

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08K 9/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780038534.1

[43] 公开日 2009 年 9 月 9 日

[11] 公开号 CN 101528836A

[22] 申请日 2007.10.10

[21] 申请号 200780038534.1

[30] 优先权

[32] 2006.10.19 [33] US [31] 60/852,826

[86] 国际申请 PCT/EP2007/060755 2007.10.10

[87] 国际公布 WO2008/046771 英 2008.4.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.16

[71] 申请人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 M·雷耶斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 李炳爱

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

抗生物膜形成的蒸发冷却器的填充元件

[57] 摘要

本发明公开了用于蒸发冷却器的聚氯乙烯填料，该填料中引入了有效防止生物膜形成的量的一种或多种选自含金属的沸石和担载的金属中的抗微生物剂，其中含金属的沸石中的金属是银、铜、锌、汞、锡、铅、铋、镉、铬、钴、镍、锆或这些金属的两种或多种的结合物，以及其中在担载的金属中的金属是银、银化合物、银配合物或银与铜、锌或锆的结合物，所述载体是 SiO₂、TiO₂ 或玻璃。

1. 一种用于蒸发冷却器的聚氯乙烯填料，
该填料中引入了有效量的防止生物膜形成的一种或多种选自含金属的沸石和担载的金属中的抗微生物剂，
其中含金属的沸石中的金属是银、铜、锌、汞、锡、铅、铋、镉、铬、钴、镍、锆或这些金属的两种或多种的结合物，以及
其中在担载的金属中的金属是银、银化合物、银配合物或银与铜、锌或锆的结合物，和所述载体是 SiO_2 、 TiO_2 或玻璃。
2. 根据权利要求 1 所述的聚氯乙烯填料，其中该抗微生物剂以基于聚氯乙烯重量的大约 0.05 到大约 5wt% 的量存在。
3. 根据权利要求 1 所述的聚氯乙烯填料，其中该抗微生物剂以基于聚氯乙烯重量的大约 0.1 到大约 3wt% 的量存在。
4. 根据权利要求 1 所述的聚氯乙烯填料，其中该抗微生物剂选自含金属的沸石。
5. 根据权利要求 4 所述的聚氯乙烯填料，其中该金属是银、铜、锌、锆或它们的结合物。
6. 根据权利要求 4 所述的聚氯乙烯填料，其中该金属是银或者是银与铜、锌或锆的结合物。
7. 根据权利要求 1 所述的聚氯乙烯填料，其中该抗微生物剂选自担载的金属。
8. 根据权利要求 7 所述的聚氯乙烯填料，其中该金属是银或者是银与铜、锌或锆的结合物。
9. 根据权利要求 7 所述的聚氯乙烯填料，其中该载体是玻璃。

抗生物膜形成的蒸发冷却器的填充元件

技术领域

本申请要求 2006 年 10 月 19 日申请的美国临时申请 No.60/852,826 的权益，该申请的内容由此引入这里供参考。

本发明涉及蒸发冷却器，例如水冷却塔的塑料聚氯乙烯填料。该聚氯乙烯填料显示了突出的耐生物膜形成性。

背景技术

各种工业使用水作为传热过程的冷却剂。发电厂和制造作业每年均使用大量的冷却水。典型的水冷却的传热过程包括冷凝器和冷却器。通常，废水被重复利用以减轻这些传热过程的经济和环境影响。该重复利用要求废水被冷却到环境温度或稍低于环境温度，通常通过诸如冷却塔之类的装置。通常，通过与露天塔下面的废水级联，冷却塔使废水放热至环境空气。

用于冷却塔的填充材料包括适合的惰性材料，该材料以使得与由此流过的气体和液体接触的表面积尽可能大的方式布置。这种填充材料例如可以包括具有大的表面积/体积比的担载的不规则或规则形状块体，其中使气体和液体在其上和中间逆流通过。该填料可以采取彼此叠加空间关系布置的许多刚性网格结构的形式，该布置设计用于破碎和分布通过塔自由落下的液体，使得与通过塔向上流动的气体建立最大接触并实现最佳冷却。

填料例如包括金属、木材或塑料如聚氯乙烯。

填料表面由于微生物污染而导致结垢。尤其，表面遭受了一种称之为生物膜形成的结垢。生物膜表示粘液质的例如细菌、古生菌、真菌、霉菌、藻类或原生动物等微生物的群落。

蒸发冷却器填料表面上的生物膜形成能够导致热交换性能的损失或表面的腐蚀。生物膜形成还提供了矿物质能够容易沉积于其上的胶粘面。

对于抗生物膜形成的聚氯乙烯填料存在着需求。

例如，美国专利 No. 4,762,650 公开了水冷却塔的填料。

美国专利 No. 4,105,724 也公开了用于冷却塔的填料或接触填料。

美国专利 No. 4,361,426 教导了用于冷却塔的填料。该填料具有高表面积。

美国专利 Nos.6,071,542, 4,938,955, 4,775,585, 4,911,899 和 4,911,898 涉及包含具有抗微生物金属的沸石的树脂。

美国专利 No. 6,585,989 教导了含金属的沸石类并且担载于二氧化硅、二氧化钛或玻璃上。

已出版的美国申请 No. 2004/0082492 涉及在气体增湿器、气体洗涤器或废气洗涤器中的含有生物杀伤剂的塑料内部元件。

已经发现，其中引入了含抗微生物金属的沸石或者担载的银化合物的聚氯乙烯填料尤其可抗生物膜形成。该聚氯乙烯填料显示出长期的良好外观质量和良好热交换性能。

发明内容

本发明公开了用于蒸发冷却器的聚氯乙烯填料，

该填料中引入了有效量的防止生物膜形成的一种或多种选自含金属的沸石和担载金属中的抗微生物剂，

其中含金属的沸石中的金属是银、铜、锌、汞、锡、铅、铋、镉、铬、钴、镍、锆或这些金属的两种或多种的结合物，以及

其中在担载的金属中的金属是银、银化合物、银配合物或银与铜、锌或锆的结合物，所述载体是 SiO_2 、 TiO_2 或玻璃。

蒸发冷却器可以使用液体如水作为冷却剂来冷却气体如空气，或者使用气体作为冷却剂来冷却液体，和/或用于加湿气体。它包括水冷却塔、废气洗涤器、烟道气洗涤器或工艺气体的增湿器。根据本发明的这些系统的每一种使用聚氯乙烯填料。

这种冷却器例如公开在美国专利 Nos.4,762,650, 4,297,224, 4,361,426 和 6,649,065 以及已出版的美国申请 No. 2004/0082492 中，这些专利或申请的公开由此引入这里供参考。本发明的冷却器尤其是水冷却塔。所引用的文献的冷却塔使用不同填料，例如木材或金属，而本发明替换为聚氯乙烯。

聚氯乙烯填料（亦称填充材料）例如在美国专利 Nos.4,105,724, 4,361,426 和 4,311,593 中被公开，这些专利的公开由此引入供参考。聚

氯乙烯(PVC)填料可以为块体或捆束的形式,例如装配到自撑式模块中的波纹PVC。PVC填料可以为多孔材料形式。PVC填料具有大表面积,在该表面积上可以形成生物膜。

生物膜是一种在微生物附着于表面上并分泌包围它们的水合聚合物基质时产生的结垢。在生物膜中的微生物在将它们与抗微生物剂隔绝的保护环境中生长。生物膜可以低等植物生命例如藻类、细菌或真菌形成。生物膜可以破坏蒸发冷却器中的PVC填料。冷却水系统是生物体孵育和生长的极好部位,因为这种系统含有从空气中吸入到系统中以及来自天然存在于水中的有机材料的营养物。此外,水温是温暖的,足以提供理想的孵育环境。

生物膜形成可以引起水和空气流、油结垢、矿物沉积和/或微生物结垢的问题。

由生物膜造成的破坏可以如在美国专利 No. 4,297,224 中公开的那样来测定。例如,可以通过外观、微生物计数、显微镜分析或通过热传递来测定。跨冷却塔或热交换器的热传递或温差快速地定义了其中显著的热传递减少被观测到的结垢问题的存在。

含金属的沸石例如在美国专利 Nos. 6,585,989, 6,071,542, 4,911,899, 4,775,585, 4,938,955 和 4,911,898 中被公开,这些专利的内容由此引入供参考。

沸石通常是具有三维生长的骨架结构的铝硅酸盐,并且通常用以 Al_2O_3 为基准的 $x\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 来表示,其中 M 表示可离子交换的金属离子,它通常是单价或二价金属离子; n 对应于金属的化合价; x 是金属氧化物的系数; y 是硅石的系数; 以及 z 是结晶水的数目。本发明的沸石具有至少 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

用于含金属的沸石的抗微生物金属包括银、铜、锌、汞、锡、铅、铋、镉、铬、钴、镍、锆或这些金属的两种或多种的结合物。优选的是银,铜,锌和锆或它们的结合物。尤其优选的金属是单独的银或者银与铜、锌或锆的结合物。

本发明的含金属的沸石包括根据美国专利 No. 6,071,542 的表面改性的含金属的沸石。

担载的金属担载于 SiO_2 、 TiO_2 或玻璃上。在该情况下的金属是银、银化合物、银配合物或银与铜、锌或锆的结合物。银化合物或银配合物

包括胶体银、硝酸银、硫酸银和氯化银。

优选的载体是玻璃。

本发明的含金属的沸石或担载的金属抗微生物剂以大约 0.01%到大约 10wt%的量存在于 PVC 中，以 PVC 的重量为基准计。例如，抗微生物剂以大约 0.05%到大约 5wt%，或者大约 0.1%到大约 3wt%的量存在，以 PVC 的重量为基准计。

本发明的含金属的沸石或担载的金属抗微生物剂，例如在形成最终制品之前，例如通过熔融掺混而引入到 PVC 填料中。抗微生物添加剂例如在熔体挤出过程中引入到 PVC 中。

该抗微生物剂可以粉末的形式与 PVC 干混，或者可以溶液或悬浮液的形式湿混。该抗微生物剂可以在成形之前或之后引入，或者通过将溶解或分散的混合物施加到塑料材料中来引入，有或者没有后续的溶剂蒸发。该抗微生物剂可以母料的形式加入到 PVC 中，该母料含有浓度为大约 2%到大约 70wt%的该添加剂。在这些操作中，该聚合物能够以粉末、颗粒、溶液、悬浮液或胶乳（lattices）的形式使用。该抗微生物剂可以在聚合之前、期间或之后添加。

以下实施例举例说明本发明。

实施例 1 炼油冷却塔

冷却塔含有的体积：590,500 升(156,000 加仑)；循环速率：15,142 升/分钟(4,000gpm)；标称致冷能力：12,700,000 Kcal/hr(4,200 吨)；放空：102 升/分钟(27 gpm)。

该塔含有 PVC 填料。该填料含有含金属的沸石或担载的金属。在长期运行之后，PVC 填料根据目测是清洁的，无生物膜形成。

实施例 2 填充的冷却塔

将两个填充的冷却塔并联，以提供下列系统：内含体积：37,800 升 (10,000 加仑)；循环速率：7,600 升/分钟 (2,000 gpm)；标称致冷能力：2,420,000 Kcal/hr(800 吨)；放空：344 升/分钟 (91 gpm)。

没有抗微生物添加剂的填料不良地积垢有生物膜。塔的效率显著受到影响，需要替换填料。当 PVC 填料含有含沸石的金属或担载的金属添加剂时，该填料保持没有生物膜形成。

实施例 3 PVC 填料

制备标准 PVC 填料。对照样品不包含抗微生物添加剂。试验样品

含有 1wt%的担载于玻璃上的银和担载于沸石上的锌的混合物。该抗微生物混合物与 PVC 熔体共混。

对照和试验样品在标准水冷却塔中并排布置。每月测定填料的重量增加。在 12 个月以后，对照样品增加 20wt%。试验样品在 12 个月没有重量增加。

实施例 4 抗微生物效力

制备标准 PVC 样品。对照样品不包含抗微生物添加剂。该试验样品含有 1wt%的担载于玻璃上的银和担载于沸石上的锌的混合物。该抗微生物混合物与 PVC 熔体共混。

样品用耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌(MRSA)处理，并根据日本工业标准 Z 2801 测试。

样品用嗜肺军团菌 (*leigonella pneumophila*) 处理，也根据日本工业标准 Z 2801 测试。

样品接种细菌，用薄膜覆盖，在 35℃下保持 24 小时。计数细菌的活细胞数目。抗微生物活性根据 $R=\log B/C$ 计算，其中 R = 抗微生物活性，B = 在培育 24 小时后对照样品上的细菌平均数，以及 C = 在培育 24 小时后的试验样品上的细菌的平均数。

结果在下面给出。抗菌活性 R 大于 2.0 被判定为有效。

对耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌(MRSA)的抗微生物效力

样品	培育后细菌计数	抗菌活性(R)
对照	6.4 E5	
试验	<10	4.8

对嗜肺军团菌的抗菌效力

样品	培育后细菌计数	抗菌活性(R)
对照	5.7 E5	
试验	<100	>5