

GÓMEZ-PINZÓN ZULETA

ASEMARCAS

Señores

Superintendencia de Industria y Comercio
División de Nuevas Creaciones

E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-089224- -00004-0000

Fecha: 2010-07-26 09:29:36 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 538 PETICION Folios: 3

Ref.: Asunto: No. de Radicación: 08-89224
Trámite: PCT Patente de Invención
Título: SUPRESION DEL CRECIMIENTO
MICROBIANO EN PULPA Y PAPEL.
Solicitante: NALCO COMPANY.
Gaceta: 612

SOLICITUD DE EXAMEN DE PATENTABILIDAD

MAURICIO JARAMILLO C., mayor de edad, identificado como aparece al pie de mi firma, obrando en mi calidad de apoderado de la sociedad **NALCO COMPANY**, conforme a lo establecido en el Artículo 44 de la Decisión 486 del 2000, solicito respetuosamente a ese despacho proceda a realizar el examen de patentabilidad de la solicitud de la referencia.

A tal fin, respetuosamente me permito anexar el correspondiente recibo de pago, por concepto del examen de patentabilidad.

NOTIFICACIONES

Informo que mi representada y el suscrito recibiremos las notificaciones en la secretaría de su despacho o en mi oficina de abogados, situada en la calle 67 # 7-35, Of. 1204 de Bogotá D.C., teléfonos 3192900.

Atentamente,

MAURICIO JARAMILLO C.
C.C. No. 80'421,942 de Usaquén
T.P. No. 74,555 del C.S.J.

WF 2526

Adjunto: lo anunciado.

ez-Pinzón Asemarcas S.A. • www.gpzlegal.com

ono: (571) 319 2900 • Fax: (571) 321 0295
: 67 # 7-35 Of. 1204 • Bogotá, Colombia

ono: (574) 313 2211 • Fax: (574) 313 5851
43A # 9 Sur - 91 Of. 504 Torre Norte • Medellín, Colombia

MIEMBRO DE

AFINITAS.
www.affinitaslegal.com

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 60,077
FECHA : JULIO 23 DE 2010



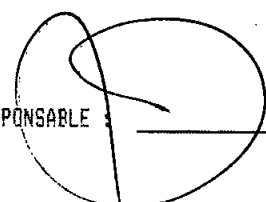
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
GOMEZ PINZON ASEMARCA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	354546754	23/07/2010	12,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	6,000.00
		TOTAL :	\$ 6,000.00

SON: SEIS MIL PESOS

RESPONSABLE : 
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

Nalco C.

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 59,351
 CHA : JULIO 21 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-089224- -00004-0000

Fecha: 2010-07-26 09:29:36 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
 Act. 538 PETICION Folios: 3

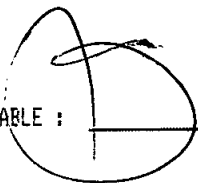
***** CONSIGNACION *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
MEZ PINZON ASEMARCA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	354546570	21/07/2010	11,161,000.00

***** CONCEPTO *****

INT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	85 EXAMEN DE PATENTABILIDAD DE INVEN	464,000.00
	TOTAL :	\$ 464,000.00

ON: CUATROCIENTOS SESENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
9 August 2007 (09.08.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/089539 A2

(51) International Patent Classification:
A01N 59/08 (2006.01) A01N 47/28 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2007/002059

(22) International Filing Date: 24 January 2007 (24.01.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/341,814 27 January 2006 (27.01.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): NALCO
COMPANY [US/US]; 1601 West Diehl Road, Naperville,
IL 60563-1198 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): RICE, Laura, E.
[US/US]; 1401 North Elmwood Avenue, Oak Park, IL
60302 (US). COOPER, Andrew, J. [US/US]; 309 Taft
Drive, Oswego, IL 60543 (US). WETEGROVE, Robert,
L. [US/US]; P.O. Box 464, Winfield, IL 60190 (US).
ENZIEN, Michael, V. [US/US]; 6528 Royal Glen Court,
Lisle, IL 60532 (US).

(74) Agent: KEEFER, Timothy, J.; SEYFARTH SHAW LLP,
131 South Dearborn, Suite 2400, Chicago, IL 60603 (US).

(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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LV, 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:

— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

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: SUPPRESSING MICROBIAL GROWTH IN PULP AND PAPER

(57) Abstract: A composition for anti-microbial effect in a water system such as a pulp and paper processing line with an aqueous slurry. The composition comprises a free chlorine-generating biocide comprising a chlorine source, urea, and an alkali in a concentration sufficient to provide a pH greater than 10, and typically at least pH 11.

WO 2007/089539 A2

SUPPRESSING MICROBIAL GROWTH IN PULP AND PAPER

BACKGROUND OF THE INVENTION

5 Oxidants, such as sodium hypochlorite, are routinely used to control microbial growth in paper making systems. Paper pulp, being a mass of wet cellulose and other materials, provides abundant opportunity for the growth of bacteria, fungi, and other microbes, so that a free chlorine-generating biocide is desirably added to the treated system.

10 While oxidants such as chlorine can provide adequate microbial control, they have a negative effect on optical brighteners, dyes, and the like which are added to the pulp. Also, chlorine that is released in the pulp can cause corrosion of nearby metal components of the processing machinery. The negative effects of chlorine can be reduced by using halogen stabilizers. While Sweeny U.S. Patent No. 5,565,109
15 discloses a variety of organic halogen stabilizers, the effectiveness of the process has been unduly low, and the yield of stabilized chlorine species has been unduly low.

By this invention, an improvement is provided with respect to urea and derivatives thereof as a stabilizer of a free halogen source such as sodium or calcium hypochlorite. It has been found that at a pH that is greater than 10, the reaction yield is
20 significantly improved, to provide stabilized halogen (particularly chlorine) in a treated system. Because of the stabilizing action of urea exerted on a free chlorine-generating biocide agent such as sodium hypochlorite, it has been found that improved microbial control can be provided, while minimizing or eliminating the undesirable impact of chlorine on other additives to the wet end of the paper process and the pulp, such as
25 dyes and optical brightening agents. Also, less chlorine-generating agent is required to

be added, because of its stabilized form and consequent more gradual release of chlorine, providing a greater antimicrobial effect for improved reduction of microorganisms such as planktonic and sessile bacteria. Also, corrosive effect upon the metal parts of the processing apparatus is reduced by the stabilization provided to
5 free chlorine-generating materials, in accordance with this invention.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

By this invention, a composition for antimicrobial effect is provided for industrial water systems such as pulp and paper processing. The composition comprises: a free chlorine-generating biocide comprising a chlorine source; urea and
10 an alkali in a concentration sufficient to provide a pH of greater than 10. Typically, the alkali comprises sodium or potassium hydroxide, but other alkali materials may be used.

Urea is generally of the formula $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$.

Typically, the amount of urea present in the composition is sufficient to
15 produce a molar ratio of chlorine (as Cl_2) to urea in the range of essentially 2:1 to 1:2, in some embodiments a range of 1.5:1 to 1:1.5, with typically substantially equal molar amounts of the two materials being used.

The ingredients cited above may comprise a solution or a dispersion in water, and may be applied to the treated system such as paper pulp, for example in a
20 concentration from 100 to 1 ppm of the free chlorine-generating biocide comprising a chlorine source, from 60 to 0.2 ppm of urea, and from 100 to 1 ppm of alkali, particularly alkali hydroxide such as sodium hydroxide or potassium hydroxide.

In some embodiments, the antimicrobial composition comprising the three components described above may have a pH of at least about 11 or 12.

The urea may be in any commercially available concentration or form. The alkali used is typically sodium hydroxide for reasons of cost, coupled with effectiveness.

Further in accordance with this invention, a method is provided for stabilizing chlorine for use as a biocide in a paper process water system, such as a paper pulp processing system. The process comprises the steps of:

adding, with mixing, a free chlorine source, (such as sodium or calcium hypochlorite) to a point in a stream of the process water system; adding, with mixing, urea or a derivative thereof to a point in the stream of the process water system; and
10 adding, with mixing, an alkali to a point in the stream of the process water system, to cause mixing of the alkali with the chlorine source and the urea, wherein the amount of alkali added is sufficient to achieve a pH of greater than 10 in at least at an area of mixing with the urea and free chlorine source.

Thus, the free chlorine source is stabilized, but in a manner where chlorine is
15 released in a controlled manner, to achieve the benefits described above such as: the need for less free chlorine source, better functioning of additives to the paper process such as optical brighteners and dyes, less vapor phase corrosion effect on metal components of the process line, and the like.

The chlorine source, the urea, and the alkali may all be added to points in the
20 stream of the paper process system which are the same or spaced, but typically adjacent to each other, or all premixed. If desired, the chlorine source and the alkali may be premixed and added to the stream of the paper process system together, and the urea may be separately added to the stream of the paper process system, either at the same location or at a nearby location.

Alternatively, the chlorine source, the urea, and the alkali may all be separately added to the stream of the paper processing system, typically at the same or closely spaced points of the stream.

Other alternatives that may also be used include the addition of the chlorine
5 source as one solution, and the urea and the alkali as another solution.

Another alternative is to add a pair of solutions: one comprising the chlorine source plus some of the alkali, and the other solution comprising urea and the remainder of the alkali.

The chlorine source, the urea, and the alkali may be mixed prior to addition to
10 the treated system. The resulting stabilized product may be stored for a substantial period of time, then added to the treated system when desired.

The free chlorine-generating biocide may comprise any appropriate materials such as calcium hypochlorite, sodium hypochlorite, dichloroisocyanurate, trichloroisocyanurate, dichlorohydantoin, and/or molecular chlorine (Cl_2).

15 The chlorine source may comprise a commercially available, aqueous solution of sodium hypochlorite having approximately 5-15 weight percent of chlorine (based on Cl_2), plus sufficient sodium hydroxide to provide a pH of preferably at least 11 after reaction with urea, and in some embodiments at least 12.

The urea may comprise an aqueous urea solution in a concentration that is
20 within about 20% of the solubility limit for urea in the solution, at the temperature at which the solution is used.

As stated, the chlorine source and the urea are typically present in a molar ratio of 2:1 – 1:2, the chlorine being calculated as Cl_2 , and typically the two ingredients are present in substantially equimolar relation.

In one embodiment, a 30 weight percent urea solution may be blended with a 12.5 weight percent sodium hypochlorite solution containing 2 weight percent sodium hydroxide, in such proportions as to achieve a one to two molar ratio of Cl_2 to nitrogen of the urea (the ratio being in favor of nitrogen). This is equivalent to an equimolar chlorine to urea solution. The resulting stabilized-chlorine solution may then be added to the process line as a single, mixed solution.

As stated above, this mixture of components may be added to the treated system and mixed therein, to provide significant antibacterial effect, with reduced or eliminated degradation of additives as described above, and other advantages.

In another aspect of the present invention, paper is produced from a paper process system that includes the addition of the compositions of the present invention to a paper process system.

In another aspect of the present invention, the compositions of the present invention are used in conjunction with one or more optical brighteners. In yet a further embodiment, the optical brighteners are added before or after the addition of the compositions of the present invention.

The following examples are provided for illustrative purposes only, and are not intended to define the invention which is as described in the claims below.

EXAMPLE 1

We blended 5.0 mL NaOCl (3% as Cl_2 in water) with 5.0 mL of an aqueous solution of urea and sodium hydroxide (0.5M urea in 5% NaOH). This yielded a 1:1 molar ratio of chlorine to urea as shown in Table 1. To achieve a 2:1 molar ratio of chlorine to urea we blended 5.0 mL NaOCl (3% as Cl_2 in water) with 5.0 mL of an aqueous solution of urea and sodium hydroxide (0.25M urea in 5% NaOH). Halogen

TABLE 1

Solution	pH after mixing	Total Halogen (% Yield)	Free Halogen (% Yield)
NaOCl	9.8	100	100
	13.0	100	100
	13.5	100	100
NaOCl:Urea (1:1 mole ratio)	6.5	39	2.0
	12.4	48	1.5
	13.4	64	6.0
NaOCl:Urea (2:1 mole Ratio)	5.6	37	9.4
	8.8	117	5.9
	13.3	69	32

In the presence of urea, side reactions reduce the overall "total halogen", but the yield rises with rising pH. Also, the active chloroureas that remain are more effective antimicrobials, and halogen is stabilized for longer antimicrobial activity in the presence of high organic contamination, as in paper processing. This improves the yield of total halogen (free and combined) and free halogen.

Example 1 shows the benefit of alkali addition in the stabilization reaction between chlorine and urea, where the yield is the amount of total halogen relative to an NaOCl control. Because of the higher yield, less halogen is required to achieve the desired anti-microbial effect under these test conditions. Further examples will show that the benefits of using less halogen include lower cost, less attack on dyes, and

lower corrosion of processing equipment. The advantages of increased yield and improved anti-microbial activity are shown in Example 2.

EXAMPLE 2

Addition of sodium hydroxide to increase pH of a stabilization mixture

5 between chlorine and urea was shown to dramatically increase antimicrobial efficacy of the resulting solution. Two different halogen solutions were created. We blended 5.0 ml. Na)Cl (3% as Cl_2 in water) with 5.0 ml. of an aqueous solution of urea (0.25M). This yielded a 2:1 molar ratio of chlorine to urea at pH 5.6 as shown in Table

2. We then blended 5.0 mL NaOC1 (3% as Cl_2 in water) with 5.0 mL of an aqueous

10 solution of urea and sodium hydroxide (0.25M urea in 5% NaOH). This yielded a 2:1 molar ratio of chlorine to urea at pH 13.3 as shown in Table 2. Paper process water was collected from a mill in the Midwestern US producing coated freesheet grades (pH 5.9). Halogen solutions were added to the paper process water at applied doses of 2.5 ppm total chlorine. Bacterial concentrations in the process water samples were

15 determined after 0.5, 4, and 24 hours to determine the efficacy of each halogen solution against bacteria native to the process water sample. The results are outlined in Table 2.

The addition of sodium hydroxide to increase the pH when mixing NaOC1 with urea significantly enhanced the yield (as measured by the total chlorine

20 concentration of the resulting solution) by stabilizing the chlorine. This increased yield at high pH meant that less halogen solution was required to apply 2.5 ppm of total chlorine to the paper process water, compared to more needed Cl_2 in the solution without added alkali, because the chlorine is stabilized at higher pH. For example, 431

ppm of the chlorine solution at low pH was required for an applied dose of 2.5 ppm chlorine, whereas only 245 ppm of the chlorine solution at higher pH was required for an applied dose of 2.5 ppm chlorine (Table 2).

In addition to having higher total chlorine, the solution containing NaOCl and urea at high pH was more effective at killing bacteria compared the NaOCl and urea solution at low pH. At the four-hour time point in this study, reduction in bacterial concentrations at the same applied chlorine dose were more than 10,000 times greater using the high pH NaOCl and urea solution compared to the low pH solution. At the 24 hour time point in this study, reduction in bacterial concentrations at the same applied chlorine dose were more than 1,000-times greater using the high pH NaOCl and urea solution compared to the low pH solution.

The exhibited combination of higher reaction yield and greatly improved antimicrobial efficacy makes the addition of an alkali source such as sodium hydroxide to the urea and NaOCl reaction a highly desirable improvement to the chlorine stabilization process.

Table 2

Solution	Solution concentration required to apply 2.5 ppm chlorine	Contact time (hours)	Bacteria concentration (log 10 cfu/ml)
NaOCl:Urea at 2:1 molar ratio, pH 5.6	431 ppm	0.5	7.0
		4	7.1
		24	6.1
NaOCl:Urea at 2:1 molar ratio, pH 13.3	245 ppm	0.5	6.6
		4	2.8
		24	2.7

221

EXAMPLE 3

The addition of urea to sodium hypochlorite surprisingly enhances control of filamentous bacteria, which are known to contribute to problematic paper machine deposits. Two biocide solutions were evaluated and included NaOC1 and NaOC1 mixed with urea at a 1:1 molar ratio. The unstabilized NaOC1 solution was 3% as Cl₂ in water. To prepare the stabilized chlorine solution we blended 5.0 mL NaOC1 (3% as Cl₂ in water) with 5.0 mL of an aqueous solution of urea and sodium hydroxide (0.5M urea in 5% NaOH). This yielded a 1:1 molar ratio of chlorine to urea as shown in Table 3. In the case of the stabilized chlorine the NaOC1 and urea were mixed prior to introduction to buffered water (pH 7.2) inoculated with approximately 1×10^5 bacterial filaments/mL of the filamentous test isolate. The filamentous test isolate used in this evaluation was *Sphaerotilus natans* (ATCC 1529). The Mean Biocidal Concentration was identified as the test chlorine concentration in ppm of total chlorine (Cl₂) required for 100% kill of the filamentous test isolate. Results are outlined in Table 3.

TABLE 3

Solution	Contact Time (hours)	Mean Biocidal Concentration (ppm Total Cl ₂)
		<i>S. natans</i>
NaOCl, pH 9.8	0.5	5
	1	5
	3.5	5
	9	5
NaOCl:Urea (1:1 mole Ratio), pH 13.4	0.5	5
	1	5
	3.5	2.5
	9	1

Urea significantly enhanced the bactericidal activity of NaOCl against filamentous bacteria. In the presence of urea with adequate contact time, 1 ppm halogen resulted in control of filamentous bacteria comparable to 5 ppm halogen when NaOCl was used alone.

EXAMPLE 4

This Example shows that the antibacterial efficacy of NaOCl was enhanced when blended with urea prior to addition to a paper process water sample. The unstabilized bleach solution was 3% as Cl₂ in water. To prepare the stabilized chlorine solution we blended 5.0 mL NaOCl (3% as Cl₂ in water) with 5.0 mL of an aqueous solution of urea and sodium hydroxide (0.5M urea in 5% NaOH). This yielded a 1:1 molar ratio of chlorine to urea as shown in Table 3. We then blended 5.0

12

mL NaOCl (3% as Cl_2 in water) with 5.0 mL of an aqueous solution of urea and sodium hydroxide (0.25M urea in 5% NaOH). This yielded a 2:1 molar ratio of chlorine to urea.

Paper process water was collected from a mill in the Northeastern US producing coated groundwood printing and writing grades (pH 7.9). Samples were dosed with halogen and plated after one and four hours. Following the four-hour sampling, process water was challenged with 1% (volume/volume) of untreated process water and samples were plated again after 24 hours. The results are outlined in Table 4.

10

TABLE 4

Solution	Contact Time (hours)	Bacterial Density (log 10 CFU/mL)	
		2.5ppm Total Cl_2	10ppm Total Cl_2
NaOCl, pH 9.8	1	2	2
	4	3.5	2
	24	7.4	7.3
NaOCl:Urea (2:1 mole ratio), pH 13.3	1	3.1	3
	4	3.1	2
	24	7.2	7.3
NaOCl:Urea (1:1 mole ratio), pH 13.4	1	2	2
	4	2.5	2
	24	5.2	2

Urea at 1:1 mole ratio with NaOC1, in this experiment, significantly enhanced the bactericidal activity of NaOC1 against bacteria native to the process water sample even in this high chlorine demand furnish sample. Mixing NaOC1 and urea at a 1:1 mole ratio improved the persistence of the antimicrobial efficacy following a challenge with untreated process water when compared to NaOC1 alone and NaOC1 mixed with urea at a 2:1 mole ratio.

EXAMPLE 5

At effective antimicrobial concentrations, urea improved compatibility of NaOC1 with optical brightening agents compared to NaOC1 alone. We blended 8.4 mL NaOC1 (6.3% as Cl_2 in water) with 1.5 mL of an aqueous solution of urea and sodium hydroxide (2.5M urea in 20% NaOH). This yielded a 2:1 molar ratio of chlorine to urea as shown in Table 5. We then blended 7.3 mL NaOC1 (6.3% as Cl_2 in water) with 2.7 mL of an aqueous solution of urea and sodium hydroxide (2.5M urea in 20% NaOH). This yielded a 1:1 molar ratio of chlorine to urea as shown in Table 5.

The absorbance (350 nm) of Leucophor AP at 50 ppm was measured in buffered water with and without exposure to halogen after 60 minutes. Results are outlined in Table 5.

TABLE 5

Solution	Concentration (ppm Total Cl_2)	%Absorbance Relative to Untreated Control Leucophor AP
NaOC1, pH 9.8	2.5	60

	14	
	5	41
	10	24
NaOC1:Urea (2:1 mole ratio), pH13.3	2.5	90
	5	85
	10	79
NaOC1:Urea (1:1 mole ratio), pH 13.4	2.5	100
	5	100
	10	99

Improved compatibility with optical brightening agents is very beneficial because it allows higher Cl_2 dose concentrations, if necessary, for improved control of microorganisms, while reducing native impacts on other performance additives. Blending NaOC1 and urea at a molar ratio of 1:1 significantly improved compatibility of the resulting stabilized chlorine relative the blending at a 2:1 molar ratio.

EXAMPLE 6

At effective antimicrobial concentrations, NaOC1 blended with chlorine at an elevated pH reduced vapor-phase corrosion of carbon steel compared to NaOC1 alone. The unstabilized bleach solution was 3% as Cl_2 in water. To prepare the stabilized chlorine solution we blended 5.0 mL NaOC1 (3% as Cl_2 in water) with 5.0 mL of an aqueous solution of urea and sodium hydroxide (0.5M urea in 5% NaOH). This yielded a 1:1 molar ratio of chlorine to urea as shown in Table 6. We then blended 5.0 mL NaOC1 (3% as Cl_2 in water) with 5.0 mL of an aqueous solution of urea and sodium hydroxide (0.25M urea in 5% NaOH). This yielded a 2:1 molar ratio of chlorine to urea. Results are outlined in Table 6.

TABLE 6

Solution	Concentration (ppm Total Cl ₂)	Vapor-Phase Corrosion (mpy)
NaOCl, pH 9.8	1	1.8
	2.5	1.7
NaOCl:Urea (2:1 mole ratio), pH 13.3	1	0.9
	2.5	1.3
NaOCl:Urea (1:1 mole ratio), pH 13.4	1	0.2
	2.5	0.3

- Reduced corrosion rates are very beneficial. This can allow for the use of higher Cl₂ dose concentrations, if necessary, to improve control of microorganisms, while reducing corrosion of metal components in or near the treated system. Blending
- 5 NaOCl and urea at a molar ratio of 1:1 significantly reduced vapor-phase corrosion rates of the resulting halogen solution relative to blending at a 2:1 molar ratio. This further protects the equipment used.

CLAIMS

1. A composition for antimicrobial effect in a water system, which composition comprises: a free chlorine-generating biocide comprising a chlorine source;
5 urea;
and an alkali in a concentration sufficient to provide a pH of greater than 10.
2. The composition of claim 1 in which said alkali comprises sodium or potassium hydroxide.
3. The composition of claim 1 in which said urea can be solid or liquid.
- 10 4. The composition of claim 1 in which the amount of urea present in said composition is sufficient to produce a molar ratio of chlorine to urea in the range of essentially 2:1 to 1:2 based on Cl_2 .
5. The composition of claim 1 in which an equimolar amount of chlorine (calculated as Cl_2) and urea are present in said composition.
- 15 6. The composition of claim 1 in which the pH is at least about 12.
7. The composition of claim 1 in which said free chlorine-generating biocide is selected from the group consisting of: calcium hypochlorite; sodium hypochlorite; dichloroisocyanurate; trichloroisocyanurate; dichlorohydantoin; and Cl_2 .
8. A treated water system that contains a composition of claim 1, wherein
20 said amount of free-chlorine generating biocide is from 100 to 1 ppm, and wherein said amount of urea is from 60 to 0.2 ppm, and wherein said amount of alkali is from 100 to 1 ppm.

9. The composition of claim 8 in which said alkali comprises sodium or potassium hydroxide.

10. The composition of claim 8 in which the amount of urea present in said composition is sufficient to produce a molar ratio of chlorine to urea in the range of essentially 2:1 to 1:2 based on Cl_2 .

11. The composition of claim 10 in which an equimolar amount of chlorine (calculated as Cl_2) and urea are present in said composition.

12. The composition of claim 8 in which said free chlorine-generating biocide is selected from the group consisting of: calcium hypochlorite; sodium hypochlorite; sodium dichloroisocyanurate; trichloroisocyanurate; dichlorohydantoin; and molecular chlorine Cl_2 , and mixtures thereof.

13. A method for stabilizing chlorine for use as a water treatment biocide in a process system, comprising the steps of:

adding, with mixing, a free chlorine source to a point in a stream of the process system;

adding, with mixing, urea to a point in the stream of the process system; and

adding, with mixing, an alkali to a point in the stream of the process system, to cause mixing of the alkali with the chlorine source and the urea;

wherein the amount of alkali added is sufficient to achieve a pH greater than 10 at an area of mixing with the urea or derivative thereof.

14. The method of claim 13 in which the chlorine source, the urea, and the alkali are all added to points in the stream of the process system which are the same or adjacent to each other.

18

15. The method of claim 13 in which the chlorine source and the alkali are premixed and added to the stream of the process system together, and the urea is separately added to the stream of the process system.

16. The method of claim 13 in which the chlorine source, the urea, and the
5 alkali are all separately added to the stream of the process system.

17. The method of claim 13 in which said chlorine source comprises an aqueous solution of sodium hypochlorite having approximately 5-15 weight percent of chlorine (based on Cl_2) plus sufficient sodium hydroxide to provide a pH of at least 11 in the zone of mixing with urea.

10 18. The method of claim 13 in which said urea comprises an aqueous urea solution, in a concentration within about 20% of the solubility limit for urea in the solution the temperature the at which solution is used.

19. The method of claim 13 in which the chlorine source and the urea used are present in a molar ratio of 2:1-1:2, the chlorine being calculated as Cl_2 .

15 20. The method of claim 13 in which said chlorine source is present in a concentration sufficient to provide essentially an equimolar amount of chlorine, expressed as Cl_2 , to the urea present.

21. The method of claim 13 in which said chlorine source is selected from the group consisting of: calcium hypochlorite; sodium hypochlorite;
20 dichloroisocyanurate; trichloroisocyanurate; dichlorohydantoin; and Cl_2 .

22. The method of claim 13 in which said alkali comprises sodium hydroxide or potassium hydroxide.

23. The method of claim 13 wherein said process system is a paper process system.

24. The method of claim 23 in which the chlorine source is added to the stream of the paper process system intermittently, and the urea or the derivative thereof and the alkali are added to the process stream intermittently.

25. The method of claim 23 in which the free chlorine source is added to the stream of the paper process system continuously, while the urea or the derivative thereof and the alkali hydroxide are added continuously.

26. The method of claim 23 in which the free chlorine source is added to the stream of the paper process system continuously, and the urea and the alkali are added intermittently.

27. The method of claim 16 in which the process system is a paper process system, and the free chlorine source is added to the stream of the paper process system intermittently, and the urea or derivative thereof and the alkali are added continuously.

28. Paper produced from a paper process system comprising the addition of the composition of claim 1 to a paper process system.

29. A method of improving optical brightness in paper produced from a paper process system: adding one or more optical brighteners to said paper process system, and adding the composition of claim 1 to said paper process system.

30. A method of improving optical brightness in paper produced from a paper process system: adding one or more optical brighteners to said paper process system, and adding the composition of claim 1 to said paper process system, wherein said optical brighteners are added before or after the addition of the composition of claim 1.

SUPRESIÓN DEL CRECIMIENTO MICROBIANO EN PULPA Y PAPEL

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los oxidantes, tales como hipoclorito de sodio, se utilizan rutinariamente para controlar el crecimiento microbiano en sistemas de fabricación de papel. La pulpa de papel, siendo una masa de celulosa húmeda y otros materiales, proporciona una oportunidad abundante para el crecimiento de bacterias, hongos, y otros microbios, de tal forma que se agrega deseablemente un biocida que genera cloro libre al sistema tratado.

Aunque los oxidantes tales como el cloro pueden proporcionar un control microbiano adecuado, tienen un efecto negativo sobre abrillantadores ópticos, colorantes, y lo similar que se agregan a la pulpa. También, el cloro que se libera en la pulpa puede ocasionar corrosión en los componentes metálicos cercanos de la maquinaria de procesamiento. Los efectos negativos del cloro pueden reducirse mediante el uso de estabilizadores de halógeno. Aunque Sweeny, Patente de E.U. No. 5,565,109 describe una variedad de estabilizadores de halógeno orgánicos, la efectividad del proceso ha sido indebidamente baja, y la producción de especies de cloro estabilizado ha sido indebidamente baja.

Mediante esta invención, se proporciona una mejora con respecto a la urea y derivados de la misma como un

estabilizador de una fuente de halógeno libre tal como hipoclorito de sodio o de calcio. Se ha encontrado que a un pH mayor a 10, el rendimiento de la reacción se mejora significativamente, para proporcionar halógeno estabilizado (particularmente cloro) en un sistema tratado. Dada la acción estabilizadora de la urea ejercida sobre un agente biocida que genera cloro libre tal como hipoclorito de sodio, se ha encontrado que puede proporcionarse un control microbiano mejorado, mientras que se minimiza o se elimina el impacto indeseable del cloro sobre otros aditivos en el extremo húmedo del proceso del papel y la pulpa, tales como colorantes y agentes abrillantadores ópticos. También, se requiere agregar menos agente que genera cloro, debido a su forma estabilizada y la consecuente liberación de cloro más gradual, proporcionando un mayor efecto antimicrobiano para la reducción mejorada de microorganismos tales como bacterias planctónicas y sésiles. También, se reduce el efecto corrosivo sobre las partes metálicas del aparato de procesamiento mediante la estabilización proporcionada a los materiales que generan cloro libre, de acuerdo con esta invención.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Mediante esta invención, se proporciona una composición para efecto antimicrobiano para sistemas de agua para la industria tales como el procesamiento de pulpa y

papel. La composición comprende: un biocida que genera cloro libre que comprende una fuente de cloro; urea y un álcali en una concentración suficiente para proporcionar un pH de más de 10. Típicamente, el álcali comprende hidróxido de sodio o potasio, pero pueden utilizarse otros materiales alcalinos.

La urea es generalmente de la fórmula $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$.

Típicamente, la cantidad de urea presente en la composición es suficiente para producir una proporción molar de cloro (como Cl_2) a urea en el rango de esencialmente 2:1 a 1:2, en algunas modalidades un rango de 1.5:1 a 1:1.5, típicamente con cantidades molares sustancialmente iguales de los dos materiales utilizados.

Los ingredientes citados anteriormente pueden comprender una solución o una dispersión en agua, y pueden aplicarse al sistema tratado tal como pulpa de papel, por ejemplo en una concentración de 100 a 1 ppm del biocida que genera cloro libre que comprende una fuente de cloro, de 60 a 0.2 ppm de urea, y de 100 a 1 ppm de álcali, particularmente hidróxido alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

En algunas modalidades, la composición antimicrobiana que comprende los tres componentes descritos anteriormente puede tener un pH de al menos aproximadamente 11 o 12.

La urea puede encontrarse en cualquier

concentración o forma comercialmente disponible. El álcali utilizado es típicamente hidróxido de sodio por razones de costo, aunadas a su efectividad.

Además de acuerdo con esta invención, se
5 proporciona un método para estabilizar el cloro para su uso como un biocida en un sistema de agua para proceso de papel, tal como un sistema de procesamiento de pulpa de papel. El proceso comprende las etapas de:

agregar, mezclando, una fuente de cloro libre, (tal
10 como hipoclorito de sodio o de calcio) en un punto en la corriente del sistema de agua para procesamiento; agregar, mezclando, urea o un derivado de la misma en un punto en la corriente del sistema de agua para procesamiento; y agregar, mezclando, un álcali en un punto en la corriente del sistema
15 de agua para procesamiento, para ocasionar la mezcla del álcali con la fuente de cloro y la urea, en donde la cantidad de álcali agregada es suficiente para lograr un pH mayor a 10 al menos en un área de mezclado con la urea y la fuente de cloro libre.

20 Así, la fuente de cloro libre se estabiliza, pero de una manera en donde el cloro se libera de manera controlada, para lograr los beneficios descritos anteriormente tales como: la necesidad de menos fuente de cloro libre, mejor funcionamiento de los aditivos en el
25 proceso de papel tal como abrillantadores ópticos y

colorantes, menor efecto de corrosión en la fase de vapor sobre los componentes metálicos de la línea de procesamiento, y lo similar.

La fuente de cloro, la urea, y el álcali pueden
5 todos agregarse en los mismos puntos en la corriente del sistema de proceso de papel o separados, pero típicamente adyacentes entre si, o todos premezclados. Si se desea, la fuente de cloro y el álcali pueden premezclarse y agregarse juntos a la corriente del sistema de proceso de papel, y la
10 urea puede agregarse por separado a la corriente del sistema de proceso de papel, ya sea en la misma ubicación o en una ubicación cercana.

Alternativamente, la fuente de cloro, la urea y el álcali pueden todos agregarse por separado a la corriente del
15 sistema de procesamiento de papel, típicamente en el mismo punto o en puntos ligeramente separados de la corriente.

Otras alternativas que también pueden utilizarse incluyen la adición de la fuente de cloro como una solución, y la urea y álcali como otra solución.

20 Otra alternativa es agregar un par de soluciones: una comprendiendo la fuente de cloro más parte del álcali, y la otra solución comprendiendo urea y el resto del álcali.

La fuente de cloro, la urea, y el álcali pueden mezclarse antes de la adición al sistema tratado. El
25 producto estabilizado resultante puede almacenarse durante un

periodo de tiempo sustancial, y después agregarse al sistema tratado cuando se desee.

El biocida que genera cloro libre puede comprender cualquier material apropiado tal como hipoclorito de calcio, 5 hipoclorito de sodio, dicloroisocianurato, tricloroisocianurato, diclorohidantoina, y/o cloro molecular (Cl_2).

La fuente de cloro puede comprender una solución acuosa comercialmente disponible de hipoclorito de sodio que 10 tiene aproximadamente 5-15 por ciento por peso de cloro (en base a Cl_2), más suficiente hidróxido de sodio para proporcionar un pH preferentemente de al menos 11 después de la reacción con urea, y en algunas modalidades de al menos 12.

15 La urea puede comprender una solución acuosa de urea en una concentración que se encuentra dentro de aproximadamente 20% del límite de solubilidad para la urea en la solución, a la temperatura a la que se utiliza la solución.

20 Como se estableció, la fuente de cloro y la urea se encuentran típicamente presentes en una proporción molar de 2:1 -1:2, siendo el cloro calculado como Cl_2 , y típicamente los dos ingredientes se encuentran presentes en una relación sustancialmente equimolar.

25 En una modalidad, un 30 por ciento por peso de

solución de urea puede mezclarse con un 12.5 por ciento por peso de la solución de hipoclorito de sodio que contiene 2 por ciento por peso de hidróxido de sodio, en proporciones tales como para lograr una proporción molar de uno a dos de Cl_2 a nitrógeno de la urea (siendo la proporción a favor del nitrógeno). Esto es equivalente a una solución equimolar de cloro a urea. La solución de cloro estabilizado resultante puede entonces agregarse a la línea de procesamiento como una solución única, mezclada.

10 Como se estableció anteriormente, esta mezcla de componentes puede agregarse al sistema tratado y mezclarse dentro del mismo, para proporcionar un efecto antibacteriano significativo, con una degradación de aditivos reducida o eliminada como se describió anteriormente, y otras ventajas.

15 En otro aspecto de la presente invención, el papel se produce a partir de un sistema de proceso de papel que incluye la adición de las composiciones de la presente invención a un sistema de proceso de papel.

 En otro aspecto de la presente invención, las composiciones de la presente invención se utilizan en conjunción con uno o más abrillantadores ópticos. Aún en una modalidad adicional, los abrillantadores ópticos se agregan antes o después de la adición de las composiciones de la presente invención.

25 Los siguientes ejemplos se proporcionan únicamente

con propósitos ilustrativos, y no intentan definir la invención la cual es como se describe en las reivindicaciones más adelante.

EJEMPLO 1

5 Se mezclaron 5.0 mL de NaOCl (3% como Cl₂ en agua) con 5.0 mL de una solución acuosa de urea e hidróxido de sodio (0.5 M de urea en 5% de NaOH). Esto produjo una proporción molar de 1:1 de cloro a urea como se muestra en la Tabla 1. Para lograr una proporción molar de 2:1 de cloro a urea se mezclaron 5.0 mL de NaOCl (3% como Cl₂ en agua) con 10 5.0 mL de una solución acuosa de urea e hidróxido de sodio (0.25 M de urea en 5% de NaOH). Los residuos de halógeno se midieron utilizando un reactivo DPD, y se registraron 3 minutos después de mezclarse con el reactivo. Los resultados 15 se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Solución	pH después del mezclado	Total de halógeno (rendimiento %)	Halógeno libre (rendimiento %)
NaOCl	9.8	100	100
	13.0	100	100
	13.5	100	100
NaOCl:Urea (1:1 proporción molar)	6.5	39	2.0
	12.4	48	1.5
	13.4	64	6.0
NaOCl:Urea (2:1 proporción molar)	5.6	37	9.4
	8.8	117	5.9
	13.3	69	32

En presencia de urea, las reacciones secundarias reducen la totalidad del "halógeno total", pero la producción se eleva con el aumento del pH. También, las cloroureas
5 activas que permanecen son antimicrobianos más efectivos, y el halógeno se estabiliza durante una actividad antimicrobiana más larga en presencia de alta contaminación orgánica, como en el procesamiento de papel. Esto mejora la producción del total de halógeno (libre y combinado) y del
10 halógeno libre.

El ejemplo 1 muestra el beneficio de la adición de álcali en la reacción de estabilización entre el cloro y la urea, en donde el rendimiento es la cantidad total de halógeno en relación a un control de NaOCl. Debido a la alta
15 producción, se requiere menos halógeno para lograr el efecto antimicrobiano deseado bajo estas condiciones de prueba. Los ejemplos adicionales mostrarán que los beneficios de utilizar menos halógeno incluyen bajo costo, menor ataque sobre los colorantes, y menor corrosión del equipo de procesamiento.
20 Las ventajas del incremento en la producción y la actividad antimicrobiana mejorada se muestran en el Ejemplo 2:

EJEMPLO 2

La adición de hidróxido de sodio para incrementar el pH de una mezcla de estabilización entre el cloro y la
25 urea ha mostrado incrementar dramáticamente la eficacia

antimicrobiana de la solución resultante. Se crearon dos soluciones de halógeno diferentes. Se mezclaron 5.0 ml de NaOCl (3% como Cl_2 en agua) con 5.0 ml de una solución acuosa de urea (0.25 M). Esto produjo una proporción molar de 2:1 de cloro a urea a un pH 5.6 como se muestra en la Tabla 2. Después se mezclaron 5.0 mL NaOCl (3% como Cl_2 en agua) con 5.0 mL de una solución acuosa de urea e hidróxido de sodio (0.25 M de urea en 5% NaOH). Esto produjo una proporción molar de 2:1 de cloro a urea a un pH 13.3 como se muestra en la Tabla 2. Se recolectó agua del proceso de papel a partir de una fábrica en el oeste medio de E.U. produciendo gradientes de papel de pasta química recubierto (pH 5.9) Las soluciones de halógeno se agregaron al agua del proceso de papel en dosis aplicadas de 2.5 ppm de cloro total. Las concentraciones bacterianas en las muestras del agua de proceso se determinaron después de 0.5, 4 y 24 horas para determinar la eficacia de cada solución de halógeno contra bacterias nativas para la muestra del agua de proceso. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

La adición de hidróxido de sodio para aumentar el pH cuando se mezcla NaOCl con urea mejoró significativamente la producción (medida mediante la concentración total de cloro de la solución resultante) estabilizando el cloro. esta producción incrementada con pH alto significa que se requirió menos solución de halógeno para aplicar 2.5 ppm de

cloro total al agua del proceso de papel, comparada con la mayor necesidad de Cl_2 en la solución sin álcali agregado, dado que el cloro se estabiliza a un pH más alto. Por ejemplo, se requirieron 431 ppm de la solución de cloro a un pH bajo para una dosis aplicada de 2.5 ppm de cloro, mientras que únicamente se requirieron 245 ppm de la solución de cloro a un pH más alto para una dosis aplicada de 2.5 ppm de cloro (Tabla 2).

Además de tener un total de cloro más alto, la solución que contiene NaOCl y urea a un pH alto fue más efectiva matando bacterias comparada con la solución de NaOCl y urea a un pH bajo. En el punto de tiempo de cuatro horas en este estudio, la reducción en las concentraciones de bacterias en la misma dosis de cloro aplicada fueron más de 10,000 veces mayores utilizando la solución de NaOCl y urea de pH alto comparada con la solución a un pH bajo. En el punto de tiempo de 24 horas en este estudio, la reducción en las concentraciones de bacterias en la misma dosis de cloro aplicada fueron más de 1,000 veces mayores utilizando la solución de NaOCl y urea de pH alto comparada con la solución con pH bajo.

La combinación exhibida de mayor producción de reacción y de eficacia antimicrobiana grandemente mejorada hace de la adición de una fuente de álcali, tal como hidróxido de sodio a la reacción de urea y NaOCl , una mejora

altamente deseable al proceso de estabilización del cloro.

Tabla 2

5	Solución	Concentración de la	Tiempo de	Concentración de
		sólución requerida para	contacto	bacterias
		aplicar 2.5 ppm de cloro	(horas)	(log 10 cfu/ml)
5	NaOCl:Urea a una	431 ppm	0.5	7.0
	proporción molar de		4	7.1
	2:1, pH 5.6		24	6.1
10	NaOCl:Urea a una	245 ppm	0.5	6.6
	proporción molar de		4	2.8
	2:1, pH 13.3		24	2.7

EJEMPLO 3

La adición de la urea a hipoclorito de sodio mejora sorprendentemente el control de las bacterias filamentosas que son conocidas por contribuir con los depósitos problemáticos de la máquina para fabricar papel. Se evaluaron dos soluciones de biocida y se incluyó NaOCl y NaOCl mezclado con urea en una proporción molar de 1:1. La solución de NaOCl no estabilizada fue de 3% como Cl₂ en agua. Para preparar la solución de cloro estabilizado se mezclaron 5.0 mL de NaOCl (3% como Cl₂ en agua) con 5.0 ml de una solución acuosa de urea e hidróxido de sodio (0.5 M de urea en 5% de NaOH). Esto produjo una proporción molar de 1:1 de cloro a urea como se muestra en la Tabla 3. En el caso del cloro estabilizado se mezclaron NaOCl y urea antes de

introducirllos en agua amortiguada (pH 7.2) inoculada con aproximadamente 1×10^5 de filamentos de bacterias/ml del aislado de prueba filamentosos. El aislado de prueba filamentosos utilizado en esta evaluación fue *Sphaerotilus natans* (ATCC 1529). La Concentración Media de Biocida se identificó como la concentración de cloro de prueba en ppm del cloro total (Cl_2) requerido para matar el 100% del aislado de prueba filamentosos. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

10

15

20

25

Tabla 3		
Solución	Tiempo de contacto (horas)	Concentración Media de Biocida (ppm Total Cl_2)
		<i>S. natans</i>
NaOCl, pH 9.8	0.5	5
	1	5
	3.5	5
	9	5
NaOCl:Urea (proporción molar 1:1), pH 13.4	0.5	5
	1	5
	3.5	2.5
	9	1

La urea mejoro significativamente la actividad bactericida de NaOCl contra bacterias filamentosas. En presencia de urea con el tiempo de contacto adecuado, 1 ppm de halógeno resultó en el control de bacterias filamentosas

en comparación con 5 ppm de halógeno cuando únicamente se utilizó NaOCl.

EJEMPLO 4

Este ejemplo muestra que la eficacia antibacteriana de NaOCl se mejoró cuando se mezcló con urea antes de la adición a la muestra de agua del proceso de papel. La solución blanqueadora no estabilizada fue de 3% como Cl_2 en agua. Para preparar la solución de cloro estabilizado se mezclaron 5.0 mL de NaOCl (3% como Cl_2 en agua) con 5.0 mL de una solución acuosa de urea e hidróxido de sodio (0.5 M de urea en 5 % de NaOH). Esto produjo una proporción molar de 1:1 de cloro a urea como se muestra en la Tabla 3. Después se mezclaron 5.0 mL de NaOCl (3% como Cl_2 en agua) con 5.0 mL de una solución acuosa de urea e hidróxido de sodio (0.25 M de urea en 5% de NaOCl). Esto produjo una proporción molar de 2:1 de cloro a urea.

Se recolectó agua del proceso de papel de una fábrica en el Noreste de E.U. que produciendo gradientes de estampación y grabado de madera triturada (pH 7.9). Las muestras se dosificaron con halógeno y se enchaparon después de una y cuatro horas. Después de las cuatro horas de muestreo, el agua del proceso se probaron con 1% (volumen/volumen) de agua de proceso no tratada y las muestras se enchaparon otra vez después de 24 horas. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

	Solución	Tiempo de contacto (horas)	Densidad bacteriana (log 10 CFU/ml)	
			2.5 ppm	10 ppm
			Total de Cl ₂	Total de Cl ₂
5	NaOCl, pH 9.8	1	2	2
		4	3.5	2
		24	7.4	7.3
10	NaOCl:Urea (2:1 proporción molar), pH 13.3	1	3.1	3
		4	3.1	2
		24	7.2	7.3
	NaOCl:Urea (1:1 proporción molar), pH 13.4	1	2	2
		4	2.5	2
		24	5.2	2

La urea en una proporción molar de 1:1 con NaOCl, en este experimento, mejoró significativamente la actividad bactericida del NaOCl contra bacterias nativas para la muestra de agua de proceso incluso en esta muestra compuesta con alta demanda de cloro. La mezcla de NaOCl y urea en una proporción molar de 1:1 mejoró la persistencia de la eficacia antimicrobiana después de una prueba con agua de proceso no tratada comparada con el NaOCl solo y el NaOCl mezclado con urea en una proporción molar de 2:1.

EJEMPLO 5

En concentraciones antimicrobianas efectivas, la urea mejoró la compatibilidad del NaOCl con agentes

abrillantadores ópticos comparada con el NaOCl solo. Se mezclaron 8.4 mL de NaOCl (6.3% como Cl_2 en agua) con 1.5 mL de una solución acuosa de urea e hidróxido de sodio (2.5 M de urea en 20% de NaOH). Esto produjo una proporción molar de 2:1 de cloro a urea como se muestra en la Tabla 5. Después se mezclaron 7.3 mL de NaOCl (6.3% como Cl_2 en agua) con 2.7 mL de una solución acuosa de urea e hidróxido de sodio (2.5 M de urea en 20% de NaOH). Esto produjo una proporción molar de 1:1 de cloro a urea como se muestra en la Tabla 5.

La absorbencia (350 nm) de Leucophor AP a 50 ppm se midió en agua amortiguada con y sin exposición a halógeno después de 60 minutos. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

Solución	Concentración (ppm Total de Cl_2)	% de absorbencia en relación al control no tratado Leucophor AP
NaOCl, pH 9.8	2.5	60
	5	41
	10	24
NaOCl:Urea (2:1 proporción molar), pH 13.3	2.5	90
	5	85
	10	79
NaOCl:Urea (1:1 proporción molar), pH 13.4	2.5	100
	5	100
	10	99

La compatibilidad con agentes abrillantadores ópticos mejorada es muy benéfica dado que permite concentraciones de dosis de Cl_2 más altas, si es necesario, para el control de microorganismos mejorado, mientras que
5 reduce los impactos naturales sobre otros aditivos de desempeño. La mezcla de NaOCl y urea en una proporción molar de 1:1 mejoró significativamente la compatibilidad del cloro estabilizado resultante en relación a la mezcla en una proporción molar de 2:1.

10

EJEMPLO 6

En concentraciones antimicrobianas efectivas, el NaOCl mezclado con cloro a un pH elevado redujo la corrosión de fase de vapor de acero al carbono comparada con NaOCl solo. La solución blanqueadora no estabilizada fue de 3%
15 como Cl_2 en agua. Para preparar la solución de cloro estabilizado se mezclaron 5.0 mL de NaOCl (3% como Cl_2 en agua) con 5.0 mL de una solución acuosa de urea e hidróxido de sodio (0.5 M de urea en 5% de NaOH). Esto produjo una proporción molar de 1:1 de cloro a urea como se muestra en la
20 Tabla 6. Después se mezclaron 5.0 mL de NaOCl (3% como Cl_2 en agua) con 5.0 mL de una solución acuosa de urea e hidróxido de sodio (0.25 M de urea en 5% de NaOH). Esto produjo una proporción molar de 2:1 de cloro a urea. Los resultados se resumen en la Tabla 6.

25

Tabla 6

Solución	Concentración (ppm Total de Cl ₂)	Corrosión en fase de vapor (mpy)
NaOCl, pH 9:8	1	1.8
5 NaOCl, pH 9:8	2.5	1.7
NaOCl:Urea (2:1 proporción molar), pH 13.3	1	0.9
NaOCl:Urea (2:1 proporción molar), pH 13.3	2.5	1.3
NaOCl:Urea (1:1 proporción molar), pH 13.4	1	0.2
NaOCl:Urea (1:1 proporción molar), pH 13.4	2.5	0.3

10 Las tasas de corrosión reducidas son muy benéficas. Esto puede permitir el uso de concentraciones de dosis de Cl₂ más altas, si es necesario, para mejorar el control de microorganismos, mientras que reduce la corrosión de los componentes metálicos en o cerca del sistema tratado. La

15 mezcla de NaOCl y urea en una proporción molar de 1:1 redujo significativamente las tasas de corrosión de fase de vapor de la solución de halógeno resultante en relación a la mezcla en una proporción molar de 2:1. Además esto protege el equipo utilizado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para efecto antimicrobiano en un sistema de agua, cuya composición comprende: un biocida que genera cloro libre que comprende una fuente de cloro;
 - 5 urea;
 - y un álcali en una concentración suficiente para proporcionar un pH mayor a 10.
2. La composición de la reivindicación 1, en la cual dicho álcali comprende hidróxido de sodio o de potasio.
- 10 3. La composición de la reivindicación 1, en la cual dicha urea puede ser sólida o líquida.
4. La composición de la reivindicación 1, en la cual la cantidad de urea presente en dicha composición es suficiente para producir una proporción molar de cloro a urea
 - 15 en el rango de esencialmente 2:1 a 1:2 en base a Cl_2 .
5. La composición de la reivindicación 1, en la cual se encuentra presente una cantidad equimolar de cloro (calculado como Cl_2) y urea en dicha composición.
6. La composición de la reivindicación 1, en la
 - 20 cual el pH es de al menos aproximadamente 12.
7. La composición de la reivindicación 1, en la cual dicho biocida que genera cloro libre se selecciona del grupo que consiste de: hipoclorito de calcio; hipoclorito de sodio; dicloroisocianurato; tricloroisocianurato;
 - 25 diclorohidantoina; y Cl_2 .

gómez-pinzón^{3d}

ASEMARCAS

8. Un sistema de agua tratada que contiene una composición de la reivindicación 1, en donde dicha cantidad de biocida que genera cloro libre es de 100 a 1 ppm, y en donde dicha cantidad de urea es de 60 a 0.2 ppm, y en donde
5 dicha cantidad de álcali es de 100 a 1 ppm.

9. La composición de la reivindicación 8, en la cual dicho álcali comprende hidróxido de sodio o de potasio.

10. La composición de la reivindicación 8, en la cual la cantidad de urea presente en dicha composición es
10 suficiente para producir una proporción molar de cloro a urea en el rango de esencialmente 2:1 hasta 1:2 en base a Cl_2 .

11. La composición de la reivindicación 10, en la cual una cantidad equimolar de cloro (calculado como Cl_2) y urea se encuentran presentes en dicha composición.

15 12. La composición de la reivindicación 8, en la cual dicho biocida que genera cloro libre se selecciona del grupo que consiste de: hipoclorito de calcio; hipoclorito de sodio; dicloroisocianurato de sodio; tricloroisocianurato; diclorohidantoina; y cloro molecular Cl_2 , y mezclas de los
20 mismos.

13. Un método para estabilizar el cloro para su uso como biocida para el tratamiento de agua en un sistema de proceso, que comprende las etapas de:

agregar, mezclando, una fuente de cloro libre en un
25 punto en la corriente del sistema de proceso;

agregar, mezclando, urea en un punto en la corriente del sistema de proceso; y

agregar, mezclando, un álcali en un punto en la corriente del sistema de proceso, para ocasionar el mezclado del álcali con la fuente de cloro y la urea;

en donde la cantidad de álcali agregada es suficiente para lograr un pH mayor a 10 en un área de mezclado con la urea o derivado de la misma.

14. El método de la reivindicación 13, en el cual la fuente de cloro, la urea, y el álcali se agregan todos en puntos en la corriente del sistema de proceso que son los mismos o adyacentes entre si.

15. El método de la reivindicación 13, en el cual la fuente de cloro y el álcali se premezclan y se agregan juntos a la corriente del sistema de proceso, y la urea se agrega por separado a la corriente del sistema de proceso.

16. El método de la reivindicación 13, en el cual la fuente de cloro, la urea, y el álcali se agregan todos por separado a la corriente del sistema de proceso.

17. El método de la reivindicación 13, en el cual dicha fuente de cloro comprende una solución acuosa de hipoclorito de sodio que tiene aproximadamente 5-15 por ciento por peso de cloro (en base a Cl_2) más suficiente hidróxido de sodio para proporcionar un pH de al menos 11 en la zona del mezclado con la urea.

18. El método de la reivindicación 13, en el cual dicha urea comprende una solución de urea acuosa, en una concentración dentro de aproximadamente 20% del límite de solubilidad para la urea en la solución a la temperatura a la cual se utiliza la solución.

19. El método de la reivindicación 13, en el cual la fuente de cloro y la urea utilizadas se encuentran presentes en una proporción molar de 2:1-1:2, calculándose el cloro como Cl_2 .

20. El método de la reivindicación 13, en el cual dicha fuente de cloro se encuentra presente en una concentración suficiente para proporcionar esencialmente una cantidad equimolar de cloro, expresado como Cl_2 , para la urea presente.

21. El método de la reivindicación 13, en el cual dicha fuente de cloro se selecciona del grupo que consiste de: hipoclorito de calcio, hipoclorito de sodio, dicloroisocianurato; tricloroisocianurato; diclorohidantoina; y Cl_2 .

22. El método de la reivindicación 13, en el cual dicho álcali comprende hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

23. El método de la reivindicación 13, en donde dicho sistema de proceso es un sistema de proceso de papel.

24. El método de la reivindicación 23, en el cual

la fuente de cloro se agrega a la corriente del sistema de proceso de papel de manera intermitente, y la urea o derivado de la misma y el álcali se agregan a la corriente de proceso de manera intermitente.

5 25. El método de la reivindicación 23, en el cual la fuente de cloro libre se agrega a la corriente del sistema de proceso de papel de manera continua; mientras que la urea o el derivado de la misma y el hidróxido alcalino se agregan de manera continua.

10 26. El método de la reivindicación 23, en el cual la fuente de cloro libre se agrega a la corriente del sistema de proceso de papel de manera continua, y la urea y el álcali se agregan de manera intermitente.

15 27. El método de la reivindicación 16, en el cual el sistema de proceso es un sistema de proceso de papel, y la fuente de cloro libre se agrega a la corriente del sistema de proceso de papel de manera intermitente, y la urea o derivado de la misma y el álcali se agregan de manera continua.

20 28. El papel producido a partir de un sistema de proceso de papel que comprende la adición de la composición de la reivindicación 1 a un sistema de proceso de papel.

25 29. Un método para mejorar la brillantez óptica en el papel producido a partir de un sistema de proceso de papel, que comprende: agregar uno o más abrillantadores ópticos a dicho sistema de proceso de papel, y agregar la

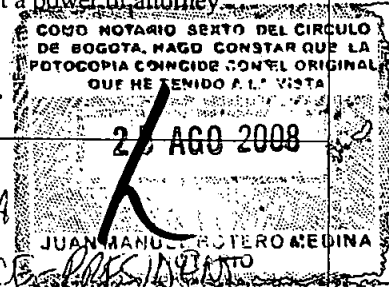
composición de la reivindicación 1 a dicho sistema de proceso de papel.

30. Un método para mejorar la brillantez óptica en el papel producido a partir de un sistema de proceso de papel, que comprende: agregar uno o más abrillantadores ópticos a dicho sistema de proceso de papel, y agregar la composición de la reivindicación 1 a dicho sistema de proceso de papel, en donde dichos abrillantadores ópticos se agregan antes o después de la adición de la composición de la reivindicación 1.

RESUMEN

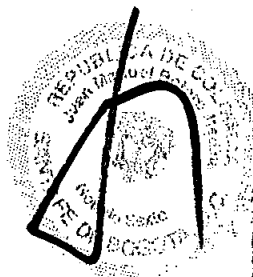
Una composición para un efecto antimicrobiano en un sistema de agua tal como una línea de procesamiento de pulpa y papel con una mezcla acuosa. La composición comprende un biocida que genera cloro libre que comprende una fuente de cloro, urea y un álcali en una concentración suficiente para proporcionar un pH mayor a 10 y típicamente al menos un pH de 11.

PODER	POWER OF ATTORNEY
Yo(nosotros), abajo firmado (s)/ I (we), the undersigned <u>NALCO COMPANY</u> Domiciliado(s) en / of <u>1601 WEST DIXIE ROAD, NAPERVILLE, ILLINOIS USA</u>	
Por el presente nombro a: Mauricio Jaramillo Campuzano T.P. 74.555 and/or Paula Samper Salazar T.P. 56.190 and / or Patricia Arrazola Bustillo and/or José Luis Suarez Parra domiciliados en Bogotá, Colombia para que en obediencia a lo dispuesto por el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, actúen en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. Además, confiero (conferimos) poder a los abogados para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me (os) representen ante cualesquiera entidades o personas ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseññas, denominaciones de origen, nombres de dominio, registros sanitarios, variedades vegetales y registros de todo tipo ante el ICA (Instituto Colombiano Agropecuario); su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria, y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, acciones de infracciones, protección del consumidor, oposiciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, acciones administrativas o contencioso-administrativas relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos.	In due compliance with the terms of paragraph 1st of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint Mauricio Jaramillo Campuzano T.P. 74.555 and/or Paula Samper Salazar T.P. 56.190 and / or Patricia Arrazola Bustillo and/or José Luis Suarez Parra domiciled at Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of the court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or temporal or definitive impediment. In addition, we grant a Power of Attorney to obtain protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, especially those administrative, administrative contentious and judicial, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, denominations of origin, domain names, public health registrations, vegetal varieties and all kind of registrations before the ICA (Instituto Colombiano Agropecuario); its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition protection, to the consumer, oppositions, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, custom procedures, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, ratify acts done by representatives without a power of attorney.
Dado y firmado hoy / Given and signed this <u>NAPERVILLE, ILLINOIS USA</u> En/in <u>STEPHEN W. LANDSMAN, VICE-PRESIDENT</u> GENERAL COUNSEL AND CORPORATE SECRETARY Por/by <u>[Signature]</u> Firma/Signature-	

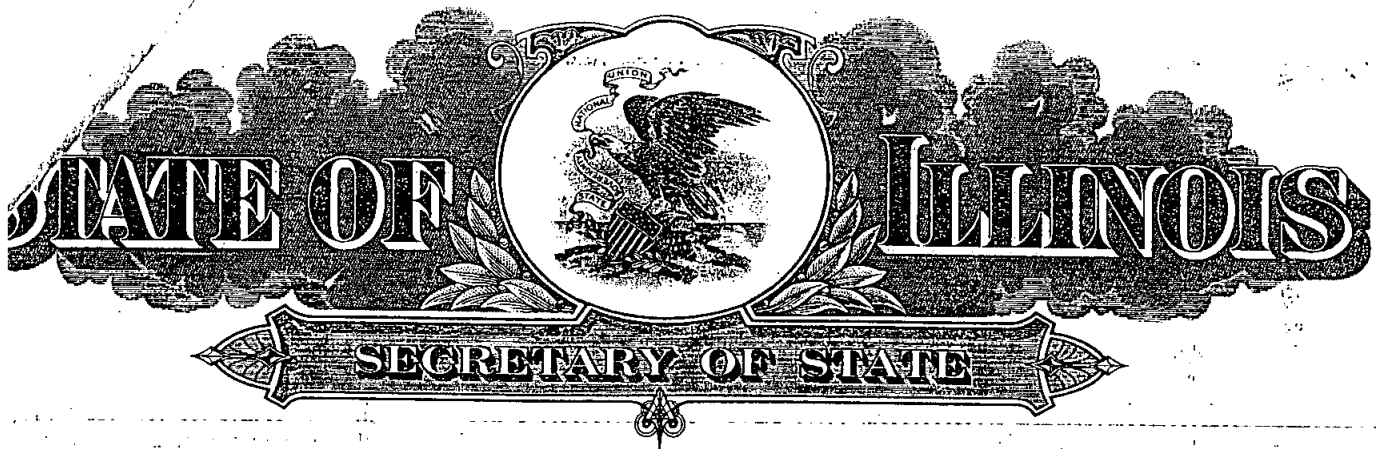


NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL
Bogotá, D.C. **25 JUL 2008**
Acta del **JUAN MANUEL BOTERO MEDINA**
NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE
BOGOTÁ
Comparecieron: **Mauricio Jaramillo**
Compuerso
quien (as) exhibió(aron) la(s) C.C.
CC 80 421 942
TP 4 79 555
y declaró(aron) que la(s) firma(n) que aparece(n)
en el presente documento es(son) la(s) suya (s) y
que el contenido del mismo es cierto.
En constancia se firma esta diligencia y se imprime
huella dactilar.

[Handwritten signature]



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
25 AGO 2008
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO



SPRINGFIELD, ILLINOIS

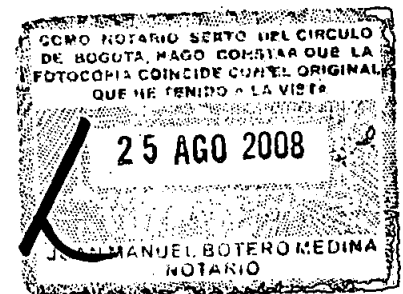
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by SHERRY A. BINETTI
3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC, DUPAGE COUNTY
4. bears the seal/stamp of STATE OF ILLINOIS

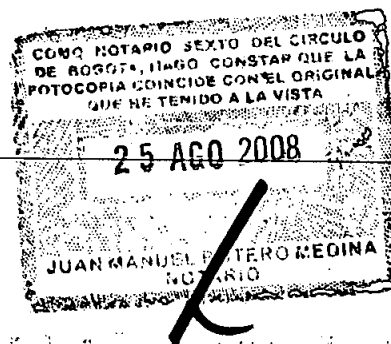
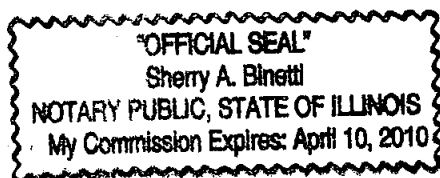
Certified

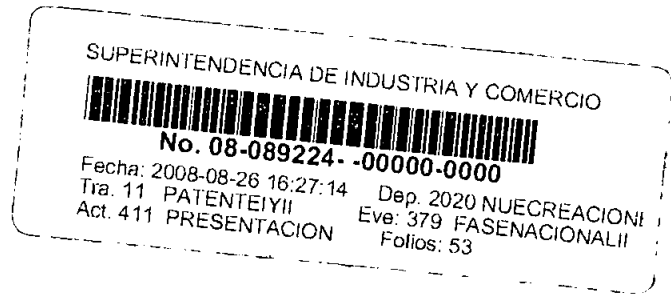
5. Springfield, Illinois
6. JANUARY 9, 2008
7. by the Secretary of State, State of Illinois
8. No. S08KL10144
9. Seal/Stamp:
10. Signature:



JESSE WHITE
SECRETARY OF STATE
STATE OF ILLINOIS

NOTARIAL CERTIFICATION (CORPORATION)	CERTIFICACION NOTARIAL (PERSONAS JURIDICAS)
19 this day Dec. 2007 appeared before me <u>STEPHEN N. LANDSMAN</u>, who I know personally and who signed this document as representative of the corporation <u>NALCO COMPANY</u> company named <u>NALCO COMPANY</u>, and certify that I have seen the documents that legally prove the following: 1. That the corporation or company was constituted and exist in accordance with the laws of <u>DELAWARE</u> 2. That the domicile of said corporation or company is <u>1601 W. DIEHL RD</u> <u>NAPERVILLE, IL, 60563-1198 USA</u> 3. That the corporation is developing its corporate or company activities. 4. That <u>Mr. LANDSMAN (Mrs.)</u> is <u>VICE PRESIDENT</u> authorized to grant the present power of attorney	En el día de hoy se presentó ante mi el Señor _____ a quien con personalmente y que firma éste documento representación de la comp denominada _____, y certifico he revisado los documentos que legalmente prueba siguiente: 1. Que la compañía fue constituida y existe acuerdo con las leyes de: _____ 2. Que el domicilio de esta compañía _____ 3. Que la compañía desarrolla actualmente su ot social. 4. Que el Señor(a) _____ autorizado para otorgar este poder
Signed/firmado <u>Sherry A. Binetti</u> Dated : day/día <u>19</u> moth/mes <u>Dec.</u> yea/año <u>2007</u> City/ciudad: <u>Naperville, Il.</u> Country/ País <u>USA</u>	





SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 000176089-2

IBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 67,962
HA : AGOSTO 26 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

ASITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
EZ PINZON ASEMARCAS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	927743	26/08/2008	18,117,000.00

***** C O N C E P T O *****

RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
	TOTAL :	\$ 501,000.00

QUINIENTOS UN MIL PESOS

ONSABLE : _____

BO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 08-089224- -00000-0000

Fecha: 2008-08-26 16:27:14 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 53

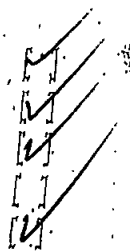


REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

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

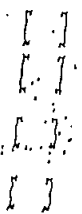


COMPLETA []

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

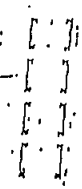


COMPLETA []

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 []

Malu Bz
Firma Responsable

Fecha 26 AGO / 08

66

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
JARAMILLO CAMPUZANO MAURICIO
Apoderado(a) y/o Representante de
NALCO COMPANY

REFERENCIA	Radicación No.	8 89224
	Solicitud internacional	PCT/US2007/002059
	Fecha inicio fase nacional	27/08/2008
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	11614

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. Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.
2. 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, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

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.

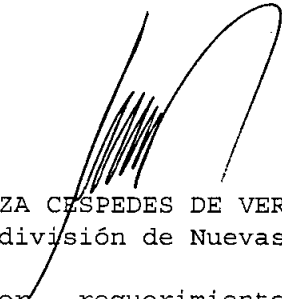
Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...

96

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

adicación No.: 8 89224



LIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
efe de la división de Nuevas Creaciones

l anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
echa 12 SET. 2008
fernand