

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 98 649

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 UMA MISTURA SINÉRGICA DE CLORETO DE N-TRIBUTIL-TETRADECIL-FOSFÔNIO COM DETERMINADOS COMPOSTOS BIOCIDAS ADICIONAIS E PARA TRATAMENTO DE SISTEMAS AQUOSOS"

INVENTORES: WILSON KURT WHITEKETTLE e DEBORAH KALMAN DONOFRIO

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 07/566,957, 07/566,958, 07/566,956, 07/566,955, 07/566,953, 07/566,952, 07/566,954, 07/566,951 e 07/566,950.

Wifama

RESUMO

A invenção refere-se ao processo para a preparação de composições biocidas, nomeadamente bactericidas ao processo para inibir e/ou controlar e o desenvolvimento de bactérias, em especial, Klebsiella pneumoniae, em sistemas aquosos que compreendem sistemas de água de refrigeração ou de sistemas aquosos na fabricação de pasta de celulose ou de papel.

A composição contém uma quantidade eficaz duma mistura sinérgica de cloreto de n-tributil-tetradecil-fosfónico (TPC) com um componente biocida adicional utilizado dentro dos intervalos de proporções indicados nas reivindicações. O processo de tratamento dos sistemas aquosos compreende a administração duma dose de composição sinérgica compreendida entre cerca de 0,1 e cerca de 200 partes em peso por um milhão de partes em peso do sistema aquoso a tratar.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A formação de limos por parte de microorganismos constitui um problema que existe em vários sistemas aquosos. Por exemplo, este problema não existe, nas águas naturais

tais como lagoa, lagos, açudes, etc, mas também em águas confinadas tais como piscinas, mas também em sistemas industriais tais como sistemas de arrefecimento de água, sistemas de lavagem de ar e sistemas de moagem de papel e polpa. 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, por exemplo, 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 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 contribui apenas, para a deterioração da estrutura da torre no caso das torres de madeira, como também promove a corrosão quando se deposita em superfícies metálicas.

Os limos arrastados através de 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 corrosão do sistema. Os limos penetram no papel produzido originando rupturas nas máquinas de papel, de que resulta paragens de trabalho e perdas de tempo

Wifanus

de produção. Os limos são também responsáveis por manchas descoradas nos produtos finais, o que origina produtos rejeitados e desperdícios.

Os problemas previamente discutidos iriginaram 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 organosulfurosos. Todos estes compostos são normalmente úteis para este depósito mas cada um deles é objecto de vários impedimentos. Por exemplo, a coloração é limitada tanto pela sua toxicidade especifica 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 claramente estabelecido no que diz respeito às aplicações discutidas. Analogamente, as lagoas, açudes, lagos, e mesmo as piscinas, ambos usados com propósitos de diversão ou usados para propósitos industriais para a deposição e armazenamento de resíduos industriais, tornam-se durante o tempo quente, depósitos de limos devido à reprodução e crescimento dos microorganismos. No caso de armazenamento de deposição de materiais industriais, os microorganismos originam problemas adicionais que podem ser eliminados antes do uso dos materiais ou deposição dos resíduos.

Naturalmente, é uma 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 é derivado a partir do custo básico do material, a sua eficácia por unidade de peso a duração dos seus efeitos biocidas e biostático no sistema tratado, e a facilidade e frequência de sua adição ao sistema tratado. Até à data, nenhum biocida disponível comercialmente exibiu um efeito 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 ele mostra afinidade ou substantividade etc. com restrição ou eliminação da eficácia biocida, ou por diluição.

Como consequência, o uso de tais biocidas envolve a sua adição contínua ou frequente aos sistemas a serem tratados e pontos múltiplos ou zonas do sistema a ser 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 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 existe entre o ponto ao qual o biocida pode ser adicionado e o ponto ao qual o seu efeito biocida é desejado, torna o uso dum biocida impossível.

Do mesmo modo, num sistema que experimenta um fluxo relativamente lento, tal como uma fábrica de papel, se um biocida é adicionado no início do sistema, o seu efeito biocida pode ser completamente dissipado antes de atingir todos os pontos aos quais o seu efeito é desejado ou requerido. Como consequência, o biocida pode ser adicionado a vários pontos, e mesmo então 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. Em adição 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, aplica-se 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 ingrediente activo, cloreto de n-tributil-tetradecil-fosfórico (TPC) e um componente químico adicional.

O componente adicional pode ser:

- 1) uma mistura de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona e 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (Kathon 886 F),
- 2) um sal de n-dodecilguanidina, assim como um sal hidrocloreto, acetato, carbonato, ou nitrato (DGH),
- 3) hipoclorito de sódio (hipoclorito),

- 4) (N,N-dimetil - N' fenil - N' fluoroclometiltio) - sulfamida (Preventol A4S),
- 5) tricloro - s- trizina triona (TTT),
- 6) tetrahidro - 3, 5 dimetil 2H 1,3,5 tiadiazina - 2 - tiona (3, 5 D),
- 7) óxido de bis (tributil) estanho (BTO),
- 8) bromoclorohdantoina (BCH), ou
- 9) B-bromo-B-nitroestireno (BNS).

HISTORIAL DE TECNICAS ANTERIORES

O TPC está comercialmente disponível pela Ciba Geigy sob a marca registada "Belclene 350" e está registado como "biocida de largo espectro especificamente desenvolvido para o controlo de obstruções microbianas em sistemas de arrefecimento de água". O uso do composto TPC numa composição biológica é descrito nas Memórias Descritivas das Patentes Norte Americanas Nº 4.725.587 e 4.835.144 (Whitekettle et al.), e da Patente Norte Americana 4.835.143 (Donofrio et.al.), de entre as usualmente aqui assinaladas.

A mistura de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona e 2-metil-4-isotiazolin-3-ona encontra-se disponível comercialmente pela Rohm and Haas, Inc., sob a marca registada "kathon 886 F". Esta composição apresenta-se sob a forma de

Wifama

um líquido viscoso castanho avermelhado brilhante e é miscível em água, metanol, etanol, álcool isopropílico, e ácido acético. O "Kathon 886F" existe disponível em várias concentrações, incluindo formas activas a 11,2% e a 100%.

Os ingredientes activos do "Kathon 886F" são enunciados no 21 CFR 176.170 como sendo agente anti-microbiano aceitável para emulsões de latex poliméricas que podem ser usadas como um componente da superfície de contacto-alimentação do papel e cargueiro. Na memória Descritiva da Patente Americana 4.595.691 (Lamarre et.al.) o "Kathon 886F" e um benzotiazole são também descritos como sendo um biocida aceitável para a inibição de bactérias Pseudomonas. A Patente Norte Americana Nº 4.732.905 desvenda o uso de "Kathon 886" e 2-bromo-2-nitropropano - 1, 3 diol como uma combinação biocida.

O uso de hidrocloreto de n-dodecilguanidina e acetato de n-dodecil-guanidina estão ambos listados 21 CFR 176.170 como sendo agentes anti-microbianos aceites pela F.D. A. para uso em fábricas de papel e pasta sob certas condições.

As Patentes que se seguem desvendam o uso de DGH em várias composições biocidas que podem ter interesse: as Patentes Norte Americanas Nºs 4.745.132 (Swered et.al.); 4.725.623 (Whitekettle et.al.); 3.264.172 (Regutti); 3.142.615 (Wehner); 2.905.595 (Pelcak et.al.).

O hipoclorito existe comercialmente disponível a partir de várias fontes incluindo a Jones Chemical Company a Olin Corporation, e a Pennwalt Corporation.

O "Preventol A4S" existe comercialmente disponível pela Mobay Chemical Company.

O tricloro-s-triazina triona existe comercialmente disponível pela Olin Chemical Company sob a marca registrada "CDB-90".

A formulação 3,5 D existe comercialmente disponível pela Akzo Chemicals, Inc., sob a Marca Registrada "N - 521".

O óxido de bis (tributil) estanho e um tiofeno clorado estão descritos na Patente Norte Americana Nº 3.822.351 (Shema et al.) como sendo eficazes no controlo da formação de limos em sistemas de água.

O bromoclorohidantoina existe comercialmente disponível pela Glyco Chemical Company, Inc., e pela Great Lakes Chemical Company.

O B-bromo-B-nitroestireno existe comercialmente disponível pela Giavaudan Corporation.

Os efeitos sinérgicos obtidos pela combinação de TPC com qualquer um dos componentes biocidas adicionais acima mencionados não foram previamente descobertos.

Surpreendentemente, os inventores presentes des-
cobriram que o TPC com um qualquer dos componentes biocidas
adicionais acima mencionados são especialmente eficazes no
controlo do crescimento de micróbios bacterianos, especifica-
mente das espécies *Klebsiella pneumoniae*. Esta espécie especí-
fica é um membro da classe facultativa de bactérias, encapsu-
lada e encontra-se normalmente presente no ar, água, e solo.

Esta bactéria contamina continuamente os sistemas de arrefecimento abertos e sistemas de fábricas de papel e pasta e encontra-se entre os causadores mais comuns para a formação de limos. Os limos podem ser vistos como sendo uma massa de células aglomeradas fixas umas às outras pela acção de cimentação das secreções proteicas ou de polisacarídeos gelatinosos em torno de cada célula. A massa de limos atrai outros fragmentos, restringem o fluxo de água e transferência do calor, e pode servir como uma zona de corrosão.

O facto de as espécies *Klebsiella* usadas nos ensaios serem espécies facultativas é importante porque, por definição, tais bactérias podem desenvolver-se sob condições quer aeróbicas quer anaeróbicas.

De acordo, por razões de eficácia demonstrada na inibição de crescimento destas espécies específicas, pode esperar-se a inibição de crescimento atribuido quando se encontram espécies bacterianas aeróbicas e anaeróbicas. Espera-se também que estas composições exibam atributos de inibição de crescimento similares quando se encontram espécies de fungos e algas.

Tal como acima se refere, o TPC encontra-se disponível comercialmente pela CibaGeigy e é vendido sob a Marca Registada "Belclene". As propriedades físicas do "Belclene" são as aqui enunciadas:

Aspecto	Líquido incolor límpido
Gravidade específica a 20 C	0,96
pH	7,0 - 8,0
Ponto de fusão	100 C
Ponto de congelação	- 8 ⁰ C a - 10 ⁰ C

Wifarma

Viscosidade	50 - 80 cP
Odor	ligeiro
Solubilidade em água	Completamente miscível em todas as proporções
" metanol	Superior a 50%
" isopropanol	Superior a 50%
" etileno glicol	" " "

A composição do "Kathon 886F" é registada como:

INGREDIENTES ACTIVOS

5 cloro-2-metilo-4-isotiazolin-3-ona	8.6% min.
2-metilo-4-isotiazolin-3-ona	2.6% min.
	<hr/>
	11.2% min.

INGREDIENTES INERTES (Valores aproximados)

Cloreto de magnésio	9.0%
Nitrato de magnésio	15.0%
Impurezas orgânicas	1.3%
Água	63.5%
	<hr/>
Totais de ingredientes inertes	88.8% max.

Como o sal n-dodecilguanidina solúvel em água podem ser usados os sais de cloratos, acetatos, carbonatos, e nitratos que podem ser mencionados como exemplo. O sal preferido é o clorato e existe disponível comercialmente sob a marca registada "Cyttox 2013" ou "Cyttox 2014" da American Cyanamid.

De acordo com a presente invenção, o tratamento com TPC em combinação com um qualquer componente biocida adicional pode ser adicionado a um sistema aquoso desejado em estado de necessidade do tratamento biocida, numa quantidade compreendida no intervalo entre 0,1 a 200 partes do tratamento combinado para um milhão de partes (em peso) do meio aquoso. De preferência o intervalo compreende entre 5 a 50 partes do tratamento combinado por um milhão de partes (em peso) do meio aquoso.

Os tratamentos combinados são adicionados, por exemplo, aos sistemas de arrefecimento de água, sistemas de moagem de papel e pastas, piscinas, açudes, lagoas, lagos, etc para controlar a formação de microorganismos bacterianos, que estão compreendidas em, ou podem entrar no sistema a ser tratado. Descobriu-se que as composições e os processos de utilização dos tratamentos são eficazes no controlo da bactéria facultativa *Klebsiella pneumoniae*, que pode povoar estes sistemas. Pensa-se que as composições de tratamento combinadas 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. De acordo, é possível produzir bactericidas altamente eficazes, devido à actividade aumentada destas misturas, e a quantidade total do tratamento bactericida pode ser reduzida. Em adição, o grau elevado de eficácia bactericida que é desenvolvida por cada um dos ingredientes pode ser explorado sem se usar concentrações mais elevadas de cada um deles. Os dados experimentais que se seguem foram desenvolvidos.

Recorda-se que os exemplos que se seguem são para ser vistos no seu aspecto particular como ilustrativos, não restringindo assim o âmbito da invenção

DESCRIÇÃO DA REALIZAÇÃO PREFERIDA

O TP e um componente biocida adicional foram acrescentados a várias taxas e a um intervalo vasto de concentrações a um meio nutriente líquido que foi subsequentemente inoculado com um volume padrão duma suspensão da bactéria facultativa *Klesiella pneumonia*. O crescimento foi medido por determinação da quantidade de radioactividade acumulada pelas células quando a ¹⁴C-glucose foi adicionada como a única fonte de carbono no meio nutriente. O efeito dos químicos biocidas, utilizadas isoladamente ou em combinação, é o de reduzir a taxa e a quantidade de incorporação de ¹⁴C para dentro das células durante a incubação, em comparação com os controlos não tratados com os químicos. As adições de biocidas, utilizadas isoladamente ou em combinações e concentrações variadas, foram realizados de acordo com a técnica "Checkerboard", aceite, descrita por M.T.Kelly e J.M.Matsen, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 9:440 (1976). Após um período de duas horas de incubação, a quantidade de radioactividade incorporada nas células foi determinada por contagem (técnicas de sintilação líquida ¹⁴C) para todas as amostras tratadas e não tratadas. A redução em percentagem de cada amostra tratada foi calculada através da seguinte relação:

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

Wifanus

Delineando a % de redução do nível 14C versus a concentração de cada biocida actuando isoladamente uma curva dose-resposta, a partir da qual a dose biocida necessária 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.1.Mayer, Applied Microbiology, 9,538 (1961) usando a relação:

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

onde:

Q_a = quantidade do 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 na mistura, produzindo um ponto final.

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

TABELA I
TPC VS "KATHON 886F"

ppm TPC ¹	ppm "Kathon 886F" ²	Ratio TPC: Kathon886F	%I	SI
0	80	0:100	92	
0	40	0:100	91	
0	20	0:100	86	
0	10	0:100	49	
0	5	0:100	18	
0	2.5	0:100	0	
100	0	100:0	83	
80	0	100:0	80	
50	0	100:0	54	
40	0	100:0	44	
25	0	100:0	16	
20	0	100:0	9	
100	80	1.25:1	99	2.79
100	40	2.5:1	99	1.79
100	20	5:1	99	1.29
100	10	10:1	98	1.06
100	5	20:1	97	0.95
100	2.5	40:1	97	0.89 *
80	80	1:1	99	2.63
80	40	2:1	98	1.67
80	20	4:1	97	1.18
80	10	8:1	95	0.96
80	5	16:1	94	0.84 *
80	2.5	32:1	91	0.82 *
50	80	1:1.6	98	2.45
50	40	1.25:1	97	1.46
50	20	2.5:1	94	1.01
50	10	5:1	89	0.81 *
50	5	10:1	78	0.83 *

50	2.5	20:1	64	0.97
40	80	1:2	97	2.43
40	40	1:1	95	1.45
40	20	2:1	92	0.97
40	10	4:1	83	0.82 *
40	5	8:1	62	1.02

TABELA I Cont'D
TPC VS Katon 886F

ppm TPC	ppm Katon 886F	Ratio TPC: Katon 886F	%I	SI
40	2.5	16:1	51	1.06
25	80	1:3.2	95	2.44
25	40	1:1.6	94	1.36
25	20	1.25:1	89	0.91 *
25	10	2.5:1	78	0.76 *
25	5	5:1	41	1.27
25	2.5	10:1	12	1.76
20	80	1:4	95	2.39
20	40	1:2	94	1.32
20	20	1:1	88	0.86 *
20	10	2:1	74	0.76 *
20	5	4:1	31	1.46
20	2.5	8:1	34	1.36

1 produto compreendendo TPC activo a 50%

2 produto compreendendo Kathon 886F activo a 95%

TABELA II
TPC VS Kathon 886F

ppm TPC ¹	ppm Kathon 886F ²	Proporção TPC:Kathon 886F	%I	SI
0	40	0:100	86	
0	20	0:100	78	
0	10	0:100	52	
0	5	0:100	14	
0	2.5	0:100	0	
0	1.25	0:100	0	
100	0	100:0	88	
80	0	100:0	74	
50	0	100:0	43	
40	0	100:0	19	
25	0	100:0	0	
20	0	100:0	0	
100	40	2.5:1	99	1.69
100	20	5:1	99	1.27
100	10	10:1	98	1.06
100	5	20:1	98	0.96
100	2.5	40:1	97	0.92 *
100	1.25	80:1	98	0.88 *
80	40	2:1	98	1.55
80	20	4:1	97	1.13
80	10	8:1	95	0.95
80	5	16:1	92	0.88 *
80	2.5	32:1	91	0.82 *
80	1.25	64:1	89	0.81 *
50	40	1.25:1	95	1.40
50	20	2.5:1	93	0.96
50	10	5:1	86	0.82 *
50	5	10:1	78	0.77 *
50	2.5	20:1	66	0.83 *
50	1.25	40:1	55	0.92 *

40	40	1:1	93	1.37
40	20	2:1	89	0.96
40	10	4:1	79	0.84 *
40	5	8:1	62	0.90 *
40	2.5	16:1	38	1.16
40	1.25	32:1	27	1.21

TABELA II Cont'D
TPC VS Kathon 886F

ppm TPC ¹	ppm Kathon 886F ²	Proporção TPC:Kathon 886F	%I	SI
25	40	1:1.6	93	1.23
25	20	1.25:1	78	1.06
25	10	2.5:1	71	0.80 *
25	5	5:1	41	1.06
25	2.5	10:1	13	1.41
25	1.25	20:1	4	1.31
20	40	1:2	90	1.30
20	20	1:1	81	0.93 *
20	10	2:1	66	0.83 *
20	5	4:1	30	1.31
20	2.5	8:1	0	
20	1.25	16:1	0	

1 - produto compreendendo TPC activo a 50%

2 - produto compreendendo Kathon 88F activo a 95%

Vifama

TABELA I

TPC VS DGH

ppm TPC ¹	ppm DGH ²	Proporção TPC:DGH	%I	SI
0	20	0:100	96	
0	10	0:100	83	
0	7.5	0:100	56	
0	5	0:100	0	
0	3.75	0:100	0	
0	2.5	0:100	0	
100	0	100:0	94	
80	0	100:0	84	
50	0	100:0	69	
40	0	100:0	54	
25	0	100:0	40	
20	0	100:0	12	
100	20	5:1	99	2.29
100	10	10:1	99	1.63
100	7.5	13.3:1	99	1.47
100	5	20:1	98	1.33
100	3.75	26.6:1	98	1.25
100	2.5	40:1	97	1.19
80	20	4:1	99	2.09
80	10	8:1	99	1.44
80	7.5	10.6:1	98	1.30
80	5	16:1	98	1.13
80	3.75	21.3:1	98	1.05
80	2.5	32:1	97	0.98
50	20	2.5:1	99	1.80
50	10	5:1	98	1.16
50	7.5	6.67:1	97	1.01
50	5	10:1	98	0.83 *
50	3.75	13.3:1	97	0.76 *



50	2.5	20:1	96	0.69 *
40	20	2:1	99	1.70
40	10	4:1	98	1.06
40	7.5	5.3:1	97	0.91 *
40	5	8:1	97	0.74 *
40	3.75	10.6:1	95	0.68 *

TABELA I CONT'D
TPC VS DGH

ppm TPC ¹	ppm DGH ²	Proporção TPC:DGH	%I	SI
40	2.5	16:1	90	0.65 *
25	20	1.25:1	99	1.55
25	10	2.5:1	98	0.91 *
25	7.5	3.3:1	97	0.76 *
25	5	5:1	95	0.61 *
25	3.75	6.67:1	92	0.55 *
25	2.5	10:1	89	0.49 *
20	20	1:1	98	1.52
20	10	2:1	97	0.87 *
20	7.5	2.67:1	96	0.72 *
20	5	4:1	93	0.57 *
20	3.75	5.3:1	90	0.51 *
20	2.5	8:1	84	0.46 *

1 - produto compreendendo TPC activo a 50%

2 - produto compreendendo DGH activo a 35%

TABELA II
TPC VS DGH

ppm TPC ¹	ppm DGH ²	Proporção TPC:DGH	%I	SI
0	20	0:100	96	
0	10	0:100	88	
0	7.5	0:100	54	
0	5	0:100	0	
0	3.75	0:100	0	
0	2.5	0:100	0	
100	0	100:0	94	
80	0	100:0	91	
50	0	100:0	81	
40	0	100:0	60	
25	0	100:0	31	
20	0	100:0	21	
100	20	5:1	99	2.44
100	10	10:1	99	1.77
100	7.5	13.3:1	99	1.43
100	5	20:1	99	1.43
100	3.75	26.6:1	99	1.35
100	2.5	40:1	98	1.28
80	20	4:1	99	2.22
80	10	8:1	99	1.55
80	7.5	10.6:1	99	1.38
80	5	16:1	98	1.23
80	3.75	21.3:1	99	1.13
80	2.5	32:1	99	1.05
50	20	2.5:1	99	1.89
50	10	5:1	98	1.24
50	7.5	6.67:1	97	1.09
50	5	10:1	96	0.93 *
50	3.75	13.3:1	95	0.86 *
50	2.5	20:1	96	0.80 *

40	20	2:1	99	1.78
40	10	4:1	97	1.14
40	7.5	5.3:1	97	0.97
40	5	8:1	96	0.81 *
40	3.75	10.6:1	95	0.74 *
40	2.5	16:1	93	0.67 **

TABELA II Cont'D

TPC VS DGH

ppm TPC ¹	ppm DGH ²	Proporção TPC: DGH	%I	SI
25	20	1.25:1	99	1.62
25	10	2.5:1	98	0.96
25	7.5	3.3:1	97	0.80 *
25	5	5:1	99	0.66 *
25	3.75	6.67:1	92	0.59 *
25	2.5	10:1	88	0.53 *
20	20	1:1	97	1.60
20	10	2:1	95	0.94 *
20	7.5	2.67:1	95	0.77 *
20	5	4:1	94	0.60 *
20	3.75	5.3:1	91	0.53 *
20	2.5	8:1	81	0.52 *

1 - Produto compreendendo TPC activo a 50%

2 - Produto compreendendo DGH activo a 35%



TABELA I
TPC VS CLORATO

PPM TPC ¹	PPM Hipoclorito ²	Proporção TPC:Hipoclorito	%I	SI
0	250	0:100	97	
0	175	0:100	96	
0	125	0:100	95	
0	87.5	0:100	0	
0	62.5	0:100	0	
0	31.25	0:100	0	
100	0	100:0	99	
80	0	100:0	97	
50	0	100:0	76	
40	0	100:0	70	
25	0	100:0	58	
20	0	100:0	40	
100	250	1:2.5	100	2.42
100	175	1:1.75	100	2.02
100	125	1:1.25	100	1.75
100	87.5	1.14:1	100	1.54
100	62.5	1.6:1	100	1.41
100	31.25	3.2:1	99	1.28
80	250	1:3.13	99	2.26
80	175	1:2.19	99	1.84
80	125	1:1.56	99	1.57
80	87.5	1:1.09	99	1.37
80	62.5	1.28:1	99	1.23
80	31.25	2.56:1	98	1.08
50	250	1:5	99	1.92
50	175	1:3.5	99	1.51
50	125	1:2.5	99	1.24
50	87.5	1:1.75	99	1.03
50	62.5	1:1.25	99	0.90 *

Handwritten signature

50	31.25	1.6:1	96	0.78 *
40	250	1:6.25	98	1.84
40	175	1:4.38	98	1.42
40	125	1:3.13	98	1.14
40	87.5	1:2.19	97	0.96
40	62.5	1:1.56	98	0.80 *
40	31.25	1.28:1	93	0.71 *

TABELA I CONT'D
TPC VS Hipoclorito

ppm TPC ¹	ppm Hipoclorito ²	Proporção TPC:Hipoclorito	%I	SI
25	250	1:10	98	1.66
25	175	1:7	98	1.25
25	125	1:5	98	0.97
25	87.5	1:3.5	96	0.80 *
25	62.5	1:2.5	97	0.64 *
25	31.25	1:1.25	88	0.57 *
20	250	1:12.5	98	1.61
20	175	1:8.75	97	1.21
20	125	1:6.25	97	0.93 *
20	87.5	1:4.38	96	0.74 *
20	62.5	1:3.13	97	0.58 *
20	31.25	1:1.56	79	0.60 *

1 - produto compreendendo TPC ativo a 50%

2 - produto compreendendo clorato activo a 5%



TABELA II

		TPC VS CLORATO			
ppm TPC ¹	ppm Hipoclorito ²	Proporção TPC:Hipoclorito		%I	SI
0	250	0:100		96	
0	175	0:100		95	
0	125	0:100		93	
0	87.5	0:100		0	
0	62.5	0:100		0	
0	31.25	0:100		0	
100	0	100:0		97	
80	0	100:0		90	
50	0	100:0		76	
40	0	100:0		64	
25	0	100:0		52	
20	0	100:0		35	
100	250	1:2.5		100	2.34
100	175	1:1.75		100	1.94
100	125	1:1.25		100	1.66
100	87.5	1.14:1		100	1.46
100	62.5	1.6:1		100	1.32
100	31.25	3.2:1		100	1.15
80	250	1:3.13		99	2.19
80	175	1:2.19		99	1.76
80	125	1:1.56		100	1.47
80	87.5	1:1.09		99	1.29
80	62.5	1.28:1		99	1.15
80	31.25	2.56:1		98	1.0
50	250	1:5		99	1.89
50	175	1:3.5		99	1.47
50	125	1:2.5		98	1.21
50	87.5	1:1.75		98	1.0
50	62.5	1:1.25		98	0.86 *

Handwritten signature

50	31.25	1.6:1	93	0.77 *
40	250	1:6.25	98	1.81
40	175	1:4.38	98	1.39
40	125	1:3.13	98	1.11
40	87.5	1:2.19	97	0.94 *
40	62.5	1:1.56	98	0.76 *
40	31.25	1.28:1	91	0.69 *

TABELA II CONT'D

TPC VS Hipoclorito

ppm TPC ¹	ppm Hipoclorito ²	Proporção TPC:Hipoclo.	%I	SI
25	250	1:10	98	1.65
25	175	1:7	97	1.29
25	125	1:5	97	1.0
25	87.5	1:3.5	96	0.77 *
25	62.5	1:2.5	97	0.63 *
25	31.25	1:1.25	80	0.63 *
20	250	1:12.5	98	1.60
20	175	1:8.75	97	1.24
20	125	1:6.25	97	0.95
20	87.5	1:4.38	96	0.72 *
20	62.5	1:3.13	96	0.60 *
20	31.25	1:1.56	60	0.84 *

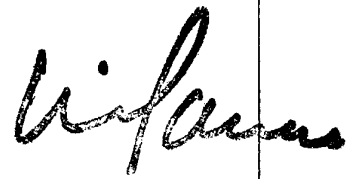
1 - produto compreendendo TPC activo a 50%

2 - produto compreendendo clorato a 5%

Handwritten signature or mark

TABELA I
TPC VS Preventol A4S

ppm TPC ¹	ppm Preventol A4s ²	Proporção TPC:Preventol A4S	%I	SI
0	80	0:100	76	
0	40	0:100	62	
0	20	0:100	44	
0	10	0:100	25	
0	5	0:100	22	
0	2.5	0:100	17	
100	0	100:0	99	
80	0	100:0	94	
50	0	100:0	80	
40	0	100:0	69	
25	0	100:0	45	
20	0	100:0	29	
100	80	1.25:1	99	1.42
100	40	2.5:1	99	1.29
100	20	5:1	99	1.22
100	10	10:1	98	1.21
100	5	20:1	99	1.17
100	2.5	40:1	96	1.25
80	80	1:1	98	1.23
80	40	2:1	98	1.09
80	20	4:1	98	1.01
80	10	8:1	98	0.98
80	5	16:1	98	0.96
80	2.5	32:1	98	0.95
50	80	1:1.6	94	1.00
50	40	1.25:1	91	0.89 *
50	20	2.5:1	86	0.90 *
50	10	5:1	85	0.85 *
50	5	10:1	86	0.80 *
50	2.5	20:1	86	0.79 *



40	80	1:2	93	0.90 *
40	40	1:1	84	0.94 *
40	20	2:1	75	1.02
40	10	4:1	75	0.90 *
40	5	8:1	74	0.86 *
40	2.5	16:1	77	0.78 *

TABELA I CONT'D

TPC VS Preventol A4S

ppm TPC ¹	ppm Preventol A4S	Proporção TPC:Preven.	%I	SI
25	80	1:3.2	84	1.00
25	40	1:1.6	74	1.01
25	20	1.25:1	64	1.05
25	10	2.5:1	61	0.93 *
25	5	5:1	59	0.85 *
25	2.5	10:1	58	0.80 *
20	80	1:4	83	0.96
20	40	1:2	70	1.07
20	20	1:1	61	1.04
20	10	2:1	56	0.93 *
20	5	4:1	51	0.88 *
20	2.5	8:1	53	0.74 *

1 - produto compreendendo TPC ativo a 50%

2 - produto compreendendo Preventol A4S ativo a 90%

TABELA II
TPC VS PREVENTOL A4S

ppm TPC ¹	ppm Preventol ²	Proporção TPC:Preventol A4S	%I	SI
0	80	0:100	82	
0	40	0:100	52	
0	20	0:100	31	
0	10	0:100	3	
0	5	0:100	0	
0	2.5	0:100	0	
100	0	100:0	96	
80	0	100:0	90	
50	0	100:0	75	
40	0	100:0	61	
25	0	100:0	34	
20	0	100:0	33	
100	80	1.25:1	98	1.59
100	40	2.5:1	97	1.36
100	20	5:1	97	1.22
100	10	10:1	97	1.15
100	5	20:1	98	1.08
100	2.5	40:1	96	1.12
80	80	1:1	96	1.46
80	40	2:1	93	1.26
80	20	4:1	92	1.23
80	10	8:1	89	1.12
80	5	16:1	92	1.00
80	2.5	32:1	90	1.02
50	80	1:1.6	94	1.19
50	40	1.25:1	86	1.08
50	20	2.5:1	83	0.95
50	10	5:1	78	0.96
50	5	10:1	80	0.89 *

Handwritten signature

50	2.5	20:1	80	0.82 *
40	80	1:2	90	1.20
40	40	1:1	80	1.11
40	20	2:1	71	1.10
40	10	4:1	66	1.05
40	5	8:1	68	0.92 *
40	2.5	16:1	67	0.90 *

TABELA II CONT'D
TPC VS Preventol A4S

ppm TPC ¹	ppm Preventol A4S ²	Proporção TPC:PreventolA4S	%I	SI
25	80	1:3.2	80	1.34
25	40	1:1.6	61	1.46
25	20	1.25:1	53	1.29
25	10	2.5:1	48	1.16
25	5	5:1	43	1.11
25	2.5	10:1	41	1.06
20	80	1:4	87	1.04
20	40	1:2	58	1.48
20	20	1:1	50	1.23
20	10	2:1	46	1.03
20	5	4:1	41	0.97
20	2.5	8:1	36	0.99

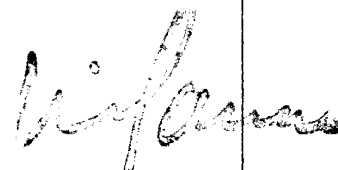
1 - produto compreendendo TPC activo a 50%

2 - produto compreendendo Preventol A4S activo a 90%

Wifama

TABELA I
TPC VS TTT

ppm TPC ¹	ppm Tricloro - s - Trione ²	TPC Tricloro - s - Trione	%I	SI
0	20	0:100	91	
0	10	0:100	0	
0	7.5	0:100	0	
0	6	0:100	0	
0	5	0:100	0	
0	2.5	0:100	0	
100	0	100:0	94	
80	0	100:0	89	
50	0	100:0	63	
40	0	100:0	61	
25	0	100:0	31	
20	0	100:0	24	
100	20	5:1	99	1.93
100	10	10:1	99	1.45
100	7.5	13.3:1	99	1.33
100	6	16.7:1	99	1.26
100	5	20:1	99	1.21
100	2.5	40:1	99	1.09
80	20	4:1	99	1.73
80	10	8:1	99	1.26
80	7.5	10.67:1	95	1.21
80	6	13.3:1	98	1.08
80	5	16:1	98	1.03
80	2.5	32:1	96	0.95
50	20	2.5:1	98	1.46
50	10	5:1	98	0.98
50	7.5	6.67:1	90	0.97
50	6	8.3:1	90	0.89 *



50	5	10:1	91	0.82 *
50	2.5	20:1	81	0.85 *
40	20	2:1	90	1.48
40	10	4:1	97	0.89 *
40	7.5	5.3:1	88	0.87 *
40	6	6.67:1	92	0.75 *
40	5	8:1	88	0.75 *
40	2.5	16:1	76	0.77 *

TABELA I CONT'D

TPC VS TTT

ppm TPC ¹	ppm tricloro - s- Triazine ²	Proporção TPC tricloro -s- Triazine	%I	SI
25	20	1.25:1	96	1.23
25	10	2.5:1	96	0.75 *
25	7.5	3.3:1	74	0.83 *
25	6	4.17:1	80	0.69 *
25	5	5:1	74	0.69 *
25	2.5	10:1	48	0.90 *
20	20	1:1	92	1.22
20	10	2:1	93	0.71 *
20	7.5	2.67:1	63	0.87 *
20	6	3.33:1	67	0.73 *
20	5	4:1	61	0.74 *
20	2.5	8:1	33	0.98

1 - produto compreendendo TPC activo a 50%

2 - produto compreendendo activo a 95%

Handwritten signature or initials

TABELA II

TPC VS TTT

ppm		Proporção TPC		
ppm	Tricloro-s- Trione 2	Tricloro -s - Trione	%I	SI
0	20	0:100	98	
0	10	0:100	0	
0	7.5	0:100	0	
0	6	0:100	0	
0	5	0:100	0	
0	2.5	0:100	0	
100	0	100:0	97	
80	0	100:0	87	
50	0	100:0	71	
40	0	100:0	56	
25	0	100:0	38	
20	0	100:0	10	
100	20	5:1	99	2.05
100	10	10:1	99	1.55
100	7.5	13.3:1	99	1.43
100	6	16.7:1	99	1.35
100	5	20:1	99	1.30
100	2.5	40:1	98	1.20
80	20	4:1	99	1.84
80	10	8:1	99	1.34
80	7.5	10.67:1	99	1.22
80	6	13.3:1	98	1.16
80	5	16:1	96	1.15
80	2.5	32:1	95	1.04
50	20	2.5:1	99	1.52
50	10	5:1	98	1.04
50	7.5	6.67:1	98	0.91 *
50	6	8.3:1	95	0.87 *

Wifama

50	5	10:1	93	0.85 *
50	2.5	20:1	86	0.80 *
40	20	2:1	98	1.43
40	10	4:1	95	0.96
40	7.5	5.3:1	94	0.85 *
40	6	6.67:1	92	0.79 *
40	5	8:1	87	0.80 *
40	2.5	16:1	72	0.86 *

TABELA II CONT'D

TPC VS TTT

25	20	1.25:1	97	1.28
25	10	2.5:1	96	0.79 *
25	7.5	3.3:1	90	0.70 *
25	6	4.17:1	87	0.65 *
25	5	5:1	76	0.69 *
25	2.5	10:1	52	0.82 *
20	20	1:1	97	1.22
20	10	2:1	94	0.74 *
20	7.5	2.67:1	84	0.68 *
20	6	3.33:1	71	0.71 *
20	5	4:1	62	0.73 *
20	2.5	8:1	34	0.93 *

1 - produto compreendendo activos 50% TPC

2 - produto compreendendo activos 95% Trione

Handwritten signature

TABELA I

TPC VS 3, 5 D- Tiadizina Tiona

ppm TPC	ppm		Proporção TPC	
	3,5 D - Tiazina Tione	3,5 - D - Tiazina Tione	%I	SI
0	2000	0:100	84	
0	1500	0:100	81	
0	1000	0:100	73	
0	500	0:100	39	
0	250	0:100	0	
0	125	0:100	0	
100	0	100:0	100	
80	0	100:0	96	
50	0	100:0	84	
40	0	100:0	71	
25	0	100:0	45	
20	0	100:0	29	
100	2000	1:20	98	2.08
100	1500	1:15	98	1.87
100	1000	1:10	98	1.67
100	500	1:5	99	1.42
100	250	1:2.5	99	1.32
100	125	1:1.25	99	1.27
80	2000	1:25	97	1.87
80	1500	1:18.75	97	1.65
80	1000	1:12.5	97	1.44
80	500	1:6.25	97	1.23
80	250	1:3.125	97	1.12
80	125	1:1.56	97	1.07
50	2000	1:40	97	1.49
50	1500	1:30	97	1.27
50	1000	1:20	96	1.09
50	500	1:10	94	0.91 *
50	250	1:5	92	0.84 *
50	125	1:2.5	90	0.80 *

TABELA I CONT'D
TPC VS 3,5 - D - Tiadiazine

40	2000	1:50	96	1.40
40	1500	1:37.5	95	1.21
40	1000	1:25	94	1.00
40	500	1:12.5	90	0.84 *
40	250	1:6.25	86	0.79 *
40	125	1:3.125	81	0.80 *
25	2000	1:80	94	1.26
25	1500	1:60	94	1.03
25	1000	1:40	90	0.88 *
25	500	1:20	80	0.80 *
25	250	1:10	67	0.85 *
25	125	1:5	56	0.94 *
20	2000	1:100	93	1.23
20	1500	1:75	91	1.04
20	1000	1:50	88	0.85 *
20	500	1:25	73	0.83 *
20	250	1:12.5	55	0.95
20	125	1:6.25	36	1.22

TPC VS 3,5 D-Tiadiazina Tiona

TABELA II

ppm TPC	ppm 3,5 D-Tiadiazina	Ratio TPC :3,5 Tiadiazina	%I	SI
0	2000	0:100	77	
0	1500	0:100	73	
0	1000	0:100	58	
0	500	0:100	20	
0	250	0:100	0	
0	125	0:100	0	
100	0	100:0	96	
80	0	100:0	88	
50	0	100:0	74	
40	0	100:0	61	
25	0	100:0	44	
20	0	100:0	27	
100	2000	1:20	95	1.80
100	1500	1:15	95	1.63
100	1000	1:10	97	1.39
100	500	1:5	98	1.18
100	250	1:2.5	98	1.10
100	125	1:1.25	98	1.06
80	2000	1:25	95	1.58
80	1500	1:18.75	95	1.41
80	1000	1:12.5	95	1.23
80	500	1:6.25	94	1.08
80	250	1:2.5	93	1.01
80	125	1:1.25	94	0.94 *
50	2000	1:40	93	1.31
50	1500	1:30	94	1.10
50	1000	1:20	87	1.10
50	500	1:10	86	0.90 *
50	250	1:5	81	0.89 *
50	125	1:2.5	78	0.89 *

Wifama

TABELA II CONT'D
TPC VS 3,5 D-Tiadiazina Tiona

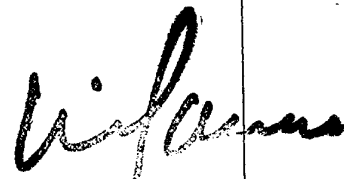
ppm TPC	ppm 3,5 Tiazia- zina	Proporção TPC 3,5 Tiadiazina Tiona	%I	SI
40	2000	1:50	91	1.26
40	1500	1:37.5	90	1.09
40	1000	1:25	88	0.94 *
40	500	1:12.5	80	0.88 *
40	250	1:6.25	71	0.93 *
40	125	1:3.13	67	0.94 *
25	2000	1:80	89	1.13
25	1500	1:60	87	0.98
25	1000	1:40	83	0.84 *
25	500	1:20	70	0.83 *
25	250	1:10	58	0.88 *
25	125	1:5	51	0.91 *
20	2000	1:100	86	1.15
20	1500	1:75	84	0.98
20	1000	1:50	79	0.85 *
20	500	1:25	62	0.88 *
20	250	1:12.5	44	1.05
20	125	1:6.25	35	1.05

1 - produto compreendendo 50% activos TPC

2 - produto compreendendo 21% activos 3,5 D_Tiaziazina

TABELA I
TPC VS BIS TIN (BTO)

ppm TPC	ppm BTO	Proporção TPC:BTO	%I	SI
0	80	0:100	68	
0	40	0:100	60	
0	20	0:100	54	
0	10	0:100	51	
0	5	0:100	42	
0	2.5	0:100	26	
100	0	100:0	94	
80	0	100:0	89	
50	0	100:0	74	
40	0	100:0	63	
25	0	100:0	42	
20	0	100:0	34	
100	80	1.25:1	96	1.13
100	40	2.5:1	97	1.05
100	20	5:1	97	1.03
100	10	10:1	96	1.03
100	5	20:1	97	1.01
100	2.5	40:1	94	1.08
80	80	1:1	92	1.07
80	40	2:1	93	0.96
80	20	4:1	93	0.93 *
80	10	8:1	92	0.93 *
80	5	16:1	93	0.90 *
80	2.5	32:1	92	0.91 *
50	80	1:1.6	86	0.93 *
50	40	1.25:1	87	0.77 *
50	20	2.5:1	87	0.71 *
50	10	5:1	86	0.70 *
50	5	10:1	85	0.70 *
50	2.5	20:1	81	0.77 *



40	80	1:2	83	0.92 *
40	40	1:1	84	0.72 *
40	20	2:1	84	0.64 *
40	10	4:1	82	0.64 *
40	5	8:1	81	0.63 *
40	2.5	16:1	77	0.77 *

TABELA I CONT'D
TPC VS BIS TIN OXIDO (BTO)

ppm TPC	ppm BTO	Proporção TPC:BTO	%I	SI
25	80	1:3.2	74	1.21
25	40	1:1.6	75	0.79 *
25	20	1.25:1	73	0.67 *
25	10	2.5:1	71	0.62 *
25	5	5:1	72	0.54 *
25	2.5	10:1	68	0.58 *
20	80	1:4	72	1.26
20	40	1:2	72	0.82 *
20	20	1:1	71	0.64 *
20	10	2:1	69	0.56 *
20	5	4:1	68	0.51 *
20	2.5	8:1	66	0.50 *

1 - produto compreendendo 50% activos TPC

2 - produto compreendendo 95% activos BTO

V. J. J. J.

TABELA II

TPC VS BIS TIN OXIDO (BTO)

ppm TPC	ppm BTO	Proporção TPC:BTO	%I	SI
0	80	0:100	74	
0	20	0:100	62	
0	5	0:100	54	
0	2.5	0:100	40	
0	1.25	0:100	17	
0	0.625	0:100	0	
100	0	100:0	90	
80	0	100:0	82	
50	0	100:0	53	
40	0	100:0	40	
25	0	100:0	17	
20	0	100:0	14	
100	80	1.25:1	98	1.38
100	20	5:1	98	0.99
100	5	20:1	98	0.89 *
100	2.5	40:1	97	0.89 *
100	1.25	80:1	96	0.91 *
100	0.625	160:1	97	0.88 *
80	80	1:1	92	1.52
80	20	4:1	95	0.89 *
80	5	16:1	93	0.81 *
80	2.5	32:1	89	0.85 *
80	1.25	64:1	88	0.86 *
80	0.625	128:1	90	0.81 *
50	80	1:1.6	86	1.61
50	20	2.5:1	85	0.83 *
50	5	10:1	82	0.67 *
50	2.5	20:1	72	0.79 *
50	1.25	40:1	61	0.97
50	0.625	80:1	58	0.99



40	80	1:2	84	1.65
40	20	2:1	82	0.81 *
40	5	8:1	78	0.62 *
40	2.5	16:1	70	0.68 *
40	1.25	32:1	53	0.96
40	0.625	64:1	49	0.99

TABELA II CONT'D
TPC VS BIS TIN OXIDO (BTO)

ppm TPC	ppm BTO	Proporção TPC:BTO	%I	SI
25	80	1:3.2	80	1.85
25	20	1.25:1	75	0.85 *
25	5	5:1	73	0.50 *
25	2.5	10:1	65	0.53 *
25	1.25	20:1	44	0.83 *
25	0.625	40:1	30	1.05
20	80	1:4	79	1.88
20	20	1:1	76	0.75 *
20	5	4:1	75	0.40 *
20	2.5	8:1	64	0.46 *
20	1.25	16:1	45	0.69 *
20	0.625	32:1	28	0.96

1 - produto compreendendo 50% activos TPC

2- produto compreendendo 95% activos BTO



TABELA I

TPC VS BCH

ppm TPC	ppm BCH	Proporção TPC:BCH	%I	SI
0	40	0:100	96	
0	20	0:100	89	
0	15	0:100	90	
0	10	0:100	0	
0	5	0:100	0	
0	2.5	0:100	0	
100	0	100:0	95	
80	0	100:0	88	
50	0	100:0	70	
40	0	100:0	53	
25	0	100:0	34	
20	0	100:0	25	
100	40	2.5:1	100	2.23
100	20	5:1	100	1.59
100	15	6.67:1	99	1.45
100	10	10:1	99	1.29
100	5	20:1	98	1.15
100	2.5	40:1	98	1.07
80	40	2:1	99	2.07
80	20	4:1	99	1.42
80	15	5.33:1	99	1.26
80	10	8:1	97	1.14
80	5	16:1	96	0.99
80	2.5	32:1	93	0.97
50	40	1.25:1	99	1.78
50	20	25:1	99	1.13
50	15	3.33:1	98	0.99
50	10	5:1	97	0.84 *
50	5	10:1	90	0.77 *
50	2.5	20:1	79	0.85 *

40	40	1:1	99	1.69
40	20	2:1	98	1.05
40	15	2.67:1	99	0.87 *
40	10	4:1	98	0.73 *
40	5	8:1	74	0.88 *
40	2.5	16:1	70	0.84 *

TABELA I CONT'D

TPC VS BCH

ppm TPC ¹	ppm BCH ²	Proporção TPC:BCH	%I	SI
25	40	1:1.6	99	1.54
25	20	1.25:1	96	0.93 *
25	15	1.67:1	91	0.82 *
25	10	2.5:1	82	0.75 *
25	5	5:1	68	0.71 *
25	2.5	10:1	44	0.96
20	40	1:2	99	1.49
20	20	1:1	94	0.90 *
20	15	1.33:1	97	0.70 *
20	10	2:1	87	0.62 *
20	5	4:1	59	0.72 *
20	2.5	8:1	32	1.01 *

1 - produto compreendendo 50% activos TPC

2 -produto compreendendo 95% activos BCH

ppm TPC ¹	ppm BCH ²	Proporção TPC:BCH	%I	SI
0	40	0:100	99	
0	20	0:100	99	
0	15	0:100	95	
0	10	0:100	76	
0	5	0:100	0	
0	2.5	0:100	0	
100	0	100:0	99	
80	0	100:0	94	
50	0	100:0	72	
40	0	100:0	57	
25	0	100:0	28	
20	0	100:0	21	
100	40	2.5:1	100	2.89
100	20	5:1	100	1.98
100	15	6.67:1	100	1.76
100	10	10:1	99	1.55
100	5	20:1	99	1.33
100	2.5	40:1	99	1.21
80	40	2:1	100	2.68
80	20	4:1	100	1.77
80	15	5.33:1	100	1.54
80	10	8:1	99	1.33
80	5	16:1	98	1.14
80	2.5	32:1	98	1.02
50	40	1.25:1	100	2.35
50	20	2.5:1	99	1.46
50	15	3.33:1	100	1.22
50	10	5:1	99	1.0
50	5	10:1	93	0.88*
50	2.5	20:1	81	0.95
40	40	1:1	99	2.26
40	20	2:1	99	1.35

W. A. ...

40	15	2.67:1	99	1.12
40	10	4:1	99	0.89 *
40	5	8:1	89	0.81 *
40	2.5	16:1	63	1.10

TABELA II CONT'D

TPC VS BCH

ppm TPC ¹	ppm BCH ²	Proporção TPC:BCH	%I	SI
25	40	1:1.6	100	2.09
25	20	1.25:1	99	1.18
25	15	1.67:1	97	1.0
25	10	2.5:1	99	0.73 *
25	5	5:1	82	0.69 *
25	2.5	10:1	82	0.53 *
20	40	1:2	99	2.04
20	20	1:1	99	1.13
20	15	1.33:1	99	0.90 *
20	10	2:1	98	0.70 *
20	5	4:1	75	0.71 *
20	2.5	8:1	35	1.16

1 - produto compreendendo 50% activos TPC

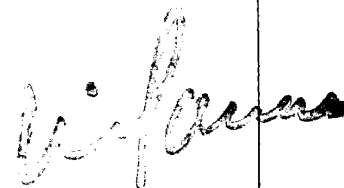
2 - produto compreendendo 95% activos BCH



TABELA I

TPC VS BNS

ppm TPC ¹	ppm BNS ²	Proporção TPC:BNS	%I	SI
0	40	0:100	95	
0	20	0:100	92	
0	10	0:100	89	
0	5	0:100	36	
0	2.5	0:100	0	
0	1.25	0:100	0	
100	0	100:0	97	
80	0	100:0	86	
50	0	100:0	73	
40	0	100:0	49	
25	0	100:0	34	
20	0	100:0	5	
100	40	2.5:1	99	2.73
100	20	5:1	99	1.90
100	10	10:1	99	1.48
100	5	20:1	99	1.27
100	2.5	40:1	98	1.19
100	1.25	80:1	98	1.14
80	40	2:1	99	2.52
80	20	4:1	99	1.68
80	10	8:1	99	1.27
80	5	16:1	98	1.08
80	2.5	32:1	97	0.99
80	1.25	64:1	95	0.98
50	40	1.25:1	99	2.20
50	20	2.5:1	99	1.37
50	10	5:1	99	0.95
50	5	10:1	97	1.10
50	2.5	20:1	94	0.70 *
50	1.25	40:1	89	0.70 *



40	40	1:1	99	2.09
40	20	2:1	99	1.26
40	10	4:1	98	0.85 *
40	5	8:1	96	0.67 *
40	2.5	16:1	90	0.63 *
40	1.25	32:1	76	0.73 *

TABELA I CONT'D

TPC VS BNS

ppm TPC ¹	ppm BNS ²	Proporção TPC:BNS	%I	SI
25	40	1:1.6	99	1.93
25	20	1.25:1	99	1.10
25	10	2.5:1	98	0.70 *
25	5	5:1	96	0.50 *
25	2.5	10:1	84	0.49 *
25	1.25	20:1	68	0.57 *
20	40	1:2	99	1.88
20	20	1:1	98	1.05
20	10	2:1	97	0.65 *
20	5	4:1	93	0.48 *
20	2.5	8:1	73	0.52 *
20	1.25	16:1	53	0.64 *

1- produto compreendendo 50% activos TPC

2 - produto compreendendo 95% activos BNS

Handwritten signature

TABELA II

TPC VS BNS

ppm TPC ¹	ppm BNS ²	Proporção TPC:BNS	%I	SI
0	40	0:100	95	
0	20	0:100	92	
0	10	0:100	89	
0	5	0:100	53	
0	2.5	0:100	0	
0	1.25	0:100	0	
100	0	100:0	95	
80	0	100:0	92	
50	0	100:0	66	
40	0	100:0	64	
25	0	100:0	24	
20	0	100:0	16	
100	40	2.5:1	99	2.88
100	20	5:1	99	1.97
100	10	10:1	99	1.53
100	5	20:1	99	1.30
100	2.5	40:1	97	1.23
100	1.25	80:1	98	1.14
80	40	2:1	99	2.66
80	20	4:1	99	1.76
80	10	8:1	99	1.31
80	5	16:1	98	1.10
80	2.5	32:1	98	0.98
80	1.25	64:1	96	0.97
50	40	1.25:1	99	2.23
50	20	2.5:1	99	1.44
50	10	5:1	99	0.99
50	5	10:1	97	0.79 *
50	2.5	20:1	93	0.73 *
50	1.25	40:1	85	0.77 *

40	40	1:1	99	2.23
40	20	2:1	99	1.33
40	10	4:1	98	0.90 *
40	5	8:1	97	0.68 *
40	2.5	16:1	90	0.65 *
40	1.25	32:1	81	0.68 *

TABELA II CONT'D

TPC VS BNS

ppm TPC ¹	ppm BNS ²	Proporção TPC:BNS	%I	SI
25	40	1:1.6	99	2.07
25	20	1.25:1	98	1.19
25	10	2.5:1	97	0.75 *
25	5	5:1	94	0.55 *
25	2.5	10:1	78	0.58 *
25	1.25	20:1	63	0.66 *
20	40	1:2	99	2.02
20	20	1:1	98	1.14
20	10	2:1	97	0.69 *
20	5	4:1	88	0.56 *
20	2.5	8:1	77	0.51 *
20	1.25	16:1	61	0.58 *

1- produto compreendendo 50% activos TPC

2- produto compreendendo 95% activos BNS

Wifama

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 normais.

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

TPC para Kathon 886F	80:1 para 1:1
TPC para DGH	20:1 para 2:1
TPC para hipoclorito	1.6:1 para 1:6.25
TPC para Preventol A4S	20:1 para 1:2
TPC para TTT	20:1 para 2:1
TPC para 3,5-D	1:2.5 para 1:50
TPC para BTO	160:1 para 1:2
TPC para BCH	20:1 para 1:1
TPC para BNS	40:1 para 2:1

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

TPC	cerca de 50%
Kathon 886F	cerca de 95%
DGH	cerca de 35%
Hipoclorito	cerca de 5%
Preventol A4S	cerca de 90%
TTT	cerca de 95%
3,5-D	cerca de 21%
BTO	cerca de 95%
BCH	cerca de 95%
BNS	cerca de 95%

Wifama

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

TPC para Kathon 886F	40:1 para 0.5:1
TPC para DGH	28.5:1 para 2.85:1
TPC para hipoclorito	16:1 para 1.6:1
TPC para preventol A4S	11:1 para 1:3.6
TPC para TTT	10.5:1 para 1:1
TPC para 3,5-D	1:1 para 1:21
TPC para BTO	84:1 para 1:4
TPC para BCH	10:1 para 1:1.9
TPC para BNS	20:1 para 1:1

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

10:1 TPC Kathon 886F
4:1 TPC DGH
10:1 TPC hipoclorito
5:1 TPC Preventol A4S
2:1 TPC TTT
1:2 TPC 3,5-D
3:1 TPC BTO
2:1 TPC BCH
2:1 TPC BNS

NO decorrer da descrição no que diz respeito a realizações preferidas, torna-se aparente que numerosas formas e modificações desta invenção serão óbvias para os peritos na técnica. As reivindicações anexas a esta invenção deverão ser construídas para cobrir todas as formas óbvias e

Wilhelm

— modificações que se encontram dentro do verdadeiro espírito
e âmbito da invenção da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES:

1ª - Processo para a preparação de composições biocidas contendo uma mistura sinérgica de cloreto de n-tributil-tetradecil-fosfonio com determinados compostos biocidas adicionais, nomeadamente para inibir o desenvolvimento de bactérias caracterizado pelo facto de se misturar:

a) cloreto de n-tributil-tetradecil-fosfónio (TPC) com
b) um composto biocida adicional escolhido do grupo que consiste em

1. uma mistura de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolino-3-ona com 2-metil-4-isotiazolino-3-ona,
2. n-dodecilguanidina ou um seu sal solúvel em água,
3. hipoclorito de sódio,
4. (N,N-dimetiltio) N' - fenil - N' - fluorclorometiltio -sulfamida,
5. trocloro-s-triazina-triona,
6. tetra-hidro-3,5-dimetil-2H-1,3,5-tiadiazina-2-tiona,
7. óxido de bis tributil - estanho,
8. bromocloro - hidantoína e
9. b-bromo-B-nitroestireno, de maneira a obter-se uma mistura sinérgica.

2ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em peso entre o referido componente a) e a mistura de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolino-3-ona com 2-metil-4-isotiazolino-3-ona estar compreendida de preferência entre cerca de 40:1 e 0,5:1.

3ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em peso entre o mencionado componente a) e n-dodecilguanidina estar compreendida de preferência entre cerca de 28,5:1 e cerca de 2,85:1.



4ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em peso entre o citado componente a) e hipoclorito de sódio estar compreendida de preferência entre cerca de 16:1 e 1,6:1.

5ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em peso entre o referido componente a) e N,N-dimetil N' fenil N' fluorclorometiltio-sulfamida estar compreendida de preferência entre cerca de 11:1 e 1:3,6.

6ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em peso entre o mencionado componente a) e tricloro-s-triazina-triona estar compreendida de preferencia entre cerca de 10,5:1 e 1:1.

7ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em peso entre o citado componente a) e tetra-hidro-3,5-dimetil-2H-1,3,5-triadiazina-2-triona estar compreendida de preferencia entre cerca de 1:1 e 1:21.

8ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em peso entre o referido componente a) e o óxido de bis(tributil) estanho estar compreendida entre cerca de 84:1 e 1:4.

9ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em peso entre o mencionado componente a) e bromocloro-hidantóina estar compreendida de preferencia entre cerca de 10:1 e 1:1,9.

10ª Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção em peso entre o citado componente a) e B-bromo-B-nitroestireno estar compreendida entre cerca de 20:1 e 1:1.

11ª Processo para inibir e/ou controlar o desenvolvimento de bactérias nomeadamente, de Klebsiella pneumonia num sistema aquoso, principalmente dum sistema de água de refrigeração ou dum sistema aquoso na fabricação de pasta de celulose ou de papel, caracterizado pelo facto de se adicionar ao referido sistema aquoso a tratar por um milhão de partes em peso do sistema aquoso, uma quantidade de preferência compreendida entre 0,1 e 200 partes em peso duma composição sinérgica contendo

- a) cloreto de n-tributil-tetradecil-fosfónio TPC e
- b) um componente biocida adicional escolhido do grupo que consiste em
 1. uma mistura de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolino 3-ona com 2-metil-4-isotiazolino-3-ona
 2. n-dodecilguanidina ou um seu sal solúvel em água,
 3. hipoclorito de sódio,
 4. N,N dimetil N'fenil N' fluorclorometiltio - sulfamida,
 5. tricloro -s-triazina-triona,
 6. tetra-hidro-3,5-dimetil-2H-3,5-triadiazina-2-triona,
 7. óxido de bis tributil estanho,
 8. bromo-cloro-hidantoina e
 9. B-bromo-B-nitroestireno.

12ª Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de, na referida composição sinérgica, a proporção em peso da componente a) para a mistura de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolino-3-ona com 2-metil-4-isotiazolino-3-ona estar compreendida entre cerca de 40:1 e 0,5:1.

13ª Processo de acordo com reivindicação 11, caracterizado pelo facto de, na mencionada composição sinérgica, a proporção em peso de componente a) para n-dodecilguanidina estar compreendida entre cerca de 28,5:1 e 2,85:1.

14ª Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de, na citada composição sinérgica, a proporção em peso de componente a) para hipoclorito de sódio estar compreendida de preferencia entre cerca de 16:1 e 1,6:1.

15ª Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de, na referida composição sinérgica, a proporção em peso de componente a) para N,N dimetil N' fenil-N' fluorclorometiltio sulfamida estar compreendida de preferencia, entre cerca de 11:1 e 1:3,6.

16ª Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de, na mencionada composição sinérgica, a proporção em peso de componente a) para tricloro -s-triazina-triona estar compreendida de preferencia entre cerca de 10,5:1 e 1:1.

17ª Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de, na citada composição sinérgica a proporção em peso de componente a) e tetra-hidro-3,5-dimetil-2H-1,3,5- tiadiazina-2-triona estar compreendida de preferencia, entre cerca de 1:1 e 1:21.

18ª Processo de acordo com reivindicação 11, caracterizado pelo facto de, na referida composição sinérgica, a proporção em peso entre o componente a) e óxido de bis-tributil- estanho estar compreendida entre cerca de 84:1 e 1:4.

Vifama

19ª Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de, na composição sinérgica, a proporção em peso entre o componente a) e bromocloro-hidantoina estar compreendida de preferencia entre cerca de 10:1 e 1:1,9

20ª Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de, na citada composição sinérgica a proporção em peso entre o componente a) e B-bromo-B-nitro-estireno estar compreendida de preferencia entre cerca de 20:1 e 1:1.

21ª Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de se adicionar uma quantidade da referida composição sinérgica compreendida entre cerca de 5 e cerca de 50 partes em peso por milhão do mencionado sistema aquoso.

Lisboa, 12 de Agosto de 1991
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

A. da Silva Carvalho

AMÉRICO DA SILVA CARVALHO
Agente Oficial de Propriedade Industrial
Rua Marquês de Fronteira, N.º 127 - 2.º
1000 LISBOA