



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

06-75934

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

COMPOSICIONES BIOCIDAS SINERGISTICAS QUE INCLUYEN

UNA SAL THP

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

RHODIA UK LIMITED

DOMICILIO

BRISTOL, REINO UNIDO

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,

Poder. Correo, Acta de Solicitudes
Fm. 04-09-2006



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-075934-00000-0000
Esp: Feb: 2006-08-02 17:16:59 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTES II
Eve: 379 FASE NACIONAL II
Act 411 PRESENTACION Folio: 56

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

- 1 ☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo I. ☒ Capítulo II.

2 S LICITANTE (71)	Nombre: RHODIA UK LIMITED sociedad constituida y existente bajo las leyes de Reino Unido Dirección: Oak House, Reeds Crescent Watford, Herts WD24 4QP Reino Unido Domicilio: Watford, Herts WD24 4QP Reino Unido	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
--------------------------	--	---

3 REPRESENTANTE O AP DERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@camyp.com Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>438.019</u> T.P <u>31.929</u>
-----------------------------------	---	---

4 INVENT R (ES) (72)	1. TALBOT, Robert, Eric 3 Meriden close, Cannock, Staffordshire WS 11 1QB, Reino Unido 2. JONES, Christopher Raymond 110 Sutherland Road, Cheslyn Hay, Staffordshire WS6 7BS Reino Unido
----------------------------	---

5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/GB2005/0000373</u> Fecha: <u>3 de febrero de 2005</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2005/074688 A3</u> Fecha: <u>18 de agosto de 2005</u>
--

6 TÍTULO (54) COMPOSICIONES BIOCIDAS SINERGÍSTICAS QUE INCLUYEN UNA SAL THP
--

7 Clasificación Internacional (51) <u>A01N 57/34</u>

8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>GB</u>	(32) Fecha <u>3 de febrero de 2004</u>	(31) Número de Solicitud <u>0402395.8</u>
--	----------------------------------	---	--

9 Comprobante de pago No.: 06-55,829 Fecha: 24 de julio de 2006

10

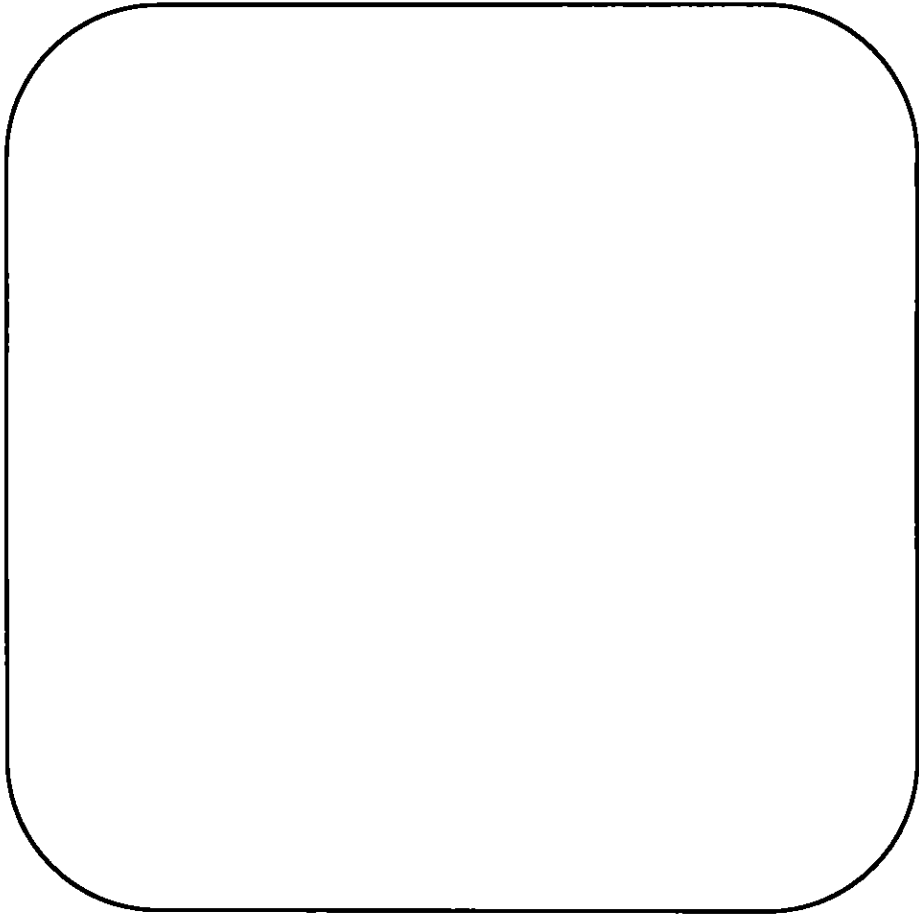
Anexos:

2

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 463.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

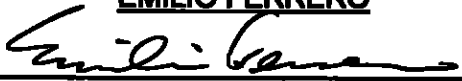
FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

NNJ

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2005/074688 A3**

Descripción:

Páginas 11 en el idioma original

Páginas 11 en español

Reivindicaciones: Número (s) 20

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.**

3. ☒ **Extracto de publicación.**

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
18 August 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/074688 A3

(51) International Patent Classification⁷: A01N 57/34,
C02F 5/14 // (A01N 57/34, 25:30, 25:10)

(21) International Application Number:
PCT/GB2005/000373

(22) International Filing Date: 3 February 2005 (03.02.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0402395.8 3 February 2004 (03.02.2004) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): RHODIA
CONSUMER SPECIALITIES LIMITED [GB/GB];
Oak House, Reeds Crescent, Watford, Hertfordshire
WD24 4QP (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): TALBOT, Robert,
Eric [GB/GB]; 3 Meriden close, Cannock, Staffordshire
WS11 1QB (GB). JONES, Christopher, Raymond
[GB/GB]; 110 Sutherland Road, Cheslyn Hay, Stafford-
shire WS6 7BS (GB).

(74) Agent: BARKER, Brettell; 138 Hagley Road, Edgbaston,
Birmingham B16 9PW (GB).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
17 November 2005

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: SYNERGISTIC BIOCIDAL COMPOSITIONS COMPRISING A THP SALT

(57) Abstract: A synergistic composition comprising a THP salt and a biopenetrant, in which the biopenetrant comprises a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being terminated by a mono- or diphosphonated unsaturated carboxylic acid group or having such monomers incorporated into the polymer backbone. This composition acts synergistically to enhance the biocidal efficacy of the THP salt against both planktonic (free-swimming) and sessile (attached) bacteria, and also acts synergistically to enhance the efficacy of the THP salt in the dissolution of iron sulphide scale.

WO 2005/074688 A3

SYNERGISTIC COMPOSITIONS

This invention relates to synergistic biocidal or metal sulphide dissolving compositions.

5

The present invention is a selection invention relative to our published P.C.T. application WO 99/33345.

The said WO 99/33345 discloses synergistic biocidal compositions comprising "THP", a non-surfactant biopenetrant compatible with "THP" and optionally a surfactant.

The term "THP" is defined in WO 99/33345 as meaning either a tetrakis(hydroxyalkyl)phosphonium salt or a tris(hydroxyalkyl)phosphine.
15 To avoid confusion we shall hereinafter refer to "THP salts" or "THP" respectively.

Examples of non-surfactant biopenetrants disclosed in the said WO 99/33345 include phosphonated derivatives of carboxylic acids, for example the phosphonated telomers disclosed in our published
20 European applications EP-A-0 491 391 and EP-A-0 861 846.

Other non-surfactant biopenetrants disclosed in the said WO 99/33345 include a copolymer of N, N, N', N'-tetramethyl-1,2-diaminoethane with
25 bis(2-chloroethyl)ether. This is commercially available under the trade name WSCP and will hereinafter be so referred to.

Where surfactants are used, examples disclosed in the said WO 99/33345 include sulphonated (anionic) surfactants and cationic surfactants such as
30 those based on quaternary ammonium compounds, as well as non-ionic, amphoteric and semi-polar surfactants.

We have now unexpectedly found that where the biopenetrant is a phosphonic acid-tipped polymer or copolymer, it acts synergistically with a THP salt to considerably enhance the biocidal efficacy of the THP salt against both planktonic (free-swimming) and sessile (attached) bacteria.

It has also unexpectedly been found that where the biopenetrant is a phosphonic acid-tipped polymer or copolymer, it acts synergistically with a THP salt to enhance the efficacy of the THP salt in the dissolution of metal sulphide, especially iron sulphide, scale.

Accordingly, the present invention provides a synergistic composition comprising:

- (i) a THP salt (as hereinbefore defined) and
- (ii) a biopenetrant

in which the biopenetrant comprises a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being either terminated by a mono- or di-phosphonated unsaturated carboxylic acid or having such monomers incorporated into the polymer backbone.

The synergistic composition may be a synergistic biocidal composition and/or a synergistic metal sulphide (e.g. iron sulphide) dissolving composition.

Preferably, the THP salt is tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulphate (THPS). Other THP salts include the phosphite, bromide, fluoride, chloride, phosphate, carbonate, acetate, formate, citrate, borate, and silicate.

The biopenetrant may comprise a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being either terminated by
5 vinylphosphonic acid (VPA) or vinylidene-1, 1-diphosphonic acid (VDPA) or having such monomers incorporated into the polymer backbone; accordingly the biopenetrant may be a random copolymer incorporating VPA and/or VDPA monomers.

10 The polymer or copolymer of the biopenetrant may suitably be a polyacrylate or an acrylate/sulphonate copolymer.

In accordance with preferred embodiments of the present invention, the biopenetrant may be a polyacrylate terminated with vinylphosphonic acid,
15 (hereinafter "VPA end-capped polymer") or with vinylidene-1, 1-diphosphonic acid (hereinafter "VDPA end-capped polymer"), or may be a polyacrylate incorporating VPA and/or VDPA monomers.

In other preferred embodiments, the biopenetrant may be an
20 acrylate/sulphonate copolymer terminated with vinylidene-1, 1-diphosphonic acid (hereinafter "VDPA end-capped copolymer") or with vinylphosphonic acid (hereinafter "VPA end-capped co-polymer"), or may be an acrylate/sulphonate copolymer incorporating VPA and/or VDPA monomers.

25

In the composition of the present invention, the preferred ratio of VPA or VDPA end-capped polymer or copolymer to THP salt, is, when expressed as a percentage by weight, in the range of from 0.5 to 50%, such as from 0.5 to 30%; preferably from 1 to 25%, such as from 1 to 20%, for
30 example from 1 to 10% or from 2 to 8%; most preferably from 1 to 5%,

for example from 3 to 5% (based upon active solids and upon a 1 to 74%, for example a 50%, active THP salt formulation).

In one embodiment, the biopenetrant is a VPA end-capped polymer or
5 VDPA end-capped copolymer.

The preferred ratio of VPA end-capped polymer or VDPA end-capped copolymer to THP salt is, when expressed as a percentage by weight, in the range of from 0.5 to 50%, such as from 0.5 to 30%; preferably from
10 1 to 25%, such as from 1 to 20%, for example from 1 to 10% or from 2 to 8%; most preferably from 1 to 5%, for example from 3 to 5% (based upon active solids and upon a 1 to 74%, for example a 50%, active THP salt formulation).

15 The composition may, in one embodiment, be provided in the form of a solution, for example an aqueous solution.

Alternatively the composition may be supplied as a solid, for example a solid formed by coating the components onto, or absorbing the
20 components into, a powdery granular or porous acid substrate such as adipic acid or by incorporation into a waxy substrate.

As noted above, the compositions according to the present invention may be used as biocides against both planktonic (free-swimming) and sessile
25 (attached) bacteria.

We have found that the compositions according to the present invention are equally effective in reducing the level of general heterotrophic bacteria and of sulphate reducing bacteria in waters.
30

The invention therefore also provides a method of treating a water system contaminated, or liable to contamination, with microbes such as bacteria, fungi or algae, which method comprises adding to said system separately or together, a biocidally active amount of a THP salt and a biopenetrant, in which the biopenetrant comprises a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being terminated by a mono- or di-phosphonated unsaturated carboxylic acid group or being a random copolymer containing a mono or di-phosphonated unsaturated carboxylic acid, thereby killing at least some of said microbes.

The water system may, for instance, be contaminated with bacterial slime and/or planktonic bacteria. The invention may be of use for treating aerobic systems such as cooling towers, paper processing systems and waste water systems, and also for anaerobic systems, such as oil wells, e.g. during secondary recovery. The invention may also be suitable for use in the preservation of slurries and functional fluids, such as drilling muds, completion fluids, stimulation fluids and fracturing fluids.

As mentioned above, the compositions according to the present invention may also be used to dissolve metal sulphides, preferably iron sulphide; in particular they may be used to dissolve iron sulphide scale. However, the metal sulphide may be lead sulphide or zinc sulphide or a combination of iron or lead and zinc sulphides.

25

The iron sulphide may typically be troilite (FeS) or pyrite (FeS₂), but any iron sulphide species can be dissolved using the invention.

The invention therefore also provides a method of treating a water system containing or in contact with a metal sulphide scale, for example an iron sulphide scale, which method comprises adding to said system separately or

30

together, a THP salt and a biopenetrant, in which the biopenetrant comprises a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being terminated by a mono- or di-phosphonated unsaturated carboxylic acid group or being a random copolymer containing a mono or di-phosphonated unsaturated carboxylic acid, thereby dissolving at least part of said scale.

The invention may be of use in the oil and gas industry, for treating systems such as oil wells, gas wells, pipelines, storage vessels and production equipment, e.g. during secondary recovery, and in other industrial water systems, for instance in paper industry systems.

The present invention will be illustrated by way of the following examples.

In the examples, the various abbreviations have the following meaning:

VPA polymer: a vinylphosphonic acid-terminated polyacrylate of molecular weight about 4000

VDPA copolymer: a vinylidene-diphosphonic acid-terminated acrylate/sulphonate copolymer of molecular weight 5000 - 6000

GHB: general heterotrophic bacteria

SRB: sulphate reducing bacteria

WHO water: World Health Organisation Standard Hardness Water (see TABLE I below)

SMOW water: Standard Mean Ocean Water (see TABLE II below)

THPS: a 50% aqueous solution of
5 tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulphate

WSCP: copolymer of N, N, N', N'-tetramethyl-1,2-diamino
ethane and bis(2-chloroethyl)ether.

10

TABLE I WHO Standard Hardness Water	
1 litre contains:	
CaCl ₂ (anhydrous)	0.305 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.139 g

TABLE II Standard Mean Ocean Water	
5 litres contain:	
NaCl	122.65 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	55.52 g
Na ₂ SO ₄	20.45 g
CaCl ₂ .2H ₂ O	7.69 g
KCl	3.48 g

NaHCO ₃	1.00 g
KBr	0.50g
pH adjusted to 8.2 by means of 0.1N NaOH	

Example 1

Quantitative Suspension Test (Planktonic Bacteria) in WHO water

5

10	Test Product	Log Reduction of General Heterotrophic Bacteria (based upon 50ppm al THPS)	
		Contact period	
		1 hour contact	3 hour contact
15	Control	0	0
	Unformulated THPS	1	5.8
	THPS/VPA polymer*	7.4	Total kill
	THPS/VDPA polymer*	7.4	Total kill
	THPS/0.7% WSCP	3.7	7.4

Example 2

20 Quantitative Suspension Test in Deinking water

Test Product	Log reduction values for 75ppm al THPS/3 hour contact	
	GHB	SRB
Control	0	0
Unformulated THPS	3.8	3

THPS/VPA polymer* 5.1 3

Example 3
Biofilm (sessile) tests: freshwater (WHO)

5

Test Product Viable bacteria (GHB) after 75ppm al THPS dosed for 3 hours

	Control	1x10 ³
10	Unformulated THPS	1x10 ³
	THPS/VPA polymer*	1x10 ³
	THPS/VDPA polymer*	< 10
	THPS/2% sulphonated surfactant (a)	1x10 ³

15 Example 4
Biofilm tests: seawater (SMOW)

Test Product Viable bacteria after 75ppm al THPS dosed for 3 hours

20

		GHB	SRB
	Control	1x10 ⁴	1x10 ⁴
	Unformulated THPS	1x10 ³	1x10 ⁴
25	THPS/VPA polymer*	< 10	< 10
	THPS/VDPA polymer*	1x10 ³	1x10 ³
	THPS/5% quaternary ammonium compound(b)	1x10 ³	1x10 ³

*In each case, the ratio of THPS to "polymer" was 50% a.i. THPS to 5%
30 "polymer", the "polymer" comprising 25% solids as the sodium salt.

(a) A di-sodium salt of a mixed mono- and di-alkyl disulphonated diphenyl oxide, available as DOWFAX® 2A1.

(b) An alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride, available as
5 EMPIGEN®BAC 50.

Example 5

Iron sulphide dissolution tests

10 The following solutions were made:

(a)THPS: - THPS (26.6g) + de-ionised water (73.4g)

(b)VPA polymer: - VPA polymer solution having 20% active ingredient
(20g) + de-ionised water (80g)

15 (c)VDPA polymer: - VDPA polymer solution having 20% active
ingredient (20g) + de-ionised water (80g)

(d)THPS/ 5% VPA polymer: - THPS (26.6g) + VPA polymer solution
having 20% active ingredient (5g) + de-ionised water (68.4g)

(e)THPS/ 5% VDPA polymer: - THPS (26.6g) + VDPA polymer solution
20 having 20% active ingredient (5g) + de-ionised water (68.4g)

(f)THPS / 20% VPA polymer: - THPS (26.6g) + VPA polymer solution
having 20% active ingredient (20g) + de-ionised water (53.4g)

(g)THPS / 20% VDPA polymer: - THPS (26.6g) + VDPA polymer
solution having 20% active ingredient (20g) + de-ionised water (53.4g)

25

To each of these solutions was added 2g (accurately weighed) of an iron
sulphide field scale (from a water injection system). The solutions were
then stirred in a heated water bath for 20hrs at 50°C, after this time they
were filtered through a weighed filter paper. The filter paper and solids
30 were then allowed to dry before re-weighing; the weight of solids
remaining was therefore determined, and the % weight loss calculated.

The iron concentrations in the filtered solutions were also measured using the iron method on the Hach DR2000 spectrophotometer.

Dissolver	pH	% wt loss	Fe ³⁺ concentration in solution ppm
(a)THPS	3.23	63	3120
(b)VPA polymer	4.54	60	1310
(c)VDPA polymer	3.28	47	1430
(d)THPS + 5% VPA polymer	3.77	74	3320
(e)THPS + 5% VDPA polymer	3.13	78	3560
(f)THPS + 20% VPA polymer	3.94	76	3480
(g)THPS + 20% VDPA polymer	2.99	83	5260

CLAIMS

1. A synergistic composition comprising:
 - 5 (i) a THP salt (as hereinbefore defined) and
 - (ii) a biopenetrant, in which the biopenetrant comprises a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being terminated by a mono- or di-phosphonated unsaturated carboxylic acid
 - 10 group or having such monomers incorporated into the polymer backbone.
2. A composition according to Claim 1, in which the THP salt is tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium sulphate.
- 15 3. A composition according to Claim 1, in which the THP salt is tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium phosphite, bromide, fluoride, chloride, phosphate, carbonate, acetate, formate, citrate, borate or silicate.
- 20 4. A composition according to any one of Claims 1 to 3 wherein the biopenetrant comprises a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being either terminated by vinylphosphonic acid (VPA) or vinylidene-1, 1-diphosphonic acid (VDPA) or having such
- 25 monomers incorporated into the polymer backbone.
5. A composition according to any one of Claims 1 to 4 wherein the polymer or copolymer of the biopenetrant is a polyacrylate or an acrylate/sulphonate copolymer.

6. A composition according to Claim 5, in which the biopenetrant is a VPA end-capped polymer or a VDPA end-capped polymer (both as hereinbefore defined) or a polyacrylate incorporating VPA and/or VDPA monomers.

5

7. A composition according to Claim 5, in which the biopenetrant is a VDPA end-capped copolymer or a VPA end-capped copolymer (both as hereinbefore defined) or an acrylate/sulphonate copolymer incorporating VPA and/or VDPA monomers.

10

8. A composition according to Claim 6 or 7, in which the proportion of VPA or VDPA polymer or copolymer is in the range of from 1 to 50% by weight, (based upon active solids and a 1 to 74% THP salt formulation).

15

9. A composition according to Claim 8, in which the proportion is in the range of from 1 to 25% by weight.

10. A composition according to Claim 9, in which the proportion is in the range of from 1 to 5% by weight.

20

11. A synergistic biocidal composition, substantially as described herein with reference to the Examples.

25 12. A synergistic iron sulphide dissolving composition, substantially as described herein with reference to the Examples.

13. The use of a composition according to any one of Claims 1 to 11 as a biocide.

30

14. The use of Claim 13 wherein the use is against planktonic (free-swimming) and/or sessile (attached) bacteria.
15. The use of Claim 13 or Claim 14 wherein the use is in reducing the level of general heterotrophic bacteria and/or of sulphate reducing bacteria in water.
16. A method of treating a water system contaminated, or liable to contamination, with microbes such as bacteria, fungi or algae, which method comprises adding to said system separately or together, a biocidally active amount of a THP salt and a biopenetrant, in which the biopenetrant comprises a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being terminated by a mono- or di-phosphonated unsaturated carboxylic acid group or being a random copolymer containing a mono or di-phosphonated unsaturated carboxylic acid, thereby killing at least some of said microbes.
17. The use of a composition according to any one of Claims 1 to 10 and 12 to dissolve metal sulphide.
18. The use of Claim 17 wherein the metal sulphide is iron sulphide scale.
19. A method of treating a water system containing or in contact with an metal sulphide scale, which method comprises adding to said system separately or together, a THP salt and a biopenetrant, in which the biopenetrant comprises a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being terminated by a mono- or di-phosphonated unsaturated carboxylic acid group or being a random copolymer

15

containing a mono or di-phosphonated unsaturated carboxylic acid, thereby dissolving at least part of said scale.

20. The method of Claim 19 wherein the scale is iron sulphide scale.

5

COMPOSICIONES BIOCIDAS SINERGÍSTICAS QUE INCLUYEN UNA SAL THP

Este invento se relaciona con compuestos biocidas sinérgicos o disolventes de sulfuro de metal.

La presente invención es una invención de selección relacionado con nuestra ya publicada aplicación P.C.T WO 99/33345

La mencionada WO/33345 expone compuestos biocidas sinérgicos que incluyen "THP", un biopenetrante no-surfactante compatible con "THP" y un surfactante opcional.

El término "THP" es definido en WO 99/33345 indicando o una sal de tetrakis (hidroxialkil) fosfonio o un tris (hidroxialkil)fosfina. Para evitar confusiones nosotros a partir de aquí nos referiremos a "sales THP" o "THP" respectivamente.

Los ejemplos de biopenetrantes no-surfactantes expuestos en la mencionada WO 99/33345 incluyen derivados fosfonados de ácidos carboxílicos, por ejemplo los telómeros fosfonados expuestos en nuestra publicación europea EP-A-0 491 391 y EP-A 861 846.

Otros biopenetrantes no-surfactantes expuestos en la mencionada WO/33345 incluyen un copolímero de N,N, N', N'-tetrametil-1,2-diaminoetano con bis(2-cloroetil)éter. Este es disponible comercialmente bajo la marca registrada WSCP y así será mencionado aquí a partir de este momento.

Donde los surfactantes son usados, los ejemplos expuestos en la mencionada WO/33345 incluyen surfactantes sulfonados (aniónicos) y surfactantes catiónicos

tales como aquellos basados en compuestos de amonio cuaternario, así como surfactantes no iónicos, anfotéricos y semipolares .

Nosotros ahora hemos inesperadamente encontrado que donde el biopenetrante es un polímero o copolímero terminado con ácido fosfónico, el actúa sinérgicamente con una sal THP aumentando significativamente la eficacia biocida de la sal THP contra ambas bacterias plantónica (nadado-libre) y sesil (fijadas).

También se ha encontrado inesperadamente que donde el biopenetrante es un polímero o copolímero punteado con ácido fosfónico, el actúa sinérgicamente con una sal THP aumentando significativamente la eficacia biocida de la sal THP en la disolución de sulfuros de metal, especialmente película (scale) de sulfuro de hierro.

Consecuentemente, la presente invención proporciona una composición sinérgica que incluye

- i) una sal THP (como se definió aquí) y
- ii) un biopenetrante.

En el que el biopenetrante incluye un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero está o terminado por un ácido carboxílico mono o difosfonado o tiene tales monómeros incorporados dentro de la columna del polímero.

La composición sinérgica puede ser una composición biocida sinérgica y/o una composición disolvente de sulfuros de metal (por ejemplo sulfuro de hierro) sinérgica.

Preferiblemente, la sal THP es sulfato de tetrakis (hidroxialkil) fosfonio (THPS). Otras sales THP incluyen fosfito, bromuro, fluoruro, cloruro, fosfato, carbonato, acetato, formato, citrato, borato y silicato.

El biopenetrante puede incluir un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico no saturado con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero el cual está o terminado por ácido vinilfosfónico (VPA) o vinilidene-1, ácido 1-difosfónico (VDPA) o incluye tales monómeros dentro de la columna del polímero; consecuentemente el biopenetrante puede ser un copolímero aleatorio que incluye monómeros VPA y/o VDPA.

El polímero o copolímero del biopenetrante puede adecuadamente ser un copolímero de poliacrilato o de acrilato/sulfonato.

De acuerdo con las incorporaciones preferidas de la presente invención, el biopenetrante puede ser un poliacrilato terminado con un ácido vinilfosfónico (aquí llamado a partir de ahora "polímero terminado con VPA") o con ácido vinilidene-1,1-difosfónico (aquí llamado a partir de ahora "polímero terminado con VDPA"), o puede ser un poliacrilato que incorpora monómeros VPA y/o VDPA.

En otras incorporaciones preferidas, el biopenetrante puede ser un copolímero de acrilato/sulfonato terminado con ácido vinilidene-1,1-difosfónico (aquí llamado a partir de ahora "copolímero terminado con VDPA"), o con un ácido vinilfosfónico (aquí llamado a partir de ahora "copolímero terminado con VPA") o puede ser un acrilato/sulfonato que incorpora monómeros VPA y/o VDPA.

En la composición de la presente invención, la relación preferida de polímero o copolímero con extremo de VPA o VDPA a la sal THP, es , cuando se expresa en porcentaje en peso, en el rango de 0.5 a 50%, tal como de 0.5 a 30%, preferiblemente de 1 a 25 %, tal como de 1 a 20%, por ejemplo de 1 a 10% o de 2 a 8%; mas preferiblemente de 1 a 5%, por ejemplo de 3 a 5% (basado en sólidos activos y en 1 a 74% , por ejemplo un 50%, de formulación de sal THP activa).

En una incorporación, el biopenetrante es un polímero terminado con VPA o un copolímero terminado con VDPA.

La relación preferida de polímero terminado con VPA o copolímero terminado con VDPA a sal THP, es, cuando se expresa en porcentaje en peso, en el rango de 0.5 a 50%, tal como de 0.5 a 30%, preferiblemente de 1 a 25 %, tal como de 1 a 20%, por ejemplo de 1 a 10% o de 2 a 8%; mas preferiblemente de 1 a 5%, por ejemplo de 3 a 5% (basado en sólidos activos y en 1 a 74% , por ejemplo un 50%, de formulación de sal THP activa).

La composición puede, en una incorporación, ser proveída en la forma de una solución, por ejemplo una solución acuosa.

Alternativamente la composición puede ser proveída como un sólido, por ejemplo un sólido cubierto por los componentes, o que absorbe los componentes, de un sustrato ácido polvoroso granular o poroso tal como un ácido adípico o por incorporación en un sustrato ceroso.

Como se observó antes, las composiciones de acuerdo a la presente invención pueden ser usadas como biocidas contra bacterias platónica (nadado-libre) y sesil (fijadas).

Nosotros hemos encontrado que las composiciones de acuerdo a la presente invención son igualmente efectivas reduciendo el nivel de bacteria heterotrófica general y de bacteria reductora de sulfato en el agua.

La invención en consecuencia también proporciona un método para tratar un sistema de agua contaminado, o responsable de contaminación, con microbios tales como bacterias, hongos y algas, método que comprende la adición a dicho sistema separada o conjuntamente, de una cantidad biocidicamente activa de una sal THP y un biopenetrante, en el que el biopenetrante incluye un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico no saturado con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero esta terminado por un grupo de ácido carboxílico no saturado mono o di-fosfonado o es un copolímero aleatorio que contiene ácido carboxílico no saturado mono o di-fosfonado, mediante lo cual matan al menos a algunos de los microbios mencionados.

El sistema de agua puede, por ejemplo, estar contaminado con lodos con bacterias y/o bacteria plantónica. La invención puede ser usada para tratar sistemas aeróbicos como torres de enfriamiento, sistemas procesadores de papel y sistemas de aguas servidas, y también sistemas anaeróbicos, tales como pozos de petróleo, por ejemplos durante recuperación secundaria. La invención puede ser también adecuada para usar en la preservación de lechadas y fluidos funcionales, tales como lodos de perforación, fluidos de complementación, fluidos de estimulación y fluidos de fracturamiento.

Como se menciona antes, los compuestos de acuerdo a la presente invención puede también ser usados para disolver sulfuros de metal, preferiblemente sulfuro de hierro; en particular ellos pueden ser usados para disolver película (scale) de sulfuro de hierro. Sin embargo, el sulfuro de metal puede ser sulfuro de plomo o sulfuro de zinc o una combinación de sulfuros de hierro o plomo y zinc.

El sulfuro de hierro puede ser típicamente troilita (FeS) o pirita (FeS_2), pero cualquier especie de sulfuro de hierro puede ser disuelta usando la invención.

La invención en consecuencia también proporciona un método para tratar un sistema de agua que contiene o esta en contacto con una película de sulfuro de metal, por ejemplo una película de sulfuro de hierro, método que comprende la adición a tal sistema separadamente o en conjunto de una sal THP y un biopenetrante, en el que el biopenetrante incluye un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico no saturado con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero esta terminado por un grupo de ácido carboxílico no saturado mono o di-fosfonado o es un copolímero aleatorio que contiene ácido carboxílico no saturado mono o di-fosfonado, mediante lo cual disuelven al menos parte de la película mencionada.

La invención puede ser usada en la industria del petróleo y el gas, para tratar sistemas como los pozos de petróleo, los pozos de gas, oleoductos, tanques de almacenamiento y equipos de producción, por ejemplo durante recuperación secundaria, y en otros sistemas de agua industrial, por ejemplo en los sistemas de la industria de papel.

La presente invención será ilustrada por medio de los siguientes ejemplos:

En los ejemplos, las distintas abreviaturas tienen los siguientes significados

Polímero VPA Un poliacrilato terminado con ácido vinilfosfónico de un peso molecular de cerca de 4000. .

Copolímero VDPA Un copolímero de acrilato/sulfonato terminado con ácido vinildene-difosfónico de peso molecular 5000 – 6000

- GHB

Bacteria heterotrófica general. .
- SRB:

Bacteria reductora de sulfato
- WHO Water

Organización Mundial de la Salud Agua de Dureza Estándar
(ver Tabla I abajo)
- SMOW Water

Agua Marina Promedio Estándar (ver Tabla II abajo)
- THPS

Solución acuosa al 50% de sulfato de tetrakis (hidroximetil) fosfonio
- WSCP

Copolímero de N,N, N', N'-tetrametil-1,2-diaminoetano y bis(2-cloroetil)éter

Tabla I	
WHO Agua de Dureza Estándar	
1 litro contiene	
CaCl ₂ (anhidrido)	0.305 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.130 g

Tabla II	
Agua de Mar Promedio Estándar	
5 litros contienen	
NaCl	122.65 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	55.52 g
Na ₂ SO ₄	20.45 g

CaCl ₂ . 2H ₂ O	7.69 g
KCl	3.48 g
NaHCO ₃	1.0 g
KBr	0.50 g
PH ajustado a 8.2 por medio de 0.1 N NaOH	

Ejemplo 1

Ensayo de Suspensión Cuantitativo (Bacteria Plantónica) en agua WHO

Producto de la Prueba Reducción Log de Bacteria Heterotrófica General
(basado en 50 ppm a.i THPS)

	Período de Contacto	
	1 hora	3 horas
Control	0	0
THPS no formulada	1	5.8
Polímero THPS/VPA*	7.4	Eliminación total
Polímero THPS/VDPA*	7.4	Eliminación total
THPS/0.7% WSCP	3.7	7.4

Ejemplo 2

Ensayo de Suspensión Cuantitativo en agua potable

Producto de la Prueba	Valores de reducción Log para 75 ppm a.i THPS/3 horas de contacto	
	GHB	SRB
Control	0	0
THPS no formulada	3.8	3.0
Polímero THPS/VPA*	5.1	3.0

Ejemplo 3

Ensayo de Biopelícula (sesil) agua WHO

Producto de la Prueba Bacteria viable (GHB) después de 75 ppm a.i THPS
dosificado por 3 horas.

Control	1 X 10 ⁵
THPS no formulada	1 X 10 ⁵
Polímero THPS/VPA*	1 X 10 ²
Polímero THPS/VDPA*	<10
THPS/2 % surfactante sulfonado (a)	1 X 10 ³

Ejemplo 4

Ensayo de Biopelícula agua de mar SMOW

Producto de la Prueba Bacteria viable (GHB) después de 75 ppm a.i THPS
dosificado por 3 horas.

	GHB	SRB
Control	1 X 10 ⁴	1 X 10 ⁶
THPS no formulada	1 X 10 ²	1 X 10 ⁴
Polímero THPS/VPA*	<10	<10
Polímero THPS/VDPA*	1 X 10 ²	1 X 10 ²
THPS/5 % compuesto de amonio cuaternario (b)	1 X 10 ²	1 X 10 ³

* En cada caso, la relación de THPS a "polímero" fue 50 % a.i THPS a 5% "polímero", el "polímero" incluyendo 25% de sólidos como la sal de sodio.

(a) una sal de disodio de una mezcla de oxido de difenil disulfonado mono y di-alkil, disponible como DOWFAX®2A1

(b) un cloruro de amonio alquil dimetil bencil disponible como EPIGEN®BAC 50

Ejemplo 4

Ensayos de Disolución de Sulfuro de Hierro

Las siguientes soluciones fueron hechas:

- (a) THPS: -THPS (26.6 g) + agua desionizada (73.4g)
- (b) Polímero VPA: - solución de polímero VPA con 20% de ingredientes activos (20g) + agua desionizada (80 g)
- (c) Polímero VDPA: - solución de polímero VDPA con 20% de ingredientes activos (20g) + agua desionizada (80 g)
- (d) THPS/ 5% polímero VPA : -THPS (26.6 g) + solución de polímero VPA con 20% de ingredientes activos (5 g) + agua desionizada (68.4 g)
- (e) THPS/ 5% polímero VDPA : -THPS (26.6 g) + solución de polímero VDPA con 20% de ingredientes activos (5 g) + agua desionizada (68.4 g)
- (f) THPS/ 20% polímero VPA : -THPS (26.6 g) + solución de polímero VPA con 20% de ingredientes activos (20 g) + agua desionizada (53.4 g)
- (g) THPS/ 20% polímero VDPA : -THPS (26.6 g) + solución de polímero VPA con 20% de ingredientes activos (20 g) + agua desionizada (53.4 g)

A cada una de estas soluciones fueron adicionadas 2 g. (medidos de manera precisa) de película de campo sulfuro de hierro (de un sistema de inyección de agua). Las soluciones fueron agitadas en un baño de agua caliente durante 20 horas a 50 °C, después de este tiempo ellas fueron filtradas a través de un papel de filtro previamente pesado. El papel de filtro y los sólidos fueron luego secados antes de volver a ser pesados; el peso de sólidos que permaneció fue en consecuencia determinado, y el % de pérdida de peso calculado.

Las concentraciones de hierro en la solución filtrada fueron también medidas usando el método del hierro en el espectrómetro Hach DR2000

Disolvente	pH	% de pérdida de peso	Concentración de Fe^{2+} en solución ppm
(a) THPS	3.23	63	3120
(b) Polímero VPA	4.54	60	1310
(c) Polímero VDPA	3.28	47	1430
(d) THPS + 5 % polímero VPA	3.77	74	3320
(d) THPS + 5 % polímero VDPA	3.13	78	3560
(d) THPS + 20 % polímero VPA	3.94	76	3480
(d) THPS + 20 % polímero VDPA	2.99	83	5260

REIVINDICACIONES

1. Una composición sinérgica que incluye:
 - (i) una sal THP (como se definió aquí antes) y
 - (ii) un biopentrante, en el que el biopentrante incluye un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero está terminado por un ácido carboxílico mono o di-fosfonado o tiene tales monómeros incorporados dentro de la columna del polímero.
2. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 1, en la cual la sal THP es sulfato de tetrakis(hidroximetil) fosfonio.
3. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 1, en la cual la sal THP es fosfito, bromuro, cloruro, fluoruro, cloruro, fosfato, carbonato, acetato, formato, citrato, borato o silicato de tetrakis(hidroximetil) fosfonio.
4. Una composición de acuerdo a las Reivindicaciones 1 a 3, donde el biopentrante incluye un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico no saturado con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero estando o terminado por ácido vinilfosfónico (VPA) o vinilidene-1, ácido 1-difosfónico (VDPA) o incluyendo tales monómeros dentro de la columna del polímero.
5. Una composición de acuerdo a las Reivindicaciones 1 a 4, donde el polímero o copolímero del biopentrante es un poliacrilato o un copolímero acrilato/sulfonato.

6. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 5, en la cual el biopenetrante es un polímero terminado con VPA o un polímero terminado con VDPA (ambos como se definieron aquí antes) o un poliacrilato que incorpora los monómeros VPA y/o VDPA.
7. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 5, en la cual el biopenetrante es un copolímero terminado con VPA o un copolímero terminado con VDPA (ambos como se definieron aquí antes) o un acrilato/sulfonato que incorpora los monómeros VPA y/o VDPA.
8. Una composición de acuerdo a las Reivindicaciones 6 o 7, en la cual la proporción de polímero o copolímero VPA o VDPA esta en el rango de 1 a 50% en peso, (basado en sólidos activos y un 1 a 74 % de formulación de sal THP)
9. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 8, en la cual la proporción es en el rango de 1 a 25 % en peso.
10. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 9, en la cual la proporción es en el rango de 1 a 5 % en peso.
11. Una composición biocida sinérgica, sustancialmente como se describió aquí con referencia a los Ejemplos.
12. Una composición disolvente de sulfuro de hierro sinérgica, sustancialmente como se describió aquí con referencia a los Ejemplos.
13. El uso de una composición de acuerdo a cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11 como un biocida.

14. El uso de la Reivindicación 13, donde el uso es contra bacteria plantónica (nadando libremente) y/o sesile (fijada).
15. El uso de la Reivindicación 13 o 14 donde el uso es para reducir el nivel de bacteria heterotrófica general y/o bacteria reductora de sulfato en agua.
16. Un método de tratar un sistema de agua contaminada, o responsable de contaminación, con microbios tales como bacterias, hongos y algas, método que comprende la adición a dicho sistema separada o conjuntamente, de una cantidad biocidamente activa de una sal THP y un biopenetrante, en el que el biopenetrante incluye un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico no saturado con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero esta terminado por un grupo de ácido carboxílico no saturado mono o di-fosfonado o es un copolímero aleatorio que contiene un ácido carboxílico no saturado mono o di-fosfonado, mediante lo cual matan al menos a algunos de los microbios mencionados.
17. El uso de la composición de acuerdo a cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10 y 12 para disolver sulfuro de metal.
18. El uso de la Reivindicación 17, donde el sulfuro de metal es una película de sulfuro de hierro.
19. Un método para tratar un sistema de agua que contiene o esta en contacto con una película de sulfuro de metal, método que comprende la adición a tal sistema separadamente o en conjunto, de una sal THP y un biopenetrante, en el que el biopenetrante incluye un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico no saturado con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero esta terminado por un grupo de ácido

carboxílico no saturado mono o di-fosfonado o es un copolímero aleatorio que contiene un ácido carboxílico no saturado mono o di-fosfonado, mediante lo cual disuelve al menos parte de la película mencionada.

20. El método de la Reivindicación 19 donde la película es de sulfuro de hierro.

RESUMEN: Una composición sinérgica que incluye una sal THP y un biopenetrante, en la cual el biopenetrante comprende un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero esta terminado por un ácido carboxílico mono o di-fosfonado o tiene tales monómeros incorporados dentro de la columna del polímero. Esta composición actúa sinérgicamente para aumentar la eficacia biocida de la sal THP contra ambas la bacteria plantónica (nadado libre) o sésil (fijada), y también actúa sinérgicamente para aumentar la eficiencia de la sal THP en la disolución de película (scale) de sulfuro de hierro.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/GB2005/000373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N57/34 C02F5/14
//(A01N57/34,25:30,25:10)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/33345 A (ALBRIGHT & WILSON UK LIMITED; JONES, CHRISTOPHER, RAYMOND; TALBOT, ROB) 8 July 1999 (1999-07-08) cited in the application page 1, line 1 - line 2 page 1, paragraph 4 - page 3, paragraph 1 page 5, paragraph 3 page 6, line 15 - line 18	1-3,5, 11-16
Y	page 7, paragraph 3 page 8, paragraph 4 page 16, paragraph 2 - paragraph 3 claims 1,2	1-3,5, 11-16
Y	EP 0 861 846 A (RHODIA CONSUMER SPECIALTIES LIMITED; ALBRIGHT & WILSON UK LIMITED) 2 September 1998 (1998-09-02) page 2, line 30 - page 3, line 57	1-3,5, 11-16
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2005

Date of mailing of the international search report

23/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5010 Patentplan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

37
Inventor Application No
PCT/GB2005/000373

G(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 491 391 A (ALBRIGHT & WILSON LIMITED; ALBRIGHT & WILSON UK LIMITED; RHODIA CONSUM) 24 June 1992 (1992-06-24) page 3, line 4 - page 4, line 54	1-3, 5, 11-20
X, Y	WO 00/21892 A (ALBRIGHT & WILSON UK LIMITED; ODELL, BARBARA; JONES, CHRISTOPHER, RAYM) 20 April 2000 (2000-04-20) page 1, line 3 - line 8 page 2, line 1 - line 22 page 3, line 21 - line 22 page 3, line 30 - page 4, line 1	17-20
A	WO 99/29957 A (ALBRIGHT & WILSON UK LIMITED; ZAKIKHANI, MOHSEN) 17 June 1999 (1999-06-17) page 2, line 9 - line 11 page 2, line 16 - line 17	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. application No
 PCT/GB2005/000373

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9933345	A	08-07-1999	AT 226393 T 15-11-2002
			AU 736266 B2 26-07-2001
			AU 2275399 A 19-07-1999
			CA 2316363 A1 08-07-1999
			DE 69808968 D1 28-11-2002
			DE 69808968 T2 11-09-2003
			DK 1041885 T3 17-02-2003
			WO 9933345 A1 08-07-1999
			EP 1041885 A1 11-10-2000
			ES 2186252 T3 01-05-2003
			JP 2001527028 T 25-12-2001
			NO 20003267 A 02-08-2000
			NZ 505301 A 31-05-2002
			PT 1041885 T 31-03-2003
			TW 492840 B 01-07-2002
			US 6784168 B1 31-08-2004
EP 0861846	A	02-09-1998	AT 236175 T 15-04-2003
			AU 727273 B2 07-12-2000
			AU 5627498 A 03-09-1998
			CA 2230517 A1 26-08-1998
			DE 69812753 D1 08-05-2003
			DE 69812753 T2 05-02-2004
			DK 861846 T3 21-07-2003
			EP 0861846 A2 02-09-1998
			ES 2196413 T3 16-12-2003
			GB 2322627 A, B 02-09-1998
			NO 980782 A 27-08-1998
			US 6071434 A 06-06-2000
EP 0491391	A	24-06-1992	AT 137756 T 15-05-1996
			AU 2009295 A 18-04-1996
			AU 667295 B2 21-03-1996
			AU 8978491 A 25-06-1992
			BR 9105481 A 01-09-1992
			CA 2057822 A1 19-06-1992
			DE 69119377 D1 13-06-1996
			DE 69119377 T2 26-09-1996
			DK 491391 T3 28-05-1996
			EP 0491391 A1 24-06-1992
			ES 2090222 T3 16-10-1996
			FI 915967 A 19-06-1992
			GB 2252322 A, B 05-08-1992
			GR 3020264 T3 30-09-1996
			JP 3225213 B2 05-11-2001
			JP 10072476 A 17-03-1998
			JP 2833895 B2 09-12-1998
			JP 4334392 A 20-11-1992
			KR 249658 B1 01-04-2000
			MX 9102651 A1 01-11-1992
			NO 915002 A 19-06-1992
			SG 54156 A1 16-11-1998
			US 5606105 A 25-02-1997
			US 5386038 A 31-01-1995
			ZA 9109861 A 25-11-1992
WO 0021892	A	20-04-2000	AU 6217499 A 01-05-2000
			EP 1133450 A1 19-09-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor Application No
PCT/GB2005/000373

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0021892	A		WO	0021892 A1	20-04-2000
			NO	20011504 A	31-05-2001
WO 9929957	A	17-06-1999	AU	1493999 A	28-06-1999
			EP	1040220 A1	04-10-2000
			WO	9929957 A1	17-06-1999
			GB	2332001 A	09-06-1999
			US	6485525 B1	26-11-2002

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference CDK2213	FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEAA16
International application No. PCT/GB2005/000373	International filing date (day/month/year) 03.02.2005	Priority date (day/month/year) 03.02.2004	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. A01N57/34 C02F5/14			
Applicant RHODIA UK LIMITED et al			
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau) a total of 3 sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 807 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).			
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 01.12.2005		Date of completion of this report 15.05.2006	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 851 epo nl Fax +31 70 340 - 3018		Authorized officer Lamers, W Telephone No. +31 70 340-3713 	

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/GB2005/000373

Box No. 1 Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the International application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
 - ☐ This report is based on translations from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ International search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4)
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)
2. With regard to the elements* of the International application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:

Description, Pages

1-11 as originally filed

Claims, Numbers

1-19 filed with telefax on 01.12.2005

☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing

3. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:
 - ☐ the description, pages
 - ☒ the claims, Nos. 20
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/GB2005/000373

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	1-19
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	1-19
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-19
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/GB2005/000373

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

Reference is made to the following documents:

- D1: WO 99/33345 A (ALBRIGHT & WILSON UK LIMITED; JONES, CHRISTOPHER, RAYMOND; TALBOT, ROB) 8 July 1999 (1999-07-08)
- D2: EP-A-0 861 846 (RHODIA CONSUMER SPECIALTIES LIMITED; ALBRIGHT & WILSON UK LIMITED) 2 September 1998 (1998-09-02)
- D3: EP-A-0 491 391 (ALBRIGHT & WILSON LIMITED; ALBRIGHT & WILSON UK LIMITED; RHODIA CONSUM) 24 June 1992 (1992-06-24)
- D4: WO 00/21892 A (ALBRIGHT & WILSON UK LIMITED; ODELL, BARBARA; JONES, CHRISTOPHER, RAYM) 20 April 2000 (2000-04-20)

V.a. Certain observations on the International application

V.a.1. Claims 10 and 11 do not fulfil the requirements of Rule 6.2(a) PCT, which does not allow the claims to rely on references to the description.

Furthermore, parts of the examples relate to a "vinylidene-diphosphonic acid-terminated acrylate/sulphonate copolymer of molecular weight 5000-6000". It is clear to the skilled person, that "acrylate" refers to an "acrylic acid" monomer. A polymerisable monomer "sulphonic acid" however does not exist. As it is thus not clear which monomer is described by the term "sulphonate", it is not possible to judge the novelty, inventive step and industrial applicability of the subject-matter of these claims.

V.a.2. Claims 4 and 6 relate to an "acrylate/sulphonate copolymer" which appears to be a preferred embodiment of the "copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid". They thus do not relate to a generalized broad description of a certain type of copolymer, but to a specific polymer, described by the chemical names of its monomers. It is clear to the skilled person, that "acrylate" refers to an "acrylic acid" monomer. A polymerisable monomer "sulphonic acid" however does not exist. The term "acrylate/sulphonate copolymer" used in claims 4 and 6 is therefore incomplete and

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/GB2005/000373

unclear and as neither the descriptive part nor the examples further define which monomer is meant by "sulphonate", the reader is left in doubt as to the meaning of the technical feature to which the term refers, thereby rendering the definition of the subject-matter of said claims unclear, Article 8 PCT.

V.c. Novelty

Document D1 discloses synergistic biocidal compositions comprising THP salts and adjuvants, and their use for water treatment. Adjuvants which are mentioned as particular preferred, include phosphono (co)polymers as disclosed in documents D2 and D3 (see D1: page 1, paragraph 1 and paragraph 4 - page 3, paragraph 1; page 6, lines 15 - 18; page 7, paragraph 3 - page 8, paragraph 4). These (co)polymers disclosed in D2 comprise polymers of acrylic acid, and acrylic acid/vinylsulphonic acid copolymers, both endcapped by 1-mono- or di-phosphonated 2-monophosphinated groups. The (co)polymers disclosed in D3 comprise polymers of unsaturated carboxylic acids with a partly phosphonated backbone.

Document D4 discloses (acidic) compositions for dissolving metal sulphides comprising THP salts. The document teaches, that additional water treatment agents may be added. A long list of such optional additives includes phosphonated telomers of acrylic acid and copolymers of acrylic acid, maleic, vinyl phosphonic, vinyl sulphonic acid and/or vinyl di-phosphonic acids (see D4: page 2, lines 1 - 22; page 3, lines 21-22 and line 29 - page 4, line 1).

Compositions comprising a THP salt and a biopenetrant as described in claims 1, 15 and 16 are not disclosed in D1 or D2. In as far as understandable (see point V.a. above), the subject matter of claims 1-19 is therefore novel (Art. 33(2) PCT).

V.d. Inventive Step

Document D1, which is considered to present the closest state of the art with respect to the biocidal activity of the compositions as claimed in the present application, discloses synergistic biocidal compositions comprising THP salts and adjuvants, and their use for

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/GB2005/000373

water treatment. Adjuvants which are mentioned as particular preferred include phosphono (co)polymers as disclosed in documents D2 and D3 (see D1: page 1, paragraph 1 and paragraph 4 - page 3, paragraph 1; page 6, lines 15 - 18; page 7, paragraph 3 - page 8, paragraph 4). These (co)polymers disclosed in D2 comprise polymers of acrylic acid, and acrylic acid/vinylsulphonic acid copolymers, both endcapped by 1-mono- or di-phosphonated-2-monophosphinated groups. The (co)polymers disclosed in D3 comprise polymers of unsaturated carboxylic acids with a partly phosphonated backbone.

Document D4, which is considered to present the closest state of the art with respect to the metal sulphide scale removing activity of the compositions as claimed in the present application, discloses compositions for dissolving metal sulphides comprising THP salts, ammonium salts and acids. The document teaches, that additional water treatment agents may be added. A long list of such optional additives includes phosphonated telomers of acrylic acid and copolymers of acrylic acid, maleic, vinyl phosphonic, vinyl sulphonic acid and/or vinyl di-phosphonic acids (see D4: page 2, lines 1 - 22; page 3, lines 21-22 and line 29 - page 4, line 1).

From these two disclosures the subject matter as claimed by the present application differs, in that a THP salt is combined with a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being either terminated by vinylphosphonic acid (VPA) or vinylidene-1,1-diphosphonic acid (VDPA) or having such monomers incorporated into the polymer backbone.

The technical effects brought about by these distinguishing features is a synergistically increased biocidal effect and a synergistically increased metal sulphide dissolving effect.

The problem underlying the solution as proposed by the present application therefore appears to be the provision of further compositions comprising THP salts and a biopenetrant/water treatment additive.

Neither document D1 nor document D4 proposes to select the biopenetrant as described in claims 1, 15 and 18 of the present application for combinations with THP salts. As these combinations show surprising synergistic biocidal and metal sulphide dissolving effects, the subject matter of claims 1-19 (in as far as understandable [see point V.a. above]) involves an inventive step (Art. 33(3) PCT).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/GB2005/000373

V.e. Industrial Applicability

In as far as understandable (see point V.a. above), the subject matter of claims 1-19 appears to be industrially applicable (Art. 33(4) PCT).

CLAIMS

1. A synergistic composition comprising:
 - 5 (i) a THP salt (as hereinbefore defined) and
 - (ii) a biopenetrant, wherein the biopenetrant comprises a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being either terminated by vinylphosphonic acid (VPA) or
 - 10 vinylidene-1, 1-diphosphonic acid (VDPA) or having such monomers incorporated into the polymer backbone.
2. A composition according to Claim 1, in which the THP salt is tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium sulphate.
- 15 3. A composition according to Claim 1, in which the THP salt is tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium phosphite, bromide, fluoride, chloride, phosphate, carbonate, acetate, formate, citrate, borate or silicate.
- 20 4. A composition according to any one of Claims 1 to 3 wherein the polymer or copolymer of the biopenetrant is a polyacrylate or an acrylate/sulphonate copolymer.
- 25 5. A composition according to Claim 4, in which the biopenetrant is a VPA end-capped polymer or a VDPA end-capped polymer (both as hereinbefore defined) or a polyacrylate incorporating VPA and/or VDPA monomers.
- 30 6. A composition according to Claim 4, in which the biopenetrant is a VDPA end-capped copolymer or a VPA end-capped copolymer (both as

13

hereinbefore defined) or an acrylate/sulphonate copolymer incorporating VPA and/or VDPA monomers.

7. A composition according to Claim 5 or 6, in which the proportion of VPA or VDPA polymer or copolymer is in the range of from 1 to 50% by weight, (based upon active solids and a 1 to 74% THP salt formulation).

8. A composition according to Claim 7, in which the proportion is in the range of from 1 to 25% by weight.

9. A composition according to Claim 8, in which the proportion is in the range of from 1 to 5% by weight.

10. A synergistic biocidal composition, substantially as described herein with reference to the Examples.

11. A synergistic iron sulphide dissolving composition, substantially as described herein with reference to the Examples.

12. The use of a composition according to any one of Claims 1 to 10 as a biocide.

13. The use of Claim 12 wherein the use is against planktonic (free-swimming) and/or sessile (attached) bacteria.

14. The use of Claim 12 or Claim 13 wherein the use is in reducing the level of general heterotrophic bacteria and/or of sulphate reducing bacteria in water.

AMENDED SHEET

FILED 17/01/2006 10:02

17/01/2006 10:02

01/12/2005

14

15. A method of treating a water system contaminated, or liable to contamination, with microbes such as bacteria, fungi or algae, which method comprises adding to said system separately or together, a biocidally active amount of a THP salt and a biopenetrant, wherein the biopenetrant
- 5 comprises a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being either terminated by vinylphosphonic acid (VPA) or vinylidene-1, 1-diphosphonic acid (VDPA) or having such monomers incorporated into the polymer backbone, thereby killing at least some of
- 10 said microbes.
16. The use of a composition according to any one of Claims 1 to 9 and 11 to dissolve metal sulphide.
- 15 17. The use of Claim 16 wherein the metal sulphide is iron sulphide scale.
18. A method of treating a water system containing or in contact with an metal sulphide scale, which method comprises adding to said system
- 20 separately or together, a THP salt and a biopenetrant, wherein the biopenetrant comprises a polymer of an unsaturated carboxylic acid or a copolymer of an unsaturated carboxylic acid with a sulphonic acid, said polymer or copolymer being either terminated by vinylphosphonic acid (VPA) or vinylidene-1, 1-diphosphonic acid (VDPA) or having such
- 25 monomers incorporated into the polymer backbone, thereby dissolving at least part of said scale.
19. The method of Claim 18 wherein the scale is iron sulphide scale.

AMENDED SHEET

EPO 14.12.2005 10:02

EPO D 011

01/12/2005

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

PARA EFECTUAR

EXAMEN DE PATENTABILIDAD

REIVINDICACIONES

1. Una composición sinérgica que incluye:
 - (i) una sal THP (como se definió aquí antes) y
 - (ii) un biopenetrante, en el que el biopenetrante incluye un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero esta terminado por ácido vinilfosfónico (VPA) o ácido vinildene-1, 1-difosfónico (VDPA) o contiene tales monómeros incorporados en la columna del polímero.
2. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 1, en la cual la sal THP es sulfato de tetrakis(hidroximetil) fosfonio.
3. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 1, en la cual la sal THP es fosfito, bromuro, cloruro, fluoruro, cloruro, fosfato, carbonato, acetato, formato, citrato, borato o silicato de tetrakis(hidroximetil) fosfonio.
4. Una composición de acuerdo a las Reivindicaciones 1 a 3, donde el polímero o copolímero del biopenetrante es un poliacrilato o un copolímero acrilato/sulfonato.
5. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 4, en la cual el biopenetrante es un polímero terminado con VPA o un polímero terminado con VDPA (ambos como se definieron aquí antes) o un poliacrilato que incorpora los monómeros VPA y/o VDPA.
6. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 4, en la cual el biopenetrante es un copolímero terminado con VPA o un copolímero terminado con VDPA

(ambos como se definieron aquí antes) o un acrilato/sulfonato que incorpora los monómeros VPA y/o VDPA.

7. Una composición de acuerdo a las Reivindicaciones 5 o 6, en la cual la proporción de polímero o copolímero VPA o VDPA esta en el rango de 1 a 50% en peso, (basado en sólidos activos y un 1 a 74 % de formulación de sal THP)
8. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 7, en la cual la proporción es en el rango de 1 a 25 % en peso.
9. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 8, en la cual la proporción es en el rango de 1 a 5 % en peso.
10. Una composición biocida sinérgica, sustancialmente como se describió aquí con referencia a los Ejemplos.
11. Una composición disolvente de sulfuro de hierro sinérgica, sustancialmente como se describió aquí con referencia a los Ejemplos.
12. El uso de una composición de acuerdo a cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10 como un biocida.
13. El uso de la Reivindicación 12, donde el uso es contra bacteria plantónica (nadando libremente) y/o sesile (fijada).
14. El uso de las Reivindicaciones 12 o 13 donde el uso es para reducir el nivel de bacteria heterotrófica general y/o bacteria reductora de sulfato en agua.

15. Un método de tratar un sistema de agua contaminada, o responsable de contaminación, con microbios tales como bacterias, hongos y algas, método que comprende la adición a dicho sistema separada o conjuntamente, de una cantidad biocidamente activa de una sal THP y un biopenetrante, en el que el biopenetrante incluye un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico no saturado con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero esta terminado por un grupo de ácido carboxílico no saturado mono o di-fosfonado o es un copolímero aleatorio que contiene ácido carboxílico no saturado mono o di-fosfonado, mediante lo cual matan al menos a algunos de los microbios mencionados.
16. El uso de la composición de acuerdo a cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9 y 11 para disolver sulfuro de metal.
17. El uso de la Reivindicación 16, donde el sulfuro de metal es una película de sulfuro de hierro.
18. Un método para tratar un sistema de agua que contiene o esta en contacto con una película de sulfuro de metal, método que comprende la adición a tal sistema separadamente o en conjunto, de una sal THP y un biopenetrante, en el que el biopenetrante incluye un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico no saturado con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero esta terminado por un grupo de ácido carboxílico no saturado mono o di-fosfonado o es un copolímero aleatorio que contiene ácido carboxílico no saturado mono o di-fosfonado, mediante lo cual disuelve al menos parte de la película mencionada.

19. El método de la Reivindicación 18 donde la película es de sulfuro de hierro.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCTd3	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: A01N 57/34	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) RHODIA UK LIMITED	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 0402395.8	(32) Fecha 03/02/2004	(33) País GB
		(72) Inventor(es) ROBERT ERIC TALBOT CHRISTOPHER RAYMOND JONES	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85) Fecha límite inicio fase nacional:	03/08/2006		(87) Publicación Internacional
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT			Fecha: 18 de agosto de 2005
Fecha de presentación de la solicitud:	03/02/2005		N° publicación: WO 2005/074688 A3
No. de solicitud	PCT/GB2005/000373		
(54) Título: COMPOSICIONES BIOCIDAS SINERGÍSTICAS QUE INCLUYEN UNA SAL THP			

REIVINDICACIONES

1. Una composición sinérgica que incluye:

- (i) una sal THP (como se definió aquí antes) y
- (ii) un biopentrante, en el que el biopentrante incluye un polímero de un ácido carboxílico no saturado o un copolímero de un ácido carboxílico con un ácido sulfónico, tal polímero o copolímero está terminado por ácido vinilfosfónico (VPA) o ácido vinilidene-1, 1-difosfónico (VDPA) o contiene tales monómeros incorporados en la columna del polímero.

2. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 1, en la cual la sal THP es sulfato de tetrakis(hidroximetil) fosfonio.

3. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 1, en la cual la sal THP es fosfito, bromuro, cloruro, fluoruro, cloruro, fosfato, carbonato, acetato, formato,

clorato, borato o silicato de tetrakis(hidroximetil) fosfonio.

4. Una composición de acuerdo a las Reivindicaciones 1 a 3, donde el polímero o copolímero del biopentrante es un poliacrilato o un copolímero acrilato/sulfonato.

5. Una composición de acuerdo a la Reivindicación 4, en la cual el biopentrante es un polímero terminado con VPA o un polímero terminado con VDPA (ambos como se definieron aquí antes) o un poliacrilato que incorpora los monómeros VPA y/o VDPA.

56

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 55,829
FECHA : JULIO 24 DE 2006

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-075934- -00000-IN000
Fec: 2006-08-02 17:16:59 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra: 11 PATENTEIYI
Eve: 379 FASENACIONALI
Agi: 411 PRESENTACION Folio: 56

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55274995	24/07/2006	59,866,320.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SOM: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

06 15486-841-0015

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☐
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Fdo B
Firma Responsable

Fecha 2-11-6

Carrera 13 No 27 00 Piso 5 7 y 10
Conmutador 3 82 08 40
Fax 350 52 20
Correo info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá D C Colombia

58

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO

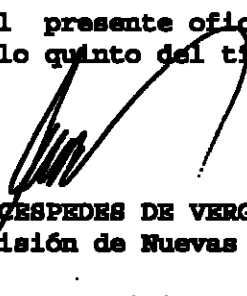
REFERENCIA	Radicación No.	6 75934
	Solicitud internacional	GB2005/0000373
	Fecha inicio fase nacional	04/09/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	11114

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.
2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.
3. Debe aclarar el nombre del solicitante, por cuanto la publicación internacional difiere del petitorio presentado en fase nacional.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMONA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 20 SET. 2006
adpall