



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0719625-3 B1



(22) Data do Depósito: 28/12/2007

(45) Data de Concessão: 19/06/2018

(54) Título: COMPOSIÇÃO MICROBICIDA

(51) Int.Cl.: C02F 1/76

(30) Prioridade Unionista: 28/12/2006 US 11/617,318

(73) Titular(es): NALCO COMPANY

(72) Inventor(es): MANIAN RAMESH; CATHY C. DOUCETTE; ANDREW J. COOPER

COMPOSIÇÃO MICROBICIDA

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se às composições utilizadas no controle da biodegradação em sistemas de águas industriais. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a uma composição biocida preparada ao misturar uma formulação que compreende um ou mais polímeros e um ou mais sais de amônio com álcali e uma fonte de cloro, e ao uso da composição no controle da biodegradação em sistemas de águas industriais.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O cloro é normalmente utilizado em sistemas aquosos para controlar o crescimento de microorganismos. Por exemplo, em processos de fabricação de papel, o cloro é um biocida de halogênio preferido devido ao seu baixo custo, amplo espectro e atividade biocida rápida, e conveniência de monitoramento e controle. No entanto, o uso do cloro também resulta na corrosão aumentada dos componentes do sistema, na degradação dos filtros, na destruição de outros aditivos de tratamento da água, e em impactos negativos em aditivos de fabricação de papel tais como tinturas e clareadores.

Para incrementar as propriedades biocidas do cloro, particularmente contra a biopelícula e organismos filamentosos, e para diminuir o impacto negativo do uso do cloro, o cloro livre pode ser estabilizado ao utilizar compostos nitrogenados para formar cloraminas. A formação da clorammina e as propriedades da clorammina como um desinfetante são conhecidas desde o início dos anos noventa, e as taxas de reação relativas do cloro com os compostos contendo amina versus a amônia foram estudadas há mais de cinqüenta anos (Weil, I. and J. C. Morris. 1949. "Kinetic Studies on the Chloramines. The Rates of Formation of Monochloramina, N-Chlormethylamina and N-Chlordimethylamina." J. Amer. Chem.

Soc. 71:1664). As cloraminas também são aprovadas e utilizadas extensamente para sistemas de distribuição de água potável (United States Environmental Protection Agency. 1999. Alternative Oxidants and Disinfectants Manual, capítulo 6. 5 Publicação da EPA número 815-R-99-014).

O uso de sais de amônio como composições práticas para estabilizar o cloro também é conhecido há muitos anos. Por exemplo, Beck (J. Beck et al., Aqua I, 25-33, 1986) descrevem o uso de monoclorammina pré-formada para a pós-10 desinfecção de água potável. Nesse trabalho, as cloraminas são formadas ao misturar uma solução de sulfato e hipoclorito de amônio a uma concentração de 1.000 ppm e ao ajustar o pH em 7,5 antes do ponto de dosagem para evitar a precipitação de carbonato. Isto é típico das aplicações de cloraminas, em 15 que as fontes usuais de íons de amônio são a amônia, o cloreto de amônio e o sulfato de amônio.

Os exemplos adicionais de utilização de cloraminas para controlar a biodegradação incluem a patente norte-americana 4.988.444, que descreve o uso de cloraminas para 20 impedir a degradação microbiana nas membranas de osmose reversa, a patente norte-americana 6.773.607 que descreve a utilização da clorammina formada na água de lastro mediante a adição de amônia aquosa ou um sal do amônio, e hipoclorito de sódio ou de cálcio à água de lastro, e as patentes norte-25 americanas 5.976.386, 6.132.628, 6.478.973 e 7.067.063, e as referências citadas nas mesmas, que apresentam a mistura de um oxidante, preferivelmente um doador de cloro ativo e ainda mais preferivelmente o hipoclorito de sódio e um sal de amônio, preferivelmente escolhido entre haletos, sulfatos e 30 nitratos, e a adição do concentrado biocida imediatamente ao sistema aquoso a ser tratado.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção é uma composição microbicida

preparada ao misturar uma formulação aquosa de polímero-sal de amônio que compreende um ou mais polímeros e um ou mais sais de amônio com uma fonte de cloro a uma razão molar entre o cloro (como Cl_2) e o íon de amônio de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1 e álcali suficiente para resultar em uma composição que exiba uma atividade microbicida eficaz em um sistema que está sendo tratado.

Em um outro aspecto, a presente invenção refere-se a um método de inibição do crescimento de microorganismos em um sistema aquoso, o qual compreende o tratamento do sistema com uma composição microbicida preparada ao misturar uma formulação aquosa de polímero-sal de amônio que compreende um ou mais polímeros e um ou mais sais de amônio com uma fonte do cloro em uma razão molar entre o cloro (como Cl_2) e o íon de amônio de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1 e álcali suficiente para resultar em uma composição que exiba uma atividade microbicida eficaz em um sistema que está sendo tratado.

A composição da presente invenção compreende uma mistura de polímero, cloro livre e cloroaminas estáveis. A presente invenção, portanto, permite a seleção dos polímeros a fim de obter uma propriedade conhecida ou o desempenho em aplicações de tratamento da água ou de fabricação de papel derivadas dos polímeros além das propriedades biocidas da composição.

DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Conforme aqui utilizado, "monômero aniônico" significa um monômero tal como aqui definido que possui uma carga negativa líquida. Os monômeros aniônicos representativos incluem o ácido acrílico, e os seus sais, incluindo, mas sem ficar a eles limitado, o acrilato de sódio e o acrilato de amônio, o ácido metacrílico, e os seus sais, incluindo, mas sem ficar a eles limitados, o metacrilato de

sódio e o metacrilato de amônio, o ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfônico (AMPS), o sal de sódio de AMPS, sulfonato de vinila sódico, sulfonato de estireno, o ácido maléico, e os seus sais, incluindo, mas sem ficar a eles limitados, o 5 sal de sódio e o sal de amônio, itaconato de sulfonato, acrilato ou metacrilato de sulfopropila ou outras formas solúveis em água destes ou de outros ácidos carboxílicos ou sulfônicos polimerizáveis. Acrilamida sulfometilada, sulfonato de alila, ácido itacônico, ácido acrilamido metil 10 butanóico, ácido fumárico, ácido vinil fosfônico, ácido vinil sulfônico, ácido alil fosfônico, acrilamida sulfometilada, acrilamida fosfonometilada, e outros ainda.

"Polímero aniónico" significa um polímero que tem uma carga negativa total acima de uma determinada faixa de pH. O polímero aniónico é preparado através da polimerização de adição de vinila de um ou mais monômeros aniónicos ou pela copolimerização de um ou mais monômeros aniónicos com um ou mais monômeros não iônicos, catiônicos ou dipolares. Os 15 polímeros aniónicos preferidos incluem polímeros e copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrilamido metil propano sulfônico, N-vinil formamida e acrilamida.

"Monômero catiônico" significa um monômero tal como aqui definido que possui uma carga positiva líquida. Os 25 monômeros catiônicos representativos incluem acrilatos e metacrilatos de dialquilaminoalquila e seus sais quaternários ou de ácido, incluindo, mas sem ficar a eles limitados, sal quaternário de acrilato de dimetilaminoetila e cloreto de metila (DMAEA-MCQ), sal quaternário de acrilato de dimetilaminoetila e sulfato de metila, sal quaternário de acrilato de dimetilaminoetila e cloreto de benzila (DMAEA-BCQ), sal de ácido sulfúrico e acrilato de dimetilaminoetila, sal de ácido clorídrico e acrilato de dimetilaminoetila,

acrilato de dietilaminoetila, sal quaternário de cloreto de metila, sal quaternário de metacrilato de dimetilaminoetila e cloreto de metila (DMAEM-MCQ), sal quaternário de sulfato de metila e metacrilato de dimetilaminoetila, sal quaternário de 5 metacrilato de dimetilaminoetila e cloreto de benzila, sal de ácido sulfúrico e metacrilato de dimetilaminoetila, sal de ácido clorídrico e metacrilato de dimetilaminoetila, sal quaternário metacrilato de dietilaminoetila e cloreto metila, sal de ácido clorídrico e dimetilaminoetil metacriloila, 10 dialquilaminoalquil acrilamidas ou metacrilamidas e seus sais quaternários ou de ácido, tais como o cloreto de acrilamido propil trimetil amônio, sal quaternário de dimetilaminopropil acrilamida e sulfato de metila, sal de dimetilaminopropil acrilamida e ácido sulfúrico, sal de dimetilaminopropil acrilamida e ácido clorídrico, cloreto do metacrilamido propil trimetil amônio, sal quaternário de dimetilaminopropil metacrilamida e sulfato de metila, sal de dimetilaminopropil metacrilamida e ácido sulfúrico, sal de dimetilaminopropil metacrilamida e ácido clorídrico, e haletos de 15 20 dialildialquilamônio tais como o cloreto de dialildietilamônio e o cloreto de dialildimetyl amônio(DADMAC).

"Polímero catiônico" significa um polímero que tem uma carga positiva total. O polímero catiônico é preparado 25 tipicamente por uma polimerização de adição de vinila de um ou mais monômeros catiônicos, pela copolimerização de um ou mais monômeros catiônicos com um ou mais monômeros não iônicos, ou pela polimerização dos monômeros catiônicos com um ou mais monômeros aniônicos e opcionalmente um ou mais 30 monômeros não iônicos ou monômeros dipolares para produzir um polímero anfotérico.

Embora o polímero possa ser formado inicialmente como um polímero catiônico, também é possível reagir

determinados polímeros de adição de vinila não iônicos para produzir subsequentemente polímeros cationicamente carregados. Os polímeros deste tipo incluem aqueles preparados através da reação de poliacrilmida com 5 dimetilamina e formaldeído para produzir um derivado de Mannich.

"Monômero" significa um composto alílico, vinílico ou acrílico polimerizável. O monômero pode ser aniónico, catiônico, não iônico ou dipolar. Os monômeros de vinila são 10 os preferidos, e os monômeros de acrílico são os mais preferidos.

"Monômero não iônico" significa um monômero tal como aqui definido que é eletricamente neutro. Os monômeros solúveis em água não iônicos representativos incluem 15 acrilmida, metacrilmida, N-metilacrilmida, N,N-dimetilacrilmida, N,N-dietilacrilmida, N-isopropilacrilmida, N-vinil formamida, N-vinil metilacetamida, N-vinil acetamida, N-metil-N-vinil acetamida, (met)acrilato de dimetil hidróxi propila, metacrilato de 20 hidróxi etila, acrilato de hidróxi etila, acrilato de hidróxi propila, metacrilato de hidróxi propila, N-t-butilacrilmida, N-metilol acrilmida, acetato de vinila, acrilonitrilo, acrilato de 2-etil hexila, e outros ainda.

"Monômero dipolar" significa uma molécula 25 polimerizável que contém funcionalidade (carregada) catiônica e aniónica em proporções iguais, de modo que a molécula seja neutro líquido no total. Os monômeros dipolares representativos incluem N,N-dimetil-N-acriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amônio betaina, N,N-dimetil-N-acrilmidopropil-N-(2-carboximetil)-amônio betaina, N,N-dimetil-N-acrilmidopropil-N-(3-sulfopropil)-amônio betaina, N,N-dimetil-N-acrilmidopropil-N-(2-carboximetil)-amônio betaina, 30 2-(metiltio)etil metacrioloil-S-(sulfopropil)-sulfônio

betaína, fosfato de 2-[(2-acriloiletil)dimetilamônio]etyl-2-metila, fosfato de 2-(acriloxietil)-2'-(trimetilamônio)etila, ácido [(2-acriloiletil)dimetilamônio]metil fosfônico, 2-metacriloilóxi etil fosforil colina (MPC), fosfato de 2-[(3-acrilamidopropil)dimetilamônio]etyl-2'-isopropila (AAPI), hidróxido de 1-vinil-3-(3-sulfopropil)imidazólio, cloreto de (2-acriloxietil)carbóxi metil metil sulfônio, 1-(3-sulfopropil)-2-vinil piridínio betaína, N-(4-sulfobutil)-N-metil-N,N-dialilamina amônio betaína (MDABS), N,N-dialil-N-metil-N-(2-sulfoetil)amônio betaína, e outros ainda.

"Polímero dipolar" significa um polímero composto a partir de monômeros dipolares e, possivelmente, outros monômero(s) não iônico(s), monômeros catiônicos e/ou anônicos tal como apresentado nas patentes números 6.709.551 e 6.313.246.

"RSV" refere-se à Viscosidade Específica Reduzida. Dentro de uma série de homólogos de polímeros que são substancialmente lineares e bem solvatados, as medições da "Viscosidade Específica Reduzida (RSV)" para soluções diluídas de polímero são uma indicação do comprimento da cadeia do polímero e o peso molecular médio de acordo com Paul J. Flory, em "Principles of Polymer Chemistry", University Press, Ithaca, NY, © 1953, capítulo VII, "Determination of Molecular Weights", páginas 266-316. A RSV é medida a uma certa concentração e temperatura do polímero e temperatura e calculada tal como segue:

$$RSV = \frac{[\eta/\eta_0 - 1]}{c}$$

η = viscosidade da solução de polímero, η_0 = viscosidade do solvente à mesma temperatura e c = concentração do polímero na solução onde as unidades de

concentração "c" são (gramas/100 ml ou g/decilitro). Portanto, as unidades de RSV são dl/g. Neste pedido de patente, uma solução de nitrato de sódio 1,0 molar é utilizada para medir a RSV. A concentração de polímero nesse solvente é medida a aproximadamente 0,045 g/dl. A RSV é medida a 30°C. As viscosidades i e ii são medidas ao utilizar um viscometro de diluição semimicro da Cannon Ubbelohde, tamanho 75. O viscometro é montado em uma posição perfeitamente vertical em um banho a uma temperatura constante ajustada em $30 \pm 0,02^\circ\text{C}$. O erro inerente no cálculo de RSV é de aproximadamente 2 dl/g. Quando dois homólogos do polímero dentro de uma série têm RSVs similares, isto é uma indicação que eles têm pesos moleculares similares.

A composição microbicida de a presente invenção é preparada ao misturar uma formulação aquosa de polímero-sal de amônio que compreende um ou mais polímeros e um ou mais sais de amônio com uma fonte de cloro a uma razão molar entre o cloro (como Cl_2) e o íon de amônio de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1 e álcali suficiente para resultar em um pH de pelo menos 7.

As fontes apropriadas de cloro incluem qualquer agente que pode prover cloro livre sob as condições aqui descritas. Em uma realização, a fonte de cloro é gás de cloro, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, dicloroisocianurato, tricloroisocianurato, e outros ainda. Em uma outra realização, a fonte do cloro é gás de cloro ou hipoclorito de sódio. Em uma outra realização, a fonte de cloro é o hipoclorito de sódio. Em uma outra realização, a fonte de cloro é uma solução aquosa de hipoclorito de sódio que tem aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por cento de cloro, com base em Cl_2 .

Em uma realização, os polímeros utilizados na formulação aquosa de polímero-sal de amônio têm um peso

molecular médio ponderal de pelo menos aproximadamente 100.000 g/mole.

Em uma realização, a formulação aquosa de polímero-sal de amônio é uma dispersão aquosa de um ou mais polímeros 5 em solução aquosa de sal de amônio.

A dispersão aquosa de um ou mais polímeros na solução aquosa de sal de amônio pode ser preparada ao polimerizar monômeros em uma fase contínua aquosa que contém um ou mais sais de amônio. Os exemplos representativos da 10 polimerização de dispersão de polímeros solúveis em água em uma fase contínua aquosa podem ser encontrados nas patentes norte-americanas números 5.605.970; 5.837.776; 5.985.992; 4.929.655; 5.006.590; 5.597.859; e 5.597.858, e nas patentes europeias números 183.466; 657.478; e 630.909.

15 Em uma síntese típica, a dispersão de polímero é preparada ao combinar a água, um ou mais sais de amônio, um ou mais monômeros solúveis em água, quaisquer aditivos de polimerização tais como quelantes, tampões do pH ou agentes de transferência de cadeia, e um polímero estabilizante 20 solúvel em água. Além disso, mais agentes de processamento, modificadores de estrutura e/ou estabilizadores podem ser adicionados à mistura. Toda essa mistura ou uma parte da mesma é carregada em um reator equipado com um misturador, um termopar, um tubo de purga de nitrogênio, e um condensador de 25 água. A solução é misturada vigorosamente, aquecida até a temperatura desejada, e então um iniciador solúvel em água é adicionado. A solução é purgada com nitrogênio enquanto a temperatura é mantida e misturada por diversas horas. Durante a reação, é formada uma fase descontínua que contém o 30 polímero solúvel em água. Uma parte da mistura de reação que contém qualquer combinação dos materiais de partida pode ser adicionada em uma forma de semi-batelada durante a polimerização para melhorar o processamento ou afetar a

composição ou o peso molecular do polímero. Depois desse tempo, os produtos são resfriados até a temperatura ambiente, e quaisquer aditivos pós-polimerização são carregados no reator. As dispersões contínuas de água de polímeros solúveis em água são líquidos de fluência livre com viscosidades do produto de aproximadamente 50 a aproximadamente 10.000 centipoises (cP), tal como medido a um baixo cisalhamento.

Sais inorgânicos adicionais podem ser utilizados em combinação com os sais de amônio para preparar a dispersão de polímero incluindo sulfatos, fosfatos, cloretos, fluoretos, citratos, acetatos, tartratos, hidrogenfosfatos orgânicos ou inorgânicos, e as misturas dos mesmos. Os sais inorgânicos adicionais representativos incluem o sulfato de sódio, sulfato de magnésio, sulfato de alumínio, fosfato de hidrogênio sódico, fosfato de hidrogênio potássico, cloreto de sódio, e outros ainda.

Sais catiônicos adicionais podem ser utilizados em combinação com os sais inorgânicos acima para preparar as dispersões de polímeros aniónicos. Os sais catiônicos representativos incluem haletos de tetraalquilamônio que têm de 4 a 22 átomos de carbono, haletos de tetraalquilamônio substituídos que têm de 4 a 22 átomos de carbono, haletos de aril trialquil amônio que têm de 9 a 22 átomos de carbono, e haletos de aril trialquil amônio substituído que têm de 9 a 22 átomos de carbono.

As dispersões de polímeros catiônicos também podem ser preparadas ao utilizar uma mistura dos sais inorgânicos descritos acima com um ou mais sais inorgânicos aniónico e um ou mais tiocianatos, percloratos, cloratos, brometos, iodetos ou nitratos, incluindo o tiocianato de sódio, de potássio ou de amônio, o perclorato de sódio, clorato de sódio, o brometo de sódio, o iodeto de sódio, o nitrato de sódio, e outros ainda.

Os sais aniônicos representativos incluem sais de metal ou do amônio de tricloroacetato e de trifluorometanosulfonato; sulfonatos e disulfonatos tais como metanosulfonato, etanosulfonato, propanosulfonato, 5 butanosulfonato, butanodisulfonato, pentanosulfonato, hexanosulfonato, hexanodisulfonato, e octanodisulfonato; sulfonatos e disulfonatos de arila e arila substituída, tais como benzenosulfonato, nitrobenzenosulfonato, xilenosulfonato, toluenosulfonato, benzenodisulfonato, 10 naftalenosulfonato; dialquilaulfosuccinatos tais como diisobutylsulfosuccinato, diisoctylsulfosuccinato, dimetilsulfosuccinato, dietilsulfosuccinato, e diisopropylsulfosuccinato; dicicloalquilaulfosuccinatos; e diarilaulfosuccinatos. Os sais aniônicos preferidos incluem o 15 hexanosulfonato de sódio, o benzenosulfonato de sódio, o benzenodisulfonato de sódio, o xilenosulfonato de sódio, o butanodisulfonato de sódio, o hexanodisulfonato de sódio, o octanodisulfonato de sódio, e o decanodisulfonato de sódio. A natureza relativamente hidrofóbica destes sais facilita a 20 formação da dispersão. Tais sais podem ser adicionados em qualquer ordem com os outros componentes da reação, e a ordem da adição pode ser utilizada para efetuar mudanças no processamento do polímero.

Os agentes estabilizadores poliméricos apropriados 25 para preparar as dispersões poliméricas catiônicas e não iônicas incluem os polímeros catiônicos solúvel em água que são preferivelmente solúveis na solução aquosa de sal de amônio. O estabilizante é utilizado em uma quantidade de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% em peso com base no 30 peso total da dispersão de polímero. Os agentes estabilizadores ou estabilizantes poliméricos facilitam a formação de partículas distintas e impedem a aglomeração e a formação de gel.

Os estabilizantes catiônicos apropriados para preparar as dispersões de polímero catiônicas e não iônicas incluem, mas sem ficar a eles limitados, os homopolímeros de monômeros de dialil-amônio N,N-disubstituído, os homopolímeros de monômeros de (met)acrilato de aminoetila N,N-disubstituído e seu sais quaternários, os homopolímeros de aminopropil(met)acrilamida N,N-disubstituída e seus sais quaternários, copolímeros de monômeros de dialil-amônio N,N-disubstituído, monômeros de (met)acrilato de aminoetila N,N-disubstituído e seus sais quaternários, copolímeros de monômeros de dialil-amônio N,N-disubstituído e monômeros de aminopropil(met)acrilamida N,N-disubstituída e seus sais quaternários, e polímeros catiônicos que compreendem pelo menos 20 por cento molar de um ou mais monômeros de dialil-
amônio N,N-disubstituído catiônicos, monômeros de
(met)acrilato de aminoetila N,N-disubstituída e seu sais ou
quaternários ou monômeros de aminopropil(met)acrilamida N,N-
disubstituída e seu sais e um ou mais monômeros não iônicos,
preferivelmente (met)acrilamida, (met)acrilamida N-
substituída ou N,N-disubstituída ou estireno, e as misturas
dos mesmos. O peso molecular do estabilizante fica
preferivelmente compreendido na faixa de aproximadamente
10.000 a 10.000.000 g/mol.

Os estabilizantes utilizados para preparar dispersões de polímeros aniônicos e não iônicos incluem os polímeros solúveis em água anionicamente carregados que têm um peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000, e preferivelmente de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 3.000.000. O polímero do estabilizante deve ser solúvel ou ligeiramente solúvel na solução de sal, e deve ser solúvel em água.

Os estabilizantes aniônicos representativos incluem, mas sem ficar a eles limitados, o ácido

poliacrílico, o ácido poli(met)acrílico, o ácido poli(2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfênico), os copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico e um comonômero aniônico selecionado entre o ácido acrílico e o ácido metacrílico, polímeros de um ou mais monômeros aniônicos e um ou mais monômeros não iônicos, e os sais de sódio dos estabilizantes aniônicos acima mencionados.

Dispersantss não iônicos também podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com os estabilizantes catiônicos, aniônicos e não iônicos aqui descritos para preparar dispersões de polímeros catiônicos, aniônicos, não iônico e dipolares. Os dispersantes não iônicos representativos incluem, mas sem ficar a eles limitados, o álcool polivinílico, polivinil pirrolidinona, polietileno glicol, polipropileno glicol, óxido de polietileno, polietileno, amido solúvel, epicloridrina/dimetilamina, poli(*N*-vinilpiridina), e outros ainda.

Um álcool multifuncional tal como a glicerina ou o etileno glicol também pode ser incluído no sistema de polimerização. A deposição das partículas finas é efetuada suavemente na presença destes álcoois.

A reação de polimerização é iniciada por quaisquer meios que resultam na geração de um radical livre apropriado. A iniciação pode ser induzida através do uso de qualquer número de sistemas convencionais incluindo sistemas de iniciação térmicos, fotoquímicos, ou acoplados de redução-oxidação. Os radicais termicamente derivados, nos quais a espécie de radical resulta da dissociação térmica homolítica de um composto azo, peróxido, hidroperóxido e peréster solúvel em água, são os preferidos. Os iniciadores especialmente preferidos são compostos azo incluindo dicloridreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) e cloridreto de 2,2'-azobis(*N,N'*-dimetilenoisobutilamina), e outros ainda.

Um polímero de semente pode ser adicionado à mistura de reação antes de iniciar a polimerização dos monômeros para a finalidade de facilitar uma dispersão fina das partículas. O polímero de semente é um polímero solúvel em água insolúvel na solução aquosa do sal aniónico polivalente. A composição de monômero do polímero de semente não precisa ser idêntica àquela do polímero solúvel em água formado durante a polimerização. O polímero de semente é preferivelmente um polímero preparado pelo processo do polímero de dispersão aqui descrito.

Nas realizações alternativas, a dispersão aquosa de um ou o mais polímeros na solução aquosa de sal de amônio pode ser preparada ao dispersar um polímero pré-formado em uma solução aquosa de sal de amônio. O polímero pré-formado pode ser preparado por qualquer um dos métodos de polimerização conhecidos no estado da técnica incluindo técnicas de polimerização de pó, látex ou solução.

Os sais de amônio apropriados utilizados na preparação da formulação de polímero-sal de amônio incluem qualquer sal de amônio que pode reagir com a fonte de cloro para formar cloraminas sob as condições aqui descritas. Em uma realização, o sal de amônio é selecionado entre o sulfato de amônio, o cloreto de amônio, o brometo de amônio, o fosfato de amônio hidrogenado, o acetato de amônio, o formato de amônio, o tiocianato de amônio, o persulfato de amônio, o hidróxido de amônio, e as misturas dos mesmos.

Em uma outra realização, o sal de amônio é selecionado entre o sulfato de amônio, o brometo de amônio, o cloreto de amônio, e as misturas dos mesmos.

Em uma outra realização, o sal de amônio é o sulfato de amônio.

A quantidade de sais de amônio na dispersão de polímero é a quantidade suficiente para produzir uma razão

molar entre o cloro (como Cl₂) e o íon de amônio de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1.

Em uma realização, a quantidade de sais de amônio na dispersão de polímero é a quantidade suficiente para produzir uma razão molar entre o cloro (como Cl₂) e o íon de amônio de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1.

Em uma outra realização, a quantidade de sais de amônio na dispersão de polímero é a quantidade suficiente produzir uma razão molar entre o cloro (como Cl₂) e o íon de amônio de aproximadamente 1:1.

O nível de componentes ativos em relação aos sais de amônio na formulação de polímero-sal de amônio pode ser ajustado aos níveis ideais com base nas necessidades de dosagem e no produto desejado e nos resultados do processo.

O nível de sal de amônio na formulação de polímero-sal de amônio pode ser ajustado para cima em relação ao polímero mediante a adição da solução aquosa de sal de amônio ao polímero produzido a uma concentração do sal de amônio mais alta do que aquela contida no polímero ou na formulação de polímero-sal de amônio. O nível de sal de amônio pode ser ajustado para baixo em relação ao polímero pela adição de uma solução aquosa de sal de amônio mais diluída, água, polímero ou outros diluentes para resultar em uma concentração de sal de amônio mais baixa do que contida na formulação inicial de polímero-sal de amônio.

No caso de polímeros da dispersão tal como aqui descrito, as quantidades relativas de componentes ativos de polímero e sais de amônio podem ser obtidas ao ajustar o nível dos dois componentes por ocasião da manufatura do polímero e/ou após a polimerização tal como descrito acima.

Para preparar a composição microbicida, a formulação de polímero-sal de amônio e a fonte de cloro são misturadas com álcali suficiente para resultar em uma

composição que exiba uma atividade microbicida eficaz em um sistema que está sendo tratado, levando em consideração o pH e outros parâmetros do sistema particular.

Em uma realização, álcali suficiente é utilizado para preparar uma composição que tem um pH de pelo menos aproximadamente 7. Em uma outra realização, álcali suficiente é utilizado para preparar uma composição que tem um pH de pelo menos aproximadamente 10. Em uma outra realização, álcali suficiente é utilizado para preparar uma composição que tem um pH de pelo menos aproximadamente 12.

Em uma realização, o álcali é hidróxido de sódio aquoso.

Para preparar as composições microbicas, a formulação de polímero-sal de amônio, o álcali e a fonte de cloro podem ser adicionados individualmente ou, alternativamente, o álcali pode ser formulado com a fonte de cloro ou a formulação de polímero-sal de amônio antes de misturar a fonte de cloro e a formulação de polímero-sal de amônio.

Conforme discutido acima, composições de cloro estabilizadas são utilizadas para inibir o crescimento de microorganismos em sistemas aquosos. No entanto, a adição do biocida sozinho nem é sempre suficiente para o depósito/controle microbiano em sistemas de processos industriais. A adição dos polímeros para melhorar as eficiências de processamento conjuntamente com biocidas para reduzir a deterioração microbiana pode incrementar o desempenho do sistema até um grau maior do que um ou outro produto sozinho pode atingir.

Adicionalmente, a função do polímero em alguns sistemas pode ser comprometida na presença de uma elevada atividade microbiana ou formação de biopelícula. A aplicação coordenada do tratamento de polímero e biocida ajuda a

assegurar o desempenho apropriado do polímero.

A concentração elevada de sal do amônio encontrada em muitas composições de produtos de polímeros é potencialmente desperdiçada no processo de tratamento, a 5 menos que ele seja misturado com uma fonte de cloro. A presente invenção tira vantagem dos sais de amônio em produtos de polímeros para se obter um benefício duplo - a dosagem do polímero e a estabilização do cloro utilizando um único produto.

10 O uso da formulação de polímero-sal de amônio aqui descrita pode eliminar a necessidade de um produto de tratamento separado para estabilizar o cloro. Isto diminui o inventário do produto, os custos de armazenagem e os custos de dosagem.

15 Uma ampla variedade larga de químicas de polímeros, formas de produtos e sistemas de aplicação é utilizada em sistemas de tratamento da água e de fabricação de papel. Particularmente, as poliacrilamidas de elevado peso molecular são normalmente utilizadas como auxiliares de processamento e 20 agentes de tratamento da água em várias operações industriais e municipais. Estes polímeros solúveis em água ajudam a remover os sólidos suspensos e os contaminadores e a efetuar vários tipos de separações.

A presente invenção é aplicável a todas as 25 indústrias que podem empregar polímeros como auxiliares de processamento e em processos de tratamento de água. Por exemplo, os tipos diferentes de processos industriais em que o método da presente invenção pode ser aplicado incluem geralmente processos de água crua, processos de água 30 residual, processos de água industriais, tratamento de água municipal, processos de alimentos e bebidas, processos farmacêuticos, manufatura de componentes eletrônicos, operações de serviços públicos, processos de papel e polpa,

processos de mineração e minerais, processos relacionados a transporte, processos têxteis, processos de chapeamento e usinagem de metais, processos de lavanderia e limpeza, processos de couro e curtume, aditivos de formulação de 5 cuidados pessoais, e processos de pintura.

Os polímeros utilizados para preparar a composição microbicida podem compreender polímeros não iônicos, catiônicos, aniônicos, anfotéricos ou dipolares. Os polímeros e o seu peso molecular e densidade de carga podem ser 10 selecionados de imediato por um elemento versado na técnica para o desempenho desejado no sistema particular que está sendo tratado.

Em uma realização, o sistema aquoso é um sistema de fabricação de papel.

15 O uso de polímeros de dispersão nãos processos de fabricação de papel é bem documentado. Por exemplo, o uso de polímeros catiônicos de elevado peso molecular incluido o sal quaternário de acrilato de dimetilaminoetila e cloreto de metila copolímero de sal quaternário de acrilato de 20 dimetilaminoetila e cloreto de metila (DMAEA-MCQ)/acrilamida e copolímero de sal quaternário de acrilato de dimetilaminoetila e cloreto de metila (DMAEA-BCQ)/acrilamida em aplicações de retenção e drenagem é descrito nas patentes números 6.059.930, 6.007.679 e 6.171.505 B1.

25 Os polímeros aniônicos e não iônicos de elevado peso molecular incluindo o copolímero de poliacrilamida e sais de ácido acrílico/acrilamida e o copolímero de AMPS sódico/acrilamida são frequentemente benéficos para o uso de retenção e drenagem aumentadas na fabricação de papel tal 30 como descrito nas patentes números 6.331.229 B1 e 6.432.271 B1.

Polímeros do tipo coagulante de peso molecular moderado, tais como o copolímeros de cloreto de

dialildimetilamônio (DADMAC)/acrilamida, são úteis nas aplicações de retenção e drenagem de papel e em aplicações de melhorias de processos tal como descrito nas patentes números 6.071.379, e 6.238.521 B1.

5 As combinações de polímeros de pesos moleculares mais baixos e mais elevados, solubilidades modificadas e/ou de polímeros carregados catiônicos e aniônicos são utilizadas em processos de fabricação de papel. Os exemplos podem ser encontrados na patente número 6.592.718 B1 e no pedido de
10 patente norte-americano número 2006/0084771.

Os polímeros catiônicos de pesos moleculares elevados e moderados, tais como o copolímero de DMAEA-MCQ/acrilamida e o copolímero de DMAEA-BCQ/acrilamida, são úteis no tratamento de avarias revestidas tal como descrito
15 nas patentes números 5.891.304 e 5.466.338.

Os polímeros catiônicos de elevado do peso molecular, tais como copolímeros de DMAEABCQ/acrilamida, ou DMAEA-MCQ/acrilamida, são úteis no clareamento e na desidratação de águas de usinas de papel e podem ser
20 utilizados sozinhos ou em combinação com outros aditivos tais como micropartículas tal como descritos nas patentes números 5.938.937, 6.171.505 B1 e 6.413.433 B1.

Os polímeros aniônicos e não iônicos de elevado peso molecular, tais como poliacrilamida ou copolímeros de
25 sais de ácido acrílico/acrilamida ou AMPS sódico/acrilamida, são utilizados frequentemente para o clareamento e a desidratação tal como discutido na patente número 6.217.778 B1.

Os polímeros do tipo coagulante de peso molecular moderado, tais como copolímeros de DADMAC/acrilamida, são útil no clareamento de águas de processo de remoção de tinta tal como descrito na patente número 6.019.904. O uso dos polímeros na remoção de cor do papel residual da usina de

papel é descrito nas patentes números 5.292.793, 5.435.922 e 6.258.279.

Os polímeros estruturalmente modificados do tipo descrito na patente número 6.605.674 B1 são úteis no processo de fabricação de papel, bem como no tratamento de água residual de papel.

A fonte de cloro, a formulação de polímero aquoso-sal de amônio e o álcali podem todos ser adicionados a pontos na corrente do sistema de processamento que são os mesmos, ou espaçados mas tipicamente adjacentes uns aos outros. Caso desejado, a fonte de cloro e o álcali podem ser previamente misturados e adicionados à corrente do sistema de processamento conjuntamente, e a formulação de polímero aquoso-sal de amônio pode ser adicionada separadamente à corrente do sistema de processamento, no mesmo local ou em um local próximo. Como uma outra opção, a formulação de polímero aquoso-sal de amônio e o álcali podem ser previamente misturados e adicionados à corrente do sistema de processamento conjuntamente, e a fonte de cloro pode ser adicionada separadamente à corrente do sistema de processamento, no mesmo local ou em um local próximo. Alternativamente, cada um dentre a fonte de cloro, a formulação de polímero aquoso-sal de amônio e o álcali podem ser adicionados separadamente à corrente do sistema de processamento, tipicamente no mesmo ponto ou em pontos da corrente espaçados bem próximos.

Em uma realização, a composição microbicida é preparada antes da adição ao sistema.

A fonte de cloro, a formulação de polímero aquoso-sal de amônio, a fonte de álcali, ou quaisquer misturas destes podem ser adicionadas ao sistema de processamento contínua ou intermitentemente. A freqüência e o sincronismo da adição podem ser controlados manualmente ou utilizando a

automatização do controle ligada a temporizadores ou sensores que ativam a adição com base nas condições do sistema de processamento, tais como o potencial de redução e oxidação, o halogênio residual, o pH, a atividade microbiana, a formação de depósito, ou outras condições do sistema.

Para cada método de adição, a fonte de cloro, a formulação de polímero aquoso-sal de amônio e o álcali podem ser misturados antes da adição ao sistema de processamento de papel. O produto estabilizado resultante pode ser armazenado por um período de tempo curto, e então ser adicionado ao sistema tratado quando desejado. Alguns polímeros, tais como polímeros catiônico de carga baixa tais como acrilamida/DMAEA-MCQ, acrilamido/DMAEA-BCQ e acrilamida/DMAEM-MCQ, são degradados rapidamente a um pH elevado, e requerem a dosagem imediata no sistema de processamento para reter a vantagem total de propriedades favoráveis do polímero. Similarmente, alguma perda de cloro disponível ocorre com o passar do tempo enquanto a composição microbicida é armazenada. Portanto, a aplicação imediata da mistura no sistema de processamento é preferida. Tal como aqui utilizado, "imediata" significa dentro de uma hora, preferivelmente dentro de dez minutos, da formação da composição microbicida.

A freqüência e a duração do tratamento e a concentração do ingrediente ativo necessário a fim de manter a inibição adequada dos microorganismos podem ser determinadas por um elemento versado na técnica dependendo das características do sistema que está sendo tratado. Tipicamente, um nível de aproximadamente 0,1 a 30 aproximadamente 100 ppm de cloro (como Cl₂) é suficiente para exibir o controle eficaz.

O acima exposto pode ser melhor compreendido através de referência ao seguinte exemplo, que é apresentado

para finalidades de ilustração e não se presta a limitar o âmbito da invenção.

EXEMPLO

Três experiências são realizadas, cada uma das quais com o objetivo de avaliar a capacidade de uma formulação de polímero-sal de amônio representativa para estabilizar o cloro de hipoclorito de sódio. Neste exemplo, a formulação de polímero-sal de amônio é um copolímero de dispersão de DADMAC/acrilamida em uma solução aquosa de sulfato de amônio que tem uma RSV de 2,26, disponível junto à Nalco Company, Naperville, IL.

A série #1 utiliza concentrações baixas de reagente de 0,005 molar. A série #2 utiliza uma concentração dez vezes mais elevada de reagente de 0,05 molar. A série #3 utiliza concentrações mais elevadas de reagente da série #2 conjuntamente com hidróxido de sódio adicionado.

Cada série inclui dois controles: A (cloro e água); B (cloro e sulfato de amônio); e uma reação C utilizando cloro e uma formulação de polímero-sal de amônio representativa.

Em cada caso as concentrações de cloro (como Cl₂) e sulfato de amônio são misturadas em uma relação equimolar. As concentrações de sulfato de amônio no controle e na formulação de polímero-sal de amônio são equivalentes.

Depois de ter executado cada reação, o pH do produto é medido. As concentrações de halogênio livre e estabilizado e o rendimento total da reação são determinados utilizando um reagente de N,-N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD). Em cada conjunto de experiências, o rendimento de 100% é determinado ao medir o oxidante residual total (TRO) da reação "A" em que nenhum estabilizante de halogênio está presente. Os valores de oxidante residual em cada produto estão indicados em ppm, e também como uma porcentagem de rendimento em comparação às reações sem nenhum estabilizante.

Os resultados são mostrados na Tabela 1. Os rendimentos da reação são mostrados entre colchetes.

TABELA 1

Produtos de reação de cloro livres e estabilizados resultantes de misturas de uma formulação de polímero-sal de amônio e hipoclorito de sódio.

Série	Mistura de reação	Concentração de reagente	pH	FRO	3FRO	TRO	3TRO
1A	NaOCl + água	0,005 M de cloro	9,4	384 [100%]	386 [101%]	384 [100%]	N.D.
1B	NaOCl + sulfato de amônio	0,005 M de cloro e 0,005 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7,5	170 [44%]	388 [101%]	388 [101%]	N.D.
1C	NaOCl + dispersão de polímero	0,005 M de cloro e 0,005 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7,2	122 [32%]	388 [101%]	386 [101%]	N.D.
2A	NaOCl + água	0,05 M de cloro	10,3	3780 [98%]	3800 [98%]	3860 [100%]	3860 [100%]
2B	NaOCl + sulfato de amônio	0,05 M de cloro e 0,05 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	8,0	660 [17%]	3680 [95%]	3860 [100%]	3860 [100%]
2C	NaOCl + dispersão de polímero	0,05 M de cloro e 0,05 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	6,0	360 [9%]	960 [25%]	1460 [38%]	2380 [62%]
3A	NaOCl + NaOH + água	0,05 M de cloro e 0,25% de NaOH	12,7	3760 [97%]	3780 [98%]	3840 [99%]	3840 [99%]
3B	NaOCl + NaOH + sulfato de amônio	0,05 M de cloro e 0,25% de NaOH e 0,05 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12,6	400 [107%]	2880 [73%]	3940 [101%]	3920 [102%]
3C	NaOCl + NaOH + dispersão de polímero	0,05 M de cloro e 0,25% de NaOH e 0,05 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12,3	620 [16%]	3540 [92%]	3600 [93%]	3580 [93%]

OXIDANTE RESIDUAL MEDIDO UTILIZANDO DPD:

FRO = ppm de oxidante residual livre na reação [% de oxidante total].

10 3FRO = ppm de oxidante residual livre na reação [% de oxidante total], com uma duração de reação de DPD de três minutos.

TRO = ppm de oxidante residual total na reação [% de oxidante total].

15 3FRO = ppm de oxidante residual total na reação [% de oxidante total], com uma duração de reação de DPD de três minutos.

Este exemplo demonstra que a reação da formulação

de polímero-sal de amônio com cloro resulta somente em uma perda pequena de oxidante (>90% de recuperação do oxidante), com >80% do oxidante em uma forma estabilizada que deve ter boas propriedades microbicidas.

5 Deve ser compreendido que várias mudanças e modificações nas realizações presentemente preferidas aqui descritas serão aparentes aos elementos versados na técnica. Tais mudanças e modificações podem ser feitas sem que se desvie do caráter e do âmbito presente invenção e sem
10 diminuir as suas conseqüentes vantagens. Pretende-se, portanto, que tais mudanças e modificações sejam cobertas pelas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO MICROBICIDA, caracterizada por ser preparada ao misturar uma formulação de polímero aquoso-sal de amônio que compreende um ou mais polímeros e um ou mais sais de amônio com uma fonte de cloro a uma razão molar entre o cloro (como Cl₂) e o íon de amônio de 1:10 a 10:1 e álcali suficiente para atingir um pH de pelo menos 7 para a composição resultar em uma composição que exiba uma atividade microbicida eficaz em um sistema aquoso industrial que está sendo tratado.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo dito polímero ter um peso molecular médio ponderal de mais de 100.000 g/mole.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pela dita fonte de cloro ser selecionada entre gás de cloro e hipoclorito de sódio.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pela dita formulação ser uma dispersão de um ou mais polímeros em uma solução aquosa de sal de amônio.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo dito sal de amônio ser selecionado a partir de sulfato de amônio, cloreto de amônio, brometo de amônio, acetato de amônio, formato de amônio, tiocianato de amônio, hidróxido de amônio, e as misturas dos mesmos.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pela dita dispersão de um ou mais polímeros em uma solução aquosa de sal de amônio ter uma viscosidade específica reduzida em uma solução de NaNO₃ 1N de 0,5 a 30 dl/g.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada por ter um pH de mais de 10.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo dito sal de amônio ser selecionado a

partir de sulfato de amônio, brometo de amônio, cloreto de amônio, e as misturas dos mesmos.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada por ser preparada ao misturar uma dispersão de um ou mais polímeros em uma solução aquosa de sal de amônio com uma fonte de cloro a uma razão molar entre o cloro (como Cl₂) e o íon de amônio de 1:3 a 3:1.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelos ditos polímeros serem selecionados do grupo que consiste em polímeros catiônicos e polímeros aniônicos.

11. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelos ditos polímeros serem selecionados a partir de copolímeros de (met)acrilamida e um ou mais monômeros selecionados entre cloreto de dialildimetilamônio, sal quaternário de (met)acrilato de dimetilaminoetila e cloreto de metila, sal quaternário de (met)acrilato de dimetilaminoetila e cloreto de benzila, ácido (met)acrílico e seus sais e ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfônico.

12. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelos ditos polímeros terem uma carga de 2 a 30 por cento molar.

13. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo dito sal de amônio ser sulfato de amônio.

14. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada por ser preparada ao misturar uma dispersão de um ou mais polímeros em uma solução aquosa de sal de amônio com uma fonte de cloro a uma razão molar entre o cloro (como Cl₂) e o íon de amônio de 1:1.

15. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada por ter um pH de mais de 12.

16. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pela dita formulação de polímero-sal de amônio

ser preparada ao polimerizar monômeros sob condições de formação de radicais livres em uma solução aquosa de sal de amônio, em que o dito sal de amônio é selecionado de sulfato de amônio, brometo de amônio, cloreto de amônio, e as misturas dos mesmos.

17. MÉTODO PARA INIBIR O CRESCIMENTO DE MICROORGANISMOS EM UM SISTEMA AQUOSO, caracterizado por compreender o tratamento do sistema com uma quantidade inibidora eficaz de uma composição microbicida, conforme definida na reivindicação 1.

18. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo dito sistema aquoso ser um sistema de fabricação de papel.

19. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pela dita composição microbicida ser preparada antes da adição ao sistema.