



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 717**

51 Int. Cl.:

**C01B 7/09** (2006.01)

**C02F 1/76** (2006.01)

**A61L 2/18** (2006.01)

**C11D 3/395** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99966077 .2**

96 Fecha de presentación : **09.12.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1194371**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.04.2002**

54

Título: **Método para fabricar formulaciones de bromo oxidantes estables.**

30

Prioridad: **21.04.1999 US 296212**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.05.2009**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.05.2009**

73

Titular/es: **NALCO CHEMICAL COMPANY**  
**One Nalco Center**  
**Naperville, Illinois 60563-1198, US**

72

Inventor/es: **Yang, Shunong;**  
**McCoy, William, F. y**  
**Dallmier, Anthony, W.**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 320 717 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Método para fabricar formulaciones de bromo oxidantes estables.

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a formulaciones usadas en el control de la contaminación biológica en sistemas de agua industrial. Más específicamente, la presente invención se refiere a métodos para preparar formulaciones de bromo oxidante estable y a su uso en el control de la contaminación biológica en sistemas de agua industrial.

**10 Antecedentes de la invención**

Aunque el bromo líquido elemental es un biocida efectivo, su baja solubilidad (< 4 g/100 g de agua), bajo punto de ebullición (54,3°C), alta presión de vapor (214 mmHg a 25°C) y extrema corrosividad limitan su uso como biocida en aplicaciones industriales. Otro compuesto de bromo oxidante, bromato, tiene muy poca actividad antimicrobiana. El bromato es también muy tóxico para los mamíferos y es un posible carcinógeno. Los compuestos de bromo inorgánico no oxidante, tal como bromuro, tienen poca o ninguna actividad antimicrobiana.

Se ha usado una mezcla de una disolución acuosa de bromo y un estabilizante de bromo para generar compuestos de bromo oxidante estable para su uso como biocida. Una disolución acuosa de bromo sin estabilizar es muy ácida, inestable, y emite vapores de bromo muy acres. La concentración de disolución de hipobromito estabilizado que se puede preparar de bromo líquido, sin embargo, ha sido limitada debido a la baja solubilidad del bromo en agua.

El documento US 3.558.503 describe un procedimiento para la producción de disoluciones de bromo estable que comprende tratar disoluciones acuosas de bromo con un estabilizante de bromo que contiene nitrógeno y un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo a niveles de pH controlados. Los estabilizantes de bromo apropiados comprenden biuret, succinimida, urea y ureas alifáticas inferiores mono- y di-substituidas, ácido sulfámico y alquilsulfonamidas. El orden de adición de la disolución estabilizada de estabilizante de bromo y el hidróxido metálico a agua o una disolución acuosa de otros reactivos no es crítico.

Se ha sugerido también que, además de un estabilizante de bromo, se añada un oxidante, tal como hipoclorito, para activar el bromo a hipobromito. Después de la finalización de la conversión de bromuro a hipobromito, el hipobromito se estabiliza por la adición de un estabilizante de halógeno, tal como sulfamato. Aunque este es un procedimiento mejorado con un nivel más alto de contenido de halógeno oxidante (alrededor de 14% como Br<sub>2</sub>), este procedimiento aun requiere la etapa separada de sintetizar hipobromito de sodio (NaOBr) como fuente de bromo. Se sabe que el NaOBr es muy inestable y rápidamente se desproporcionará a bromuro y bromato, ambos tienen poca o ninguna actividad antimicrobiana. Además, debido a que se usa hipoclorito de sodio (NaOCl) como un agente de activación, la concentración de producto estabilizado está limitada por la concentración disponible de NaOCl.

También son conocidos métodos para generar bromo para su uso *in situ*. Tales procedimientos implican convertir electrolíticamente bromato en compuestos de bromo activo tales como bromo, ácido hipobromoso, ion hipobromito y tribromuro de hidrógeno en condiciones ácidas. Sin embargo, debido a que el procedimiento anterior genera bromo para su uso *in situ*, no se consideran los métodos o medidas para optimizar la estabilización del bromo.

Por lo tanto, se necesitan métodos para generar más altas concentraciones de formulaciones de bromo oxidante estable de una manera más segura.

**Sumario de la invención**

La presente invención satisface las necesidades anteriormente mencionadas proporcionando un método para generar un compuesto de bromo oxidante estable que incluye las etapas de:

preparar una disolución cáustica que comprende un estabilizante de halógeno, agua y un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, siendo seleccionado el estabilizante de halógeno del grupo que consiste en R-NH<sub>2</sub>, R-NH-R<sup>1</sup>, R-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, R-SO<sub>2</sub>-NHR<sup>1</sup>, R-CO-NH<sub>2</sub>, R-CO-NH-R<sup>1</sup> y R-CO-NH-CO-R<sup>1</sup> en las que R es un grupo hidroxilo, un grupo alquilo o un grupo aromático y R<sup>1</sup> es un grupo alquilo o un grupo aromático,

añadir cloruro de bromo a la disolución mientras se agita la disolución, y

enfriar la disolución.

Los estabilizantes de halógeno preferidos incluyen sacarina, bencenosulfonamida, urea, tiourea, creatinina, ácidos cianúricos, alquilhidantoínas, mono- o di-etanolamina, sulfonamidas orgánicas, biuret, ácido sulfámico, sulfamatos orgánicos y melamina.

En una realización, la disolución cáustica tiene un pH mayor de 13 después de la adición del cloruro de bromo.

## ES 2 320 717 T3

En una realización, la etapa de añadir cloruro de bromo está adicionalmente caracterizada porque se añade cloruro de bromo en una cantidad molar aproximadamente igual a la cantidad molar de estabilizante de halógeno y aproximadamente igual a la mitad de la cantidad molar de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo.

5 En una realización, la disolución se enfría a una temperatura de menos de 25°C.

En una realización, la etapa de añadir cloruro de bromo se realiza sin exponer el cloruro de bromo al aire.

10 En una realización, se añade un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo a la disolución después de la adición de cloruro de bromo para incrementar el pH de la disolución por encima de 13.

En una realización, la presente invención proporciona un método para generar un compuesto de bromo oxidante estable, comprendiendo el método las siguientes etapas:

15 preparar una disolución cáustica que comprende un estabilizador de halógeno, agua y un hidróxido de metal alcalino y alcalinotérreo, siendo seleccionado el estabilizador de halógeno del grupo que consiste en sacarina, bencenosulfonamida, urea, tiourea, creatinina, ácidos cianúricos, alquilhidantoína, monoetanolamina, dietanolamina, sulfonamidas orgánicas, biuret, ácido sulfámico, sulfamatos orgánicos y melamina,

20 añadir cloruro de bromo a la disolución en una cantidad molar aproximadamente igual a una cantidad molar de estabilizante de halógeno y aproximadamente la mitad de una cantidad molar de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y sin exponer el cloruro de bromo al aire,

mezclar la disolución,

25 enfriar la disolución hasta una temperatura de menos de 25°C, y

añadir un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo a la disolución para incrementar el pH de la disolución por encima de 13.

30 El método de la presente invención facilita de este modo la preparación de una disolución acuosa biocida que contiene una formulación de bromo oxidante estable. La disolución comprende por lo menos un compuesto de bromo oxidante seleccionado del grupo que consiste en  $\text{SO}_3\text{NHBr}$  y  $\text{SO}_3\text{NBr}_2$  cuando se usa sulfamato como estabilizante de bromo y una base en una cantidad suficiente para elevar el pH de la disolución a un nivel mayor de 13, en la que la base en la disolución es un hidróxido de metal alcalino y alcalinotérreo.

Es por lo tanto una ventaja de la presente invención generar una disolución que contiene bromo oxidante estable que usa cloruro de bromo de una manera segura y eficiente por lo que no se generan vapores de bromo.

40 Es otra ventaja de la presente invención generar una concentración más alta de hipobromito estabilizado sin la necesidad de una etapa separada para la generación de hipobromito.

Otra ventaja de la presente invención es que proporciona un método para generar compuestos de bromo oxidante estable sólidos solubles en agua.

45 Otra ventaja más de la presente invención es que proporciona un método para generar compuestos de bromo oxidante estable sin subproductos no deseados tales como altos niveles de bromato.

50 Otra ventaja más de la presente invención es que el método de la presente invención no genera cloro y por lo tanto el método de la presente invención proporciona formulaciones de bromo oxidante estable que son menos corrosivas.

Otra ventaja más de la presente invención es que proporciona compuestos de bromo oxidante estable que son más seguros de transportar y no son ácidos.

55 Otra ventaja más de la presente invención es que genera compuestos de bromo oxidante estable para control de la contaminación biológica en sistemas de agua industrial que son más compatibles con otros productos químicos de tratamiento del agua que los compuestos de bromo oxidante sin estabilizar.

60 Los sistemas de agua industrial incluyen sistemas de agua de refrigeración, estanques de enfriamiento, depósitos, aplicaciones de agua dulce, fuentes decorativas, pasteurizadores, condensadores de evaporación, esterilizadores hidrostáticos y retortas, sistemas de depuración de gases y sistemas de lavado de aire.

Otra ventaja de la presente invención es que proporciona un método mejorado de control de la contaminación biológica en sistemas de procesado de pasta papelera y papel.

65 Otra ventaja de la presente invención es que proporciona un método mejorado para el control de la contaminación biológica que ocurre sobre las superficies del equipo en contacto con aguas del campo de producción de petróleo.

## ES 2 320 717 T3

Otra ventaja de la presente invención es que proporciona un método mejorado del control de la contaminación biológica en un sistema de procesado de alimentos.

5 Otra ventaja más de la presente invención es que proporciona control mejorado de la contaminación biológica en un sistema de procesado de bebidas.

Otra ventaja más de la presente invención es que proporciona control mejorado de la contaminación biológica en un sistema de agua recreativa.

10 Otra ventaja de la presente invención es que proporciona un método mejorado para desinfectar una superficie dura.

Otra ventaja de la presente invención es que proporciona un método de blanqueamiento mejorado para el lavado de prendas sucias y para la fabricación de materiales celulósicos.

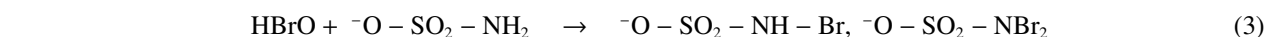
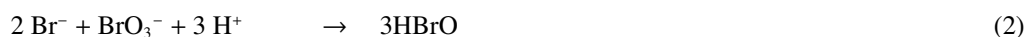
15 Y, otra ventaja de la presente invención es que proporciona un método mejorado para lavar artículos alimenticios, tales como fruta u otros artículos alimenticios.

Otros objetivos y ventajas de la presente invención serán evidentes al revisar la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones adjuntas.

### 20 Descripción detallada de la invención

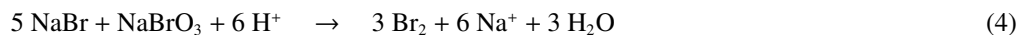
La presente invención proporciona una pluralidad de formulaciones y métodos para generar una amplia concentración de compuestos de bromo oxidante estable para el control de la contaminación biológica en agua de refrigeración y otros sistemas industriales.

La estrategia empleada por la presente invención utiliza cloruro de bromo como fuente de bromo, y este material sirve también como agente oxidante. La disolución se enfría a continuación hasta una temperatura preferentemente de menos de 25°C e incluso más preferentemente de menos de 10°C. Un estabilizante ácido o disolución estabilizante ácida, tal como ácido sulfámico, se añade a continuación a la disolución para rebajar el pH de la disolución a menos de 2. Se añade a continuación estabilizante adicional para conseguir iguales cantidades molares con relación al bromo para una óptima estabilización. Sin estar limitados por la teoría, se cree que ocurren las siguientes reacciones:



y otros compuestos de bromo oxidante estable

Dado que el bromo, bromato y sulfamato coexisten en la siguiente disolución, de la reacción (1) a la reacción (3) ocurre secuencialmente unas con respecto a otras. Sin estar limitados por la teoría, la existencia de un estabilizante de bromo oxidante y la correcta relación de bromuro a bromato se cree que previenen la formación de bromo según la siguiente reacción:



Si la reacción (4) sucediera en lugar de la reacción (2), la mitad de la fuente de bromo en bruto se convertiría de nuevo en bromuro no oxidante y no biocida según la reacción (5):



Sin embargo, un análisis de los productos preparados según la presente invención confirma que el rendimiento de la reacción es más alto del 50%. De hecho, más del 80% de la fuente de bromo se convirtió a formas de bromo oxidadas. Por consiguiente, se consiguió un rendimiento de la reacción de por lo menos 80%.

El tiempo de reacción para las reacciones 1-3 a un pH de menos de 2 varía de 5 a 10 minutos con buena agitación. Si el producto no se va a usar inmediatamente, se añade una base fuerte, tal como NaOH, para elevar el pH del producto hasta un nivel mayor de 13 haciendo el producto térmicamente estable. Durante el ajuste del pH, el control de temperatura es importante porque el incremento de temperatura por el calor generado de la reacción ácido-base puede provocar que el producto se descomponga. Por consiguiente, puede ser necesaria la refrigeración.

65 El producto fabricado con el procedimiento anterior tiene buena estabilidad térmica y una alta concentración de halógeno total disponible, tan alta como 34% de Br<sub>2</sub>.

## ES 2 320 717 T3

El compuesto de bromo oxidante estable de la presente invención se puede usar para proporcionar control mejorado de la contaminación biológica en sistemas de agua industrial, sistemas de procesamiento de pasta papelera y papel, sistemas de procesamiento de bebidas y sistemas de agua recreativa. El compuesto de bromo oxidante estable de la presente invención se puede usar también como agente de blanqueo y para desinfectar una superficie dura. Solo a modo de ejemplo, la presente invención se puede añadir a un medio acuoso usado para transportar alimentos a través de varios sistemas de procesamiento y también para desinfectar equipo de procesamiento y corrientes de agua de desecho.

Se debe entender que serán evidentes para los expertos en la técnica varios cambios y modificaciones de las realizaciones presentemente preferidas descritas aquí. Tales cambios y modificaciones se pueden hacer sin apartarse del alcance de la presente invención y sin disminuir sus ventajas concomitantes. Se pretende por lo tanto que tales cambios y modificaciones estén cubiertos por las reivindicaciones adjuntas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para generar un compuesto de bromo oxidante estable, comprendiendo el método las siguientes etapas:

preparar una disolución de sosa cáustica que comprende un estabilizante de halógeno, agua y un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, siendo seleccionado el estabilizante de halógeno del grupo que consiste en R-NH<sub>2</sub>, R-NH-R<sup>1</sup>, R-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, R-SO<sub>2</sub>-NHR<sup>1</sup>, R-CO-NH<sub>2</sub>, R-CO-NH-R<sup>1</sup> y R-CO-NH-CO-R<sup>1</sup> en las que R es un grupo hidroxilo, un grupo alquilo o un grupo aromático y R<sup>1</sup> es un grupo alquilo o un grupo aromático,

añadir cloruro de bromo a la disolución mientras se mezcla la disolución, y

enfriar la disolución.

15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el estabilizante de halógeno se selecciona del grupo que consiste en sacarina, bencenosulfonamida, urea, tiourea, creatinina, ácidos cianúricos, alquilhidantoínas, monoetanolamina, dietanolamina, sulfonamidas orgánicas, biuret, ácido sulfámico, sulfamatos orgánicos y melamina.

20 3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la disolución cáustica tiene un pH después de la adición de cloruro de bromo de más de 13.

25 4. El método de la reivindicación 1, 2 o 3, en el que la etapa de añadir cloruro de bromo está **caracterizada** adicionalmente porque se añade dicho compuesto en una cantidad molar aproximadamente igual a una cantidad molar de estabilizante de halógeno y aproximadamente la mitad de una cantidad molar de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo.

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa de enfriamiento está **caracterizada** adicionalmente porque se enfría la disolución hasta una temperatura de menos de 25°C.

30 6. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la etapa de añadir cloruro de bromo se realiza sin exponer el cloruro de bromo al aire.

35 7. El método de la reivindicación 1 o 2, que comprende adicionalmente la siguiente etapa después de la adición de cloruro de bromo:

añadir un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo a la disolución para incrementar el pH de la disolución por encima de 13.

40 8. Un método para generar un compuesto de bromo oxidante estable, comprendiendo el método las siguientes etapas:

preparar una disolución cáustica que comprende un estabilizante de halógeno, agua y un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, siendo seleccionado el estabilizante de halógeno del grupo que consiste en sacarina, bencenosulfonamida, urea, tiourea, creatinina, ácidos cianúricos, alquilhidantoínas, monoetanolamina, dietanolamina, sulfonamidas orgánicas, biuret, ácido sulfámico, sulfamatos orgánicos y melamina,

añadir cloruro de bromo a la disolución en una cantidad molar aproximadamente igual a una cantidad molar de estabilizante de halógeno y aproximadamente la mitad de una cantidad molar de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y sin exponer el cloruro de bromo al aire,

mezclar la disolución,

enfriar la disolución hasta una temperatura de menos de 25°C, y

55 añadir un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo a la disolución para incrementar el pH de la disolución por encima de 13.

60

65