de A) anterior en el que la cantidad molar del agente microbiciado 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina (DBDAH), más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, proporcionada en dicha masa de agua es menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina requerida para alcanzar el mismo grado de control microbiológico.
- C) Los métodos individuales de A) o B) anteriores en los que el agente microbiciado de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina (DBDAH) usado es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que tiene (a) un tamaño de partículas promedio en el intervalo de 20 a 600 micras, (b) un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 175 micras, (c) un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 200 micras, (d) un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 300 micras, o (e) un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 400 micras.
- D) Los métodos individuales de A) o B) anteriores en los que el agente microbiciado de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina (DBDAH) usado es (i) 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina en forma de un producto compactado producido sin aglomerante, o (ii) al menos un agente microbiciado de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina descrito en este documento (DBDAH), más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, en forma de un producto compactado producido usando como aglomerante una cantidad de una cera de hidrocarburo basada en poliolefina sintética micronizada y/o una cera de polifluorocarbono sintética micronizada eficaz para formar un producto compactado, siendo la cera compatible con 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina, o (iii) está en forma de un producto compactado formado a partir de al menos un agente microbiciado de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina descrito en este documento (DBDAH), más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, en el que el producto compactado fue producido usando como aglomerante una cantidad de una amida grasa saturada, normalmente sólida, eficaz para formar el producto compactado.
- E) Los métodos individuales de (i) de D) anteriores en los que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 175, al menos aproximadamente 200, al menos aproximadamente 300, o al menos aproximadamente 400 micras.
- F) Los métodos individuales de (ii) de D) anteriores en los que la cera es cera de polietileno micronizada que tiene, antes de sus compactación, un tamaño de partículas promedio no mayor que aproximadamente 15 micras, un tamaño de partículas máximo no mayor que aproximadamente 40 micras, y una densidad en el intervalo de 0,9 a 1,4 gramos por cc a 25°C, o una cera de polietileno micronizada que, antes de su compactación, se funde a una temperatura en el intervalo de 109°C a 111°C; o una cera de polipropileno

ES 2 273 865 T3

micronizada que tiene, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio en el intervalo de 5,0 a 7,0 micras, un tamaño de partículas máximo de aproximadamente 22 micras, y una densidad en el intervalo de 0,9 a 1,4 gramos por cc a 25°C; una cera de polipropileno micronizada que se funde a una temperatura en el intervalo de 140°C a 143°C, que tiene un tamaño de partículas promedio en el intervalo de 5,0 a 7,0 micras, y que tiene un tamaño de partículas máximo de aproximadamente 22 micras.

- G) Los métodos individuales de (iii) de D) anteriores en los que la se usa 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 200, al menos aproximadamente 300, al menos aproximadamente 400, o al menos aproximadamente 500 micras.
- H) Los métodos individuales de A) o B) anteriores en los que la actividad microbicida en dicha masa de agua comprende combatir *Escherichia coli* y/o *Enterococcus faecium* en dicha masa de agua.
- I) Un método para proveer un agente de control microbiológico para uso en agua conforme a las regulaciones de la Agencia de Protección del Medio Ambiente estadounidense, cuyo método comprende proveer un envase de un agente de control de aguas que comprende al menos un agente microbicida de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina descrito en este documento (DBDAH), más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, llevando el envase una etiqueta que tiene sobre ella los niveles de dosificación en conformidad con los requerimientos promulgados por la Agencia de Protección del Medio Ambiente estadounidense, y la especificación sobre dicha etiqueta, o sobre o en el envoltorio para dicho envase, en el sentido de que recomiendan al contenido para uso, o es para el uso, en el tratamiento de aguas, o en el sentido de que recomiendan el contenido para uso, o son para el uso, en agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0.
- J) Los métodos individuales de H) o I) anteriores en los que la 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina que se usa en H) o el agente de control que se usa en I) es (i) 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina en forma de un producto compactado producido sin aglomerante, (ii) al menos un agente microbicida de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina descrito en este documento (DBDAH), más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, en forma de un producto compactado producido usando como aglomerante una cantidad de una cera de hidrocarburo basada en poliolefina sintética micronizada y/o una cera de polifluorocarbono sintética micronizada eficaz para formar el producto compactado, siendo la cera compatible con la 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina, o (iii) al menos un agente microbicida de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina descrito en este documento (DBDAH), más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, en forma de un producto compactado formado a partir de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que el producto compactado fue producido usando como aglomerante una cantidad de una amida grasa saturada, normalmente sólida, eficaz para formar el producto compactado.
- K) Los métodos individuales de (i) de J) anteriores en los que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 175, al menos aproximadamente 200, al menos aproximadamente 300, o al menos aproximadamente 400 micras.
- L) Los métodos individuales de (ii) de J) anteriores en los que la cera es cera de polietileno que tiene, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio no mayor que aproximadamente 15 micras, un tamaño de partículas máximo no mayor que aproximadamente 40 micras, y una densidad en el intervalo de 0,9 a 1,4 gramos por cc a 25°C; o en el que la cera es una cera de polietileno que, antes de su compactación, se funde a una temperatura en el intervalo de 109°C a 111°C; o en el que la cera es cera de polipropileno que tiene, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio en el intervalo de 5,0 a 7,0 micras, un tamaño de partículas máximo de aproximadamente 22 micras, y una densidad en el intervalo de 0,9 a 1,4 gramos por cc a 25°C; o en el que la cera, antes de su compactación, es una cera de polipropileno que se funde a una temperatura en el intervalo de 140°C a 143°C, que tiene un tamaño de partículas promedio en el intervalo de 5,0 a 7,0 micras, y que tiene un tamaño de partículas máximo de aproximadamente 22 micras.
- M) Los métodos individuales de (iii) de J) anteriores en los que la 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina usada en la formación del producto compactado es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 200, al menos aproximadamente 300, o al menos aproximadamente 400 micras.
- N) Los métodos individuales de cualquiera de A)-M) anteriores en los que la masa de agua que se trata es agua de refrigeración industrial, aguas residuales o agua de procedimiento.
- O) Un método de N) anterior en el que el tratamiento del agua comprende pasar una corriente lateral de agua por el lecho de la 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina tal que es suministrada una cantidad biocidamente eficaz de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina al agua.
- P) Los métodos individuales de I) anteriores en los que el agente de control microbiológico es provisto para uso en al menos agua de refrigeración, aguas residuales o agua de procedimiento.

ES 2 273 865 T3

- Q) Los métodos individuales de A) o B) anteriores en los que la actividad microbicida en dicha masa de agua comprende erradicar, sustancialmente la erradicación, o reducir la biopelícula sobre una superficie en contacto con dicha masa de agua.
- R) Los métodos individuales de Q) anteriores en los que la 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina que se usa es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que tiene (a) un tamaño de partículas promedio en el intervalo de 20 a 600 micras, (b) un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 175 micras, (c) un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 200 micras, (d) un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 300 micras, o (e) un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 400 micras.
- S) Los métodos individuales de Q) anteriores en los que la 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina que se usa es (i) 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina en forma de un producto compactado producido sin aglomerante, o (ii) al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina descrita en este documento (DBDAH), más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, en forma de un producto compactado producido usando como aglomerante una cantidad de una cera de hidrocarburo basada en poliolefina sintética micronizada y/o una cera de polifluorocarbono sintética micronizada eficaz para formar el producto compactado, siendo la cera compatible con la 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina, o (iii) al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina descrita en este documento (DBDAH), más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, en forma de un producto compactado formado a partir de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que el producto compactado fue producido usando como aglomerante una cantidad de una amida grasa saturada, normalmente sólida, eficaz para formar el producto compactado.
- T) Los métodos individuales de (i) de S) anteriores en los que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 175, al menos aproximadamente 200, al menos aproximadamente 300, o al menos aproximadamente 400 micras.
- U) Los métodos individuales de (ii) de S) anteriores en los que la cera es cera de polietileno micronizado que tiene, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio no mayor que aproximadamente 15 micras, un tamaño de partículas máximo no mayor que aproximadamente 40 micras, y una densidad en el intervalo de 0,9 a 1,4 gramos por cc a 25°C; o una cera de polietileno micronizada que, antes de su compactación, se funde a una temperatura en el intervalo de 109°C a 111°C; o una cera de polipropileno micronizada que tiene, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio en el intervalo de 5,0 a 7,0 micras, un tamaño de partículas máximo de aproximadamente 22 micras, y una densidad en el intervalo de 0,9 a 1,4 gramos por cc a 25°C; una cera de polipropileno micronizada que se funde a una temperatura en el intervalo de 140°C a 143°C, que tiene un tamaño de partículas promedio en el intervalo de 5,0 a 7,0 micras, y que tiene un tamaño de partículas máximo de aproximadamente 22 micras.
- V) Los métodos individuales de (iii) de S) anteriores en los que la 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina que se usa es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 200, al menos aproximadamente 300, al menos aproximadamente 400, o al menos aproximadamente 500 micras.
- W) Los métodos individuales de A) o B) anteriores en los que la actividad microbicida en dicha masa de agua comprende erradicar, sustancialmente la erradicación, o al menos reducirla biopelícula de *Pseudomonas aeruginosa* sobre una superficie en contacto con dicha masa de agua.
- X) Un método para proveer un agente de control de biopelículas para uso en agua conforme a las regulaciones de la Agencia de Protección del Medio Ambiente estadounidense, cuyo método comprende proveer un envase de un agente de control de biopelículas para uso en medio acuoso, comprendiendo tal agente al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina descrita en este documento (DBDAH), más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, llevando el envase una etiqueta que tiene sobre ello los niveles de dosificación en conformidad con los requerimientos promulgados por la Agencia de Protección del Medio Ambiente estadounidense, y la especificación sobre dicha etiqueta, o sobre o en el envoltorio para dicho envase, en el sentido de que recomiendan el contenido para uso, o son para el uso, con agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0.

Segundo aspecto de la invención

- Conforme a este aspecto de la invención las composiciones biocidas de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina biocidamente activas están en formas fácilmente identificables. El único componente biocidamente activo de la composición biocida es al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y el otro grupo alquilo en la posición 5 contiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono (DBDAH). El componente biocidamente activo o componentes pueden estar en mezcla con de 0 a 90% en peso de componentes biocidamente inactivos tales como, por ejemplo, uno o varios aglomerantes, cargas, excipientes, tintes o colorantes, perfumes, estabilizadores y/o subproductos de fabricación. En estas composiciones biocidas el equilibrio, si existe alguno, al 100% en peso de las composiciones es de uno o varios materiales biocidamente inactivos.

De conformidad con una realización de esta invención, tales composiciones biocidas son proporcionadas para uso como biocida o desinfectante en sistemas acuosos tales como aguas residuales, sistemas acuosos de refrigeración recirculantes comerciales e industriales, sistemas acuosos de refrigeración en circuito abierto industriales, pasteurizadores de cervcería, agua para usos recreativos (piscinas, jacuzzis y balnearios), sistemas de fábrica de papel y pulpa, sistemas de lavado neumáticos, sistemas de purificación de aire y gas, fuentes decorativas, y esterilizadores de superficies duras. En otra realización, tales composiciones biocidas son proporcionadas para uso en la formulación de fungicidas, algicidas, eliminadores del limo y microbiocidas para uso en tales sistemas acuosos.

De acuerdo con la invención, el único componente activo biocida es al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y el otro grupo alquilo en la posición 5 contiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono (DBDAH).

La invención proporciona como una de sus realizaciones un artículo de fabricación que comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado, en el que dicha composición biocida está comprendida de (i) al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y el otro grupo alquilo en la posición 5 contiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono como el (los) único(s) ingrediente(s) biocidamente activo(s) en dicha composición, y (ii) al menos un ingrediente biocidamente inactivo, en el que dicho ingrediente biocidamente inactivo se selecciona a partir del grupo que consiste en aglomerantes, cargas, excipientes, tintes o colorantes, perfumes, estabilizadores y/o subproductos de fabricación; en el que al menos el 90% en peso de dicha composición biocida es dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina; y en el que dicho material de envasado comprende al menos una etiqueta que identifica adecuadamente el nombre del producto en el paquete, y al menos una etiqueta adhesiva que identifica el contenido como agente oxidante, en el que (a) la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en un medio acuoso que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 es menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para efectuar el mismo grado de control microbiológico en dicho medio acuoso, (b) la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso libera una cantidad de "cloro libre" que es mayor que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (c) la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso es mayor que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

De acuerdo con otra realización, la invención proporciona un artículo de fabricación que comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado, en el que dicha composición biocida está comprendida de al menos 95% en peso de una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en las que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono como el (los) único(s) ingrediente(s) biocidamente activo(s) en dicha composición, siendo el equilibrio, si existe alguno, al 100% en peso del (de los) ingrediente(s) inactivo(s), en el que dicho ingrediente inactivo se selecciona a partir del grupo que consiste en aglomerantes, cargas, excipientes, tintes o colorantes, perfumes, estabilizadores y/o subproductos de fabricación, en el que dicho material de envasado comprende una etiqueta que indica que el producto puede usarse como biocida para aguas residuales, sistemas acuosos de refrigeración recirculantes, sistemas acuosos de refrigeración en circuito abierto, pasteurizadores de cervcería, sistemas de fabricación de pulpa y papel, sistemas de lavado neumáticos, sistemas de purificación de aire y gas, o fuentes decorativas, o cualquiera de dos o más de estos, y en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica que la tasa de dosificación para al menos uno de los ocho usos anteriores o modelos de uso es tal que mantiene un nivel de bromo residual en 0,5-5 ppm o, cuando sea necesario, que mantiene el control biológico, y en el que (a) la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en un medio acuoso que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 es menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para efectuar el mismo grado de control microbiológico en dicho medio acuoso, (b) la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso libera una cantidad de "cloro libre" que es mayor que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (c) la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso es mayor que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por tal cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

De acuerdo con una realización más, la invención proporciona un artículo de fabricación que comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado, en el que dicha composición biocida está comprendida de al menos 95% en peso de una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en las que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono como el (los) único(s) ingrediente(s) biocidamente activo(s) en dicha composición, siendo el equilibrio, si existe alguno, al 100% en peso del (de los) ingrediente(s) inactivo(s), en el que dicho ingrediente inactivo se selecciona a partir del grupo que consiste en aglomerantes, cargas, excipientes, tintes o colorantes, perfumes, estabilizadores y/o subproductos de fabricación, en el que dicho material de envasado comprende una etiqueta que indica que el producto puede ser usado por fabricantes en la formulación de biocidas para aguas residuales, sistemas acuosos de refrigeración recirculantes, sistemas acuosos de refrigeración en circuito abierto,

pasteurizadores de cervecera, agua para usos recreativos, sistemas de fabricación de pulpa y papel, sistemas de lavado neumáticos, sistemas de purificación de aire y gas, fuentes decorativas, o esterilizadores de superficies duras, o cualquiera de dos o más de estos, siendo dicha agua para usos recreativos una o varias de piscinas, jacuzzis y balnearios, y en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica que los formuladores que utilizan el producto son responsables del registro de la EPA de sus productos formulados, y en el que (a) la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en un medio acuoso que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 es menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para efectuar el mismo grado de control microbiológico en dicho medio acuoso, (b) la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso libera una cantidad de "cloro libre" que es mayor que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (c) la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso es mayor que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromo-cloro-5,5-dimetilhidantoina.

Además, la invención proporciona de acuerdo con una realización más un artículo de fabricación que comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado, en el que dicha composición biocida comprende como un ingrediente activo de la composición al menos 95% en peso de una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en las que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en las que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono como el (los) único(s) ingrediente(s) biocidamente activo(s) en dicha composición, siendo el equilibrio, si existe alguno, al 100% en peso del (de los) ingrediente(s) inactivo(s), en el que dicho ingrediente inactivo se selecciona a partir del grupo que consiste en aglomerantes, cargas, excipientes, tintes o colorantes, perfumes, estabilizadores y/o subproductos de fabricación, en el que dicho material de envasado comprende una etiqueta que indica que el producto puede ser usado como un agente biocida o desinfectante para su uso en piscinas, balnearios y/o jacuzzis, y en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica que (1) el nivel de bromo activo debe ser mantenido entre 2-4 ppm en balnearios residenciales o jacuzzis y 3-6 ppm en balnearios comerciales o jacuzzis siendo el pH del agua ajustado a 7,2-7,6 antes de la iniciación del tratamiento con la composición biocida; y/o (2) el nivel de bromo activo debe ser mantenido entre 1-4 ppm en piscinas siendo el pH del agua ajustado a 7,2-7,6 antes de la iniciación del tratamiento con la composición biocida, y en el que la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en un medio acuoso es menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para efectuar el mismo grado de control microbiológico en dicho medio acuoso, (b) la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso libera una cantidad de "cloro libre" que es mayor que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (c) la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso es mayor que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

Preferiblemente la etiqueta anterior u otra etiqueta asociada con el material de envasado indicarán los peligros asociados con el manejo y el uso de la composición envasada, y si tal artículo de fabricación debe ser exportado de un país al otro, particularmente, es preferido que tales declaraciones preventivas que se refieren a tales peligros sean escritas en la lengua del país receptor. Más preferiblemente, la etiqueta anterior u otra etiqueta asociada con el material de envasado indicarán que un ingrediente activo de la composición contenido dentro de dicho material de envasado es una o varias de las 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas anteriores especificadas realmente contenidas allí dentro. Todavía más preferiblemente, la proporción real o el porcentaje (típicamente en términos de % en peso) de tales una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en la composición envasada serán especificadas o al menos indicadas sobre tal etiqueta. Incluso más preferiblemente, tal etiquetaje indicará la proporción real o el porcentaje (típicamente en términos de % en peso) del contenido inactivo en la composición contenida dentro de dicho material de envasado.

Conforme a las realizaciones preferidas de esta invención, se proporciona un artículo de fabricación como se describe anteriormente en el que dicho material de envasado comprende una etiqueta que, entre otras cosas, identifica el producto por su nombre, indica sus usos de función(ones) o modelos de uso, e identifica como un ingrediente activo de la composición contenida dentro de dicho material de envasado, una o varias de tales 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en realidad contenidas allí dentro.

Más preferiblemente, la etiqueta anterior se ajustará además en adelante a al menos uno o varios (y más preferiblemente todos) de los siguientes:

- a) la cantidad (típicamente en términos de % en peso) de cada ingrediente activo presente en la composición;
- b) declaraciones preventivas que se refieren a peligros a personas y animales domésticos asociadas con el manejo y el uso de la composición;
- c) descripción de peligros medioambientales asociados con el vertido de la composición en el medio ambiente;

- d) descripción de peligros físicos y químicos, e indicaciones de cómo evitar o al menos reducir tales peligros en su uso;
- e) consejos sobre el almacenaje del producto, y sobre cómo deshechar el producto y los envases;
- f) consejos acerca del tratamiento práctico y primeros auxilios que se usan en caso de contacto de la composición con ojos o piel, o si la composición es ingerida (tragada) o inhalada;
- g) modo de empleo, incluyendo pero no limitado a las tasas de dosificación asociadas con el modelo de uso especificado; y
- h) Número de registro de la EPA, número de establecimiento de la EPA, y nombre y dirección de la persona que presenta la solicitud de registro(es decir, el responsable del registro).

Esta invención proporciona así un artículo de fabricación capaz de proporcionar al comprador o al usuario (A) un control microbiológico en un medio acuoso como aguas residuales, sistemas acuosos de refrigeración recirculantes, sistemas acuosos de refrigeración en circuito abierto, pasteurizadores de cerveza, agua para usos recreativos, sistemas de fabricación de pulpa y papel, sistemas de lavado neumáticos, sistemas de purificación de aire y gas, fuentes decorativas, o cualquier combinación de cualquiera de dos o más de estos, en el que el agua para usos recreativos referida comprende una o varias de piscinas, jacuzzis y balnearios, y/o (B) la erradicación o la reducción de biopelículas sobre una superficie en contacto con tal medio acuoso. Este artículo de fabricación comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado. El ingrediente biocidamente activo de tal composición es al menos una de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y el otro grupo alquilo en la posición 5 contiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono (DBDAH). El material de envasado comprende una etiqueta que indica que el producto puede ser usado como un agente biocida o desinfectante para el tratamiento de aguas y contiene tasas de dosificación recomendadas para el uso o modelos de uso (tipos de sistemas que se traten), por lo que en uso (i) la cantidad molar del DBDAH introducida en el agua puede ser menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina (BCDMH) que se requeriría para efectuar el mismo grado de control microbiológico en tal medio, (ii) la cantidad de DBDAH introducida en tales medios acuosos libera una cantidad de "cloro libre" que es mayor que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en tal medio por una cantidad equimolar de BCDMH, y (iii) la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de tal al menos una DBDAH introducida en tal medio acuoso es mayor que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de DBDAH sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en tal medio por una cantidad equimolar de BCDMH. La DBDAH más preferida usada en esta realización es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina (DBDMH).

En una realización particularmente preferida de esta invención, se proporciona un artículo de fabricación que comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado, en el que dicha composición biocida comprende como ingrediente(s) activo(s) de la composición al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 97% en peso, y más preferiblemente al menos 99% en peso, de una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en las que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, siendo el equilibrio, si existe alguno, al 100% en peso del (de los) ingrediente(s) inactivo(s), en el que dicho material de envasado comprende una etiqueta que indica que el producto puede ser usado como biocida para aguas residuales, sistemas acuosos de refrigeración recirculantes, sistemas acuosos de refrigeración en circuito abierto, pasteurizadores de cerveza, sistemas de fabricación de pulpa y papel, sistemas de lavado neumáticos, sistemas de purificación de aire y gas, o fuentes decorativas, o cualquier combinación de cualquiera de dos o más de estos. Además, es preferido que la etiqueta indique que el producto puede ser usado como biocida para al menos cuatro (4) de los ocho (8) usos anteriores o modelos de uso, y más preferiblemente para todos los ocho (8) de los anteriores ocho (8) usos o modelos de uso. Además, es preferido que tal etiqueta indica que la tasa de dosificación para al menos uno (1) y más preferiblemente al menos cuatro (4) de los ocho (8) usos anteriores o modelos de uso tal que mantengan un nivel de bromo residual en 0,5-5 ppm o, cuando sea necesario, para mantener el control.

En una realización particularmente preferida de esta invención, se proporciona un artículo de fabricación que comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado, en el que dicha composición biocida comprende como ingrediente activo de la composición al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 97% en peso, y más preferiblemente al menos 99% en peso, de una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en las que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en las que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, siendo el equilibrio, si existe alguno, al 100% en peso del (de los) ingrediente(s) inactivo(s), en el que dicho material de envasado comprende una etiqueta que indica que el producto puede ser usado por fabricantes en la formulación de biocidas para aguas residuales, sistemas acuosos de refrigeración recirculantes, sistemas acuosos de refrigeración en circuito abierto, pasteurizadores de cerveza, agua para usos recreativos, sistemas de fabricación de pulpa y papel, sistemas de lavado neumáticos, sistemas de purificación de aire y gas, fuentes decorativas, o esterilizadores de superficies duras, o cualquier combinación de cualquiera de dos o más de estos, en el que el agua para usos recreativos referida comprende uno o varios de piscinas, jacuzzis y balnearios. Además es preferido que la etiqueta indique que los formuladores que utilizan el producto son responsables del registro de la EPA de sus productos formulados.

En otra realización particularmente preferida de esta invención, se proporciona un artículo de fabricación que comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado, en el que dicha composición biocida comprende como ingrediente activo de la composición al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 97% en peso, y más preferiblemente al menos 99% en peso, de una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en las que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en las que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, más preferiblemente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, siendo el equilibrio, si existe alguno, al 100% en peso del (de los) ingrediente(s) inactivo(s), en el que dicho material de envasado comprende una etiqueta que indica que el producto puede ser usado como un agente biocida o desinfectante para su uso en piscinas, balnearios, y/o jacuzzis. Además es preferido que tal etiqueta indique que:

- 1) el nivel de bromo activo debe ser mantenido entre 2-4 ppm en balnearios residenciales o jacuzzis y 3-6 ppm en balnearios comerciales o jacuzzis siendo el pH del agua ajustado a 7,2-7,6 antes de la iniciación del tratamiento con la composición biocida; y/o
- 2) el nivel de bromo activo debe ser mantenido entre 1-4 ppm en piscinas siendo el pH del agua ajustado a 7,2-7,6 antes de la iniciación del tratamiento con la composición biocida.

Otra realización de esta invención es un método para proveer un agente de control microbiológico para el agua, cuyo método comprende proveer un artículo de fabricación de esta invención como se describe en este documento.

Típicamente, las composiciones biocidas o agentes de control del agua proporcionados en conformidad con esta invención estarán en forma de polvo, o en una forma compactada, tales como gránulos, pepitas, peletes, comprimidos, briquetas o pelotas.

Una categoría de composiciones biocidamente activas es un biocida o desinfectante en el que al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, y más preferiblemente al menos 95% en peso de la composición biocida o desinfectante es una o una mezcla de las 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas anteriores (DBDAH). El equilibrio, si existe alguno, al 100% en peso está compuesto de uno o varios ingredientes biocidamente inactivos, tales como, por ejemplo, uno o varios aglomerantes, cargas, excipientes, tintes o colorantes, perfumes, estabilizadores y/o subproductos de fabricación.

Así, los artículos de fabricación como se describen anteriormente en los que son envasadas composiciones biocidas o desinfectantes que consisten esencialmente en una o una mezcla de las 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas (DBDAH) anteriormente descritas identificadas sobre una etiqueta puesta o mantenida en contacto con el paquete y visible desde el exterior del paquete, como ingrediente(s) activo(s) son proporcionados según esta invención. De la misma manera, esta invención proporciona artículos de fabricación como se describen anteriormente en los que son envasadas composiciones biocidas o desinfectantes que consisten esencialmente en (i) de 20 a 99,9% en peso de una o una mezcla de tales 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas (DBDAH) identificadas sobre una etiqueta puesta o mantenida en contacto con el envase y visible desde el exterior del paquete, como ingrediente(s) activo(s) junto con (ii) de 0,1 a 80% en peso de uno o varios ingredientes biocidamente inactivos, siendo el total de (i) e (ii) 100% en peso.

Las 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas utilizadas en la práctica de este segundo aspecto de esta invención son las descritas anteriormente en conexión con el primer aspecto de esta invención, incluyendo (a) los miembros respectivos preferidos, más preferidos, y hasta los más preferidos de los identificados anteriormente desde el punto de vista de la rentabilidad, y (b) las mezclas preferidas y particularmente preferidas de las 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas identificadas anteriormente. Como en el primer aspecto, el biocida más preferido empleado en la práctica de este aspecto de la invención es la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina. También, como en el caso del primer aspecto, cuando una mezcla de dos o más de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas es dispuesta o usada en conformidad con este aspecto de la invención, los biocidas individuales de la mezcla pueden estar en cualquier proporción entre sí.

Como se dice anteriormente, el (los) ingrediente(s) biocidamente inactivo(s) puede(n) incluir, por ejemplo, uno o varios aglomerantes, cargas, excipientes, tintes o colorantes, estabilizadores, perfumes, y/o subproductos de fabricación. La mayor parte de estos ingredientes inactivos son convencionales, y son conocidos por los expertos ordinarios en la técnica. Tales ingredientes inactivos que se presentan es este grado en cantidades detectables son descritos por la Agencia de Protección del Medio Ambiente estadounidense en términos de su composición química en una forma de descripción confidencial. Tales ingredientes típicamente se nombran sobre la etiqueta como "otros" ingredientes, ingredientes "inertes", ingredientes "inactivos" o por su uso en un término de importación similar. Como se dice anteriormente, un tipo preferido de aglomerante para producir productos compactados de esta invención es una amida grasa saturada, normalmente sólida, como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.565.576, y un tipo particularmente preferido de aglomerante para este uso es una cera de hidrocarburo basada en poliolefina sintética micronizada y/o una cera de polifluorocarbono sintética micronizada eficaz para formar el producto compactado, a condición de que la cera sea adecuadamente compatible con el DBDAH, como se describe anteriormente en conexión con el primer aspecto de esta invención.

Puede ser visto por lo tanto que las composiciones del primer aspecto de esta invención son proporcionadas en una forma adecuadamente envasada y etiquetada en conformidad con este segundo aspecto de la invención.

ES 2 273 865 T3

Tales composiciones envasadas y etiquetadas pertenecen a la primera categoría de este segundo aspecto de la invención.

5 Naturalmente todas las leyes aplicables, reglas, y regulaciones del país o países en los cuales el artículo de fabricación de esta invención sea fabricado, vendido, transportado y usado tienen que ser cumplidas, incluyendo todos los asuntos que pertenecen al etiquetaje en el artículo de fabricación.

10 En ciertas realizaciones de esta invención, el material de envasado comprende una etiqueta que indica, refiere, designa, significa, o especifica que un ingrediente activo de la composición es una o varias de tales 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas (DBDAH). Además, tal etiqueta indicará, referirá, designará, significará o especificará el porcentaje de la DBDAH en realidad presente en la composición, siendo tal porcentaje al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, y más preferiblemente en el intervalo de 95 a 100% en peso de los ingredientes totales de la composición biocida o desinfectante.

15 El material de envasado en sí mismo puede comprender vidrio, plástico, metal, cartón, o cualquier otro material inerte adecuado, o cualquier combinación de materiales, que no reaccione con ninguno de los ingredientes contenidos. El material de envasado sirve como uno o varios envases para la composición biocida, y puede definir por sí mismo un recinto en el que al menos una parte de las paredes interiores esté en contacto directo con los ingredientes contenidos, como por ejemplo, una caja, bidón, cubo, lata, bolsa, tarro o envase similar. Tales paredes interiores pueden tener, y si
20 el envase es un envase metálico debería tener, un revestimiento protector o camisa sobre ello. De forma alternativa, el material de envasado puede comprender una parte exterior que sirva como almacenamiento para uno o varios envases internos revestidos dentro de la parte exterior, tales como, por ejemplo una caja, bidón, bolsa, bidón, o tarro dentro del cual está dispuesto al menos un envase interno. Por ejemplo, el material de envasado puede ser un envase externo tal como una caja o cubo que contenga una o varias bolsas o cajas en las cuales los ingredientes se dispongan. Otros
25 materiales de envasado similares pueden darse para los expertos ordinarios en la técnica después de una lectura de esta descripción.

El material de envasado también comprende preferiblemente uno o varios sitios de entrada que permiten al contenido del paquete ser retirado, por ejemplo (i) directamente como un todo o una parte de los ingredientes (por ejemplo, vertiendo, vaciando, desembalando, o, de otra manera, extrayendo o recuperando los ingredientes del paquete), o (ii) indirectamente como uno o varios paquetes intactos más pequeños, cuyos paquetes más pequeños a su vez sean abiertos, cuando sea necesario, para acceder a los ingredientes. Estos y quizás otros modos de acceso que proporcionen los ingredientes, después de la lectura de esta descripción, serán fácilmente evidentes para los expertos ordinarios en la técnica.

35 Típicamente, la etiqueta está puesta adecuadamente en el exterior del material de envasado. Sin embargo, puede ser aplicado un revestimiento transparente (o ligeramente translúcido) en el paquete o paquetes sobre la etiqueta de modo que la etiqueta pueda ser leída sin eliminar el revestimiento. Por ejemplo, una pluralidad de envases no etiquetados puede estar dispuesta en una plataforma con un revestimiento transparente puesto en la parte superior de la plataforma y que revista los envases. En tal paquete, puede ser dispuesta una etiqueta dentro del revestimiento en un sitio que pueda ser visto desde el exterior. Asimismo, el paquete puede ser un envase rígido o semirígido revestido encapsulado por una película transparente que también disponga la etiqueta de modo que pueda ser vista desde el exterior.

45 Preferiblemente la etiqueta está unida adhesivamente al exterior del material de envasado, como, por ejemplo, por el uso de una etiqueta impresa de papel con una sustancia adhesiva adecuada sobre su lado inverso. De forma alternativa, la etiqueta puede ser imprimida directamente en la superficie exterior del material de envasado, por ejemplo, por el uso de un procedimiento de impresión con retícula. Cualquier otro modo adecuado de etiquetar el material de envasado, por ejemplo, impresión por cliché, puede ser usado, de ser deseado.

50 Preferiblemente, la etiqueta de los artículos de fabricación de esta invención identificará el (los) ingrediente(s) activo(s) de la composición contenida dentro del envase, al menos uno de los cuales debe ser DBDAH. Además, las etiquetas preferidas especificarán la cantidad (típicamente en términos de % en peso) de cada ingrediente activo presente en la composición contenida dentro del paquete, así como la cantidad (típicamente en términos de % en peso) de cualquiera del (de los) ingrediente(s) inactivo(s) presente(s) en la composición contenida dentro del paquete. En los
55 artículos de fabricación más preferidos de esta invención, la etiqueta también contendrá la información de la tasa de dosificación. En cada realización de esta invención es deseable, si no requerido, incluir una etiqueta adhesiva visible que indique que el contenido del paquete constituye un agente oxidante.

60 Toda la descripción y la explicación dada anteriormente en lo que concierne al primer aspecto de esta invención en cuanto al “cloro libre” y al “cloro total” y a los procedimientos de ensayo, incluyendo al procedimiento de ensayo de DBDAH y BCDMH, se aplican igualmente bien al segundo aspecto de esta invención, y por eso no tienen que ser repetidos en este documento.

65 El biocida envasado de esta invención puede estar en forma de polvos, gránulos, pepitas, caplets, peletes, comprimidos, briquetas o pelotas. Cuando el producto biocida envasado de esta invención contiene como ingrediente activo exclusivo 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina en una forma compactada, tal forma compactada puede ser producida sin el uso de un aglomerante a condición de que el tamaño de partículas promedio del 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina (DBDMH) sea al menos 175 micras. De forma alternativa y más preferiblemente, las formas compactadas de

DBDMH, y de hecho de cualquiera y todas las DBDAH, son producidas con el uso de un aglomerante. Los aglomerantes preferidos (aglomerantes de amida grasa) y los aglomerantes particularmente preferidos (cera de hidrocarburo basada en poliolefina sintética micronizada y/o una cera de polifluorocarbono sintética micronizada) han sido descritos y referidos anteriormente para tal uso.

La cantidad de biocidas envasados de esta invención usada es una cantidad biocidamente eficaz, por ejemplo, una cantidad que es al menos suficiente para alcanzar un control microbiológico sustancial, si no un control microbiológico completo, en el agua que se trata y/o la erradicación de la biopelícula sustancial, si no la erradicación de la biopelícula completa, de las superficies en contacto con el depósito de agua que se trate. Tal nivel de dosificación preferiblemente es indicado sobre la etiqueta del paquete. Típicamente las dosificaciones estarán dentro del intervalo de 0,1 a 4,5 miligramos de "cloro libre" por litro de agua (que corresponde a de 0,2 a 10 miligramos de bromo, como Br₂, por litro de agua). Preferiblemente, tales dosificaciones están en el intervalo de 0,1 a 2 miligramos de "cloro libre" por litro de agua (que corresponde a de 0,2 a 5 miligramos de bromo, como Br₂, por litro de agua). Sin embargo, los sobrepasos de estos intervalos son permitidos y están en la amplitud de esta invención, con tal de que los sobrepasos proporcionen un control microbiológico suficiente conforme a las necesidades de la ocasión, incluyendo las regulaciones gubernamentales aplicables.

La eficacia de las composiciones biocidas envasadas de esta invención en el control de infestaciones microbianas fue demostrada en una serie de análisis que fueron llevados a cabo en un laboratorio de microbiología y virología independiente. *Escherichia coli* y *Enterococcus faecium* fueron los patógenos usados en este estudio. Una tal serie de análisis utilizó el Método Oficial AOAC, que implicaban determinaciones del control microbiológico contra la bacteria *E. coli*. El otro grupo de análisis implicaba determinaciones del control microbiológico contra *E. faecium*. En cada caso, fueron llevados a cabo análisis comparativos de la misma manera usando N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina. Brevemente, el ensayo implicaba exponer un cultivo de los microorganismos a varias concentraciones de solución de bromo preparada a partir de una solución acuosa madre del compuesto bajo ensayo. En varios intervalos de tiempo el bromo en las suspensiones de ensayo es neutralizado químicamente, y la cantidad restante de bacterias viables es enumerada poniendo en placas de agar nutritivo e incubando durante 2 días a 37°C. Los resultados se expresan en log₁₀ de unidades que forman colonias (CFU). La concentración del compuesto requerido para alcanzar la eliminación completa (es decir, ninguna bacteria viable permanece) en 30 segundos es determinada en el ensayo y como se describe en la Agencia de Protección del Medio Ambiente estadounidense apoya el registro del producto como un desinfectante para piscinas. Tales ensayos son uno de los requerimientos necesarios para el registro del producto en la EPA, lo que a su vez permite al producto ser provisto con el etiquetaje que muestre el nivel de dosificación eficaz del producto.

La Tabla 4 resume los datos obtenidos en los análisis utilizando respectivamente, 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina (DBDMH) y N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina (BCDMH) y en el que el microorganismo en cada caso era *E. coli*. Puede ser visto que 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina pasa el ensayo con un miligramo de bromo, como Br₂, por litro de agua, como se evidencia por la eliminación completa a los 30 segundos, mientras que la 1,3-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina requiere dos miligramos de bromo, como Br₂, por litro de agua para alcanzar la eliminación completa a los 30 segundos.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 273 865 T3

TABLA 4

Eficacia contra *E. coli*

Concentración mg/L como Br ₂	Tiempo de contacto	Log ₁₀ CFU recuperado usando DBDMH	Log ₁₀ CFU recuperado usando BCDMH
0,5 mg/L	30 s	>4,48	>4,48
	1 min	1,70	4,46
	2 min	0	1,65
	3 min	0	0
	4 min	0	0
	5 min	0	0
	10 min	0	0
1,0 mg/L	30 s	0	>4,48
	1 min	0	0,7
	2 min	0	0
	3 min	0	0
	4 min	0	0
	5 min	0	0
	10 min	0	0
2,0 mg/L	30 s	0	0
	1 min	0	0
	2 min	0	0
	3 min	0	0
	4 min	0	0
	5 min	0	0
	10 min	0	0

La Tabla 5 resume los datos obtenidos en los análisis utilizando respectivamente 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina (DBDMH) y N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina (BCDMH) y en los que el microorganismo en cada caso era *E. faecium*. La Tabla 5 muestra que 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina pasa el ensayo con un miligramo de bromo, como Br₂, por litro de agua, como se prueba por la eliminación completa a los 30 segundos, mientras que N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina requiere dos miligramos de bromo, como Br₂, por litro de agua para alcanzar la eliminación completa a los 30 segundos.

ES 2 273 865 T3

TABLA 5

Eficacia contra *E. faecium*

Concentración mg/L como Br ₂	Tiempo de contacto	Log ₁₀ CFU recuperado usando DBDMH	Log ₁₀ CFU recuperado usando BCDMH
0,5 mg/L	30 s	4,32	>4,48
	1 min	2,36	3,53
	2 min	0	2,63
	3 min	0	0
	4 min	0	0
	5 min	0	0
	10 min	0	0
1,0 mg/L	30 s	0	>4,48
	1 min	0	2,38
	2 min	0	0
	3 min	0	0
	4 min	0	0
	5 min	0	0
	10 min	0	0
2,0 mg/L	30 s	0	0
	1 min	0	0
	2 min	0	0
	3 min	0	0
	4 min	0	0
	5 min	0	0
	10 min	0	0

Puede ser visto que este segundo aspecto permite la provisión de artículos adecuadamente envasados y marcados que contienen las composiciones biocidas que pueden ser usadas de acuerdo con esto, y que proporcionan varias ventajas del primer aspecto de esta invención, incluyendo la materia sujeta de A) hasta X) anterior.

Las referencias en este documento a la biopelícula sobre una superficie en contacto con un medio acuoso o agua, no deben ser interpretadas como que se requiere el medio acuoso o el agua para estar en contacto constante con tal superficie. Siempre que el medio acuoso o el agua entren en contacto con una superficie bastante a menudo para causar la formación de la biopelícula sobre tal superficie, está en la amplitud de esta invención para tratar tal medio acuoso o agua de conformidad con esta invención de modo que se combata tal biopelícula. Por ejemplo, esta invención incluye el tratamiento de un medio acuoso o agua que es salpicada, rociada, o goteada sobre o contra una superficie con frecuencia suficiente para que la biopelícula se desarrolle sobre tal superficie. Debe ser entendido también que el medio acuoso o el agua pueden contener cualquiera de una variedad de contaminantes y/o impurezas. Las únicas exigencias son que tal medio acuoso o agua de vez en cuando o constantemente se pongan en contacto con una superficie tal que la formación de la biopelícula ocurra sobre la superficie, y que los contaminantes y/o impurezas en el medio acuoso o el agua no prevengan a las 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina(s) tal como 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, de la erradicación, o, al menos, la reducción de la cantidad de biopelícula sobre tal superficie.

Como se usa en este documento, incluyendo las reivindicaciones, el término “proveer” significa llevar a cabo o causar para ser llevadas a cabo una o varias de las actividades siguientes: publicar, comercializar, promocionar para la venta, ofrecer en venta, vender, cambiar, intercambiar, alquilar, mercadear, importar, exportar, tratar en comercios, suministrar, distribuir, entregar, y cualquiera y todas otras actividades de importación similar.

Como se usa en este documento, incluyendo las reivindicaciones, las expresiones “medio acuoso” y “agua” se refieren e incluyen cualquier líquido en el que el componente predominante líquido sea el agua. Tal medio acuoso o agua pueden contener varios otros materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, o ambos, y son ejemplificados por agua para usos recreativos, agua de refrigeración industrial, agua de procedimiento y aguas residuales. Como es conocido en la técnica, si el agua tiene un pH de al menos aproximadamente 8, no está incluido en la categoría de agua para usos recreativos, al menos actualmente en los Estados Unidos.

Los compuestos conocidos por el nombre químico o la fórmula en todas partes en este documento, tanto si se refieren al singular como al plural, son identificados como que existen antes de la entrada en contacto con otra sustancia referida por el nombre químico o el tipo químico (por ejemplo, otro componente o un disolvente). No importa que cambios químicos preliminares, si existe alguno, ocurran en la mezcla resultante o solución, siempre que tales cambios sean el resultado natural de poner a las sustancias especificadas juntas en las condiciones pedidas en conformidad con esta descripción. También, aun cuando las reivindicaciones puedan referirse a las sustancias presentes (por ejemplo, “comprende” o “es”), la referencia es a que la sustancia existe en el tiempo justo antes de que primero se pongan en contacto con ella, se junten o mezclen con una o varias otras sustancias conforme a la presente descripción.

Excepto como puede ser indicado expresamente de otra manera, el artículo “un”, “uno” o “una” si y cuando se usa en este documento no se requiere para limitar, y no debe ser interpretado como una limitación, una reivindicación a un elemento solo al cual el artículo se refiera. Más bien el artículo “un”, “uno” o “una” si y cuando se usa a este documento se requiere para abarcar uno o varios de tales elementos, a no ser que el texto indique expresamente otra cosa.

También será entendido que los términos “sustancial” y “sustancialmente” se referirán a que las operaciones químicas o los tratamientos generalmente no implican absolutos. Así, en vez de describir una variable o un resultado como un absoluto, es mucho más realista describir la variable o el resultado como en vecindad sustancial de la variable expresada o del resultado. Por ejemplo, al describir la erradicación de un organismo, puede ser más realista referirse a la erradicación sustancial del organismo que implicar que ocurra la erradicación total absoluta, porque un experto en la técnica puede comprender totalmente que una eliminación sustancial es un resultado muy deseable, y que siempre existe la posibilidad de que incluso una pequeña parte del organismo sobreviva al tratamiento, el resultado total es, sin embargo, altamente beneficioso en la mayor parte de los casos. Así, este documento debe ser leído con la aplicación de la razón y el sentido común.

Como se usa en este documento, el término “soluble en agua” significa que el ingrediente biocidamente activo en cuestión tiene una solubilidad al menos suficiente para proporcionar un control biológico adecuado en el agua en la que se use. El ingrediente todavía puede tener una mayor solubilidad, pero no tiene que ser soluble en todas las proporciones en el agua.

Como se usa en este documento, el término “etiqueta adhesiva” significa cualquier etiqueta que pueda ser puesta por cualquier método al material de envasado tal que el contenido de la etiqueta adhesiva pueda ser percibida visualmente desde el exterior del paquete.

Esta invención es susceptible a una variación considerable en su práctica. Por lo tanto, la descripción precedente no se requiere para limitar, y no debe ser interpretada como limitante de la invención respecto a las ejemplificaciones particulares presentadas más arriba en este documento.

REIVINDICACIONES

1. Un método para proporcionar control microbiológico en un medio acuoso que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 y/o la erradicación o la reducción de biopelículas sobre una superficie en contacto con tal medio acuoso, en el que el método comprende introducir en el medio acuoso una cantidad microbiocidamente eficaz de un agente microbicida que consista al menos en una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, en el que (i) la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en dicho medio acuoso es menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para efectuar el mismo grado de control microbiológico en dicho medio, (ii) la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en dicho medio acuoso libera una cantidad de "cloro libre" que es mayor que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (iii) la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en dicho medio es mayor que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.
2. Un método de la reivindicación 1, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina.
3. Un método de la reivindicación 1, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina.
4. Un método de la reivindicación 1, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.
5. Un método de la reivindicación 1, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es una mezcla de dos o más de dichas 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas.
6. Un método de la reivindicación 1, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es una mezcla de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina y 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.
7. Un método de la reivindicación 1, en el que dicho medio acuoso tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0, y en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina.
8. Un método de la reivindicación 7, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 175 micras.
9. Un método de la reivindicación 7, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 200 micras.
10. Un método de la reivindicación 7, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 300 micras.
11. Un método de la reivindicación 7, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa está en forma de un artículo compactado con forma de presión retentiva producido por una presión de compactación de sólidos en partículas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina sin uso de aglomerante y sin tratamiento previo de tales sólidos para realzar su capacidad de compactación.
12. Un método de la reivindicación 11, en el que los sólidos en partículas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina usados en la formación de dicho artículo tenían, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 175 micras.
13. Un método de la reivindicación 7, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa está en forma de un artículo compactado con forma de presión retentiva producido por una presión de compactación de sólidos en partículas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina con el uso de un aglomerante.
14. Un método de la reivindicación 13, en el que los sólidos en partículas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina usados en la formación de dicho artículo tenían, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 175 micras.

ES 2 273 865 T3

15. Un método de la reivindicación 7, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa está en forma de un producto compactado producido usando como aglomerante una cantidad de una cera de hidrocarburo basada en poliolefina sintética micronizada y/o una cera de polifluorocarbono sintética micronizada eficaz para formar dicho producto compactado, siendo dicha cera compatible con dicha 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina.

16. Un método de la reivindicación 15, en el que dicha cera es cera de polietileno que tiene, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio no mayor que aproximadamente 15 micras, un tamaño de partículas máximo no mayor que aproximadamente 40 micras, y una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,4 gramos por cc a 25°C.

17. Un método de la reivindicación 15, en el que dicha cera es una cera de polietileno que se funde a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 109°C a aproximadamente 111°C.

18. Un método de la reivindicación 15, en el que dicha cera es cera de polietileno que tiene, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 7,0 micras, un tamaño de partículas máximo de aproximadamente 22 micras, y una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,4 gramos por cc a 25°C.

19. Un método de la reivindicación 15, en el que dicha cera es una cera de polipropileno que se funde a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 140°C a aproximadamente 143°C, que antes de su compactación tiene un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 7,0 micras, y que antes de su compactación tiene un tamaño de partículas máximo de aproximadamente 22 micras.

20. Un método de la reivindicación 7, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa está en forma de un producto compactado formado a partir de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que tiene un tamaño de partículas promedio de al menos 175 micras, y en el que dicho producto compactado fue producido usando como aglomerante una cantidad de una amida grasa, saturada, normalmente sólida, eficaz para formar dicho producto compactado.

21. Un método de la reivindicación 20, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina usada en la formación de dicho producto compactado tenía un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 200 micras.

22. Un método de la reivindicación 20, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina usada en la formación de dicho producto compactado tenía un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 300 micras.

23. Un método para efectuar actividad microbici da en agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0, en el que el método comprende proporcionar en el agua un agente microbici da que consiste en al menos en una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, una cantidad microbiocidamente eficaz de "cloro libre" que es mayor que la que podría ser predicha a partir de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, usando una cantidad molar más pequeña de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para liberar en dicha agua la misma cantidad microbiocidamente eficaz de "cloro libre".

24. Un método de la reivindicación 23, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina.

25. Un método de la reivindicación 23, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina.

26. Un método de la reivindicación 23, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

27. Un método de la reivindicación 23, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es una mezcla de dos o más de dichas 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas.

28. Un método de la reivindicación 23, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es una mezcla de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina y 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

29. Un método para efectuar actividad microbici da en agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0, cuyo método comprende proporcionar en tal agua un agente microbici da que consiste en 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de

ES 2 273 865 T3

- 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, una cantidad microbiocidamente eficaz de “cloro libre” que es mayor que la que podría ser predicha a partir de la cantidad de “cloro libre” que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, usando una cantidad en peso más pequeña de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que la cantidad en peso de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para liberar en dicha agua la misma cantidad microbiocidamente eficaz de “cloro libre”.
30. Un método de la reivindicación 29, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 175 micras.
31. Un método de la reivindicación 29, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 200 micras.
32. Un método de la reivindicación 29, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa tiene un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 300 micras.
33. Un método de la reivindicación 29, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa está en forma de un artículo compactado con forma de presión retentiva producido por una presión de compactación de sólidos en partículas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina con el uso de un aglomerante.
34. Un método de la reivindicación 33, en el que los sólidos en partículas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina usados en la formación de dicho artículo tenían, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 175 micras.
35. Un método de la reivindicación 29, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa está en forma de un producto compactado producido usando como aglomerante una cantidad de una cera de hidrocarburo basada en poliolefina sintética micronizada y/o una cera de polifluorocarbono sintética micronizada eficaz para formar dicho producto compactado, siendo dicha cera compatible con dicha 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina.
36. Un método de la reivindicación 35, en el que dicha cera es cera de polietileno que tiene, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio no mayor que aproximadamente 15 micras, un tamaño de partículas máximo no mayor que aproximadamente 40 micras, y una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,4 gramos por cc a 25°C.
37. Un método de la reivindicación 35, en el que dicha cera es una cera de polietileno que se funde a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 109°C a aproximadamente 111°C.
38. Un método de la reivindicación 35, en el que dicha cera es cera de polipropileno que tiene, antes de su compactación, un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 7,0 micras, un tamaño de partículas máximo de aproximadamente 22 micras, y una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,4 gramos por cc a 25°C.
39. Un método de la reivindicación 35, en el que dicha cera es una cera de polipropileno que se funde a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 140°C a aproximadamente 143°C, que antes de su compactación tiene un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 7,0 micras, y que antes de su compactación tiene un tamaño de partículas máximo de aproximadamente 22 micras.
40. Un método de la reivindicación 29, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que se usa está en forma de un producto compactado formado a partir de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que tiene un tamaño de partículas promedio de al menos 175 micras, y en el que dicho producto compactado fue producido usando como aglomerante una cantidad de una amida grasa, saturada, normalmente sólida, eficaz para formar dicho producto compactado.
41. Un método de la reivindicación 40, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina usada en la formación de dicho producto compactado tenía un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 200 micras.
42. Un método de la reivindicación 40, en el que la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina usada en la formación de dicho producto compactado tenía un tamaño de partículas promedio de al menos aproximadamente 300 micras.
43. Una composición que tiene actividad microbiciida, cuya composición comprende agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 a la que ha sido añadida una cantidad microbiocidamente eficaz de un agente microbiciida que se selecciona a partir del grupo que consiste en 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isopropil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-sec-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-terc-butil-5-metilhidantoina, y mezclas de cualquiera de dos o más de estos, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio

acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, (i) siendo menor la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina añadida que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina requerida para efectuar el mismo grado de actividad microbiciada en dicha agua, (ii) siendo mayor la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina añadida que libera una cantidad de "cloro libre" que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (iii) siendo mayor la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina añadida que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

44. Una composición de la reivindicación 43, en la que dicho agente microbiciada es 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina.

45. Una composición de la reivindicación 43, en la que dicho agente microbiciada es 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina.

46. Una composición de la reivindicación 43, en la que dicho agente microbiciada es 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

47. Una composición de la reivindicación 43, en la que dicho agente microbiciada es una mezcla de dos o más de dichos agentes microbicidas.

48. Una composición de la reivindicación 43, en la que dicho agente microbiciada es una mezcla de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina y 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

49. Una composición que tiene actividad microbiciada, cuya composición comprende agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 que contiene una cantidad microbiocidamente eficaz de "cloro libre" proporcionada en el agua por un agente microbiciada que se selecciona a partir del grupo que consiste en 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isopropil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-sec-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-terc-butil-5-metilhidantoina, y mezclas de cualquiera de dos o más de estos, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, (i) siendo menor la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina que proporciona dicha cantidad de "cloro libre" en agua que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina requerida para efectuar el mismo grado de actividad microbiciada en dicha agua, (ii) siendo mayor la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina que proporciona dicha cantidad de "cloro libre" que libera una cantidad de "cloro libre" que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromo-cloro-5,5-dimetilhidantoina, y (iii) siendo mayor la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de dicho al menos uno 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina que proporciona dicha cantidad de "cloro libre" que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

50. Una composición de la reivindicación 49, en la que dicho agente microbiciada es 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina.

51. Una composición de la reivindicación 49, en la que dicho agente microbiciada es 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina.

52. Una composición de la reivindicación 49, en la que dicho agente microbiciada es 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

53. Una composición de la reivindicación 49, en la que dicho agente microbiciada es una mezcla de dos o más de dichos agentes microbicidas.

54. Una composición de la reivindicación 49, en la que dicho agente microbiciada es una mezcla de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina y 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

55. Una composición que tiene actividad microbiciada, cuya composición comprende agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 a la que ha sido añadida una cantidad microbiocidamente eficaz de un agente microbiciada

que es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, (i) siendo menor la cantidad de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina en peso añadida que la cantidad de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina en peso requerida para efectuar el mismo grado de actividad microbici-
 10 da en dicha agua, (ii) siendo mayor la cantidad de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina añadida que libera una cantidad de "cloro libre" que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (iii) siendo mayor la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina añadida que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

56. Una composición que tiene actividad microbici-
 15 da, cuya composición comprende agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 que contiene una cantidad microbicidamente eficaz de "cloro libre" proporcionada en el agua por un agente microbici-
 20 da que es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, (i) siendo menor la cantidad en peso de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que proporciona dicha cantidad de "cloro libre" en agua que la cantidad en peso de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina requerida para efectuar el mismo grado de actividad microbici-
 25 da en dicha agua, (ii) siendo mayor la cantidad de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que proporciona dicha cantidad de "cloro libre" liberando una cantidad de "cloro libre" que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (iii) siendo mayor la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina que proporciona dicha cantidad de "cloro libre" que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

57. Un método para determinar una cantidad de un agente microbici-
 35 da que consiste en al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, que se usa en el tratamiento microbici-
 40 da de agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0, comprendiendo dicho método (i) determinar las concentraciones de "cloro libre" de las muestras de dicha agua que contiene respectivamente N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina y dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina, (ii) determinar los valores de "cloro total" de muestras de dicha agua que contiene respectivamente N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina y dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina, y (iii) determinar respectivamente para N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina y dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina el grado relativo de hidrólisis respecto a las especies que se registran como "cloro libre", permitiendo así que la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sea usada para alcanzar la dosis objetivo de "cloro libre" seleccionada para efectuar o mantener un control microbiológico en el agua que se someta al tratamiento.

58. Un método de la reivindicación 57, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina.

59. Un método de la reivindicación 57, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina.

60. Un método de la reivindicación 57, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

61. Un método de la reivindicación 57, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es una mezcla de dos o más de dichas 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas.

62. Un método de la reivindicación 57, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es una mezcla de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina y 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

63. Un método de la reivindicación 57, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina.

64. El método de reivindicación 57, en el que el método Hach 8021 (marca registrada 1997) para determinar el "cloro libre" y el método Hach 8167 (marca registrada 1997) para determinar el "cloro total" son usados para las determinaciones en conexión con una masa dada de agua.

65. El método de reivindicación 57, en el que el método Hach 8021 (marca registrada 1997) para determinar el “cloro libre” y el método Hach 8167 (marca registrada 1997) para determinar el “cloro total” son usados para las determinaciones en conexión con una masa dada de agua.

5 66. Un método para efectuar actividad biocida en agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0, cuyo método comprende proporcionar en tal agua un agente microbicida que consiste en al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, una cantidad de “cloro libre” que es mayor que la podría ser predicha a partir de la cantidad de “cloro libre” que sería proporcionada en dicha agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, según sería determinable por los ensayos comparativos siguientes:

- a) determinar la cantidad de especies de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina y de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se registran respectivamente como el “cloro total” usando el método Hach 8167 (marca registrada 1997, de la empresa Hach);
- b) determinar la cantidad de especies de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina y de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se registran respectivamente como “cloro libre” usando el método Hach 8021 (marca registrada 1997, de la empresa Hach); y
- c) determinar respectivamente para dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina y N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina el grado relativo de hidrólisis respecto a las especies que se registran como “cloro libre”.

30 67. Un método de la reivindicación 66, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina.

68. Un método de la reivindicación 66, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina.

35 69. Un método de la reivindicación 66, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

40 70. Un método de la reivindicación 66, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es una mezcla de dos o más de dichas 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas.

71. Un método de la reivindicación 66, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es una mezcla de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina y 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

45 72. Un método de la reivindicación 66, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina.

73. Como una composición de materia, agua que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 en la que la actividad microbiológica y/o de biopelículas es reducida al mínimo, si no eliminada, por la adición a ello de una cantidad de “cloro libre” producida en el agua por un agente microbicida que se selecciona a partir del grupo que consiste en 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isopropil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-sec-butil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-terc-butil-5-metilhidantoina, y mezclas de cualquiera de dos o más de estos, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, en el que la cantidad de “cloro libre” en realidad presente en el agua es mayor que la que podría ser predicha a partir de la cantidad de “cloro libre” que sería proporcionada en tal agua por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina (BCDMH), según es determinable por los ensayos comparativos siguientes:

- a) determinar la cantidad de especies de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina y de BCDMH que se registran respectivamente como el “cloro total” usando el método Hach 8167 (marca registrada 1997, de la empresa Hach); y

ES 2 273 865 T3

b) determinar la cantidad de especies de la DBDAH y de BCDMH que se registran respectivamente como “cloro libre” usando el método Hach 8021 (marca registrada 1997, de la empresa Hach);

c) determinar respectivamente para DBDAH y BCDMH el grado relativo de hidrólisis respecto a las especies que se registran como “cloro libre”.

74. Una composición de la reivindicación 73, en la que dicho agente microbicida es 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina.

75. Una composición de la reivindicación 73, en la que dicho agente microbicida es 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina.

76. Una composición de la reivindicación 73, en la que dicho agente microbicida es 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

77. Una composición de la reivindicación 73, en la que dicho agente microbicida es una mezcla de dos o más de dichos agentes microbicidas.

78. Una composición de la reivindicación 73, en la que dicho agente microbicida es una mezcla de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina y 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina.

79. Una composición de la reivindicación 73, en la que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina.

80. Una composición de la reivindicación 73, en la que dicho agente microbicida se selecciona a partir de 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, o una mezcla de al menos cualquiera de dos de ellas.

81. Una composición de la reivindicación 73, en la que dicho agente microbicida es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina.

82. Un artículo de fabricación que comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado, en el que dicha composición biocida está comprendida de (i) al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y el otro grupo alquilo en la posición 5 contiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono como el (los) único(s) ingrediente(s) biocidamente activo(s) en dicha composición, y (ii) al menos un ingrediente biocidamente inactivo, en el que dicho ingrediente biocidamente inactivo se selecciona a partir del grupo que consiste en aglomerantes, cargas, excipientes, tintes o colorantes, perfumes, estabilizadores, y/o subproductos de fabricación; en el que al menos el 90% en peso de dicha composición biocida es dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina; y en el que dicho material de envasado comprende al menos una etiqueta que identifica adecuadamente el nombre del producto en el paquete, y al menos una etiqueta adhesiva que identifica el contenido como agente oxidante, en el que (a) la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en un medio acuoso que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 es menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para efectuar el mismo grado de control microbiológico en dicho medio acuoso, (b) la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso libera una cantidad de “cloro libre” que es mayor que la cantidad de “cloro libre” que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (c) la cantidad de “cloro libre” liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso es mayor que la cantidad de “cloro libre” que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de “cloro libre” que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromo-cloro-5,5-dimetilhidantoina.

83. Un artículo de fabricación de la reivindicación 82, en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica peligros asociados con el manejo y el uso de la composición envasada.

84. Un artículo de fabricación de la reivindicación 83, en el que dicho al menos uno ingrediente biocidamente inactivo comprende un aglomerante o un subproducto de fabricación, o ambos.

85. Un artículo de fabricación de la reivindicación 84, en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica que el ingrediente activo de dicha composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado es una o varias de dichas 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en realidad contenidas allí dentro.

86. Un artículo de fabricación de la reivindicación 85, en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica la proporción o el porcentaje de una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en dicha composición biocida contenida en la composición envasada.

87. Un artículo de fabricación de la reivindicación 86, en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica la proporción o el porcentaje del contenido inactivo en la composición contenida dentro de dicho material de envasado.

88. Un artículo de fabricación de la reivindicación 86, en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado incluye al menos uno de lo siguiente:

- a) la descripción de peligros medioambientales asociados con el vertido de la composición en el medio ambiente;
- b) la descripción de peligros físicos y químicos, y las indicaciones de cómo evitar o al menos reducir tales peligros en uso;
- c) consejos sobre el almacenaje del producto, y sobre cómo deshechar el producto y los envases;
- d) consejos acerca del tratamiento práctico y primeros auxilios que se usan en caso del contacto de la composición con ojos o piel, o si la composición es ingerida (tragada) o inhalada;
- e) modo de empleo, incluyendo, pero no limitado, a las tasas de dosificación asociadas con los modelos de uso especificados; y
- f) Número de registro de la EPA, número de establecimiento de la EPA, y nombre y dirección de la persona que presenta la solicitud de registro.

89. Un artículo de fabricación de la reivindicación 82, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina, o 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, y en el que dicho al menos uno ingrediente biocidamente inactivo comprende un aglomerante o un subproducto de fabricación, o ambos.

90. Un artículo de fabricación de la reivindicación 82, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es una mezcla de al menos dos de dichas 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas, una de las cuales es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, y en el que dicho al menos uno ingrediente biocidamente inactivo comprende un aglomerante o un subproducto de fabricación, o ambos.

91. Un artículo de fabricación de la reivindicación 82, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es una mezcla de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina y 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, y en el que dicho al menos uno ingrediente biocidamente inactivo comprende un aglomerante o un subproducto de fabricación, o ambos.

92. Un artículo de fabricación de la reivindicación 82, en el que dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, y en el que dicho al menos uno ingrediente biocidamente inactivo comprende un aglomerante o un subproducto de fabricación, o ambos.

93. Un artículo de fabricación de cualquiera de las reivindicaciones 89, 90, 91, ó 92 en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica peligros asociados con el manejo y el uso de la composición envasada.

94. Un artículo de fabricación de cualquiera de las reivindicaciones 89, 90, 91 ó 92 en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica la proporción o el porcentaje de la(s) 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina(s) en la composición biocida contenida en la composición envasada, y la proporción o el porcentaje de los ingredientes biocidamente inactivos en la composición contenida dentro de dicho material de envasado.

95. Un artículo de fabricación que comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado, en el que dicha composición biocida comprende al menos 95% en peso de una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en las que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en las que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono como el (los) único(s) ingrediente(s) biocidamente activo(s) en dicha composición, siendo el equilibrio, si existe alguno, al 100% en peso del (de los) ingrediente(s) inactivo(s), en el que dicho ingrediente inactivo se selecciona a partir del grupo que consiste en aglomerantes, cargas, excipientes, tintes o colorantes, perfumes, estabilizadores y/o subproductos de fabricación, en el que dicho material de envasado comprende una etiqueta que indica que el producto puede ser usado como biocida para aguas residuales, sistemas acuosos de refrigeración recirculantes, sistemas acuosos de refrigeración en circuito abierto, pasteurizadores de cervecera, sistemas de fabricación de pulpa y papel, sistemas de lavado neumáticos, sistemas de purificación de aire y gas, o fuentes decorativas, o cualquiera de dos o más de estos, y en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica que la tasa de dosificación para al menos uno de los ocho usos anteriores o modelos de uso es tal que mantenga un nivel de bromo residual en 0,5-5 ppm o, cuando sea necesario, que mantiene el control biológico, y en el que (a) la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en un medio acuoso que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 es menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para efectuar el mismo grado de control

microbiológico en dicho medio acuoso, (b) la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso libera una cantidad de “cloro libre” que es mayor que la cantidad de “cloro libre” que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (c) la cantidad de “cloro libre” liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso es mayor que la cantidad de “cloro libre” que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de “cloro libre” que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

96. Un artículo de fabricación de la reivindicación 95, en el que dicha composición biocida está comprendida de al menos 97% en peso de dichas una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas, en el que dicho(s) ingrediente(s) inactivo(s) comprende(n) al menos un aglomerante o un subproducto de fabricación, o ambos, y en el que dicho material de envasado comprende además una etiqueta adhesiva que identifica el contenido como agente oxidante.

97. Un artículo de fabricación de la reivindicación 95, en el que dichas una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas son seleccionadas a partir del grupo que consiste en 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, y las mezclas de cualquiera de dos o todos de estos tres, en el que dicho(s) ingrediente(s) inactivo(s) comprende(n) al menos un aglomerante o un subproducto de fabricación, o ambos, y en el que dicho material de envasado comprende además una etiqueta adhesiva que identifica el contenido como agente oxidante.

98. Un artículo de fabricación de la reivindicación 95, en el que dichas una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, en el que dicho(s) ingrediente(s) inactivo(s) comprende(n) al menos un aglomerante o un subproducto de fabricación, o ambos, y en el que dicho material de envasado comprende además una etiqueta adhesiva que identifica el contenido como agente oxidante.

99. Un artículo de fabricación que comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado, en el que dicha composición biocida está comprendida de al menos 95% en peso de una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en las que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en las que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono como el (los) único(s) ingrediente(s) biocidamente activo(s) en dicha composición, siendo el equilibrio, si existe alguno, al 100% en peso del (de los) ingrediente(s) inactivo(s), en el que dicho ingrediente inactivo se selecciona a partir del grupo que consiste en aglomerantes, cargas, excipientes, tintes o colorantes, perfumes, estabilizadores y/o subproductos de fabricación, en el que dicho material de envasado comprende una etiqueta que indica que el producto puede ser usado por fabricantes en la formulación de biocidas para aguas residuales, sistemas acuosos de refrigeración recirculantes, sistemas acuosos de refrigeración en circuito abierto, pasteurizadores de cervicería, agua para usos recreativos, sistemas de fabricación de pulpa y papel, sistemas de lavado neumáticos, sistemas de purificación de aire y gas, fuentes decorativas, o esterilizadores de superficies duras, o cualquiera de dos o más de estos, siendo dicha agua para usos recreativos una o varias de piscinas, jacuzzis y balnearios, y en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica que los formuladores que utilizan el producto son responsables del registro de la EPA de sus productos formulados, y en el que (a) la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en un medio acuoso que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0 es menor que la cantidad molar de N,N'-bromo-cloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para efectuar el mismo grado de control microbiológico en dicho medio acuoso, (b) la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso libera una cantidad de “cloro libre” que es mayor que la cantidad de “cloro libre” que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (c) la cantidad de “cloro libre” liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso es mayor que la cantidad de “cloro libre” que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de “cloro libre” que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

100. Un artículo de fabricación de la reivindicación 99, en el que dicha composición biocida está comprendida de al menos 97% en peso de dichas una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas, en el que dicho(s) ingrediente(s) inactivo(s) comprende(n) al menos un aglomerante o un subproducto de fabricación, o ambos, y en el que dicho material de envasado comprende además una etiqueta adhesiva que identifica el contenido como agente oxidante.

101. Un artículo de fabricación de la reivindicación 99, en el que dichas una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas son seleccionadas a partir del grupo que consiste en 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metilhidantoina, 1,3-dibromo-5-etil-5-metilhidantoina, y las mezclas de cualquiera de dos o todas estas tres, en el que dicho(s) ingrediente(s) inactivo(s) comprende(n) al menos un aglomerante o un subproducto de fabricación, o ambos, y en el que dicho material de envasado comprende además una etiqueta adhesiva que identifica el contenido como agente oxidante.

102. Un artículo de fabricación de la reivindicación 99, en el que dichas una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas es 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina, en el que dicho(s) ingrediente(s) inactivo(s) comprende(n) al menos un aglomerante o un subproducto de fabricación, o ambos, y en el que dicho material de envasado comprende además una etiqueta adhesiva que identifica el contenido como agente oxidante.

103. Un artículo de fabricación que comprende un material de envasado y una composición biocida contenida dentro de dicho material de envasado, en el que dicha composición biocida comprende como ingrediente activo de la composición al menos 95% en peso de una o varias 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoinas en las que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en las que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono como el (los) único(s) ingrediente(s) biocidamente activo(s) en dicha composición, siendo el equilibrio, si existe alguno, al 100% en peso del (de los) ingrediente(s) inactivo(s), en el que dicho ingrediente inactivo se selecciona a partir del grupo que consiste en aglomerantes, cargas, excipientes, tintes o colorantes, perfumes, estabilizadores y/o subproductos de fabricación, en el que dicho material de envasado comprende una etiqueta que indica que el producto puede ser usado como un agente biocida o desinfectante para su uso en piscinas, balnearios, y/o jacuzzis, y en el que dicha etiqueta u otra etiqueta asociada con dicho material de envasado indica que (1) el nivel de bromo activo debe ser mantenido entre 2-4 ppm en balnearios residenciales o jacuzzis y 3-6 ppm en balnearios comerciales o jacuzzis siendo el pH del agua ajustado a 7,2-7,6 antes de la iniciación del tratamiento con la composición biocida; y/o (2) el nivel de bromo activo debe ser mantenido entre 1-4 ppm en piscinas siendo el pH del agua ajustado a 7,2-7,6 antes de la iniciación del tratamiento con la composición biocida, y en el que (a) la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en un medio acuoso es menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para efectuar el mismo grado de control microbiológico en dicho medio acuoso, (b) la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso libera una cantidad de "cloro libre" que es mayor que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, y (c) la cantidad de "cloro libre" liberada por la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en el medio acuoso es mayor que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio acuoso por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

104. Un método para proporcionar un agente de control microbiológico para uso en el tratamiento de aguas, cuyo método comprende proveer un artículo de fabricación de cualquiera de las reivindicaciones 82, 85, 87, 88, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102 ó 103.

105. El uso de un agente microbicida formado al introducir en agua, que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0, al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono para alcanzar una cantidad de "cloro libre" en dicha agua que es mayor que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L.

106. Un método para obtener una cantidad de "cloro libre" en agua que es mayor que la cantidad de "cloro libre" que podría ser predicha para ser liberada por aquella cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina sobre la base de la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina, **caracterizado** por introducir en el agua, que tiene un pH de al menos aproximadamente 8,0, al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina en la que uno de los grupos alquilo en la posición 5 es un grupo metilo y en la que el otro grupo alquilo en la posición 5 tiene en el intervalo de 1 a 4 átomos de carbono, a excepción de disolver 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina como único ingrediente microbiológicamente activo en forma de gránulos si el medio acuoso es un agua de torre de refrigeración que tiene una temperatura de 32,8°C (línea de retorno) o 28,3°C (de proceso), una conductividad de 1,22 mS/cm, un pH de aproximadamente 9,1 o de 9,2, una alcalinidad de 480 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 1 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 100 mg/L, y un agua de relleno que tiene una conductividad de 0,32 mS/cm, un pH de 8,7, una alcalinidad de 145 mg/L como CaCO₃, una dureza total de 3 mg/L como CaCO₃ y un nivel de sílice de 28 mg/L, en el que (i) la cantidad molar de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en dicho medio acuoso es menor que la cantidad molar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina que se requeriría para efectuar el mismo grado de control microbiológico en dicho medio, y (ii) la cantidad de dicha al menos una 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoina introducida en dicho medio acuoso libera una cantidad de "cloro libre" que es mayor que la cantidad de "cloro libre" que sería liberada en dicho medio por una cantidad equimolar de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoina.

BCDMH Vs DBDMH

Distribución real del Cl libre y total

Agua de refrigeración simulada; pH 9,1, Temperatura 100 F (37,8°C, CH = 400 ppm, TA = 300 ppm

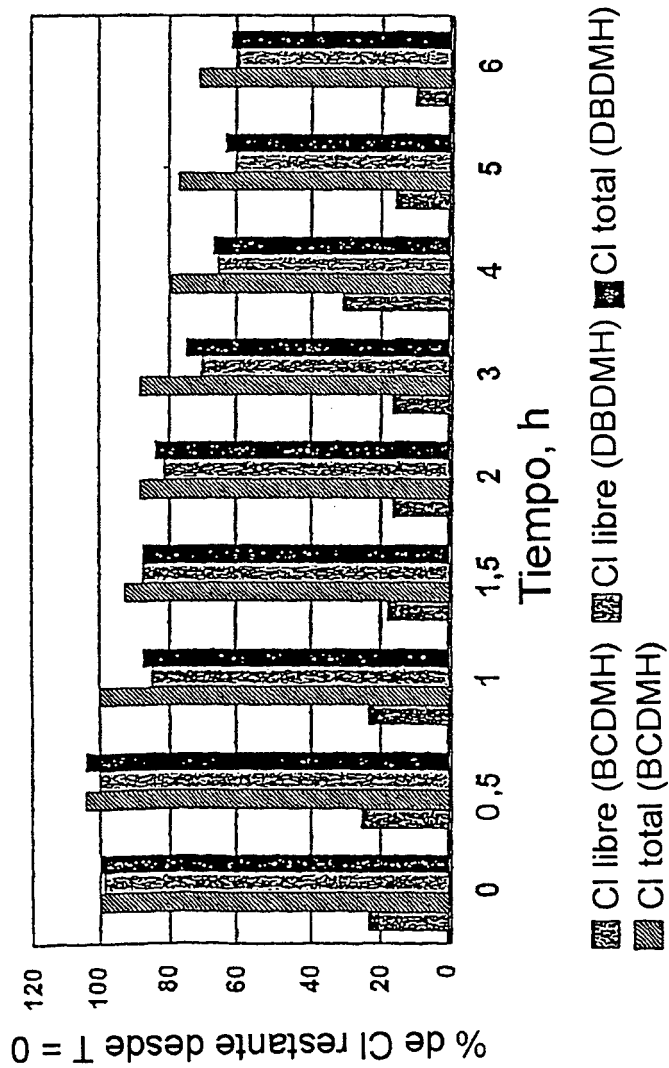


Figura 1

BCDMH Vs DBDMH

% de hidrólisis de "cloro libre"

Agua de refrigeración simulada; pH 9,1, Temperatura 100 F (37,8°C), CH = 400 ppm, TA = 300 ppm

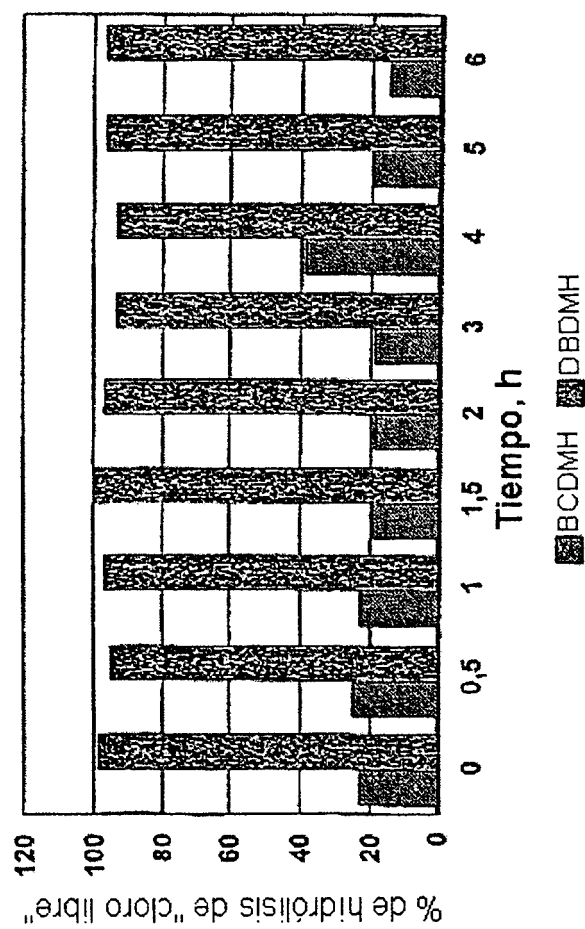


Figura 2