

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 98 648

REQUERENTE: BETZ EUROPE, INC., americana, comercial e industrial,
com sede em 4636 Somerton Road, Trevose, PA 19053,
Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES BIOCIDAS
CONTENDO MISTURAS SINÉRGICAS DE ALDEIDO GLUTÁRICO COM
CLORIDRATO DE DODECILGUANIDINA, BIS-(TRICLOROMETIL)-
-SULFONA OU 2-(DECILITIO)-ETANAMINA"

INVENTORES: WILSON KURT WHITEKETTLE e JOHN THOMAS CONLAN

**Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.**

nos Estados Unidos da América em 13 de Agosto de 1990, sob os N.ºs
07/566,650, 07/566,651 e 07/566,637.

Wifama

RESUMO

A presente invenção refere-se ao processo para a preparação de composições biocidas, nomeadamente bactericidas, contendo misturas sinérgicas de aldeído glutárico com cloridrato de dodecilguanidina, bis-(triclorometil)- sulfona ou 2-(deciltio), etanamina nas proporções indicadas nas reivindicações e ao processo para inibir ou controlar o desenvolvimento de bactérias em especial, Klebsiella pneumonias em sistemas aquosos. Para efectuar o tratamento, administra-se de preferência uma quantidade composição compreendida entre cerca de 0,1 e cerca de 200 partes em peso por um milhão de partes em peso do sistema aquoso que se pretende tratar.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A formação de limos por parte de microorganismos constitui um problema que existe em vários sistema aquoso. Por exemplo, este problema não existe, em águas naturais tais como lagoas, lagos, açudes, etc., mas também em águas confinadas tais como piscinas, e, também, em sistemas industriais tais como sistemas de arrefecimento de água, sistemas de lavagem de ar e sistemas de moagem de papel e polpa.

Wifama

Todos eles possuem condições que conduzem ao crescimento e reprodução dos microorganismos que formam os limos. Em ambos os sistemas de arrefecimento por recirculação e através destes, por exemplo, usam grandes quantidades de água como um meio de arrefecimento, a formação de limos por parte de microorganismos é um problema extenso e constante.

Os organismos transportados pelo ar entram facilmente na água pelas torres de arrefecimento e encontram nesse meio quente um ambiente ideal para crescimento e multiplicação. Os organismos heliotrópicos e aeróbicos florescem na própria torre enquanto outros organismos colonizam-se e desenvolvem-se em tais áreas como os reservatórios das torres e as tubagens e passagens dos sistemas de arrefecimento. A formação de limos não ajuda apenas à deterioração da estrutura da torre no caso das torres de madeira, mas também promove a corrosão quando se deposita em superfícies metálicas.

Os limos arrastados através torneiras, condutas, válvulas e filtros dos sistemas de arrefecimento, etc., depositam-se nas superfícies de permuta de calor. No último caso, a impedância da transferência de calor pode reduzir grandemente a eficiência do sistema de arrefecimento.

Nos sistemas de moagem de papel e polpa, os limos formados por microorganismos são usualmente encontrados e originam entupimento, ou a corrosão do sistema. Os limos penetram no papel produzido originando rupturas nas máquinas de papel, o que provoca paragens de trabalho e perdas de tempo na produção. Os limos são também responsáveis por manchas descoradas nos produtos finais, o que origina produtos rejeitados e desperdícios.

Os problemas previamente discutidos originaram a utilização extensa de biocidas em sistemas de arrefecimento de água e de moagem de papel e polpa. Os materiais mais largamente usados e apreciados em tais aplicações incluem cloro, fenóis clorados, organo-brometos, e vários compostos organo-sulfurosos. Todos estes compostos são normalmente úteis para este efeito mas cada um deles é passível de vários impedimentos. Por exemplo, a coloração é limitada tanto pela sua toxicidade específica para os organismos que formam os limos a níveis económicos como pela tendência que o cloro possui para reagir, o que resulta em desperdício de cloro antes de ser alcançada a sua função biocida completa.

Outros biocidas estão ligados a problemas de odor e perigos no que diz respeito a armazenamento, uso ou manuseamento que limita a sua utilidade. Até à data, nenhum composto ou tipo de composto alcançou predomínio estabelecido no que diz respeito às aplicações discutidas. Analogamente, as lagos, açudes, lagos e mesmo as piscinas, usados quer com fins de diversão quer com fins industriais para a deposição e armazenamento de resíduos industriais, são, durante o tempo quente, cercados por limos devido à reprodução e crescimento dos microorganismos. No caso de armazenamento por deposição de materiais industriais, os microorganismos originam problemas adicionais que podem ser eliminados antes do uso dos materiais ou deposição dos resíduos.

Naturalmente, a economia é a consideração principal no que diz respeito a todos estes biocidas. Tais considerações económicas estão ligadas quer ao custo do biocida quer às despesas da sua aplicação. O custo do índice de performance de qualquer biocida deriva do custo básico do material, da sua eficácia por unidade de peso, da duração dos seus efeitos biocidas e bioestáticos no sistema tratado, e da fa-

Wifama

cilidade e frequência da sua adição ao sistema tratado. Até à data, nenhum biocida disponível comercialmente mostrou um efeito biocida prolongado. Aliás, a eficácia destes é rapidamente reduzida como resultado da exposição a condições físicas, tais como temperaturas, associação com ingredientes compreendidos no sistema para os quais exhibe afinidade ou substantividade etc., com a restrição resultante ou eliminação da eficácia biocida, ou por diluição.

Como consequência, o uso de tais biocidas envolve a sua adição contínua ou frequentemente aos sistemas a serem tratados e pontos múltiplos ou zonas do sistema a serem tratados. De acordo, o custo do biocida e a mão de obra da aplicação é considerável. Noutros casos, a dificuldade de acesso à zona em que a formação de limos é experimentada, limita o uso efectivo dum biocida. Por exemplo, se num sistema específico não existe acesso à área na qual ocorre a formação de limos o biocida pode apenas ser aplicado a um ponto que é contra-corrente no sistema de fluxo. No entanto, as condições físicas e químicas, por exemplo, reactividade química, degradação térmica, etc., que existem entre o ponto ao qual o biocida pode ser adicionado e o ponto no qual o seu efeito biocida é desejado, torna o uso dum biocida impossível.

Similarmente, num sistema que experimenta um fluxo relativamente lento, tal como uma fábrica de papel, se se adiciona num biocida no início do sistema, o seu efeito biocida pode ser completamente anulado antes de atingir todos os pontos para os quais o seu efeito é desejado ou requerido. Como consequência, o biocida pode ser adicionado a vários pontos, e mesmo assim será experimentada uma diminuição do efeito biocida entre um ponto de adição do sistema e o ponto seguinte abaixo do fluxo ao qual o biocida pode ser adicionado.

Wifama

A somar ao custo aumentado de utilização e manutenção de pontos múltiplos de alimentação, são experimentados custos onerosos no que diz respeito ao custo do biocida. Especificamente, a cada ponto da adição, é acrescentado um excesso de biocida ao sistema no sentido de compensar a parte de biocida que será gasta na reacção com outros constituintes presentes no sistema ou que experimentam alterações físicas que prejudicam a sua actividade biocida.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

As composições biocidas da presente invenção compreendem, como ingredientes activos, glutaraldeído e um componente químico adicional. O componente adicional pode ser:

- 1) hidrocloreto de dodecilguanidia (DGH),
- 2) bis (triclorometil) sulfona (BTS), ou
- 3) 2-(deciltio) etanamina (DTEA).

RELATO DE TÉCNICAS ANTERIORES

O glutaraldeído encontra-se disponível comercialmente a partir da Union Carbide Corp., sob a Marca Registrada "Ucarbide 225" ou "Ucarbide 250".

O uso de hidrocloreto de dodecilguanidina está registada em 21 CFR 176.170 como sendo um agente anti-microbiano aceitável pela F.D.A. para uso em sistemas de fábricas de papel e pasta sob certas condições.

Wifama

A Patente Norte Americana 4.725.623 (Whitekettle), que desvenda o uso de DGH numa composição biocida, e a Patente Norte Americana 4.916.164 (Whitekettle, Donodrio), que desvenda o uso de DTEA numa composição biocida, pode ter interesse.

Os efeitos sinérgicos obtidos pela combinação de glutaraldeído com um dos componentes biocidas adicionais acima mencionados não foram previamente revelados.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Surpreendentemente, os inventores presentes des-
cobriram que o glutaraldeído em mistura com qualquer dos com-
ponentes biocidas adicionais acima mencionados e especialmen-
te eficaz no controlo do crescimento de micróbios bacterianos
especificamente das espécies *Klebsiella pneumoniae*. Esta es-
pécie específica é um membro da classe facultativa de bacté-
rias, encapsulada, e encontra-se normalmente presente no ar,
água e solo. Esta bactéria contamina continuamente os siste-
mas de arrefecimento abertos e sistemas de fábricas de papel
e pasta, e encontra-se entre os causadores mais comuns da
formação de limos. Os limos podem ser vistos como sendo uma
massa de células aglomeradas fixas umas às outras pela acção
de ligação das secreções proteicas ou dos polisacarídeos ge-
latinosos em torno de cada célula. A massa de limos atrai
outros fragmentos, restringe o fluxo de água e transferência do
calor, e pode servir como uma zona de corrosão.

Wifama

O facto de as espécies *Klebsiella* usadas nos ensaios serem espécies facultativas é importante porque, por definição, tais bactérias podem desenvolver-se quer sob condições aeróbicas quer sob condições anaeróbicas. Assim, por razões de eficácia demonstrada na inibição de crescimento destas espécies específicas, pode esperar-se a inibição de crescimento atribuído quando se encontram espécies bacterianas aeróbica e anaeróbicas. Espera-se também que estas composições exibam atributos similares de inibição ao crescimento quando se encontram espécies de fungos e algas.

Tal como acima se refere, o glutaraldeído encontra-se disponível comercialmente pela Union Carbide Corp., e é vendido sob a Marca Registada "Ucarcide 225" ou "Ucarcide 250". As propriedades físicas destes compostos são as aqui enunciadas:

	"Ucarcide 225"	"Ucarcide 250"
Gravidade específica 20°C	1.062	1.124
Pressão do vapor 20°C	17 mm. Hg	17 mm. Hg
Ponto de congelação	- 7.0°C	- 14. 0°C
Solubilidade em água 20°C	Completo	Completo
Viscosidade a 0°C	8.4 cps	105.0 cps
20°C	3.4 cps	22.1 cps
40°C	1.7 cps	5.7 cps

De acordo com a presente invenção, o tratamento com glutaraldeído em combinação com um qualquer componente biocida adicional pode ser adicionado a um sistema aquoso pretendido com necessidade de tratamento biocida, numa quantidade compreendida entre 0,1 a 200 partes do tratamento com-

Wifama

binado para um milhão de partes (em peso) do meio aquoso. De preferência o intervalo compreende entre 5 a 50 partes do tratamento combinado para um milhão de partes (em peso) do meio aquoso.

Os tratamentos combinados são acrescentados, por exemplo, aos sistemas de arrefecimento de água, sistemas de moagem em fábricas de papel e pasta, piscinas, açudes, lagoas, açudes, lagos, etc. para controlar a formação de microorganismos bacterianos, que estão contidos em, ou podem entrar no sistema a ser tratado. Descobriu-se que as composições de bactérias facultativa *Klebsiella pneumonia*, que pode povoar estes sistemas. Pensa-se que as composições de tratamento combinados e os processos da presente invenção são também eficazes na inibição e controlo de todos os tipos de bactérias aeróbicas e anaeróbicas.

Surpreendentemente, descobriu-se que quando os ingredientes são misturados, em certos casos, as misturas resultantes possuem um grau mais elevado de actividade bactericida do que os ingredientes individuais que compreendem as misturas. Assim, é possível produzir bactericidas altamente eficazes, devido à actividade aumentada destas misturas e a quantidade total do tratamento bactericida pode ser reduzida. Portanto, o grau elevado de eficácia bactericida que é desenvolvida por cada um dos ingredientes pode ser explorado sem usar concentrações mais elevadas de cada um deles.

Os elementos experimentais que se seguem foram obtidos laboratorialmente. Recorda-se que os exemplos que se seguem são para ser analisados exclusivamente como ilustrativos, não como restritivos dos propósitos desta invenção.

Wifana

DESCRIÇÃO DA REALIZAÇÃO PREFERIDA

O glutaraldeído é um componente biocida adicional foram acrescentados a várias taxas e a um intervalo vasto de concentrações a um meio nutriente líquido que foi subsequentemente, e não colado com um volume padrão de uma suspensão da bactéria facultativa *Kebsiella pneumoniae*. O crescimento foi medido por determinação da quantidade de radiactividade acumulada pelas células quando a ^{14}C - glucose foi adicionada como a unica fonte de carbono no meio nutriente. O efeito dos quimicos biocidas, sós e em combinação, é o de reduzir a taxa e a quantidade de incorporação de ^{14}C - para dentro das células durante a incubação, em comparação com os controles não tratados com os quimicos. As adições de biocidas, sós e em combinação e concentrações variadas, podem ser realizadas de acordo com a técnica "Checkerboard" aceite e descrita por M.T.Kelley e J.M. Matsen, antimicrobial agents and Chemotherapy 9:440 (1976). Após um periodo de duas horas de incubação, a quantidade de radioactividade incorporada nas células foi determinada por contagem (técnicas de sintilação líquida ^{14}C) para todas as amostras tratadas e não tratadas. A redução em percentagem de cada amostra tratada foi calculada através da seguinte relação:

$$\frac{\text{Controlo } ^{14}\text{C}(\text{cpm}) - \text{Treated } ^{14}\text{C}(\text{cpm})}{\text{Controlo } ^{14}\text{C}(\text{cpm})} \times 100 = \% \text{ redução}$$

Delineando a % de redução do nível ^{14}C versus a concentração de cada biocida actuando isoladamente resulta uma curva dose-resposta, a partir da qual a dose biocida ne-

Winf

cessária para alcançar uma dada % de redução pode ser interpolada.

O sinergismo foi determinado pelo processo de cálculo descrito por F.C.Kull, P.C. Eisman, H.D.Sylwestrowicz e R.L. Mayer, Applied Microbiology, 9.538 (1961) usando a relação:

$$\frac{Q_A}{Q_a} + \frac{Q_B}{Q_b} = \text{índice de sinergismo (SI)}$$

onde:

Q_a = quantidade de composto A, actuando isoladamente, produzindo um ponto final

Q_b = quantidade do composto B, actuando isoladamente, produzindo um ponto final

Q_A = quantidade do composto A em mistura, produzindo um ponto final

Q_B = quantidade do composto B, em mistura, produzindo um ponto final.

O ponto final usado nos cálculos é a % de redução causada por cada mistura de A e B. Q_A e Q_B são as concentrações individuais na mistura A/B que originam uma dada % de redução. Q_A e Q_B são determinados por interpolação a partir das curvas dose-resposta de A e B como se as concentrações de A e B actuando isoladamente produzissem a mesma % de redução que cada mistura específica produzida.

Wifama

As curvas dose-resposta para cada ingrediente activo actuando isoladamente foram determinadas por análises de regressão linear dos dados dose-resposta.

Os dados foram ligados a uma curva dose-resposta representada pela equação apresentada com cada uma das tabelas de dados. Após linearizar os dados, as contribuições de cada um dos componentes biocidas nas misturas biocidas foram determinadas para a inibição da remoção radioisótopo por interpolação com a curva dose-resposta do biocida respectivo. Se, por exemplo, as quantidades de Q_A mais Q_B forem suficientes para originar 50% de redução no teor de ^{14}C , Q_A e Q_B são as quantidades de A e B actuando a sós, respectivamente, descoberta para originar 50% de redução no teor de ^{14}C . Um índice de sinergismo (SI) é calculado para cada combinação de A e B.

Onde o SI é inferior a 1, o sinergismo existe. Quando o SI = 1, existe aditividade. Quando o SI é superior a 1, existe antagonismo.

Os dados das Tabelas que se seguem foram obtidos a partir do tratamento de *Klebsiella pneumoniae*, um tipo de bactéria de fundo comum, encontradas em águas de arrefecimento industrial e em sistemas de fábricas de papel e pasta, a concentrações e proporções variadas de glutaraldeído e cada um dos componentes biocidas adicionais. E apresentada para cada uma das combinações a % de redução do teor de ^{14}C (%I), o SI calculado, e a proporção em peso de glutaraldeído e de cada componente biocida adicional.



TABELA I
DGH GLUTARALDEÍDO (GLUT)

ppm DGH ¹	ppm GLUT ²	Ratio DGH:GLUT	% I	SI
2.5	2.5	100:0	0	
5	0	100:0	2	
10	0	100:0	34	
20	0	100:0	61	
40	0	100:0	81	
80	0	100:0	75	
0	39	0:100	4	
0	78	0:100	10	
0	313	0:100	36	
0	625	0:100	51	
0	1250	0:100	79	
0	2500	0:100	91	
2.5	2500	1:1000	90	0.99
5	2500	1:500	90	1.03
10	2500	1:250	91	1.07
20	2500	1:125	93	1.10
40	2500	1:62.5	95	1.24
80	2500	1:31.3	97	1.57
2.5	1250	1:500	78	0.87 *
5	1250	1:250	78	0.93 *
10	1250	1:125	81	0.92 *
20	1250	1:62.5	88	0.85 *
40	1250	1:31.3	95	0.87 *
80	1250	1:15.6	98	1.21
2.5	625	1:250	47	1.84
5	625	1:125	49	1.82
10	625	1:62.5	62	1.23
20	625	1:31.3	76	0.89 *
40	625	1:15.6	92	0.74 *
80	625	1:7.8	97	1.04

TABELA I Cont'd
DGH vs Glutaraldeído (GLUT)

ppm DGH ¹	ppm GLUT ²	Ratio DGH:GLUT	%I	SI
2.5	313	1:125	47	1.00
5	313	1:62.5	48	1.07
10	313	1:31.3	52	1.17
20	313	1:15.6	62	1.13
40	313	1:7.8	90	0.69 *
80	313	1:3.9	97	0.96 *
2.5	78	1:31.3	26	0.86 *
5	78	1:15.6	27	1.09
10	78	1:7.8	55	0.61 *
20	78	1:3.9	64	0.79 *
40	78	1:1.9	86	0.67 *
80	78	1:0.95	97	0.90 *
2.5	39	1:15.6	17	0.82 *
5	39	1:7.8	16	1.28
10	39	1:3.9	51	0.61 *
20	39	1:1.9	67	0.66 *
40	39	1:0.95	86	0.66 *
80	39	1:0.48	97	0.88 *

1 produto contendo 35% activos DGH

2 produto contendo 25% activos GLUT

W. J. F. J. J.

TABELA II

DGH vs glutaraldeído

ppm DGH ¹	ppm GLUT ²	Ratio DGH:GLUT	% I	SI
2.5	0	100:0	0	
5	0	100:0	0	
10	0	100:0	15	
20	0	100:0	61	
40	0	100:0	79	
80	0	100:0	68	
0	39	0:100	0	
0	78	0:100	12	
0	313	0:100	40	
0	625	0:100	66	
0	1250	0:100	89	
0	2500	0:100	94	
2.5	2500	1:1000	94	1.22
5	2500	1:500	93	1.30
10	2500	1:250	94	1.30
20	2500	1:125	96	1.30
40	2500	1:62.5	98	1.41
80	2500	1:31.3	98	1.76
2.5	1250	1:500	86	0.88 *
5	1250	1:250	88	0.83 *
10	1250	1:125	87	0.94 *
20	1250	1:62.5	95	0.79 *
40	1250	1:31.3	97	0.91 *
80	1250	1:15.6	98	1.27
2.5	625	1:250	60	1.28
5	625	1:125	61	1.32
10	625	1:62.5	67	1.18

W. J. J. J.

20	625	1:31.3	88	0.66 *
40	625	1:15.6	96	0.69 *
80	625	1:7.8	98	1.01

TABELA II CONT'D

DGH vs Glutaraldeído (GLUT)

ppm DGH ¹	ppm GLUT ²	Ratio DGH:GLUT	% I	SI
2.5	313	1:125	38	1.61
5	313	1:62.5	43	1.51
10	313	1:31.3	49	1.44
20	313	1:15.6	70	0.88 *
40	313	1:7.8	94	0.59 *
80	313	1:3.9	98	0.87 *
2.5	78	1:31.3	16	1.23
5	78	1:15.6	24	1.17
10	78	1:7.8	39	1.00
20	78	1:3.9	45	1.36
40	78	1:1.9	89	0.55 *
80	78	1:0.95	99	0.77 *
2.5	39	1:15.6	8	1.10
5	39	1:7.8	12	1.35
10	39	1:3.9	30	1.16
20	39	1:1.9	45	1.21
40	39	1:0.95	89	0.53 *
80	39	1:0.48	99	0.76 *

1 - produto contendo 35% activos DGH

2 - produto contendo 25% activos GLUT

TABELA I

BTS vs Glutaraldeído (GLUT)

ppm BTS ¹	ppm GLUT ²	Ratio BTS:GLUT	% I	SI
1.25	0	100:0	2	
2.5	0	100:0	2	
5	0	100:0	4	
10	0	100:0	23	
20	0	100:0	63	
40	0	100:0	93	
0	39	0:100	6	
0	78	0:100	11	
0	313	0:100	35	
0	625	0:100	59	
0	1250	0:100	82	
0	2500	0:100	93	
1.25	2500	1:2000	91	2.06
2.5	2500	1:1000	92	1.55
5	2500	1:500	92	1.29
10	2500	1:250	92	1.17
20	2500	1:125	93	1.09
40	2500	1:62.5	94	1.12
1.25	1250	1:1000	83	0.81 *
2.5	1250	1:500	83	0.83 *
5	1250	1:250	86	0.83 *
10	1250	1:125	88	0.89 *
20	1250	1:62.5	91	1.11
40	1250	1:31.3	93	1.59
1.25	625	1:500	58	1.17
2.5	625	1:250	63	1.01
5	625	1:125	70	0.85 *
10	625	1:62.5	81	0.73 *
20	625	1:31.3	89	0.87 *
40	625	1:15.6	93	1.34

Wifama

TABELA I CONT'D

BTS vs Glutaraldeído (GLUT)

ppm BST ¹	ppm GLUT ²	Ratio BTS:GLUT	%I	SI
1.25	313	1:250	42	1.19
2.5	313	1:125	45	1.13
5	313	1:62.5	53	0.94 *
10	313	1:31.3	79	0.55 *
20	313	1:15.6	92	0.68 *
40	313	1:7.8	95	1.19
1.25	78	1:62.5	36	0.45 *
2.5	78	1:31.3	37	0.52 *
5	78	1:15.6	39	0.62 *
10	78	1:7.8	56	0.61 *
20	78	1:3.9	93	0.58 *
40	78	1:1.9	95	1.10
1.25	39	1:31.3	33	0.30 *
2.5	39	1:15.6	33	0.39 *
5	39	1:7.8	33	0.57 *
10	39	1:3.9	48	0.62 *
20	39	1:1.9	90	0.59 *
40	39	1:0.95	95	1.09

1 produto contendo 99+% activos BTS

2 produto contendo 25% activos GLUT



TABELA II
BTS vs Glutaraldeído (GLUT)

ppm BTS ¹	ppm GLUT ²	Ratio BTS:GLUT	% I	SI
1.25	0	100:0	2	
2.5	0	100:0	0	
5	0	100:0	7	
10	0	100:0	25	
20	0	100:0	66	
40	0	100:0	91	
0	39	0:100	10	
0	78	0:100	17	
0	313	0:100	30	
0	625	0:100	53	
0	1250	0:100	79	
0	2500	0:100	91	
1.25	2500	1:2000	90	0.98
2.5	2500	1:1000	91	1.98
5	2500	1:500	91	1.05
10	2500	1:250	92	1.17
20	2500	1:125	92	1.43
40	2500	1:62.5	93	1.94
1.25	1250	1:1000	79	0.84 *
2.5	1250	1:500	81	0.81 *
5	1250	1:250	83	0.82 *
10	1250	1:125	86	0.89 *
20	1250	1:62.5	89	1.08
40	1250	1:31.3	91	1.58
1.25	625	1:500	53	1.41
2.5	625	1:250	57	1.23
5	625	1:125	65	0.98 *
10	625	1:62.5	75	0.83 *
20	625	1:31.3	86	0.89 *
40	625	1:15.6	91	1.36

Wifama

TABELA II Cont'D
BTS vs Glutaraldeído (GLUT)

ppm BTS ¹	ppm GLUT ²	Ratio BTS:GLUT	% I	SI
1.25	313	1:250	34	1.74
2.5	313	1:125	35	1.71
5	313	1:62.5	43	1.38
10	313	1:31.3	68	0.71 *
20	313	1:15.6	88	0.71 *
40	313	1:7.8	93	1.21
1.25	78	1:62.5	40	0.39 *
2.5	78	1:31.3	42	0.43 *
5	78	1:15.6	44	0.55 *
10	78	1:7.8	55	0.62 *
20	78	1:3.4	86	0.63 *
40	78	1:1.9	94	1.12
1.25	39	1:31.3	35	0.28 *
2.5	39	1:15.6	33	0.40 *
5	39	1:7.8	42	0.44 *
10	39	1:3.9	44	0.69 *
20	39	1:1.9	79	0.67 *
40	39	1:0.95	93	1.12

1 - produto contendo 99+ % activos BTS

2 - produto contendo 25 % activos GLUT

ppm DTEA ¹	ppm GLUT ²	Ratio DTEA:GLUT	% I	SI
3.13	0	100:0	0	
6.25	0	100:0	5	
12.5	0	100:0	13	
25	0	100:0	45	
50	0	100:0	53	
100	0	100:0	84	
0	78	0:100	10	
0	156	0:100	26	
0	313	0:100	34	
0	625	0:100	32	
0	1250	0:100	66	
0	2500	0:100	86	
3.13	2500	1:800	86	1.17
6.25	2500	1:400	87	1.17
12.5	2500	1:200	86	1.23
25	2500	1:100	87	1.31
50	2500	1:50	87	1.49
100	2500	1:25	87	1.84
3.13	1250	1:400	63	0.92 *
6.25	1250	1:200	63	0.96 *
12.5	1250	1:100	62	1.12
25	1250	1:50	62	1.34
50	1250	1:25	63	1.78
100	1250	1:12.5	62	2.75
3.13	625	1:200	34	1.28
6.25	625	1:100	33	1.53
12.5	625	1:50	34	1.85
25	625	1:25	34	2.48
50	625	1:12.5	36	3.61
100	625	1:6.25	42	4.83

W. J. ...

TABELA I CONT'D
DTEA vs Glutaldeído (GLUT)

ppm DTEA ¹	ppm GLUT ²	Ratio DTEA:GLUT	% I	St
3.13	313	1:100	36	0.66 *
6.25	313	1:50	39	0.73 *
12.5	313	1:25	41	0.92 *
25	313	1:12.5	43	1.39
50	313	1:6.25	46	2.09
100	313	1:3.13	49	3.39
3.13	156	1:50	34	0.44 *
6.25	156	1:25	36	0.57 *
12.5	156	1:12.5	41	0.74 *
25	156	1:6.25	45	1.09
50	156	1:3.13	47	1.87
100	156	1:1.56	60	2.18
3.13	78	1:25	26	0.51 *
6.25	78	1:12.5	22	1.00
12.5	78	1:6.25	25	1.30
25	78	1:3.13	29	1.92
50	78	1:1.56	62	1.03
100	78	1:0.78	62	2.04

1 - produto contendo 35% activos DTEA

2 - produto contendo 25% activos GLUT

Wifama

TABELA II

DTEA vs Glutaraldeído (GLUT)

ppm DTEA ¹	ppm GLUT ²	Ratio DTEA:GLUT	%I	SI
3.13	0	100:0	3	
6.25	0	100:0	5	
12.5	0	100:0	15	
25	0	100:0	36	
50	0	100:0	51	
100	0	100:0	95	
0	78	0:100	26	
0	156	0:100	42	
0	313	0:100	32	
0	625	0:100	37	
0	1250	0:100	76	
0	2500	0:100	89	
3.13	2500	1:800	88	1.24
6.25	2500	1:400	88	1.27
12.5	2500	1:200	87	1.36
25	2500	1:100	88	1.49
50	2500	1:50	88	1.77
100	2500	1:25	89	2.29
3.13	1250	1:400	74	0.81 *
6.25	1250	1:200	74	0.86 *
12.5	1250	1:100	74	0.94 *
25	1250	1:50	75	1.09
50	1250	1:25	74	1.45
100	1250	1:12.5	75	2.10
3.13	625	1:200	33	2.68
6.25	625	1:100	30	4.35
12.5	625	1:50	33	3.22
25	625	1:25	33	3.46
50	625	1:12.5	34	3.79
100	625	1:6.25	39	4.08

Wifama

TABELA II CONT'D
DTEA vs Glutaraldeído (GLUT)

ppm DTEA ¹	ppm GLUT ²	Ratio DTEA:GLUT	%I	SI
3.13	313	1:100	40	0.74 *
6.25	313	1:50	39	0.91 *
12.5	313	1:25	40	0.97 *
25	313	1:12.5	39	1.37
50	313	1:6.25	46	1.58
100	313	1:3.13	51	2.37
3.13	156	1:50	46	0.31 *
6.25	156	1:25	46	0.38 *
12.5	156	1:12.5	48	0.47 *
25	156	1:6.25	52	0.67 *
50	156	1:3.13	51	1.18
100	156	1:1.56	77	1.38
3.13	78	1:25	27	2.44
6.25	78	1:12.5	27	3.48
12.5	78	1:6.25	26	8.07
25	78	1:3.13	40	0.80 *
50	78	1:1.56	58	0.94 *
100	78	1:0.78	91	1.12

1 - produto contendo 35% activos DTEA

2 - produto contendo 25% activos GLUT

Wif

Os asteriscos na coluna SI indicam combinações sinérgicas de acordo com o método de Kull supracitado.

Nas Tabelas precedentes, para todas as combinações ensaiadas, as diferenças verificadas entre as réplicas são devidas a variações experimentais.

De acordo com as tabelas precedentes, ocorrem resultados inesperados mais frequentemente com as seguintes proporções do produto:

	Cerca de
Glutaraldeído DGH	500:1 para 1:1
Glutaraldeído BTS	1000:1 para 2:1
Glutaraldeído DTEA	400:1 para 1.6:1

Os produtos individuais compreendem as quantidades seguintes de componentes biocidas activos:

	Cerca de
Glutaraldeído	25 %
DGH	35 %
BTS	99 %
DTEA	35 %

Consequentemente, quando baseado no componente biocida activo, os resultados inesperados aparecem mais frequentemente dentro dos seguintes intervalos dos componentes activos:

Glutaraldeído DGH	357:1 para 1:2.87
Glutaraldeído BTS	250:1 para 1:2.05
Glutaraldeído DTEA	285:1 para 1.11:1

W. J. P. M.

Na presente, é preferível que os produtos comerciais incorporados na invenção compreendem as proporções em peso dos componentes activos de cerca de:

5:1 Glutaraldeído DGH
7:1 Glutaraldeído BTS
2:1 Glutaraldeído DTEA

Enquanto a invenção foi descrita no que diz respeito a realizações preferidas, torna-se aparente que numerosas formas e modificações desta invenção serão, obviamente, para os peritos na técnica. As reivindicações anexas e esta invenção deverão ser interpretadas para cobrir todas as formas óbvias e modificações que se encontram dentro do verdadeiro espírito e âmbito da presente invenção.

Wifama

REIVINDICAÇÕES

1ª - Processo para a preparação de composições biocidas, nomeadamente, bactericidas, contendo misturas sinérgicas de aldeído glutárico com cloridrato de dodecilguanidina, bis-(triclorometil)- sulfona ou 2-(deciltio)-etanamina especialmente apropriadas para o tratamento de águas, caracterizado pelo facto de se misturar de modo a obter-se uma mistura sinérgica

- a) aldeído glutárico com
- b) um outro componente biocida escolhido do grupo que consiste em: 1 - cloridrato de dodecilguanidina,
2 - bis-(triclorometil) - sulfona e
3 - 2-(deciltio) - etanamina.

2ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em peso de aldeído glutárico para cloridrato de dodecilguanidina estar compreendida entre cerca de 357:1 e cerca de 1:2, 87.

3ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em peso de aldeído glutárico para bis (triclorometil)-sulfona estar compreendida entre cerca de 250:1 e 1:2,05.

4ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de a proporção em peso de aldeído glutárico para 2-(deciltio)-etanamina estar compreendida entre cerca de 285:1 e 1,11:1.



5ª - Processo para inibir ou controlar o desenvolvimento das bactérias *Klebsiella pneumonias* num sistema aquoso, nomeadamente, de um sistema aquoso que compreende um sistema de água de refrigeração ou um sistema de fabricação de polpa de celulose ou de fabricação de papel, caracterizado pelo facto de se adicionar ao referido sistema, por um milhão de partes em peso desse sistema de preferencia, cerca de 0,1 a 200 partes em peso de uma composição biocida que compreende uma mistura sinérgica de

a) aldeído glutárico com

b) um outro componente biocida escolhido do grupo que consiste em :

- 1 - cloridrato de dodecilguanidina,
- 2 - bis - (triclorometil) sulfona e
- 3 - 2-(deciltio) - etanamina.

6ª - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo facto de, na composição biocida empregada a proporção em peso de aldeído glutárico para cloridrato de dodecilguanidina estar compreendida entre cerca de 357:1 e 1:2,87.

7ª - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo facto de na composição biocida utilizada, a proporção em peso de aldeído glutárico para bis-(triclorometil)- sulfona estar compreendida entre cerca de 250:1 e 1:2,05.

8ª - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo facto de, na composição biocida usada, a proporção em peso de aldeído glutárico para 2-(deciltio) - etanamina estar compreendida entre cerca de 285:1 e 1,11:1.



9ª - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de se adicionar a referida composição numa quantidade compreendida de preferencia entre cerca de 5 e cerca de 50 partes por milhão do mencionado sistema aquoso.

Lisboa, 12 de Agosto de 1991

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



Américo da Silva Carvalho

Agente Oficial de Propriedade Industrial
Rua Marquês de Fronteira, N.º 127 - 2.º
1000 LISBOA Tels. 3877373-3877453