

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 955**

51 Int. Cl.:

D21C 9/16

(2006.01)

D21C 9/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01942141 .1**

96 Fecha de presentación: **08.06.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1294980**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2003**

54 Título: **Donadores de aldehído para la estabilización de peróxidos en aplicaciones de fabricación de papel**

30 Prioridad:
08.06.2000 US 210252 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.06.2012

73 Titular/es:
**LONZA INC.
90 BOROLINE ROAD
ALLENDALE, NJ 07401-1613, US**

72 Inventor/es:
**NEY, Bill;
SINDEN, Richard;
SWEENY, Philip Gerdon;
LUTZ, Patrick Jay y
BOROKHOV, Olga**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 383 955 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

Donadores de aldehído para la estabilización de peróxidos en aplicaciones de fabricación de papel

La presente invención se refiere al uso de donadores de aldehído, tales como 1,3-bis (hidroximetil)-5,5-dimetilhidantoína, para estabilizar peróxidos en soluciones acuosas; y en particular, en lodos de agua de circulación, en aplicaciones de fabricación de papel.

El blanqueo de fibras de madera implica frecuentemente el uso de peróxidos, tales como peróxido de hidrógeno. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno se descompone fácilmente por la catalasa, una enzima que se encuentra frecuentemente en el agua reciclada (es decir, el agua procedente del procesamiento de papel reciclado). La mayoría de las bacterias aeróbicas sintetizan enzimas degradadoras de peróxido (por ejemplo, la catalasa y la peroxidasa), de ciertas hidroxilaminas y sus derivados de alquilo, incluyendo como defensa contra peróxidos productores de radical libre, que se forman durante la respiración de la célula. En un ambiente de agua blanca de fábrica de papel, las temperaturas y la disponibilidad de nutrientes favorecen el desarrollo bacteriano. La presencia de peróxido de hidrógeno estimula las bacterias para que generen catalasa para destruirlo; algunas veces, suficiente para impedir o imposibilitar una etapa de tratamiento con peróxido de hidrógeno. Como resultado, la estabilidad del peróxido es limitada y se reduce la efectividad del blanqueo. Las condiciones de procesamiento de papel reciclado, el desentintado y el blanqueo, conducen especialmente a la degradación enzimática del peróxido.

Algunos de los métodos empleados para estabilizar el peróxido de hidrógeno incluyen tratamientos con biocidas (por ejemplo, tratamiento con ácido peracético), el uso de elevadas dosis de peróxido de hidrógeno, y el blanqueo de maceración.

La patente estadounidense No. 5,728,263 describe el uso de dialdehídos y sus acetales, como glutaraldehído, para inhibir la descomposición del peróxido en el tratamiento de pulpas recicladas y otras pulpas de fibra. Se incrementa la estabilidad del peróxido de hidrógeno al añadir glutaraldehído. Sin embargo, el glutaraldehído tiene un deficiente perfil de seguridad, y son necesarias concentraciones elevadas de él para inhibir la descomposición del peróxido.

La patente estadounidense No. 5,885,412 describe el uso de ciertas hidroxilaminas y sus derivados de alquilo, incluyendo sulfato de hidroxilamonio, ácido ascórbico y ácido fórmico, que suprimen o inhiben la degradación del peróxido de hidrógeno por las enzimas, como las peroxidases y las catalasas, durante el bloqueo de fibras de celulosa, y no afectan los microorganismos.

La publicación de patente de la Gran Bretaña No. 2,269,191 describe el uso de un perácido que tiene un efecto desinfectante sobre los microorganismos productores de catalasa, a valores de pH neutro o ácidos.

La patente estadounidense No. 4,908,456 enseña el uso de hidantoína metilolada, especialmente 1,3-dimetilol-5,5-dimetilhidantoína (DMDMH), como agente antimicrobiano.

La patente estadounidense No. 5,405,862 enseña la preparación de composiciones de DMDMH con bajo contenido de formaldehído libre, que son usadas en cantidades biocidamente efectivas, en cualquier medio en el que se quiera retardar el desarrollo microbiano.

Hay necesidad de un método para estabilizar el peróxido de hidrógeno en presencia de catalasa y de otras enzimas degeneradoras de peróxido, que no sea peligroso.

La presente invención es un método para estabilizar peróxido de hidrógeno en una solución acuosa, tal como una suspensión de agua de circulación, que comprende peróxido, por ejemplo, peróxido de hidrógeno. La solución acuosa puede incluir material orgánico. El método comprende añadir a la solución (o suspensión) un donador de aldehído, tal como metilolhidantoína. Los inventores han descubierto que los donadores de aldehído reducen significativamente la descomposición del peróxido de hidrógeno por la catalasa y otras enzimas que descomponen el peróxido, que frecuentemente se encuentran presentes en el papel reciclado. Como resultado es necesario añadir menos peróxido de hidrógeno a una solución para blanquear efectivamente el material orgánico contenido en la solución. Además, los donadores de aldehído son seguros de manejar y de costo efectivo.

Otra modalidad es un método para blanquear papeles reciclados en una suspensión acuosa circulante, que comprende material orgánico. El método comprende añadir a la suspensión peróxido de hidrógeno y un donador de aldehído.

Otra modalidad más es un método para inhibir la catalasa y/o enzimas diferentes que descomponen el peróxido, en una solución acuosa, tal como una suspensión acuosa circulante, que comprende añadir a la solución acuosa un donador de aldehído.

Una modalidad adicional es un método para estabilizar un peróxido en una solución acuosa, que comprende mantener en la solución acuosa una cantidad efectiva, estabilizadora de peróxido, de por lo menos un donador de aldehído.

Otra modalidad adicional es un método para inhibir la catalasa y/o enzimas diferentes que descomponen el peróxido,

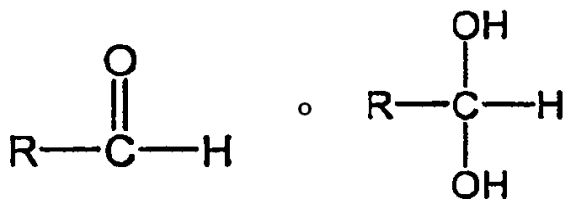
en una solución acuosa, tal como una suspensión acuosa circulante, que comprende mantener en la solución acuosa una cantidad efectiva, inhibidora de la enzima que descompone el peróxido, de por lo menos un donador de aldehído.

5 En cualquiera de las modalidades identificadas, el término "aproximadamente" o "alrededor de" significa dentro del cincuenta por ciento, de preferencia dentro del veinticinco por ciento y, con más preferencia dentro del diez por ciento, de un valor o una escala dados. Alternativamente, el término "aproximadamente" o "alrededor de" significa, dentro de un error estándar aceptable de la media, cuando es considerado por quien tenga experiencia ordinaria en la materia.

10 La presente invención provee un método para estabilizar un peróxido, como peróxido de hidrógeno, en una solución acuosa que comprende el peróxido. El método comprende añadir a, o mantener en, la solución acuosa, un donador de aldehído. En general se añade el peróxido a la solución en la forma de una solución blanqueadora.

15 La solución acuosa puede ser (i) una suspensión acuosa circulante que comprende material orgánico; o (ii) un agua de dilución para suspensión. En general, el agua de dilución para suspensión contiene, si acaso, poca materia orgánica (menos de 0.2 por ciento en peso). Frecuentemente se añade aguas de dilución para suspensión, para diluir o formar soluciones que contienen materia orgánica, especialmente a pulpa. Adicionalmente, se recupera frecuentemente agua de dilución de suspensión de las suspensiones de agua circulante que contienen materia orgánica, por medio de métodos conocidos en la técnica.

20 El término "donador de aldehído", tal como se usa aquí, es definido como cualquier material que no sea un aldehído pero que, por dilución acuosa, libera un compuesto que da reacciones positivas con reactivos que identifican el aldehído; es decir, un compuesto que puede identificar los grupos aldehído. En general el compuesto liberado tiene la fórmula:



25 en la que R es cualquier grupo funcional. En otras palabras, el término "donador de aldehído" incluye cualquier compuesto que no sea un aldehído pero que, cuando es hidrolizado, forma un aldehído o un compuesto que da reacciones positivas con reactivos identificadores de aldehído. Los ejemplos de reactivos identificadores de aldehído incluyen, pero sin limitación a ellos, una solución de Benedicts, un reactivo de Tollens y acetilacetona.

30 Los donadores de aldehído adecuados incluyen, pero sin limitación a ellos: imidazolidinilurea, Quaternium-15, diazolidinilurea, bromonitropropanodiol, metenammina, 6-bromo-5-nitro-1,3-dioxano, hidroximetilglicinato de sodio, 3,5-dimetil-1,3,5,2*H*-tetrahidro-tiadiazino-2-tiona, hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxiethyl)triazina, hexahidro-1,3,5-trietil-s-triazina, polimetoxi-oxazolidina bicíclica, sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio, metilolhidantoínas, y cualquier combinación de cualesquiera de los anteriores.

35 Los donadores de aldehído preferidos incluyen, pero sin limitación a ellos: metilhidantoínas, como monometiloldimetilhidantoínas (MMDMH), dimetiloldimetilhidantoínas (DMDMH), y cualquier combinación de cualesquiera de las anteriores. Los ejemplos de metilolhidantoínas incluyen, pero sin limitación a ellas: mezclas de 1-hidroximetil-5,5-dimetilhidantoína (una MMDMH), 3-hidroximetil-5,5-dimetilhidantoína (una MMDMH) y 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilhidantoína (DMDMH) (que están disponibles como soluciones acuosas bajo las marcas Dantogard® y Glydant® de Lonza Inc. de Allendale, NJ, E. U. A.). Otros donadores de aldehído preferidos incluyen, pero sin limitación a ellos: composiciones de dimetiloldimetilhidantoína de bajo contenido de formaldehído libre, tales como las descritas en la patente estadounidense No. 5,405,862, la cual queda incorporada aquí por medio de esta referencia. Es preferible que el donador de aldehído tenga una concentración de formaldehído libre de menos de 0.2 por ciento, con base en el 100 por ciento del peso total del donador de aldehído. Las composiciones de bajo contenido de formaldehído libre reducen el riesgo de exposición del sitio de trabajo al formaldehído. En general la razón en peso de metilolhidantoínas al peróxido varía desde aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000.

45 Conforme a una modalidad preferida, el donador de aldehído es una mezcla de 1-hidroximetil-5,5-dimetilhidantoína, 3-hidroximetil-5,5-dimetilhidantoína y 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilhidantoína. Es preferible que la mezcla tenga una concentración de formaldehído libre de menos de 0.2 por ciento en peso, con base en el 100 por ciento del peso total de la mezcla. Un ejemplo de una mezcla preferida es una solución acuosa al 65-70 por ciento de MMDMH, DMDMH y 5,5-dimetilhidantoína (DMH), obtenible bajo la marca Dantogard® 2000 de Lonza Inc., de Allendale, NJ, E. U. A.

50 El donador de aldehído reduce significativamente la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno por la catalasa y otras enzimas que descomponen el peróxido. La cantidad de donador de aldehído añadida a la solución

típicamente es suficiente para mantener una concentración efectiva, estabilizadora de peróxido (es decir, una concentración suficiente para prevenir la descomposición del peróxido) y/o una concentración efectiva en la solución, que inhiba la enzima que descompone el peróxido, (tal como una concentración inhibidora de catalasa). Conforme a una modalidad preferida, la concentración de donador de aldehído mantenida en la suspensión es menor que una cantidad microbicidamente efectiva. De preferencia, la concentración del donador de aldehído, mantenida en la solución, varía aproximadamente de 1 a 1,000 ppm, más preferible aproximadamente de 30 a 200 ppm y, lo que más se prefiere, aproximadamente de 60 a 120 ppm. Según una modalidad, la concentración de donador de aldehído mantenida en la solución, varía aproximadamente de 1 a 5,000 ppm, aproximadamente de 100 a 1,000 ppm, aproximadamente de 250 a 500 ppm, aproximadamente de 250 a 750 ppm, aproximadamente de 50 a 500 ppm, aproximadamente de 50 a 750 ppm, aproximadamente de 100 a 200 ppm, o aproximadamente de 200 a 400 ppm.

Aunque muchos de los donadores de aldehído identificados más arriba también son biocidas conocidos, su concentración en la solución puede ser inferior a la necesaria para tener un efecto biocida importante, es decir, generalmente proveen menos de una reducción logarítmica de 2 en la población de microorganismos, en aplicaciones con poco tiempo de contacto (por ejemplo, 3 horas o menos). El término "reducción logarítmica de la población de microorganismos" se refiere a la diferencia entre el logaritmo (de base 10) de la cuenta de microorganismos de un substrato sin tratar, después de un tiempo de contacto dado, tal como tres horas o menos, y el logaritmo de la cuenta de microorganismos de un substrato idéntico, tratado con un donador de aldehído después del mismo tiempo de contacto. Según una modalidad, el donador de aldehído provoca una reducción logarítmica en la población de microorganismos, de menos de 0.5 o 1.

También se puede añadir a la solución una concentración biocida de uno o más biocidas, o se la puede mantener en ella. Dichos biocidas adecuados incluyen, pero sin limitación a ellos, los descritos en la publicación de patente de la Gran Bretaña No. 2,269,191. Otros biocidas adecuados incluyen, pero sin limitación a ellos: los tiocarbamatos, como dimetilditiocarbamato de sodio, glutaraldehído, dibromonitrilopropionamida (DBNPA), bromonitropropanodiol, sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio, bromonitroestireno (BNS), bencisotiazolonas, bis(tiocianato) de metileno, 2-mercaptobenzotiazol (MBT), isotiazolinas, incluyendo 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMI), 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MI), octil-4-isotiazolin-3-ona, y mezclas de ellas; bistriclorometilsulfona (BTCMS), compuestos de amonio cuaternario, como cloruros de alquildimetilbencilamonio y cloruros de dialquildimetilamonio; 2-bromo-4-hidroxiacetofenona (BHAP) y 5-oxo-3,4-dicloro-1,2-ditio, y cualquier combinación de cualesquiera de los anteriores.

Se puede añadir a la solución ácido peracético para matar o inhibir el desarrollo de microorganismos y/o para blanquear cualquier material orgánico presente en la solución. Por consiguiente, se puede añadir a la solución, o se puede mantener en ella, una cantidad microbicidamente efectiva y/o una cantidad blanqueadora efectiva de ácido peracético.

Se puede añadir el donador de aldehído directamente a la solución (por ejemplo, a la suspensión o al agua de dilución de la suspensión), o a la solución blanqueadora, como sólido o como líquido. De preferencia se añade el donador de aldehído a la solución como líquido. Por ejemplo, se puede añadir el donador de aldehído como una mezcla acuosa. La concentración del donador de aldehído en dicha mezcla acuosa típicamente varía aproximadamente de 5 a 95 por ciento en peso y, de preferencia, aproximadamente de 20 a 75 por ciento en peso, con base en el 100 por ciento en peso de la mezcla total. Se puede añadir el donador de aldehído antes de, simultáneamente con, o posteriormente a, la adición del peróxido de hidrógeno a la solución acuosa; o alternativamente, a la propia solución blanqueadora de peróxido.

Se puede añadir el peróxido de hidrógeno solo o como una mezcla con uno o más biocidas, a la solución (o suspensión) o a la solución blanqueadora de peróxido. Por ejemplo, se puede añadir una mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido peracético a la solución (o suspensión) o a la solución blanqueadora de peróxido.

Conforme a una modalidad, se añade a la solución (o suspensión) una mezcla de uno o más donadores de aldehído, CMI y MI. La mezcla puede contener opcionalmente estabilizadores de isotiazolina, como es sabido en la técnica. Una mezcla preferida incluye CMI, MI y por lo menos uno de MMDMH y DMDMH. Conforme a otra modalidad, se añade a la solución (o suspensión) una mezcla de uno o más donadores de aldehído y una bencisotiazolinona. Una mezcla preferida incluye bencisotiazolinona y por lo menos una de MMDMH y DMDMH. Dichas mezclas donadoras de aldehído están descritas en las patentes estadounidenses No. 6,121,302 y 6,114,366.

La concentración de peróxido de hidrógeno añadida a la solución o mantenida en ella, típicamente es una concentración blanqueadora efectiva en la solución. La concentración de peróxido de hidrógeno mantenida en la solución varía de preferencia aproximadamente de 1 a 50,000 ppm, más preferible, varía aproximadamente de 10 a 10,000 ppm y, lo que más se prefiere, varía aproximadamente de 100 a 1,000 ppm.

La solución puede ser, por ejemplo, una suspensión de pulpa, una suspensión de formación de papel, una suspensión mineral o agua blanca. El agua blanca es generalmente el líquido separado que es reciclado a una etapa precedente en un proceso de fabricación de papel, especialmente a la primera etapa de desintegración, en la que se mezcla el papel con agua y sustancias químicas.

En general, una suspensión mineral comprende aproximadamente de 50 a 80 por ciento en peso de material mineral, tal como, pero sin limitación a ellos, carbonato de calcio o arcilla. La suspensión mineral también puede contener un agente dispersante orgánico. Los agentes dispersantes orgánicos preferidos incluyen, pero sin limitación a ellos, los poliacrilatos.

5 Las suspensiones de pulpa típicas, en aplicaciones de fabricación de papel, contienen aproximadamente de 0.2 a 18 por ciento en peso de material orgánico, con base en el 100 por ciento del peso total de la suspensión. El material orgánico consiste típicamente de fibra de madera (o pulpa) y adyuvantes, como aprestos y almidón. En general, el material orgánico comprende aproximadamente de 90 a 99% en peso de fibra de madera (o pulpa), con base en el 100 por ciento en peso total del material orgánico. De acuerdo con una modalidad preferida la fibra de madera es derivada por lo menos parcialmente de papel reciclado.

La suspensión de pulpa también puede contener otros adyuvantes conocidos en la técnica. Los ejemplos de tales adyuvantes incluyen, pero sin limitación a ellos: bactericidas antimoho, hidróxido de sodio (u otro cáustico); estabilizadores de peróxido, como silicato de sodio, sulfato de magnesio y polifosfatos; agentes quelatadores, como EDTA, ácidos grasos, y combinaciones de ellos.

15 En general, el pH de la solución varía aproximadamente entre 7 y 13 y, de preferencia, aproximadamente entre 8 y 11. En otra modalidad, el pH de la solución varía aproximadamente entre 4 y 13, de preferencia aproximadamente entre 7 y 12 y, más preferible, aproximadamente entre 8 y 11.

Los siguientes ejemplos están destinados a describir la presente invención, sin limitarla.

EJEMPLO 1

20 Se recogió aguas de proceso de una instalación de fabricación de papel que utiliza fibras recicladas, durante una etapa de blanqueo, y se la dejó reposar durante dos horas, para obtener el agotamiento total del peróxido de hidrógeno en las aguas de proceso.

25 En cinco vasos de precipitados Pyrex® separados se colocó 400 mL del agua de proceso. Una se mantuvo como control. Se añadió a dos de los vasos de precipitados 150 y 300 ppm de una solución acuosa que contenía 40 por ciento en peso de 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilhidantoína (DMDMH) (Dantogard), para una concentración total de 60 ppm y 120 ppm de DMDMH, respectivamente. Sobre una base de equivalentes de aldehído, esto corresponde a 0.65 mEq/L y 1.30 mEq/L, respectivamente. Se añadió a los vasos de precipitados restantes, 150 y 300 ppm de una solución acuosa que contenía 55 por ciento en peso de glutaraldehído, para una concentración total de 83 ppm y 166 ppm de glutaraldehído, respectivamente. Sobre una base de equivalentes de aldehído, esto corresponde a 1.66 mEq/L y 3.32 mEq/L, respectivamente. Se colocó las muestras en un baño de agua controlado a 45 °C y se agitó con un agitador magnético reglado a baja velocidad de agitación.

35 A todas las muestras de prueba se añadió un volumen suficiente de una solución acuosa al 1 por ciento (en peso) de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para obtener una concentración de 20–25 ppm de peróxido de hidrógeno en las muestras. A intervalos de tiempo regulares, durante un periodo de 45 minutos, se sacó alícuotas y se las analizó en cuanto al peróxido residual (es decir, la concentración de peróxido de hidrógeno), utilizando un estuche de titulación con tiosulfato (estuche de prueba HACH, modelo HYP-1, obtenible de Hach Company, de Loveland, CO, E. U. A.). Los resultados, mostrados en la Tabla 1, se correlacionan con la cantidad de peróxido presente en el intervalo de tiempo específico, expresada como ppm de peróxido de hidrógeno.

TABLA 1

Estabilización de H ₂ O ₂ por DMDMH y glutaraldehído (expresada como ppm de H ₂ O ₂)					
Tiempo (min)	Control	DMDMH (60 ppm)	DMDMH (120 ppm)	Glutaraldehído (83 ppm)	Glutaraldehído (166 ppm)
0	25	25	26	25	26
10	22	24	24	24	24
15	21	23	23	22	21
20	19	22	20	20	19
30	15	18	18	16	17
40	13	16	17	14	15
45	10	15	16	12	13

40 Los resultados muestran que la DMDMH provee superior estabilización del peróxido, en comparación con el glutaraldehído. Sobre una base de ppm de producto, la DMDMH sobrepasó el rendimiento del glutaraldehído. Véase la Tabla 1. DMDMH sobrepasa el rendimiento del glutaraldehído cuando se la añade a concentraciones menores de 38 por ciento. Cuando se considera sobre una base molar de aldehído, se demuestra que la DMDMH sobrepasa el funcionamiento del glutaraldehído cuando se añade a una concentración 73 por ciento menor en equivalentes de

aldehído.

EJEMPLO 2

5 Se demostró la estabilización de peróxido de hidrógeno por DMDMH en una muestra de agua blanca, obtenida de una fábrica de cartón que utiliza papel reciclado (50 por ciento de mezcla, 15 por ciento de corrugado, 15 por cien de nuevo y 20 por ciento de otros), de la siguiente manera. Se diluyó la muestra de agua blanca con 10 partes de agua corriente es esterilizada por cada parte de agua blanca. En tres vasos de precipitados Pyrex® separados, se añadió 100 mL del agua blanca diluida. Un vaso de precipitados fue mantenido como control. Se añadió a los restantes dos vasos de precipitados, respectivamente, 250 y 500 ppm de una solución acuosa que contenía 40 por ciento en peso de DMDMH, obtenible como Dantogard® de Lonza Inc. (es decir, 100 ppm de DMDMH y 200 ppm de DMDMH). Se probó las soluciones a 37 °C y a un pH de 7.8. Se añadió peróxido de hidrógeno al agua blanca, en cantidades suficientes para obtener una concentración de 300 ppm de H₂O₂. Se tomó alícuotas en los tiempos indicados, y se las analizó en cuanto al peróxido residual, con el estuche de titulación con tiosulfato (estuche de prueba Hach, modelo HYP-1). Los resultados están mostrados en la Tabla 2 como ppm de H₂O₂.

TABLA 2

Tiempo (minutos)	Peróxido residual (ppm de H ₂ O ₂)		
	Control	Dantogard® 250 ppm	Dantogard® 500 ppm
0	300	300	300
10	136	160	180
20	70	94	127
30	42	68	97

15 Dantogard® proporcionó estabilización significativa del peróxido de hidrógeno, como se muestra en la Tabla 2. Después de 30 minutos de tiempo transcurrido, los residuos de peróxido de hidrógeno en la muestra tratada con 500 ppm de Dantogard® fueron más del doble que en el control sin tratar.

EJEMPLO 3

20 Se determinó de la siguiente manera la eficacia biocida de Dantogard® a 250 y 500 ppm (es decir, a 100 y 200 ppm de DMDMH). Se trató 50 mL de la muestra de agua blanca sin diluir del ejemplo 2, con 250 y 500 ppm de Dantogard®. La temperatura del agua de prueba fue 37 °C y el pH fue alrededor de 7.0.

25 Se llevó a cabo la cuenta de microorganismos después de tres horas de tiempo de contacto usando la metodología de placa vertida de extracto de agar con triptona-glucosa, descrita en *Standard Test Method for Efficacy of Slimicides for the Paper Industry — Bacterial and Fungal Slime*, de la American Society for Testing and Materials (ASTM) E 1839-96.

30 Luego se convirtió los valores de la cuenta de microorganismos a su correspondiente valor logarítmico. Se calculó los valores logarítmicos de reducción de la población microbiana restando el logaritmo de la cuenta de microorganismos para la respectiva muestra con Dantogard®, del logaritmo de la cuenta de microorganismos para el control. Los resultados están mostrados en la Tabla 3.

Se observó reducciones en la cuenta de microorganismos de sólo 0.06 y 0.23 log para concentraciones de Dantogard® de 250 y 500 ppm, respectivamente.

TABLA 3

Muestra de agua blanca	Cuenta de microorganismos (ufc/mL)	Reducción logarítmica de población microbiana	Biocida eficaz según criterios de ASTM E-1839-96*
Control sin tratar	1.3 × 10 ⁸	—	—
250 ppm de Dantogard®	1.2 × 10 ⁸	0.06	No
500 ppm de Dantogard®	7.9 × 10 ⁷	0.23	No

* – El método ASTM E-1839-96 indica que los bactericidas antimoho efectivos producen reducción logarítmica de 2 en la concentración de microorganismos después del tiempo de contacto especificado de 3 horas.

35 **EJEMPLO 4**

Se demostró la estabilización del peróxido de hidrógeno en otra muestra de agua blanca, de la siguiente manera:

5 Se colocó en tres vasos de precipitados separados 100 mililitros de una muestra de agua blanca, obtenida de una fábrica de pañuelos faciales y toallas de papel, que utilizaba papel periódico reciclado como material de alimentación para la pulpa. Se había sometido el material de alimentación reciclado a desentintado y blanqueo con peróxido en la fábrica de pañuelos faciales y toallas de papel. Se mantuvo uno de los vasos de precipitados como control. Se añadió a los otros dos vasos de precipitados, respectivamente, 250 partes por millón y 500 partes por millón de Dantogard®.

10 La temperatura fue de 32 °C y el pH tuvo un valor de 7.6. Se añadió a las muestras 30 partes por millón de peróxido de hidrógeno. Se tomó alícuotas en los tiempos indicados y se las analizó por lo que respecta al peróxido residual, utilizando un estuche de titulación con tiosulfato (el estuche de prueba Hach, modelo HYP-1). Los resultados están mostrados en la siguiente Tabla 4.

TABLA 4

Tiempo (min)	Peróxido residual (ppm de H ₂ O ₂)		
	Control	250 ppm de Dantogard®	500 ppm de Dantogard®
0	30	30	30
20	14	21	22
40	8	15	16

15 Dantogard® produjo estabilización significativa de peróxido de hidrógeno, tal como se muestra en la Tabla 4. Después de 40 minutos de tiempo transcurrido, se encontró que la concentración de peróxido de hidrógeno en la muestra que tenía 500 partes por millón de partes de Dantogard® era el doble que la del control sin tratar.

EJEMPLO 5

Se encontró que las concentraciones de Dantogard® que proveen estabilización del peróxido de hidrógeno en el ejemplo 4 (250–500 partes por millón) estaban por debajo de las concentraciones necesarias para proveer eficacia biocida significativa, conforme a ASTM E 1839-96.

20 Se trató 50 mililitros de una muestra de agua blanca sin diluir, del ejemplo 4, con Dantogard® a concentraciones de 250 y 500 partes por millón (100 y 200 partes por millón de DMDMH). La temperatura del agua de prueba era de 32 °C y el pH se controló a 7.6.

Se llevó a cabo la cuenta de microorganismos después de un tiempo de contacto de tres horas, utilizando la metodología de placa vertida de extracto de agar con tripton-glucosa, tal como se describe en ASTM E 1839-96.

25 Se convirtió entonces los valores de la cuenta de microorganismos a su correspondiente valor logarítmico. Se calculó los valores logarítmicos de reducción de la población microbiana restando el logaritmo de la cuenta de microorganismos para la muestra con Dantogard®, del logaritmo de la cuenta de microorganismos para el control. Los resultados están mostrados en la Tabla 5.

TABLA 5

Agente	Cuenta de microorganismos (ufc/mL)	Reducción logarítmica de población microbiana	Biocida eficaz, según criterios* de ASTM E 1839-96
Tiempo cero de control	8.0×10^6	—	—
Control	1.1×10^7	0	—
250 ppm de Dantogard®	5.1×10^6	0.37	No
500 ppm de Dantogard®	1.9×10^6	0.80	No

*ASTM E 1839-96 indica que los bactericidas antimoho efectivos producen una reducción logarítmica de 2 en la concentración de microorganismos después del tiempo de contacto especificado de tres horas.

30 **EJEMPLO 6**

Se demostró la inhibición directa de la catalasa por soluciones de DMDMH, vigilando la descomposición de peróxido de hidrógeno, promovida por catalasa, en medios estériles.

35 Se trató soluciones de peróxido de hidrógeno que contenían 470 partes por millón de peróxido activo en regulador fosfato de Butterfield, estéril (pH = 7.0), con 1.2 unidades de catalasa (*A. niger*, obtenible de Sigma Aldrich de St. Louis, Missouri, E. U. A. (C-3515) sola o con 263 o 526 partes por millón de Dantogard® 2000, que se puede obtener de Lonza Inc. de Allendale, NJ, E. U. A., o con 526 partes por millón de una solución acuosa al 49 por ciento de glutaraldehído. Dantogard® 2000 es una mezcla acuosa al 65 por ciento de DMDMH, MMDMH y DMH, que tiene una

concentración mínima de formaldehído libre. Se vigiló la velocidad de descomposición de peróxido durante la disminución de la concentración de peróxido de 390 a 350 partes por millón, mediante absorbencia ultravioleta a 240 nanómetros. La temperatura fue de 23 °C. Los resultados están mostrados en la Tabla 6.

TABLA 6

Muestra	Velocidad de descomposición de peróxido (ppm/seg)	Velocidad de descomposición normalizada
Control	0.230	1.00
263 ppm de Dantogard® 2000	0.143	0.62
526 ppm de Dantogard® 2000	0.073	0.32
526 ppm de glutaraldehído (49%)	0.230	1.0

5 Dantogard® 2000 produjo inhibición significativa de la catalasa. 263 ppm de Dantogard® 2000 disminuyeron la velocidad de descomposición de peróxido de hidrógeno a 62 por ciento de la del control sin tratar. Las 526 partes de Dantogard® 2000 disminuyeron la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno a 32 por ciento de la del control sin tratar.

10 EJEMPLO 7

Se demostró la inhibición directa de catalasa por soluciones de DMDMH vigilando la descomposición de peróxido de hidrógeno promovida por catalasa en un regulador borato a un valor de pH de 9.2.

15 Se trató soluciones de peróxido de hidrógeno que contenían 450 partes por millón de peróxido activo en un regulador al 0.57 por ciento de bórax (pH = 9.2), con 1.2 unidades de catalasa (*A. niger*, derivado de Sigma Aldrich C-3515), en presencia y ausencia de Dantogard® (Lonza Inc., de Allendale, NJ, E. U. A.). Se vigiló la velocidad de descomposición de peróxido durante la disminución en la concentración de peróxido de 390 a 350 partes por millón, mediante absorbencia ultravioleta a 240 nanómetros. La temperatura fue de 23 °C. Los resultados están mostrados en la Tabla 7.

TABLA 7

Producto	Velocidades de descomposición de peróxido	
	Velocidad (ppm/seg)	Velocidad de descomposición normalizada
Control	0.106	1.00
Dantogard, 500 ppm	0.051	0.48

20 Dantogard® proporcionó inhibición significativa de la catalasa. Una concentración de 500 ppm disminuyó la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno al 48 por ciento de la del control sin tratar.

REIVINDICACIONES

1. Un método para estabilizar peróxido de hidrógeno en una suspensión de agua que comprende materia orgánica comprende la fibra de madera y adyuvantes, el método comprende las etapas de:
- (a) añadir peróxido de hidrógeno a la suspensión; y
- 5 (b) añadir un donador de aldehído selecciona de imidazolidinilurea, Quaternium-15, diazolidinilurea, bromonitropropanodiol, metenamina, 6-bromo-5-nitro-1,3-dioxano, hidroximetilglicinato de sodio, 3,5-dimetil-1,3,5,2*H*-tetrahidrotiadiazino-2-tiona, hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxietil)triazina, hexahidro-1,3,5-trietil-*s*-triazina, polimetoxioxazolidina bicíclica, sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio, metilolhidantoínas, y cualquier combinación de cualquiera de los anteriores a la suspensión.
- 10 2. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde se selecciona la metilolhidantoína de 1-hidroximetil-5,5-dimetilhidantoína, 3-hidroximetil-5,5-dimetilhidantoína, y 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilhidantoína.
3. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la metilolhidantoína es una mezcla de 1-hidroximetil-5,5-dimetilhidantoína, 3-hidroximetil-5,5-dimetilhidantoína, 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilhidantoína, y 5,5-dimetilhidantoína.
- 15 4. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde la mezcla tiene una concentración de formaldehído libre de menos del 0.2 por ciento en peso, con base en el 100 por ciento del peso de la mezcla.
5. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración de donador de aldehído mantenida en la suspensión es de 1 a 5,000 ppm.
- 20 6. El método de conformidad con la reivindicación 5, en donde la concentración de donador de aldehído mantenida en la suspensión es de 30 a 200 ppm.
7. El método de conformidad con la reivindicación 5, en donde la concentración de donador de aldehído mantenida en la suspensión es de 60 a 120 ppm.
8. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se añade el donador de aldehído a la suspensión como una solución acuosa.
- 25 9. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración de peróxido de hidrógeno mantenida en la suspensión es de 10 a 10,000 ppm.
10. El método de conformidad con la reivindicación 9, en donde la concentración de peróxido de hidrógeno mantenida en la suspensión es de 100 a 1,000 ppm.
- 30 11. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la suspensión acuosa es una suspensión de agua de circulación.
12. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la suspensión comprende de 0.2 a 18 por ciento en peso de materia orgánica, con base en el 100 por ciento del peso total de la suspensión.
- 35 13. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fibra de madera es derivada de papel reciclado.
14. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la materia orgánica es de 90 a 99 por ciento en peso de la fibra de madera, con base en el 100 por ciento del peso total de la materia orgánica.