

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 119**

51 Int. Cl.:

A61L 2/16 (2006.01)

A61L 2/07 (2006.01)

A61L 2/06 (2006.01)

D21H 27/00 (2006.01)

D21H 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2012 PCT/US2012/059846**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13059074**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2012 E 12842036 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2768538**

54 Título: **Biocontrol mejorado a través del uso de combinaciones de estabilizador de cloro**

30 Prioridad:

21.10.2011 CN 201110328584

04.11.2011 US 201113289547

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2017

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**RICE, LAURA E.;
COOPER, ANDREW J.;
LUTH, ELISA M. y
TU, WEN LI**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 635 119 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

Biocontrol mejorado a través del uso de combinaciones de estabilizador de cloro

5 Antecedentes de la invención

Al menos una invención pertenece a composiciones y métodos de reducción de la actividad biológica en corrientes de proceso, por ejemplo, corrientes de proceso a base de agua. La actividad biológica en las corrientes de proceso es problemática por una variedad de razones, incluyendo, pero sin limitación, problemas de saneamiento, problemas de eficiencia de los equipos del proceso y problemas de calidad del producto. Por ejemplo, en los procesos de fabricación de papel, los altos niveles de actividad biológica tienen un efecto perjudicial en el funcionamiento de los equipos. Los problemas asociados con la fabricación de ciertos tipos de papel, por ejemplo, productos tisulares/reciclados, son más pronunciados, porque los altos niveles de hongos presentan el dilema de proporcionar un programa biocida que establezca el biocida lo suficientemente bien como para que no se consuma fácilmente (buena persistencia) y proporcionar un biocida a niveles suficientes para combatir los picos periódicos en actividad biológica - una necesidad de menor estabilización/reducción de la persistencia. Además, el blanqueamiento/procesamiento de la fibra reciclada presenta un dilema adicional para los fabricantes de papel, porque los fabricantes de papel están equilibrando la adición de sulfito después del blanqueamiento/procesamiento de las fibras recicladas, lo que inactiva un halógeno, por ejemplo, el cloro, con la necesidad de mantener el cloro en el sistema, más concretamente, un nivel persistente de cloro en el sistema de fabricación de papel sin tener que añadir más halógeno/cloro del que sea necesario. Por lo tanto, existe la necesidad de un perfeccionamiento adicional de las formulaciones de biocida-estabilizador y los protocolos de suministro que permita el tratamiento de los sistemas de manera más eficaz y respetuosa con el medio ambiente, tal como mediante el uso de menos cloro/halógeno, lo que, a su vez, reduce la formación de subproductos de halógeno.

Al menos una invención se refiere a métodos y a composiciones eficaces para estabilizar los biocidas oxidantes. Los biocidas oxidantes como el ácido peróxido y los productos químicos halogenados como el hipoclorito de sodio se han usado ampliamente en la industria de la pulpa y del papel. Estos biocidas oxidantes son altamente eficaces en la destrucción inmediata de grandes números de microorganismos. Desafortunadamente, tras su introducción en los sistemas de agua de procesos, los biocidas oxidantes no son estables de manera natural, y tienden a oxidarse rápidamente y, con el tiempo, a perder su eficacia. En ambientes con poblaciones muy altas de microorganismos tales como el agua de procesos, que es rica en materia orgánica e inorgánica, ideal para el desarrollo de microorganismos, un número suficiente de microorganismos puede sobrevivir hasta después de que los biocidas oxidantes hayan perdido eficacia. Como resultado de ello, a menos que haya suficiente biocida residual presente, la población de microorganismos se recuperará pronto de un tratamiento con biocida oxidante. En algunos casos, las cepas de bacterias tolerantes a los halógenos se desarrollan debido a la introducción repetida de un solo biocida oxidante. Esto puede producir sistemas sometidos a un crecimiento bacteriano fuera de control. (Véase, por ejemplo, el libro de texto: "Disinfection, Sterilization, and Preservation", quinta edición, de Seymour S. Block, Lippincott Williams y Wilkins, (2001), al menos en las págs. 31-57).

Este problema se agrava por el hecho de que las aplicaciones repetidas de biocidas oxidantes, en muchos contextos, no son comercialmente factibles. Muchos biocidas oxidantes producen efectos adversos sobre los abrillantadores del papel, colorantes y otros aditivos requeridos para producir productos de papel comercialmente aceptables. La introducción repetida de biocidas oxidantes también puede corroer muchas piezas de maquinaria de fabricación de papel.

Una técnica usada para abordar este problema consiste en estabilizar los biocidas oxidantes, permitiéndoles suprimir la viabilidad de los microorganismos durante un largo período de tiempo, a la vez que se debilita el impacto negativo que los biocidas oxidantes tienen sobre el papel resultante y el equipo de fabricación de papel. Como se describe en las patentes de EE.UU. n.º 3.328.294, 3.749.672, 3.708.672, 3.708.683, 5565109 y 7651622, los intentos previos de estabilizar biocidas oxidantes incluyeron el uso de ácido sulfámico, cloro estabilizado con sulfamato, monocloramina, halógeno estabilizado con DMH, AmBr-Cl₂ y cloro estabilizado con nitrógeno orgánico. Aunque algo estables, estos intentos han demostrado ser biocidas menos eficaces de lo deseado. También se han usado fuentes de N-hidrógeno para estabilizar los biocidas oxidantes, pero también han sido insatisfactorias, porque son volátiles y demasiado rígidas en cuanto a sus requisitos de dosificación. Esta rigidez evita el tipo de ajustes de una relación molar flexible que se suelen requerir para adaptarse a las condiciones específicas del sistema de aguas particular que se usa para el tratamiento.

Por lo tanto, existe la clara necesidad y utilidad de un biocida de halógeno estabilizado mejorado que sea eficaz, compatible con otros biocidas y flexible en cuanto a la dosificación y la concentración.

Otra técnica para abordar este problema se describe en las solicitudes de patente de EE.UU. publicadas 2006/0231505A y 2003/0029812A1, en las que se desvela el uso de combinaciones de biocidas. Dichas combinaciones normalmente incluyen un halógeno oxidante que proporciona una gran destrucción inicial de los organismos y otro biocida más duradero, pero menos eficaz, que proporcione una supresión a más largo plazo de los microorganismos. Desafortunadamente, muchos biocidas son incompatibles con otros biocidas, y el uso de

múltiples biocidas, cada uno con sus propios problemas de preparación e introducción, requiere una inversión excesiva en complejos equipos de aplicación.

5 El documento US 2007/178173 A1 desvela una composición para el efecto antimicrobiano en un sistema acuoso tal como una línea de procesamiento de pulpa y papel con una suspensión acuosa. La composición comprende un biocida generador de cloro libre que comprende una fuente de cloro, urea y un álcali a una concentración suficiente para proporcionar un pH superior a 10 y, normalmente, un pH de al menos 11.

10 El documento WO 03/073848 A1 desvela un método de preparación de un biocida que tiene mejor durabilidad de su actividad biocida, así como eficacia de desinfección en una etapa inicial, que comprende las etapas de: (a) preparar hipoclorito de metal alcalino o metal alcalinotérreo estabilizado que tiene un pH de al menos 11 mediante la mezcla de un oxidante de cloro que incluye hipoclorito de metal alcalino o de metal alcalinotérreo con un estabilizador en una solución alcalina; (b) preparar una fuente de iones bromuro; y (c) añadir la fuente de iones bromuro preparada en la etapa (b) al hipoclorito de metal alcalino o metal alcalinotérreo estabilizado preparado en la etapa (a). Además, 15 se desvela un método de control del crecimiento de microorganismos usando un biocida preparado mediante el método de la presente invención.

20 El documento US 2008/199901 A1 desvela un aparato y un método de monitorización de la actividad microbiológica en una corriente de proceso mediante la medición del oxígeno disuelto. Se miden la actividad microbiológica en masa y la actividad biológica asociada a la superficie usando este aparato y método.

25 El documento US 7.776.363 B2 desvela una composición para el efecto antimicrobiano en un sistema acuoso tal como una línea de procesamiento de pulpa y papel con una suspensión acuosa. La composición comprende un biocida generador de cloro libre que comprende una fuente de cloro, urea y un álcali a una concentración suficiente para proporcionar un pH superior a 11 y, normalmente, un pH de al menos 11.

30 El documento US 2003/029812 A1 desvela un método de control (por ejemplo, de inhibición) del crecimiento de microorganismos o destrucción de microorganismos en una solución acuosa, tal como la que se encuentra en una instalación de tratamiento de aguas o una fábrica de fabricación de papel. El método incluye la adición de una cantidad eficaz de (a) un biocida generador de halógenos libres; (b) un estabilizador de halógenos y (c) un compuesto de amonio cuaternario, una amina biocida o una de sus sales, o una mezcla de los mismos a la solución acuosa.

35 El documento US 2008/160104 A1 desvela una composición antimicrobiana preparada mediante la mezcla de una formulación de polímero/s y sal/es de amonio que comprende uno o más polímeros y una o más sales de amonio con una fuente alcalina o de cloro en una relación molar del cloro (en forma de Cl_2) con respecto al ión de amonio de aproximadamente 10:1, y métodos de uso de la composición para controlar la obstrucción biológica de sistemas acuosos.

40 El documento US 6.475.394 B2 desvela un sistema y un método proporcionados que permiten la monitorización y, si se desea, el control de la obstrucción dentro de un sistema de fluidos. Este incluye un sistema de detección de la seudobstrucción con un par de sensores idénticos, en el que dichos sensores miden una variable tal como la temperatura o el pH, en un fluido, generando una producción eléctrica representativa de la variable. Las mediciones de las variables se usan para calcular un índice de obstrucción que se usa además para desarrollar las estrategias 45 de tratamiento de las obstrucciones para el control de la cantidad de obstrucción en el sistema de fluidos.

50 Además, se deben instalar múltiples máquinas de alimentación de biocidas en diversos puntos a lo largo de la línea de producción de fabricación de papel, con lo que se aumenta enormemente el coste y la complejidad de la adición de los biocidas. Por lo tanto, sigue siendo necesaria una metodología simplificada de alimentación y biocidas de fabricación.

Breve resumen de la invención

55 Al menos una realización de la invención se dirige a una composición de acuerdo con la reivindicación 1. La fuente de halógeno se puede seleccionar del grupo que consiste en al menos uno de los siguientes: una fuente de cloro, un hipohalito alcalino, gas Cl_2 , NaOCl , Ca(OCl)_2 y cloro generado eléctricamente. La urea y el estabilizador de halógeno adicional pueden estar en una proporción de 50:50 entre sí.

60 Al menos una realización de la invención se dirige a un método de reducción de la actividad biológica en una corriente de proceso que comprende proporcionar la composición a una corriente de proceso. La composición puede añadirse a la corriente de proceso mediante el siguiente modo de adición: la formación de una mezcla de al menos un álcali a una concentración suficiente para mantener un pH superior a 10 en la composición final y un hipohalito alcalino y, secundariamente, el mezclado de dicha mezcla con una segunda mezcla que contiene urea y dicho estabilizador adicional, en el que dicho mezclado secundario se realiza opcionalmente con un mezclador en T. La 65 corriente de proceso puede ser una corriente de proceso de fabricación de papel. El proceso de fabricación de papel puede ser un proceso seleccionado del grupo que consiste en: tejido y/o toalla, cartón; embalaje; pulpación; y

pulpación reciclada. La corriente de proceso puede contener hongos. La corriente de proceso puede tener una concentración de sulfito de entre 2 ppm y 50 ppm. El método puede comprender además la monitorización de la actividad biológica en la corriente de proceso antes y después de la adición de dicha composición. La actividad biológica se puede monitorizar tomando una muestra de dicha corriente de proceso y colocando dicha muestra en una placa de Petri o un aparato similar, o midiendo los niveles de ATP de una muestra de la corriente de proceso o tomando una muestra de dicha corriente de proceso y monitorizando el oxígeno disuelto y, opcionalmente, el potencial de reducción de oxidación de dicha muestra y, opcionalmente, respondiendo mediante la adición o reducción de la cantidad de una o más sustancias químicas que se añaden a dicha corriente de proceso, en el que dichas sustancias químicas incluyen dicha composición. El método puede comprender además la adición de una segunda composición a dicha corriente de proceso que contiene un halógeno, urea, y excluye un compuesto de N-hidrógeno adicional.

Se desvela un método para evitar el crecimiento de microorganismos en una corriente de agua de proceso. El método incluye la etapa de:

introducir una composición en la corriente de agua de proceso. La composición comprende: una fuente de halógeno, un estabilizador de halógeno que contiene una mezcla de una especie portadora de azufre con urea y/o sulfato de amonio en cualquier proporción y, opcionalmente, un álcali. Las especies portadoras de azufre incluyen ácido sulfámico o su equivalente en sal. La relación molar del ácido sulfámico con respecto a los átomos de halógeno en la fuente de halógeno es superior a 2:1.

La especie portadora de azufre puede comprender además un estabilizador de nitrógeno. El estabilizador de nitrógeno puede ser un elemento seleccionado del grupo que consiste en sulfato de amonio, sulfamato de sodio y cualquier combinación de los mismos. La relación molar del halógeno con respecto a todo el azufre en las especies portadoras de azufre puede ser superior a 2:1. El álcali puede ser hidróxido de sodio. El halógeno puede ser cloro, hipoclorito de sodio, ácido 1,3,5-tricloroisocianúrico (TCCA), 1-bromo-3-cloro-5,5-dimetil-2,4-imidazolidadiona (BCDMH) y 1,3-dicloro-5,5-dimetil-2,4-imidazolidadiona (DCDMH). El método puede comprender además las etapas de añadir primero al ácido sulfámico un álcali y añadir luego la urea y/o el sulfato de sodio.

La corriente de agua de proceso puede ser tan rica en alimento para los microorganismos que un solo biocida oxidante de halógeno no sea eficaz en la destrucción de la población de microorganismos, pero que la composición sí lo sea. La corriente de agua de proceso se puede seleccionar de la lista que consiste en una corriente de agua de una torre de refrigeración y una corriente de agua de proceso de fabricación de papel. La proporción del ácido sulfámico o de su sal con respecto al estabilizador de nitrógeno se puede optimizar en cualquier proporción entre la cuestión de la eficacia biocida y el impacto sobre el aditivo químico presente en la corriente de agua de proceso. La proporción de ácido sulfámico o de su sal con respecto al estabilizador de nitrógeno se puede optimizar a cualquier proporción entre las cuestiones de la eficacia biocida y la corrosión en el equipo presente en la corriente de agua de proceso. La composición, cuando se usa en un proceso de fabricación de papel, podría no reducir la eficacia de los aditivos OBA y colorantes en el papel fabricado a partir de ese proceso. La sal puede ser sulfamato de sodio.

En el presente documento, se describen características y ventajas adicionales, y resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

A continuación, se describe una descripción detallada de la invención haciendo referencia específica a los dibujos en los que:

La FIG. 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método de combinación de los constituyentes de la composición biocida.

La FIG. 2 es un segundo diagrama de flujo que ilustra un método de combinación de los constituyentes de la composición biocida.

La FIG. 3 es un tercer diagrama de flujo que ilustra un método de combinación de los constituyentes de la composición biocida.

La FIG. 4 es un gráfico que muestra datos que demuestran la eficacia de la invención.

Descripción detallada de la invención

Las siguientes definiciones se proporcionan para determinar cómo se deben interpretar las expresiones y los términos usados en la presente solicitud y, en particular, cómo se deben interpretar las reivindicaciones.

"**Álcali**" significa una composición de materia que funciona como una base química que altera el pH.

"**Colorante**" significa una o más composiciones usadas en la industria de fabricación de papel para alterar las propiedades ópticas de un sustrato. Los colorantes suelen contener grupos cromóforos y auxocromos, y tienen buena afinidad hacia la fibra y compatibilidad con otros aditivos de la industria papelera.

"Estabilizador de nitrógeno" significa un estabilizador que contiene al menos un átomo de nitrógeno.

"OBA" significa un agente de blanqueo óptico basado en colorante o pigmento, que es un componente de una formulación de recubrimiento comúnmente aplicada a un sustrato de papel. Se trata de colorantes o pigmentos que absorben la radiación ultravioleta y la vuelven a emitir a una frecuencia más alta en el espectro visible (azul), generando así un aspecto blanco y brillante.

"Pigmento" significa un material sólido usado en un proceso de fabricación de papel para alterar las propiedades ópticas de un sustrato.

"Fuente de halógeno" significa un átomo de halógeno propiamente dicho o un átomo de halógeno asociado con un homólogo catiónico.

"Estabilizador de halógeno" significa un material a base de halógeno cuya presencia en la proximidad de una composición de materia que funciona como un biocida oxidante aumenta la cantidad de tiempo que la composición permanece en un estado químico suficiente para continuar funcionando como un biocida, esto incluye, pero no se limita a materiales que conservan (o retardan la velocidad de pérdida de) la capacidad oxidante de la composición biocida.

"Estabilizador" significa una composición de materia que aumenta la duración del tiempo en el que los iones halógenos oxidantes retienen la capacidad oxidante y son capaces de liberar iones libres lentamente, manteniéndose así un agente biocida eficaz en un entorno líquido.

"Sustrato" significa una hoja de papel, una hoja de precursor de papel, una masa de fibras o cualquier otro material fibroso sintético o a base de celulosa que se pueda transformar en una hoja de papel mediante un proceso de fabricación de papel.

En el caso de que las definiciones anteriores o una descripción indicada en otra parte de la presente solicitud no coincidan con un significado (explícito o implícito) comúnmente usado, de un diccionario o expresado en una fuente incorporada por referencia en la presente solicitud, se entiende que los términos de la solicitud y de las reivindicaciones en particular se interpretan de acuerdo con la definición o la descripción de la presente solicitud, y no de acuerdo con la definición común, la definición del diccionario o la definición que se incorporó por referencia. A la luz de lo anterior, en el caso de que un término solo pueda entenderse si se interpreta con un diccionario, si el término está definido en la enciclopedia "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 5ª edición, (2005), (publicada por Wiley, John & Sons, Inc.), dicha definición definirá cómo ha de definirse el término en las reivindicaciones.

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención proporciona una composición y un método de uso para dicha composición que reduce la actividad biológica en una corriente de proceso proporcionando una aplicación más eficiente de un biocida. A su vez, el biocida se utiliza más eficientemente, por ejemplo, aumento de la persistencia del biocida en el sistema cuando sea necesario, que puede proporcionar un beneficio medioambiental debido a que permite al operador del proceso usar menos biocida para combatir diversos tipos de microorganismos y bacterias que atraviesan las corrientes de proceso, por ejemplo, incluyendo sistemas a base de agua, en los que un ejemplo de sistema a base de agua es un sistema de fabricación de papel.

La composición contiene al menos los siguientes componentes: halógeno, urea y un estabilizador de halógeno adicional excepto urea. Los estabilizadores se pueden combinar con cloro o bromo para producir un oxidante más suave. Los beneficios de la estabilización de halógenos incluyen una mayor persistencia del halógeno residual para un mejor control del crecimiento microbiano en los depósitos de biopelícula o superficiales, y en sistemas con tiempos de residencia prolongados y alta demanda de halógenos.

La estabilización de los halógenos también puede mejorar la compatibilidad del halógeno con aditivos de proceso sensibles, incluyendo colorantes, agentes abrillantadores ópticos, polímeros y productos para el control de la corrosión. Sin embargo, en varios casos, se ha observado que el halógeno se vuelve demasiado persistente cuando se combina con estabilizadores, por ejemplo, con urea. Como resultado de ello, el programa puede no controlar adecuadamente los hongos y varios tipos de bacterias, incluyendo la esfingomonadas y bacterias que forman esporas. Algunas formas de halógeno estabilizado son más volátiles, reduciendo el halógeno residual disponible en la fase acuosa y contribuyendo a la corrosión en fase vapor.

En al menos una realización, opcionalmente, hay un componente adicional: un álcali a una concentración suficiente para proporcionar un pH superior a 10. En al menos una realización, el pH es superior a 12. En otra realización adicional más, el intervalo de pH es de 12 a aproximadamente 13,5. Un álcali puede incluir una o más de las siguientes sustancias químicas: hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Opcionalmente, hay un componente adicional: excluyendo de dicha composición un compuesto de bromo estabilizado.

Con respecto al halógeno, en al menos una realización, el halógeno se selecciona de al menos uno de los siguientes: una fuente de cloro, un hipohalito alcalino, un gas Cl_2 (por ejemplo, añadido a la corriente de H_2O antes de la combinación), NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ y cloro generado eléctricamente.

5 Las proporciones entre la urea y un estabilizador adicional pueden variar dependiendo de las condiciones del sistema, por ejemplo, de los niveles de hongos. Por ejemplo, se podría tener en cuenta la cinética química entre: (a) urea con halógeno; b) estabilizador adicional con halógeno; y (c) combinación de urea y estabilizador adicional con halógeno.

10 En al menos una realización, la combinación estabilizadora entre urea y el estabilizador adicional es de 50:50.

También se desvela un método de reducción de la actividad biológica en una corriente de proceso, por ejemplo, corriente de proceso contenida en un sistema de aguas. El método comprende: proporcionar una composición a una corriente de proceso, en el que dicha composición contiene: un halógeno, urea y un estabilizador adicional que
15 excluye urea, opcionalmente, un álcali a una concentración suficiente para proporcionar dicha composición con un pH superior a 10 y, opcionalmente, excluyendo de dicha composición un compuesto de bromo estabilizado.

En al menos una realización, la composición se añade a la corriente de proceso mediante el siguiente modo de adición: la formación de una mezcla de al menos un álcali a una concentración suficiente para proporcionar un pH
20 superior a 10 y un hipohalito alcalino y, secundariamente, el mezclado de dicha mezcla con una segunda mezcla que contiene urea y dicho estabilizador adicional, en el que dicho mezclado secundario se realiza opcionalmente con un mezclador en T.

En al menos una realización, el método comprende: añadir una segunda composición a dicha corriente de proceso que contiene un halógeno, urea, y excluye un compuesto de N-hidrógeno adicional.
25

Con respecto al orden de la adición de los componentes, en al menos una realización, la composición se añade a la corriente de proceso mediante el siguiente modo de adición: formar una mezcla de al menos un álcali a una concentración suficiente para proporcionar un pH superior a 10, preferentemente de 12 a 13,5, y un hipohalito
30 alcalino, y mezclar secundariamente dicha mezcla con una segunda mezcla que contiene urea y un estabilizador adicional. Un experto habitual en la materia podría mezclar la primera mezcla y la segunda mezcla a través de una variedad de técnicas, por ejemplo, aparatos.

En al menos una realización, la primera mezcla y la segunda mezcla se mezclan entre sí con un mezclador en T. Un experto en la materia comprendería lo que es un mezclador en T.
35

En al menos una realización, un experto en la materia puede utilizar una cámara de mezcla, tal como la desvelada en la patente de EE.UU. n.º 7.550.060, para llevar a cabo un protocolo de mezcla de las sustancias químicas.

40 La metodología de la presente invención es aplicable a una variedad de corrientes de proceso o sistemas acuosos o sistemas basados en agua o sistemas basados en la industria o una combinación de los mismos.

En al menos una realización, la corriente de proceso es una corriente de proceso de fabricación de papel.

45 En al menos una realización, el proceso de fabricación de papel es un proceso seleccionado del grupo que consiste en: tejido y/o toalla, cartón; embalaje; pulpación; y la pulpación reciclada.

En al menos una realización, la corriente de proceso contiene hongos.

50 En al menos una realización, la corriente de proceso tiene una concentración de sulfito de entre 2 ppm y 50 ppm.

La eficacia de la composición para reducir la actividad biológica puede medirse mediante una variedad de técnicas analíticas y esquemas de control.

55 En al menos una realización, la corriente de proceso comprende además monitorizar dicha actividad biológica en dicha corriente de proceso antes y después de la adición de dicha composición.

En al menos una realización, la actividad biológica se monitoriza tomando una muestra de dicha corriente de proceso y colocando dicha muestra en una placa de Petri o un aparato similar.

60 En al menos una realización, la actividad biológica se monitoriza midiendo los niveles de ATP (adenosina trifosfato) de una muestra de dicha corriente de proceso.

65 En al menos una realización, la actividad biológica se monitoriza tomando una muestra de dicha corriente de proceso y controlando el oxígeno disuelto y, opcionalmente, el potencial de reducción de oxidación de dicha muestra y, opcionalmente, respondiendo a dicha actividad biológica mediante la adición o la reducción de la cantidad de una

o más sustancias químicas, que se añaden a dicha corriente de proceso, incluyendo dichas sustancias químicas dicha composición.

5 Las composiciones por sí mismas o las composiciones utilizadas para tratar una corriente de proceso pueden prepararse fuera de la corriente de proceso o dentro de la corriente de proceso (*in situ*) o una combinación de las mismas.

10 En al menos una realización, se proporcionan una composición que comprende un halógeno, un estabilizador de halógeno y, opcionalmente, un álcali para inhibir el crecimiento de microorganismos en un entorno de fabricación de papel. El estabilizador es una composición que comprende azufre. Las especies portadoras de azufre incluyen ácido sulfámico (o su equivalente en sal, tal como sulfamato de sodio). La relación molar del halógeno con respecto al ácido sulfámico es superior a 2:1. Al tener una proporción tan alta del halógeno con respecto al estabilizador, se ha observado que se produce un efecto biocida inesperado. Esto fue bastante sorprendente, ya que en una relación molar de 1:1 de halógeno con respecto a ácido sulfámico, no se observó eficacia antibiológica significativa. Además, debido a que los estabilizadores son necesarios para estabilizar los halógenos, cabría esperar que más estabilizador con respecto al halógeno estabilizara mejor el halógeno, pero se da el caso contrario.

20 En al menos una realización, el estabilizador es una composición que comprende una mezcla de especies portadoras de azufre con urea. El halógeno se mezcla con ácido sulfámico en una relación molar de nitrógeno con respecto a cloro de más de 2:1. Al tener dicha mezcla estabilizadora de halógeno estabilizado, se ha observado que se produce un efecto sinérgico inesperado que hace que el halógeno permanezca estabilizado durante un período de tiempo más largo y sin afectar a la calidad del papel producido ni corroer el equipo de fabricación de papel.

25 En al menos una realización, el estabilizador es una composición que comprende una mezcla de especies portadoras de azufre con sulfato de amonio.

En al menos una realización, las especies portadoras de azufre comprenden además un estabilizador de nitrógeno.

30 En al menos una realización, el estabilizador de nitrógeno es un elemento seleccionado del grupo que consiste en sulfato de amonio, sulfamato de sodio o cualquier combinación de los mismos.

En al menos una realización, la relación molar del halógeno con respecto a todo el azufre en la especie portadora de azufre es superior a 2:1.

35 En al menos una realización, el álcali es hidróxido de sodio.

En al menos una realización, el halógeno son cloro, hipoclorito de sodio, ácido 1,3,5-tricloroisocianúrico (TCCA), 1-bromo-3-cloro-5,5-dimetil-2,4-imidazolidadiona (BCDMH) y 1,3-dicloro-5,5-dimetil-2,4-imidazolidadiona (DCDMH).

40 En al menos una realización, el ácido sulfámico se corrige primero con un álcali y después se añade urea/sulfato de amonio. Se añade hipoclorito de sodio a la mezcla anterior.

45 En al menos una realización, el hipoclorito de sodio combinado primero con urea o sulfato de amonio está en una relación molar superior a 2:1 de nitrógeno con respecto a cloro y luego se añade urea o sulfato de amonio.

50 En al menos una realización, el hipoclorito de sodio combinado primero con urea o sulfato de amonio se añade luego al azufre portador de nitrógeno en una proporción diferente. El orden es significativo, porque se generan diferentes especies de halógeno estabilizado a diferentes velocidades debido a diferentes constantes de equilibrio. Estas diferencias pueden explicarse por la dosificación de los halógenos en diferentes cantidades y en diferentes órdenes. Además, el cloro es capaz de transferirse del cloro estabilizado a otras especies de nitrógeno por lo que el orden de las combinaciones puede compensar eso.

En al menos una realización, la composición no contiene tampón.

55 En al menos una realización, la composición no contiene álcali.

En al menos una realización, la composición puede formularse *in situ* mezclando los componentes entre sí antes de la mezcla con oxidante de halógeno.

60 En al menos una realización, la composición puede formularse *in situ* mezclando los componentes entre sí como se ilustra en una cualquiera de las FIG. 1, 2 y/o 3.

65 En al menos una realización, los microorganismos destruidos por el biocida son sésiles. En al menos una realización, los microorganismos destruidos por el biocida son planctónicos.

Un beneficio destacado de la invención es el hecho de que el ácido sulfámico y el estabilizador de nitrógeno se

combinan fácilmente cuando se mezclan entre sí, consiguiéndose un alto rendimiento del producto con pocos residuos. Además, a diferencia de los estabilizadores autónomos que contienen estabilizadores de nitrógeno inorgánicos, la mezcla de ácido sulfámico y estabilizador de nitrógeno funciona a muchas proporciones diferentes. Como resultado de ello, las cantidades relativas de ácido sulfámico o de estabilizador de nitrógeno pueden

- 5 aumentarse o reducirse apropiadamente dependiendo del ambiente particular en el que se vaya a usar. Por ejemplo, en los casos en los que el estabilizador de nitrógeno puede interferir con determinados aditivos de papel tales como OBA o colorante, se aumentará la cantidad relativa de ácido sulfámico. Por el contrario, en los contextos en los que el ácido sulfámico tiene problemas de compatibilidad, se puede aumentar la cantidad de estabilizador de nitrógeno.
- 10 En al menos una realización, los detalles de la formulación se dirigen hacia la naturaleza de la infestación biológica. Por ejemplo, si las bacterias están empezando a infiltrarse en uno o más artículos del equipo de proceso, se usa una formulación que contiene cantidades relativamente iguales de ácido sulfámico y el estabilizador de nitrógeno, porque está optimizado para causar un bajo impacto en aditivos y bajos grados de corrosión, lo que es más deseable que un biocida altamente eficaz cuando la infestación es débil. Por el contrario, cuando la contaminación es intensa o se
- 15 trata de una colonización a largo plazo, la eficacia del biocida es más importante que los efectos de una vez sobre los aditivos o la corrosión y, por lo tanto, se usa una formulación que contiene más ácido sulfámico con relación a la cantidad molar de estabilizador de nitrógeno. Así pues, usando una formulación que solo tenga dos variables, se puede proporcionar una serie de relaciones específicas de la condición que requiera un sistema de entrada simple, pero que sea capaz de responder dinámicamente a diferentes condiciones durante el ciclo de vida de la instalación
- 20 industrial.

En al menos una realización, la composición se usa como un agente biocida en una torre de refrigeración.

- 25 En al menos una realización, la composición se usa para reducir la biopelícula sobre una superficie. La biopelícula es la acumulación de organismos sésiles en las superficies del equipo. Dichas acumulaciones suelen plantear determinados problemas, ya que se reduce la superficie expuesta disponible para que el biocida pueda funcionar. Además, suele existir un equilibrio entre la eficacia biocida y el impacto que el biocida tiene en las biopelículas, sin embargo, la invención evita los efectos nocivos en el equipo de proceso y neutraliza con eficacia las biopelículas.

- 30 En al menos una realización, la composición se usa para tratar microorganismos en un sistema de membrana. Los sistemas de membrana suelen ser propensos a la colonización de biopelículas pues los microorganismos encuentran atractivas sus superficies (debido a su composición, forma o ambas cosas). Como también son muy delicadas en relación con otras formas de equipo de proceso, las cuestiones generales de compensación son aún más pronunciadas en las membranas. Afortunadamente, la composición es eficaz en el tratamiento de biopelículas
- 35 de membrana sin dañarlas. En al menos una realización, el sistema de membrana es una membrana permeable al agua. En al menos una realización, la membrana es una parte de un sistema de tratamiento de aguas.

- 40 En al menos una realización, la composición tiene un pH particular antes su introducción en el sistema. En al menos una realización, el pH es superior a 5 e inferior a 12, y lo más preferentemente está entre 8 y 10.

- En al menos una realización, la proporción de los contenidos de la composición se equilibra para optimizar la eficacia y la utilidad de la composición. En la técnica anterior, se usaba clorosulfamato en una proporción de 1:1 con cloro. Esto produjo una unión más fuerte de la deseada del cloro y, por consiguiente, redujo la velocidad de liberación del sulfamato desde el sulfato, reduciendo de este modo la eficacia de la composición. En al menos una
- 45 realización, la proporción es diferente y, por consiguiente, la composición es más eficaz. En al menos una realización, la proporción del sulfamato con respecto al estabilizador dentro de la composición está entre (menos de 4):1 y (más de 1):1. Los datos experimentales han demostrado que, en algunas circunstancias, las proporciones de 1:1 y 4:1 no funcionan en absoluto o, en el mejor de los casos, funcionan mal, las proporciones de 8:1 a 4:1 funcionan algo, y 3:1 es muy eficaz como biocida. Esto demuestra que un efecto sinérgico inesperado basado en
- 50 algo más que la concentración está en acción, lo que es totalmente nuevo e inesperado.

Ejemplos

Lo anterior puede entenderse mejor con referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con fines ilustrativos.

- 55 Se preparó una serie de formulaciones biocidas y se aplicaron a muestras de agua de proceso de una fábrica de papel. Sus composiciones y eficacia se enumeran en la FIG. 4 y en la Tabla 1. La Tabla 1 ilustra que una composición que comprende ácido sulfámico al 12 % y sulfato de amonio al 3 % es capaz de conseguir un alto rendimiento del producto sin la adición de NaOH. También demuestra que la adición de NaOH en el blanqueador
- 60 puede mejorar la viabilidad de combinar estabilizadores a diferentes velocidades.

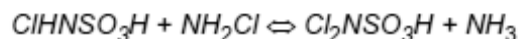
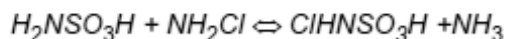
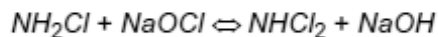
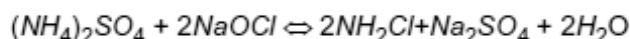
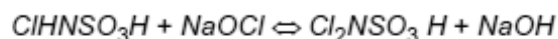
Tabla 1

Optimización de las condiciones de combinación para mezclar estabilizador e hipoclorito de sodio					
Fórmula del estabilizador	Relación molar Cl ₂ N ₂	TRO*** ppm	FRO**** ppm	Rendimiento de TRO %	FRO/TRO %
Agente cáustico en blanqueador = 0,5 %					
SA* al 3 % + AS** al 12 %	1:1	2.200	61	29,32	2,77
	4:1	1.550	520	19,26	33,55
SA al 7,5 % + AS al 7,5 %	1:1	3.575	220	47,26	6,15
	4:1	3.400	960	42,17	28,24
SA al 12 % + AS al 3 %	1:1	6.200	370	81,31	5,97
	4:1	5.400	2.030	66,78	37,59
Ácido sulfámico	4:1	6.550	1.219	80,93	18,61
Agente cáustico en blanqueador = 3,2 %					
SA al 3 % + AS al 12 %	1:1	5.265	810	70,16	15,38
	4:1	4.905	1.675	60,95	34,15
SA al 7,5 % + AS al 7,5 %	1:1	4.050	146	53,54	3,60
	4:1	8.019	1.000	99,45	12,47
SA al 12 % + AS al 3 %	1:1	3.524	240	46,22	6,81
	4:1	6.885	3.000	85,14	43,57
Ácido sulfámico	4:1	6.300	1.450	77,84	23,02

*SA: Ácido sulfámico
 **AS: Sulfato de amonio
 ***TRO: Oxidante residual total
 ****FRO: Oxidante residual libre

La FIG. 4 ilustra que el ácido sulfámico al 12 % y el sulfato de amonio al 3 % se mostraron más activos en la inhibición de la bioactividad que otras combinaciones de estabilizadores.

Sin quedar limitados por la teoría ni el alcance proporcionados en la construcción de las reivindicaciones, se cree que, naturalmente, el cloro se transfiere de una especie a otra de cloronitrógeno de acuerdo con las ecuaciones de equilibrio que se presentan a continuación, y la invención hace uso de las diferentes constantes de equilibrio para optimizar la presencia de las reacciones deseadas que producen la especie de cloronitrógeno particularmente deseada que es eficaz como un biocida.



En al menos una realización, se calibra la secuencia de dosificación de la composición para hacer un uso óptimo de las velocidades de equilibrio relativas de las diversas reacciones químicas. Cada una de las reacciones químicas se produce a diferentes velocidades y, como resultado de ello, las especies de Cl están constantemente pasando de un lado a otro entre las moléculas, y tienen diferentes disponibilidades en diferentes momentos. En al menos una realización, los reactivos necesarios para las reacciones inferiores se añaden primero a la composición y se dejan reaccionar algo o completamente antes de añadir los reactivos necesarios para las reacciones más rápidas. Esto evita que las reacciones más rápidas compitan con las reacciones más lentas. En al menos una realización, los reactivos necesarios para permitir que la especie de clorosulfamato reaccione con la amina para formar cloramina y amoníaco solo se añade a la composición después de que la cloroamina se haya formado parcial o completamente.

En al menos una realización, la composición se diluye para producir un efecto biocida más suave (y menos violento, reactivo o destructivo). En al menos una realización, se emplean los métodos de dilución de biocidas desvelados en

las patentes de EE.UU. n.º 6.132.628 y 7.067.063. En al menos una realización, la composición se diluye para que la especie exista dentro del intervalo de 100 ppm a 150.000 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende: una fuente de halógeno, urea y un estabilizador de halógeno adicional excluyendo la urea, opcionalmente, un álcali a una concentración suficiente para proporcionar a dicha composición un pH superior a 10, y excluyendo opcionalmente de dicha composición un compuesto de bromo estabilizado, en la que el estabilizador comprende sulfato de amonio y ácido sulfámico.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que dicha fuente de halógeno se selecciona del grupo que consiste en al menos uno de los siguientes: una fuente de cloro, un hipohalito alcalino, gas Cl_2 , NaOCl , Ca(OCl)_2 y cloro generado eléctricamente.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que dicha urea y dicho estabilizador de halógeno adicional están en una proporción de 50:50 entre sí.
4. Un método de reducción de la actividad biológica en una corriente de proceso que comprende: proporcionar la composición de la reivindicación 1 a una corriente de proceso.
5. El método de la reivindicación 4, en el que dicha composición se añade a la corriente de proceso mediante el siguiente modo de adición: la formación de una mezcla de al menos un álcali a una concentración suficiente para proporcionar o mantener un pH superior a 10 en la composición final y un hipohalito alcalino y, secundariamente, el mezclado de dicha mezcla con una segunda mezcla que contiene urea y dicho estabilizador adicional, en el que dicho mezclado secundario se realiza opcionalmente con un mezclador en T.
6. El método de la reivindicación 5, en el que dicha corriente de proceso es una corriente de proceso de fabricación de papel.
7. El método de la reivindicación 6, en el que dicho proceso de fabricación de papel es un proceso seleccionado del grupo que consiste en: tejido y/o toalla, cartón; embalaje; pulpación; y la pulpación reciclada.
8. El método de la reivindicación 6, en el que dicha corriente de proceso contiene hongos.
9. El método de la reivindicación 6, en el que dicha corriente de proceso tiene una concentración de sulfito de entre 2 ppm y 50 ppm.
10. El método de la reivindicación 6, que comprende además monitorizar dicha actividad biológica en dicha corriente de proceso antes y después de la adición de dicha composición, preferentemente en el que dicha actividad biológica se monitoriza tomando una muestra de dicha corriente de proceso y colocando dicha muestra en una placa de Petri o un aparato similar, o en el que dicha actividad biológica se monitoriza midiendo los niveles de ATP de una muestra de dicha corriente de proceso o en el que dicha actividad biológica se monitoriza tomando una muestra de dicha corriente de proceso y monitorizando el oxígeno disuelto y, opcionalmente, el potencial de reducción de oxidación de dicha muestra y, opcionalmente, respondiendo mediante la adición o reducción de la cantidad de una o más sustancias químicas que se añaden a dicha corriente de proceso, en el que dichas sustancias químicas incluyen dicha composición.
11. El método de la reivindicación 6, que comprende además: añadir una segunda composición a dicha corriente de proceso que contiene un halógeno, urea y excluye un compuesto de N-hidrógeno adicional.

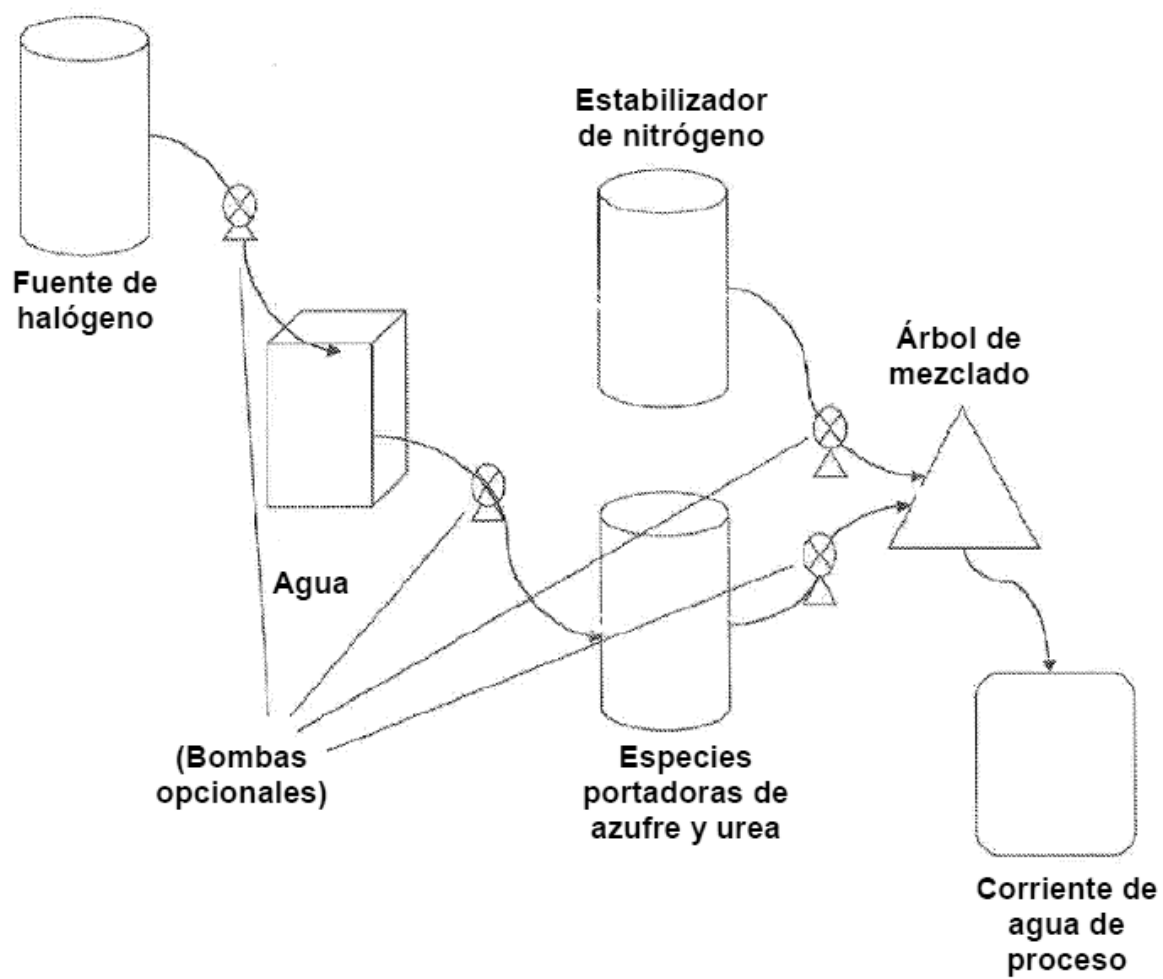


FIGURA 1

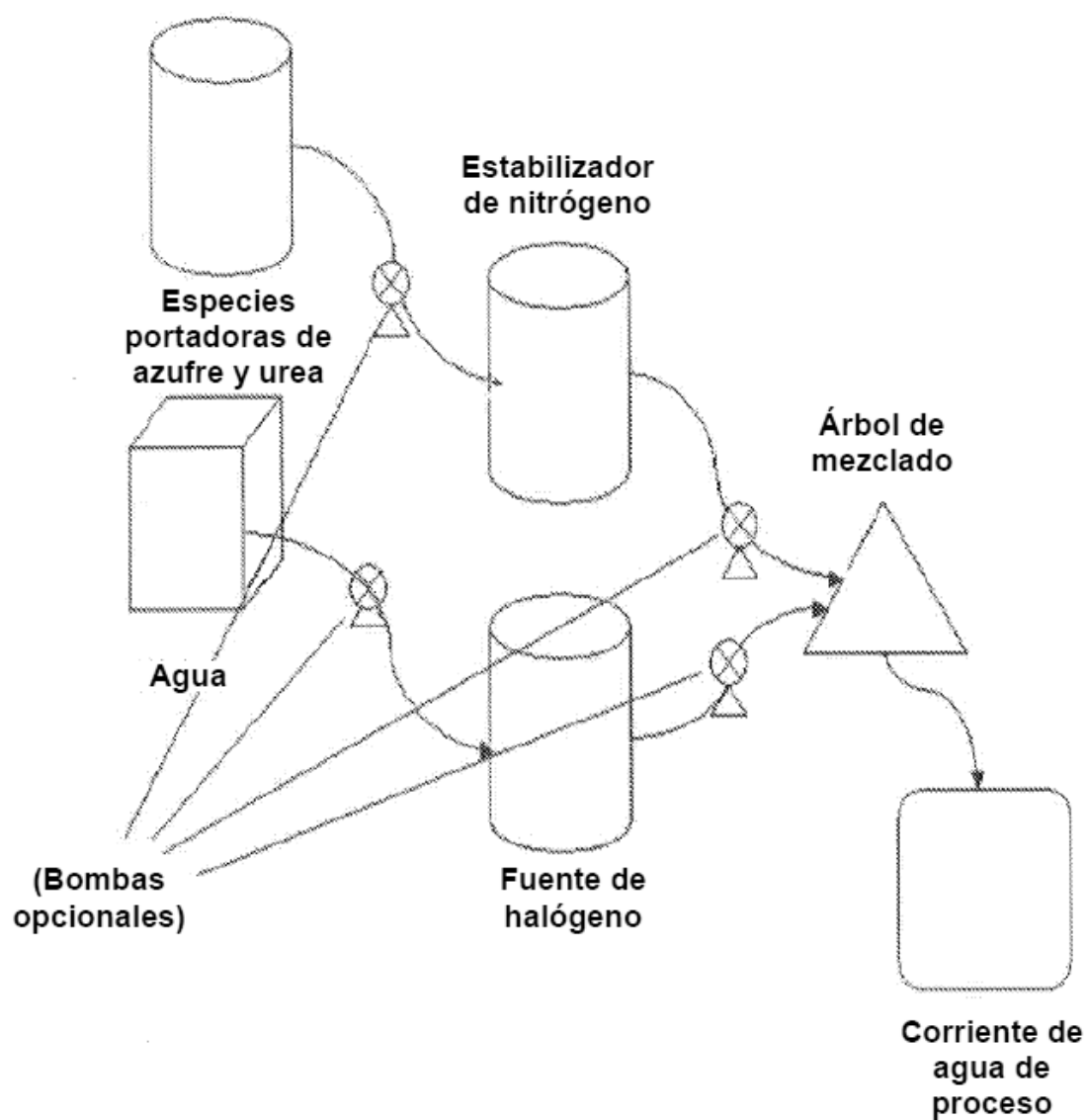


FIGURA 2

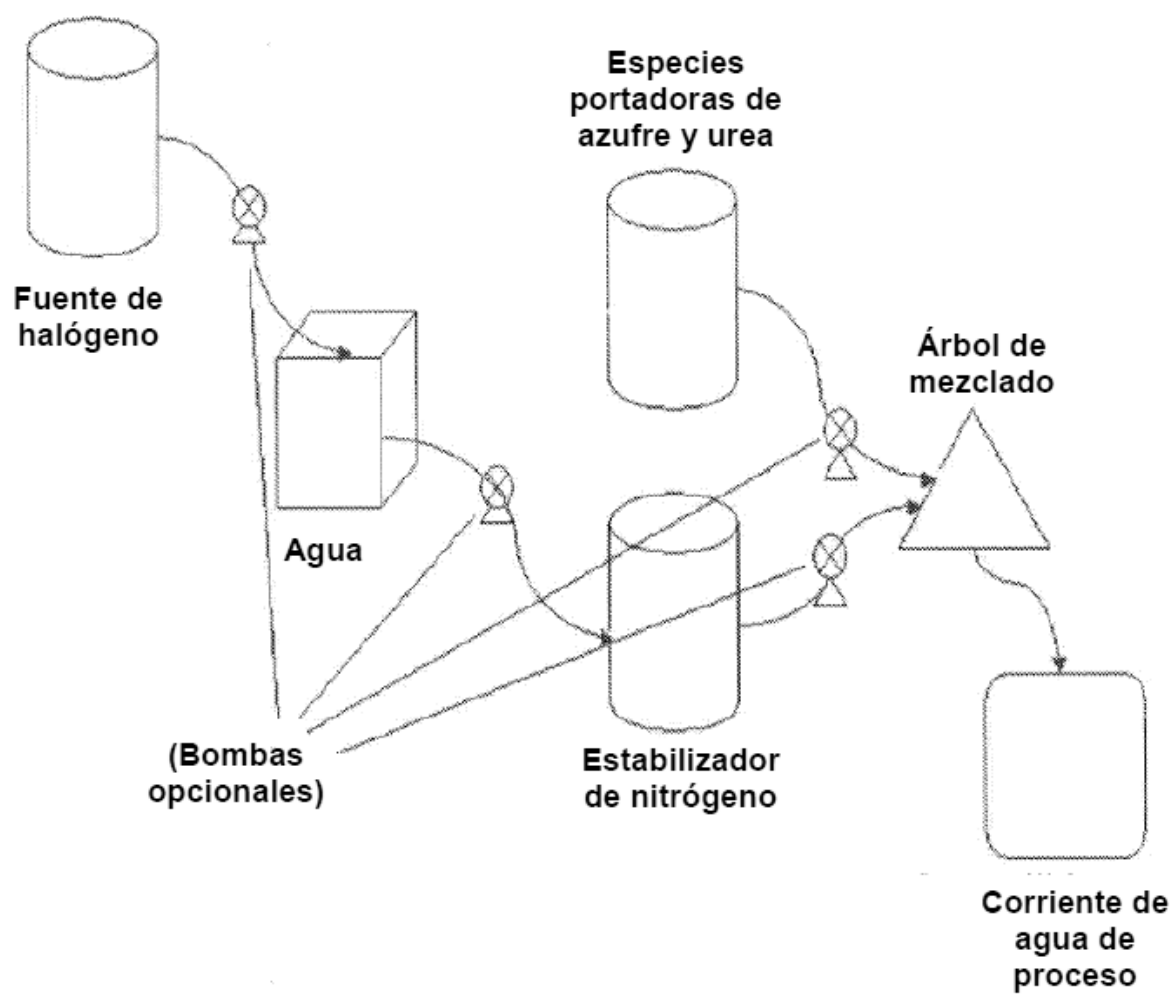


FIGURA 3

Actividad de extracción de la biopelícula frente a la biopelícula formada a partir del agua de proceso

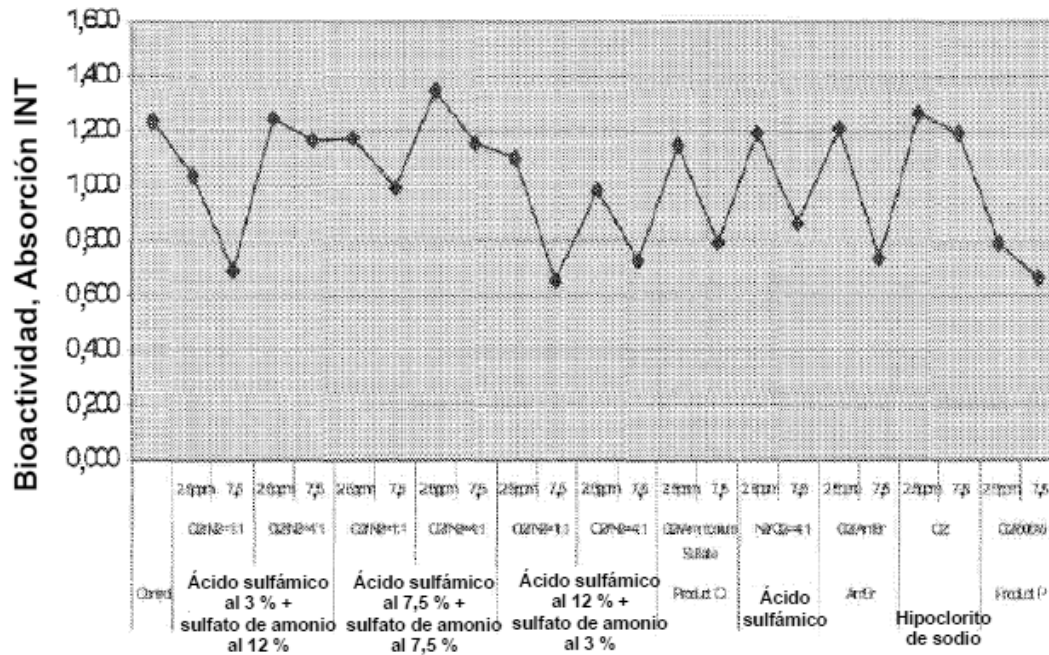


FIGURA 4