



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201029937 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099101596

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl. : **C02F1/50 (2006.01)**

(30)優先權：2009/02/13 美國 12/371,162

(71)申請人：奈寇公司(美國) NALCO COMPANY (US)

美國

(72)發明人：瑞梅須 馬尼安 RAMESH, MANIAN (US)；道西提 凱西 C DOUCETTE, CATHY

C. (US)；庫柏 安德魯 J COOPER, ANDREW J. (US)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

抗微生物組合物

ANTIMICROBIAL COMPOSITION

(57)摘要

本發明係關於一種抗微生物組合物及使用該組合物控制水系統中生物汙損之方法，該組合物藉由將包含一或多種聚合物及一或多種銨鹽之聚合物-銨鹽調配物與鹼及氯源以約 1:10 至約 10:1 之氯 (Cl₂ 形式) /銨離子莫耳比混合而製備。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201029937 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099101596

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl. : **C02F1/50 (2006.01)**

(30)優先權：2009/02/13 美國 12/371,162

(71)申請人：奈寇公司(美國) NALCO COMPANY (US)
美國

(72)發明人：瑞梅須 馬尼安 RAMESH, MANIAN (US)；道西提 凱西 C DOUCETTE, CATHY
C. (US)；庫柏 安德魯 J COOPER, ANDREW J. (US)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

抗微生物組合物

ANTIMICROBIAL COMPOSITION

(57)摘要

本發明係關於一種抗微生物組合物及使用該組合物控制水系統中生物汙損之方法，該組合物藉由將包含一或多種聚合物及一或多種銨鹽之聚合物-銨鹽調配物與鹼及氯源以約 1:10 至約 10:1 之氯 (Cl₂ 形式) /銨離子莫耳比混合而製備。

六、發明說明：

相關申請案之交互參照

本申請案為 2006 年 12 月 28 日申請之美國專利申請案第 11/617,318 號之部分接續申請案，因此本申請案主張上述申請案之申請優先權且上述申請案的揭示內容以引用的方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於在工業用水系統中進行生物汙損控制之組合物。更特定言之，本發明係關於一種殺生物組合物及該組合物用於在工業用水系統中進行生物汙損控制中之用途，該組合物藉由將包含一或多種聚合物及一或多種銨鹽之調配物與鹼及氯源混合而製備。

【先前技術】

通常，氯用於在水系統中控制微生物之生長。例如，在造紙製程中，氯由於其低成本、廣譜及快速殺生物活性及便於監視及控制而為較佳鹵素殺生物劑。但是，氯的使用亦導致對系統組件之腐蝕、對毛氈 (felt) 之降解、對其他水處理添加劑之破壞及對造紙添加劑 (諸如染料及增亮劑) 之負面影響增加。

為改良氯之殺生物性質 (尤其針對生物膜及絲狀微生物) 且減少氯使用之負面影響，使用含氮化合物形成氯胺可穩定自由氯。從 20 世紀早期起就已知氯胺形成及其作為消毒劑之性質，且在超過 50 年前就研究了氯與含胺化合物對氯與氮之相對反應速率 (Weil, I. 及 J.C. Morris. 1949.

「 Kinetic Studies on the Chloramines. The Rates of Formation of Monochloramine, N-Chloromethylamine and N-Chlordimethylamine.」 J. Amer. Chem. Soc. 71:1664)。
氯胺亦獲得認可且其廣泛用於飲用水分配系統中（美國環境保護署（United States Environmental Protection Agency）.1999.可選氧化劑及消毒劑手冊,第 6 章.EPA 公告第 815-R-99-014 號）。

多年來亦已知銨鹽作為穩定氯之實用組合物的用途。例如，Beck（J. Beck 等人，Aqua I, 25-33, 1986）描述預成型單氯胺用於飲用水後消毒之用途。在本文中，藉由混合硫酸銨及 1000 ppm 濃度的次氯酸鹽溶液且在給料時之前調節 pH 值至 7.5 以避免碳酸鹽沈澱析出來形成氯胺。此為典型的氯胺應用，此應用中常用的銨離子源為氨、氯化銨及硫酸銨。

使用氯胺控制生物汙損之其他實例包括美國專利 4,988,444（其描述氯胺預防逆滲透膜上之微生物積垢之用途）、美國專利 6,773,607（其描述使用藉由向壓艙水中添加氨水或銨鹽及次氯酸鈉或次氯酸鈣而形成於壓艙水中的氯胺）及美國專利 5,976,386、6,132,628、6,478,973 及 7,067,063 及上述專利中所引用的參照案（其揭示混合氧化劑，較佳活性氯供體且還要更佳次氯酸鈉與銨鹽，較佳選自鹵化物、硫酸鹽及硝酸鹽及即刻添加殺生物濃縮物至待處理之水系統中）。

【發明內容】

本發明係關於一種抗微生物組合物，其藉由將包含一或多種聚合物及一或多種銨鹽之水性聚合物-銨鹽調配物與氯源以約 1:10 至約 10:1 之氯 (Cl_2 形式) / 銨離子莫耳比及足量鹼混合而製備以產生在所處理的系統中展示有效抗微生物活性之組合物。

在另一態樣中，本發明係關於一種在水系統中抑制微生物生長之方法，其包含用由以下方式製備的抗微生物組合物處理該系統：將包含一或多種聚合物及一或多種銨鹽之水性聚合物-銨鹽調配物與氯源以約 1:10 至約 10:1 之氯 (Cl_2 形式) / 銨離子莫耳比及足量鹼混合以產生在所處理的系統中展示有效抗微生物活性之組合物。

本發明之組合物包含聚合物、自由氯及穩定的氯胺之混合物。因此，除該組合物之殺生物性質外，本發明亦可選擇聚合物以在水處理或造紙應用中獲得已知源自該等聚合物之性質或性能。

【實施方式】

如本文所用「陰離子單體 (anionic monomer)」意謂如本文所定義之具有淨負電荷之單體。代表性的陰離子單體包括丙烯酸及其鹽 (包括 (但不限於) 丙烯酸鈉及丙烯酸銨)、甲基丙烯酸及其鹽 (包括 (但不限於) 甲基丙烯酸鈉及甲基丙烯酸銨)、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、AMPS 鈉鹽、乙烯基磺酸鈉、苯乙烯磺酸鹽、順丁烯二酸及其鹽 (包括 (但不限於) 鈉鹽及銨鹽、磺酸鹽分解烏頭酸鹽、磺丙基丙烯酸鹽或甲基丙烯酸鹽) 或此等物質或其他

可聚合羧酸或磺酸之水溶性形式、磺酸甲基化丙烯醯胺、磺酸烯丙酯、衣康酸、丙烯醯胺甲基丁酸、反丁烯二酸、乙烯膦酸、乙烯磺酸、烯丙膦酸、磺酸甲基化丙烯醯胺、膦酸甲基化丙烯醯胺及其類似物。

「陰離子聚合物 (Anionic polymer)」意謂在某 pH 值以上範圍內具有總負電荷之聚合物。陰離子聚合物由一或多種陰離子單體之乙烯基加成聚合反應或一或多種陰離子單體與一或多種非離子、陽離子或兩性離子單體之共聚合反應而製備。較佳陰離子聚合物包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺甲基丙磺酸、N-乙烯甲醯胺及丙烯醯胺之聚合物及共聚物。

「陽離子單體 (Cationic Monomer)」意謂如本文所定義之具有淨正電荷之單體。代表性的陽離子單體包括丙烯酸二烷胺基烷基酯及甲基丙烯酸二烷胺基烷基酯及其四級鹽或酸式鹽 (包括 (但不限於) 丙烯酸二甲胺基乙酯氯化甲基四級鹽 (DMAEA·MCQ)、丙烯酸二甲胺基乙酯硫酸甲酯四級鹽、丙烯酸二甲胺基乙酯氯化苄基四級鹽 (DMAEA·BCQ)、丙烯酸二甲胺基乙酯硫酸鹽、丙烯酸二甲胺基乙酯鹽酸鹽、丙烯酸二乙胺基乙酯、氯化甲基四級鹽、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯氯化甲基四級鹽 (DMAEM·MCQ)、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯硫酸甲酯四級鹽、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯氯化苄基四級鹽、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯硫酸鹽、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯氯化甲基四級鹽、二甲胺基

乙基甲基丙烯醯基鹽酸鹽)、二烷胺基烷基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺及其四級鹽或酸式鹽(諸如丙烯醯胺丙基三甲基氯化銨、二甲胺基丙基丙烯醯胺硫酸甲酯四級鹽、二甲胺基丙基丙烯醯胺硫酸鹽、二甲胺基丙基丙烯醯胺鹽酸鹽、甲基丙烯醯胺丙基三甲基氯化銨、二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺硫酸甲酯四級鹽、二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺硫酸鹽、二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺鹽酸鹽)及二烯丙基二烷基鹵化銨(諸如二烯丙基二乙基氯化銨及二烯丙基二甲基氯化銨(DADMAC))。

「陽離子聚合物(Cationic polymer)」意謂具有總正電荷之聚合物。該聚合物典型地由一或多種陽離子單體之乙烯基加成聚合反應、一或多種陽離子單體與一或多種非離子單體之共聚合反應或該等陽離子單體與一或多種陰離子單體及視情況可選之一或多種非離子單體或意欲產生兩性聚合物之兩性離子單體的聚合反應加以製備。

雖然該聚合物初始可以陽離子聚合物形式形成，但其亦可能與某些非離子乙烯基加成聚合物發生反應從而隨後產生陽離子帶電聚合物。此類型聚合物包括由聚丙烯醯胺與二甲胺及甲醛反應生成曼尼希(Mannich)衍生物製備出的彼等聚合物。

「單體(Monomer)」意謂可聚合之烯丙基、乙烯基或丙烯酸系化合物。該單體可為陰離子、陽離子、非離子或兩性離子單體。較佳為乙烯系單體、更佳為丙烯酸系單體。

「非離子單體(Nonionic monomer)」意謂如本文所定義

之電中性單體。代表性的非離子、水溶性單體包括丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、*N*-甲基丙烯醯胺、*N,N*-二甲基丙烯醯胺、*N,N*-二乙基丙烯醯胺、*N*-異丙基丙烯醯胺、*N*-乙烯基甲醯胺、*N*-乙烯基甲基乙醯胺、*N*-乙烯基乙醯胺、*N*-甲基-*N*-乙基乙醯胺、(甲基)丙烯酸二甲基羥丙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、*N*-第三丁基丙烯醯胺、*N*-羥甲基丙烯醯胺、乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸 2-乙基己酯及其類似物。

「兩性離子單體 (Zwitterionic monomer)」意謂含有相等比例陽離子及陰離子 (帶電) 官能基，從而該分子總體為淨電中性之可聚合分子。代表性的兩性離子單體包括 *N,N*-二甲基-*N*-丙烯醯氧乙基-*N*-(3-磺丙基)-銨甜菜鹼、*N,N*-二甲基-*N*-丙烯醯胺丙基-*N*-(2-羧甲基)-銨甜菜鹼、*N,N*-二甲基-*N*-丙烯醯胺丙基-*N*-(3-磺丙基)-銨甜菜鹼、*N,N*-二甲基-*N*-丙烯醯胺丙基-*N*-(2-羧甲基)-銨甜菜鹼、2-(甲硫基)乙基甲基丙烯醯基-S-(磺丙基)-銨甜菜鹼、磷酸 2-[(2-丙烯醯乙基)二甲銨基]乙基 2-甲酯、磷酸 2-(丙烯醯氧乙基)-2'-(三甲銨)乙酯、[(2-丙烯醯乙基)二甲銨基]甲基磷酸、2-甲基丙烯醯氧乙基磷酸膽鹼 (MPC)、磷酸 2-[(3-丙烯醯胺丙基)二甲銨基]乙基 2'-異丙酯 (AAPI)、氫氧化 1-乙基-3-(3-磺丙基)咪唑鎊、氯化(2-丙烯醯氧乙基)羧甲基甲鎊、1-(3-磺丙基)-2-乙基吡錠甜菜鹼、*N*-(4-磺丁基)-*N*-甲基-*N,N*-二烯丙基銨甜菜鹼 (MDABS)、*N,N*-二烯丙基-*N*-甲基-*N*-(2-磺乙基)銨甜菜鹼及其類似物。

「兩性離子聚合物 (Zwitterionic polymer)」意謂如專利第 6,709,551 號及第 6,313,246 號所揭示之由兩性離子單體及可能其他 (多種) 非離子單體、陽離子單體及/或陰離子單體所構成的聚合物。

「RSV」表示比濃黏度。根據 Paul J. Flory, 「*Principles of Polymer Chemistry*」, Cornell University Press, Ithaca, NY, © 1953, 第 VII 章, 「*Determination of Molecular Weights*」, 第 266-316 頁, 在一系列實質上為線性且充分溶劑化之聚合物同系物中, 稀釋聚合物溶液之「比濃黏度 (reduced specific viscosity, RSV)」的量測為聚合物鏈長度及平均分子量之指示。在既定聚合物濃度及溫度下量測 RSV, 且用下式計算:

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

η = 聚合物溶液之黏度, η_0 = 相同溫度下溶劑之黏度且 c = 溶液中聚合物之濃度, 其中濃度單位「 c 」為 (公克/100 毫升或公克/分升)。因此, RSV 單位為分升/公克 (dL/g)。在本專利申請案中, 使用 1.0 莫耳濃度之硝酸鈉溶液量測 RSV。此溶劑中之該聚合物濃度經量測為約 0.045 g/dL。在 30°C 下量測該 RSV。使用 75 尺碼之 Cannon Ubbelohde 半微量稀釋黏度計量測該等黏度 η 及 η_0 。將該黏度計在調節成 30±0.02°C 的恆溫浴中安裝在完全垂直之位置。RSV 計算值之固有誤差為約 2 分升/公克。當同一系列中之兩種聚合物

同系物具有相似 RSV 值時，亦即指示該兩種聚合物具有相似的分子量。

本發明之抗微生物組合物藉由將包含一或多種聚合物及一或多種銨鹽之水性聚合物-銨鹽調配物與氯源以約 1:10 至約 10:1 之氯 (Cl_2 形式) / 銨離子莫耳比及導致 pH 值至少為 7 之足量鹼混合而製備。

適合的氯源包括能夠在本文所述條件下提供自由氯之任何試劑。在一個具體實例中，該氯源為氯氣、次氯酸鈉、次氯酸鈣、二氯異氰尿酸鹽、三氯異氰尿酸鹽及其類似物。在另一個具體實例中，該氯源為氯氣或次氯酸鈉。在另一個具體實例中，該氯源為次氯酸鈉。在另一個具體實例中，以 Cl_2 計，該氯源為含有約 5% 至約 15% 氯之次氯酸鈉水溶液。

在一個具體實例中，用於水性聚合物-銨鹽調配物中的聚合物重量平均分子量為至少約 100,000 公克/莫耳。

在一個具體實例中，該水性聚合物-銨鹽調配物為一或多種聚合物於銨鹽水溶液中之水性分散液。

該一或多種聚合物於銨鹽水溶液中之水性分散液可藉由在含有一或多種銨鹽之連續水相中聚合單體來製備。水溶性聚合物於連續水相中分散聚合的代表性實例可見於美國專利第 5,605,970 號、第 5,837,776 號、第 5,985,992 號、第 4,929,655 號、第 5,006,590 號、第 5,597,859 號及第 5,597,858 號及歐洲專利第 183,466 號、第 657,478 號及第 630,909 號中。

在典型的合成中，該聚合物分散液藉由合併水、一或多種銨鹽、一或多種水溶性單體、任何聚合添加劑（諸如螯合劑、pH 值緩衝劑或鏈轉移劑）及水溶性穩定劑聚合物來製備。此外，亦可將其他加工劑、結構改善劑及/或穩定劑添加至該混合物中。將全部或一部分此混合物裝入配備有混合器、熱電偶、氮氣淨化管及水冷凝器之反應器中。劇烈混合該溶液，將其加熱至所需溫度，接著添加水溶性引發劑。在保持溫度且混合幾個小時的同時，用氮氣淨化該溶液。在反應過程期間，形成含有水溶性聚合物之不連續相。在聚合過程期間，可以半分批方式添加含有起始物質之任何組合的一部分反應混合物以改良加工或影響聚合物組合物或分子量。本步之後，將產物冷卻至室溫且將任何聚合後添加劑裝入反應器中。當在低剪切下量測時，水溶性聚合物之水連續分散液為產物黏度約 50 厘泊（cP）至約 10,000 厘泊之自由流動液體。

包括無機或有機硫酸鹽、磷酸鹽、氯化物、氟化物、檸檬酸鹽、乙酸鹽、酒石酸鹽、磷酸氫鹽及其混合物在內的其他無機鹽可與銨鹽合併用於製備該聚合物分散液。代表性的其他無機鹽包括硫酸鈉、硫酸鎂、硫酸鋁、磷酸氫二鈉、磷酸氫二鉀、氯化鈉及其類似物。

其他陽離子鹽可與上述無機鹽合併用於製備陰離子聚合物分散液。代表性的陽離子鹽包括具有 4 至 22 個碳原子之四烷銨鹵化物、具有 4 至 22 個碳原子之經取代之四烷銨鹵化物、具有 9 至 22 個碳原子之芳基三烷銨鹵化物及具有

9 至 22 個碳原子之經取代之芳基三烷銨鹵化物。

陽離子聚合物分散液亦可使用上述無機鹽與一或多種陰離子無機鹽及一或多種硫氰酸鹽、過氯酸鹽、氯酸鹽、溴化物、碘化物或硝酸鹽（包括硫氰酸鈉、硫氰酸鉀或硫氰酸銨、過氯酸鈉、氯酸鈉、溴化鈉、碘化鈉、硝酸鈉及其類似物）之混合物加以製備。

代表性的陰離子鹽包括以下物質之金屬鹽或銨鹽：三氯乙酸酯及三氯甲磺酸酯、磺酸酯及二磺酸酯（諸如甲磺酸酯、乙磺酸酯、丙磺酸酯、丁磺酸酯、丁二磺酸酯、戊磺酸酯、己磺酸酯、己二磺酸酯及辛二磺酸酯）、芳基磺酸酯及經取代之芳基磺酸酯，芳基二磺酸酯及經取代之芳基二磺酸酯（諸如苯磺酸酯、硝基苯磺酸酯、二甲苯磺酸酯、甲苯磺酸酯、苯二磺酸酯、萘磺酸酯）、磺基丁二酸二烷酯（諸如磺基丁二酸二異丁酯、磺基丁二酸二異辛酯、磺基丁二酸二甲酯、磺基丁二酸二乙酯及磺基丁二酸二異丙酯）、磺基丁二酸二環烷酯及磺基丁二酸二芳酯。較佳陰離子鹽包括己磺酸鈉、苯磺酸鈉、二甲苯磺酸鈉、苯二磺酸鈉、丁二磺酸鈉、己二磺酸鈉、辛二磺酸鈉及癸二磺酸鈉。此等鹽之相對疏水的特性便於形成分散液。可以任何順序與其他反應組份一起添加此等鹽，且該添加順序可用於實現聚合物加工中的變化。

適用於製備陽離子及非離子聚合分散液之聚合穩定劑包括較佳可溶於銨鹽水溶液中之水溶性陽離子聚合物。以該聚合物分散液之總重量計，該穩定劑之用量為約 1 重量%

至約 10 重量%。該等聚合穩定劑便於形成離散顆粒且預防凝聚及形成膠體。

適用於製備陽離子及非離子聚合物分散液之陽離子穩定劑包括（但不限於）陽離子二烯丙基-*N,N*-雙取代銨單體之均聚物、(甲基)丙烯酸 *N,N*-雙取代-胺基乙酯單體及其四級鹽之均聚物、*N,N*-雙取代-胺基丙基(甲基)丙烯醯胺及其四級鹽之均聚物、二烯丙基-*N,N*-雙取代銨單體與(甲基)丙烯酸 *N,N*-雙取代-胺基乙酯單體及其四級鹽之共聚物、二烯丙基-*N,N*-雙取代銨單體與 *N,N*-雙取代-胺基丙基(甲基)丙烯醯胺單體及其四級鹽之共聚物，及包含至少 20 莫耳%之一或多種陽離子二烯丙基-*N,N*-雙取代銨單體、(甲基)丙烯酸 *N,N*-雙取代-胺基乙酯單體及其四級鹽或 *N,N*-雙取代-胺基丙基(甲基)丙烯醯胺單體及其四級鹽及一或多種非離子單體（較佳(甲基)丙烯醯胺、*N*-取代或 *N,N*-雙取代(甲基)丙烯醯胺或苯乙烯及其混合物）的陽離子聚合物。該穩定劑之分子量較佳在約 10,000 g/mol 至 10,000,000 g/mol 之範圍內。

用於製備陰離子及非離子聚合物分散液之穩定劑包括分子量約 10,000 至約 10,000,000 且較佳約 1,000,000 至約 3,000,000 之陰離子帶電水溶性聚合物。該穩定劑聚合物必須在鹽溶液中可溶或微溶且必須在水中可溶。

代表性的陰離子穩定劑包括（但不限於）聚丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸)、2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸與選自丙烯酸及甲基丙烯酸之陰離子

共聚單體之共聚物、一或多種陰離子單體與一或多種非離子單體之聚合物及上述陰離子穩定劑之鈉鹽。

非離子分散劑亦可單獨或與本文所述之陽離子、陰離子及非離子穩定劑合併用於製備陽離子、陰離子、非離子及兩性離子聚合物分散液。代表性的非離子分散劑包括（但不限於）聚乙醇、聚乙吡咯啉酮、聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧化乙烯、聚乙烯、可溶性澱粉、表氯醇/二甲胺、聚(*N*-乙吡啶)及其類似物。

聚合系統中亦可包括多官能醇（諸如甘油或乙二醇）。細微顆粒之沈積在此等醇存在下平穩進行。

聚合反應可由導致產生適合的自由基之任何方法加以引發。引發過程可藉由使用任何數目的習知系統（包括熱、光化學或氧化還原耦合引發系統）加以誘發。熱衍生基團較佳，其中基團種類由水溶性偶氮、過氧化物、氮過氧化物及過酸酯化合物之熱均勻分裂解離產生。尤其較佳的引發劑為偶氮化合物，包括 2,2'-偶氮雙(2-甲脒基丙烷)二鹽酸鹽及 2,2'-偶氮雙(*N,N'*-二亞甲基異丁胺)鹽酸鹽及其類似物。

為便於精細分散顆粒，可在引發單體聚合之前將種子聚合物添加至反應混合物中。該種子聚合物為不溶於多價陰離子鹽水溶液中的水溶性聚合物。該種子聚合物之單體組成必須與聚合期間所形成的水溶性聚合物之單體組成不同。該種子聚合物較佳為由本文所述之聚合物分散法所製備的聚合物。

在多個替代具體實例中，一或多種聚合物於銨鹽水溶液中之水性分散液可藉由在銨鹽水溶液中分散預成型的聚合物加以製備。該預成型的聚合物可由此項技術中已知之任何聚合方法（包括粉末、乳液或溶液聚合技術）加以製備。

適用於製備聚合物-銨鹽調配物之銨鹽包括任何能夠在本文所述條件下與氯源反應形成氯胺之銨鹽。在一個具體實例中，銨鹽係選自硫酸銨、氯化銨、溴化銨、磷酸氫二銨、乙酸銨、甲酸銨、硫氰酸銨、過硫酸銨、氫氧化銨及其混合物。

在另一個具體實例中，該銨鹽係選自硫酸銨、溴化銨、氯化銨及其混合物。

在另一個具體實例中，該銨鹽為硫酸銨。

聚合物分散液中之銨鹽量為足以產生約 1:10 至約 10:1 之氯（ Cl_2 形式）/銨離子莫耳比的量。

在一個具體實例中，聚合物分散液中之銨鹽量為足以產生約 1:3 至約 3:1 之氯（ Cl_2 形式）/銨離子莫耳比的量。

在另一個具體實例中，聚合物分散液中之銨鹽量為足以產生約 1:1 的氯（ Cl_2 形式）/銨離子莫耳比的量。

可將聚合物-銨鹽調配物中聚合物活性物相對於銨鹽的含量調節至基於給料需求及所需產物或方法結果的最佳含量。

可藉由將銨鹽水溶液以高於聚合物或聚合物-銨鹽調配物中含有的銨鹽濃度之濃度添加至產生的聚合物中來相對

於聚合物向上調節聚合物-銨鹽調配物中之銨鹽含量。可藉由添加更稀的銨鹽水溶液、水、聚合物或導致銨鹽濃度低於起始聚合物-銨鹽調配物中所含銨鹽濃度之其他稀釋劑來相對於聚合物向下調節銨鹽含量。

在如本文所述之分散聚合物的情況下，可藉由在聚合物製造時及/或如上所述之聚合反應後調節該兩種組份之含量來獲得聚合物活性物及銨鹽的相對量。

為了製備抗微生物組合物，在兼顧特定系統之 pH 值及其他參數的同時，將聚合物-銨鹽調配物及氯源與足量的鹼混合以產生在所處理的系統中展示有效抗微生物活性之組合物。

在一個具體實例中，足量的鹼用於製備 pH 值至少約 7 之組合物。在另一個具體實例中，足量的鹼用於製備 pH 值至少約 10 之組合物。在另一個具體實例中，足量的鹼用於製備 pH 值至少約 12 之組合物。

在一個具體實例中，該鹼為水性氫氧化鈉。

為製備抗微生物組合物，可單獨添加聚合物-銨鹽調配物、鹼及氯源，或者可在混合氯源及聚合物-銨鹽調配物之前，用氯源或聚合物-銨鹽調配物調配鹼。

如上所論述，穩定的氯組合物用於抑制水系統中微生物之生長。但是，僅添加殺生物劑並非總是足以在工業處理系統中控制沈積/微生物。將意欲改良製程效率之聚合物連同意欲減少微生物積垢之殺生物劑一起添加可將系統性能改良至比僅任一產物可達到之程度更高的程度。

此外，在存在高微生物活性或形成生物膜的情況下，有些系統中的聚合物功能可能受到損害。聚合物處理與殺生物劑之協同應用有助於確保適當的聚合物性能。

除非與氯源混合，否則在許多聚合物產物組成物中發現的高銨鹽濃度潛在耗損於處理法中。本發明利用聚合物產物中之銨鹽提供雙重效益-聚合物給料及使用單一產物穩定氯源。

使用本文所述之聚合物-銨鹽調配物可消除分別處理產物以穩定氯之需要。此舉減少產物存量、保存成本及給料成本。

多種聚合物化學組成、產物形式及遞送系統用於水處理及造紙系統中。詳言之，在各種工業及市政運行中，高分子量的聚丙烯醯胺通常用作製程助劑（process aid）及水處理劑。此等水溶性聚合物有助於移除懸浮固體及污染物且有助於實現各種類型之分離。

本發明適用於可使用聚合物作為製程助劑之所有工業及水處理過程。例如，本發明之方法可應用的不同類型的工業過程一般包括原水處理製程、廢水處理製程、工業用水處理製程、市政水處理、食品及飲料加工製程、醫藥製程、電子製造、公共設施運行、紙漿及造紙製程、採礦及選礦製程、運輸相關製程、紡織製程、電鍍及金屬加工製程、洗衣及清潔製程、製革及鞣製製程、個人護理調配物添加劑及油漆加工製程。

用於製備抗微生物組合物之聚合物可包含非離子、陽

離子、陰離子、兩性或兩性離子聚合物。該等聚合物及其分子量及電荷密度可易於由熟習此項技術者基於所處理之特定系統所需的性能加以選擇。

在一個具體實例中，水系統為造紙系統。

已充分證明分散聚合物在造紙方法中之用途。例如，專利第 6,059,930 號、第 6,007,679 號及第 6,171,505 B1 號描述了包括 \ 丙烯酸二甲胺基乙酯氯化甲基四級鹽 (DMAEA-MCQ) / 丙烯醯胺共聚物及丙烯酸二甲胺基乙酯氯化甲基四級鹽 (DMAEA-BCQ) / 丙烯醯胺共聚物在內的高分子量陽離子聚合物在留著及濾水應用中之用途。

如專利第 6,331,229 B1 號及第 6,432,271 B1 號所述，包括聚丙烯醯胺丙烯酸鹽 / 丙烯醯胺共聚物及 AMPS 鈉 / 丙烯醯胺共聚物在內的高分子量陰離子及非離子聚合物在造紙中常常有利於增加留著及濾水。

如專利第 6,071,379 號及第 6,238,521 B1 號所述，中等分子量之凝結劑類型之聚合物（諸如二烯丙基二甲基氯化銨 (DADMAC) / 丙烯醯胺共聚物）適用於造紙留著、濾水及製程改良之應用。

溶解度改變之較低及較高分子量聚合物及 / 或陽離子及陰離子帶電聚合物合併用於造紙法中。多個實例可見於專利第 6,592,718 B1 號及美國專利申請案第 2006/0084771 號中。

如專利第 5,891,304 號及第 5,466,338 號所述，高分子量及中等分子量的陽離子聚合物（諸如 DMAEA-MCQ / 丙烯

醯胺共聚物及 DMAEA-BCQ/丙烯醯胺共聚物) 適用於塗佈的廢紙處理 (coated broke treatment)。

如專利第 5,938,937 號、第 6,171,505 B1 號及第 6,413,433 B1 號所述，高分子量的陽離子聚合物 (諸如 DMAEA-BCQ/丙烯醯胺共聚物或 DMAEA-MCQ/丙烯醯胺共聚物) 適用於造紙廠水之淨化及脫水且可單獨或與其他添加劑 (諸如微粒) 合併使用。

如專利第 6,217,778 B1 號所論述，高分子量陰離子及非離子聚合物 (諸如聚丙烯醯胺或丙烯酸鹽/丙烯醯胺共聚物或 AMPS 鈉/丙烯醯胺共聚物) 常常用於淨化及脫水中。

如專利第 6,019,904 號所述，中等分子量之凝結劑類型的聚合物 (諸如 DADMAC/丙烯醯胺共聚物) 適用於脫墨製程水之淨化。該等聚合物在造紙廠廢水之脫色中的用途描述於專利第 5,292,793 號、第 5,435,922 號及第 6,258,279 號中。

專利第 6,605,674 B1 號中描述的結構改善之聚合物適用於造紙製程以及紙廢水處理中。

氣源、水性聚合物-銨鹽調配物及鹼可全部添加至處理系統流中相同或間隔但典型地彼此鄰近的各點。若須要，則可預混氣源及鹼且將其共同添加至處理系統流，且可將水性聚合物-銨鹽調配物在相同位置或鄰近位置分開添加至該處理系統流中。或者，可預混水性聚合物-銨鹽調配物及鹼且將其共同添加至處理系統流，且可將該氣源在相同位置或鄰近位置分開添加至該處理系統流中。或者，可將氣

源、水性聚合物-銨鹽調配物及鹼典型地在處理系統流之相同或接近間隔各點分開添加至該處理系統流中。

在一個具體實例中，抗微生物組合物在添加至系統前加以製備。

氯源、水性聚合物-銨鹽調配物、鹼源或其任何混合物可連續地或間歇地添加至處理系統中。添加頻率及時序可手動控制或使用連接至計時器或感應器（其基於處理系統條件（諸如氧化還原電位、鹵素殘餘、pH值、微生物活性、沈積形成或其他系統條件）觸發添加）的自動控制加以控制。

對各添加方法，氯源、水性聚合物-銨鹽調配物及鹼可在添加至紙處理系統之前加以混合。所得穩定產物可短時間保存，接著當需要時添加至經處理之系統中。有些聚合物（諸如低電荷陽離子聚合物（諸如丙烯醯胺/DMAEA·MCQ、丙烯醯胺/DMAEA·BCQ及丙烯醯胺/DMAEM·MCQ））在高 pH 值下快速降解，且要求即刻給料至處理系統中以保持有利聚合物性質之全部優點。類似地，可利用之氯的有些損失發生在抗微生物組合物保存期間。因此，較佳即刻將混合物施加於處理系統。如本文所用之「即刻 (immediate)」意謂抗微生物組合物形成 1 小時，較佳 10 分鐘內。

處理頻率及維持時間及為保持微生物足夠抑制作用所需活性成份之濃度可由熟習此項技術者視所處理系統之特徵而定。典型地，約 0.1 ppm 至約 100 ppm 的氯 (Cl_2 形式) 含量足以展示有效之控制。

藉由引用以下實施例可更好地瞭解前述內容，以下實施例以說明之目的而呈現而並非意欲限制本發明之範疇。

實施例

進行三個試驗，每個試驗之目的為評估代表性聚合物-銨鹽調配物穩定源自次氯酸鈉之氯的能力。在此實施例中，該聚合物-銨鹽調配物為購自 Nalco 公司，Naperville, IL 比濃黏度為 2.26 之於硫酸銨水溶液中之 DADMAC/丙烯醯胺分散共聚物。

系列#1 使用 0.005 莫耳濃度的低反應物濃度。系列#2 使用 0.05 莫耳濃度之 10 倍高的反應物濃度。系列#3 使用比系列#2 高的反應物濃度，同時添加氫氧化鈉。

每個系列包括 2 個對照組：A（氯及水）；B（氯及硫酸銨）及使用氯及代表性聚合物-銨鹽調配物之反應 C。

在所有情況下，以等莫耳比摻合氯（ Cl_2 形式）及硫酸銨的濃度。對照組與聚合物-銨鹽調配物中的硫酸銨濃度相等。

進行各反應後，量測產物 pH 值。使用 *N,N*-二乙基-對苯二胺（DPD）試劑測定自由及穩定鹵素之濃度及總反應產率。在各組試驗中，藉由量測不含鹵素穩定劑之反應「A」中的總殘餘氧化劑（TRO）確定 100% 產率。各產物中殘餘氧化劑值以 ppm、且亦以與無穩定劑之反應相比的百分產率加以報導。結果展示於表 1 中。反應產率展示於括弧中。

表 1

由聚合物-銨鹽調配物與次氯酸鈉混合物產生之自由及穩定的氯反應產物

系列	反應混合物	反應物濃度	pH 值	FRO	3FRO	TRO	3TRO
1A	NaOCl + 水	0.005 M 氯	9.4	384 [100%]	386 [101%]	384 [100%]	未測定
1B	NaOCl + 硫酸銨	0.005 M 氯及 0.005 M (NH ₄) ₂ SO ₄	7.5	170 [44%]	388 [101%]	388 [101%]	未測定
1C	NaOCl + 聚合物分散液	0.005 M 氯及 0.005 M (NH ₄) ₂ SO ₄	7.2	122 [32%]	388 [101%]	386 [101%]	未測定
2A	NaOCl + 水	0.05 M 氯	10.3	3780 [98%]	3800 [98%]	3860 [100%]	3860 [100%]
2B	NaOCl + 硫酸銨	0.05 M 氯及 0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄	8.0	660 [17%]	3680 [95%]	3860 [100%]	3860 [100%]
2C	NaOCl + 聚合物分散液	0.05 M 氯及 0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄	6.0	360 [9%]	960 [25%]	1460 [38%]	2380 [62%]
3A	NaOCl + NaOH + 水	0.05 M 氯及 0.25% NaOH	12.7	3760 [97%]	3780 [98%]	3840 [99%]	3840 [99%]
3B	NaOCl + NaOH + 硫酸銨	0.05 M 氯及 0.25% NaOH 及 0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄	12.6	400 [107%]	2880 [73%]	3940 [101%]	3920 [102%]
3C	NaOCl + NaOH + 聚合物分散液	0.05 M 氯及 0.25% NaOH 及 0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄	12.3	620 [16%]	3540 [92%]	3600 [93%]	3580 [93%]

使用 DPD 量測出之氧化劑殘餘：

FRO=反應中之 ppm 自由殘餘氧化劑[總氧化劑之%]。

3FRO=DPD 反應 3 分鐘時間之反應中之 ppm 自由殘餘氧化劑[總氧化劑之%]。

TRO=反應中之 ppm 總殘餘氧化劑[總氧化劑之%]。

3TRO=DPD 反應 3 分鐘時間之反應中之 ppm 總殘餘氧化劑[總氧化劑之%]。

此實施例證明聚合物-銨鹽調配物與氯之反應僅導致少

量氧化劑損失 (>90%氧化劑回收)，預期>80%之穩定形式的氧化劑具有良好的抗微生物性質。

應瞭解熟習此項技術者顯而易見本文所述之目前較佳具體實例之不同變化及修改。此等變化及修改可在不脫離本發明之精神及範疇且不減少其附屬優點下作出。因此希望此等變化及修改可由隨附的申請專利範圍加以涵蓋。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99101596

※申請日：99.1.21

※IPC 分類：

C02F¹/50

2006.02

一、發明名稱：(中文/英文)

抗微生物組合物

ANTIMICROBIAL COMPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種抗微生物組合物及使用該組合物控制水系統中生物汙損之方法，該組合物藉由將包含一或多種聚合物及一或多種銨鹽之聚合物-銨鹽調配物與鹼及氯源以約 1:10 至約 10:1 之氯 (Cl₂ 形式) / 銨離子莫耳比混合而製備。

三、英文發明摘要：

An antimicrobial composition prepared by mixing a polymer-ammonium salt formulation comprising one or more polymers and one or more ammonium salts with alkali and a chlorine source in a molar ratio of chlorine (as Cl₂) to ammonium ion of about 1:10 to about 10:1 and methods of using the composition to control biofouling of aqueous systems.

七、申請專利範圍：

1.一種抗微生物組合物，其藉由將包含一或多種聚合物及一或多種銨鹽之水性聚合物-銨鹽調配物與氯源以約 1:10 至約 10:1 之氯 (Cl_2 形式) / 銨離子莫耳比及足量鹼混合而製備以產生在所處理的工業用水系統中展示有效抗微生物活性之組合物。

2.如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該等聚合物之重量平均分子量大於約 100,000 公克/莫耳。

3.如申請專利範圍第 2 項之組合物，其中該氯源係選自氯氣及次氯酸鈉組成之群。

4.如申請專利範圍第 3 項之組合物，其中該調配物為一或多種聚合物於銨鹽水溶液中之分散液。

5.如申請專利範圍第 4 項之組合物，其 pH 值為至少約 7。

6.如申請專利範圍第 5 項之組合物，其中該銨鹽係選自硫酸銨、氯化銨、溴化銨、乙酸銨、甲酸銨、硫氰酸銨、氫氧化銨及其混合物組成之群。

7.如申請專利範圍第 6 項之組合物，其中該一或多種聚合物於銨鹽水溶液中之分散液於 1 N NaNO_3 溶液中具有約 0.5 dL/g 至約 30 dL/g 的比濃黏度 (reduced specific viscosity)。

8.如申請專利範圍第 7 項之組合物，其 pH 值大於約 10。

9.如申請專利範圍第 8 項之組合物，其中該銨鹽係選自硫酸銨、溴化銨、氯化銨及其混合物組成之群。

10.如申請專利範圍第 9 項之組合物，其藉由將一或多種聚合物於銨鹽水溶液中之分散液與氯源以約 1:3 至約 3:1 之氯 (Cl_2 形式) / 銨離子莫耳比混合而製備。

11.如申請專利範圍第 10 項之組合物，其中該等聚合物係選自陽離子聚合物及陰離子聚合物組成之群。

12.如申請專利範圍第 11 項之組合物，其中該等聚合物為選自以下組成之群：(甲基)丙烯醯胺與一或多種選自氯化二烯丙基二甲基銨、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯氯化甲基四級鹽、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯氯化苄基銨四級鹽、(甲基)丙烯酸及其鹽及 2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸之單體所形成之共聚物。

13.如申請專利範圍第 12 項之組合物，其中該等聚合物具有約 2 莫耳百分率至約 30 莫耳百分率之電荷。

14.如申請專利範圍第 13 項之組合物，其中該銨鹽為硫酸銨。

15.如申請專利範圍第 14 項之組合物，其藉由將一或多種聚合物於銨鹽水溶液中之分散液與氯源以約 1:1 之氯 (Cl_2 形式) / 銨離子莫耳比混合而製備。

16.如申請專利範圍第 15 項之組合物，其 pH 值大於約 12。

17.如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該聚合物-銨鹽調配物係藉由於銨鹽水溶液中在自由基形成條件下聚合單體而製備，其中該銨鹽係選自硫酸銨、溴化銨、氯化銨及其混合物組成之群。

18.一種抑制水系統中微生物生長之方法，其包含用有效抑制量之如申請專利範圍第 1 項之抗微生物組合物處理該系統。

19.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該水系統為造紙系統。

20.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該抗微生物組合物在添加至該系統之前製備。

八、圖式：

無

18.一種抑制水系統中微生物生長之方法，其包含用有效抑制量之如申請專利範圍第 1 項之抗微生物組合物處理該系統。

19.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該水系統為造紙系統。

20.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該抗微生物組合物在添加至該系統之前製備。

八、圖式：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無