

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

A01N 59/14

C23F 11/18 C09D 5/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95192696.9

[43]公开日 1997年4月2日

[11] 公开号 CN 1146711A

[22]申请日 95.3.29

[30]优先权

[32]94.4.22 [33]US[31]08 / 231,715

[86]国际申请 PCT / US95 / 03897 95.3.29

[87]国际公布 WO95 / 28842 英 95.11.2

[85]进入国家阶段日期 96.10.22

[71]申请人 巴科曼实验室国际公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 理查德·W·卢特伊

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于阻止 / 减轻微生物影响的腐蚀和污染

[57]摘要

本发明公开了 (1) 阻止和 / 或减轻微生物影响的腐蚀 (MIC) 以及 (2) 控制和 / 或减少至少一种厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物的方法, 包括将一种含硼酸盐的组合物加入或应用到对 MIC 和 / 或厌氧的、兼性厌氧的或微需氧微生物敏感的区域, 其用量为有效地将 (1) 控制和 / 或减少微生物的生长或 (2) 阻止和 / 或减轻腐蚀的量。本发明也公开了各种应用本发明的含硼酸盐的组合物方法, 还陈述了阻止和 / 或减轻至少部分由一种厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物引起的污染的方法。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

- 1、一种阻止和/或减轻微生物影响的腐蚀的方法，包括将含硼酸盐的组合物以阻止和/或减轻腐蚀的有效量加入或应用到对腐蚀敏感的区域上。
- 5 2、权利要求1的方法，其中，该硼酸盐是偏硼酸盐、焦硼酸盐、四硼酸盐或其混合物。
 - 3、权利要求2的方法，其中，该硼酸盐是偏硼酸盐。
 - 4、权利要求3的方法，其中，该偏硼酸盐是偏硼酸钙或偏硼酸钡。
 - 5、权利要求2的方法，其中，该硼酸盐是焦硼酸钙。
- 10 6、权利要求1的方法，其中，该硼酸盐是硼酸钠、硼酸铵、硼酸铅、硼酸锂、硼酸镁、硼酸钾、硼酸铯、硼酸锌或硼酸，或其混合物。
 - 7、权利要求1的方法，其中，该组合物用喷施法应用。
 - 8、权利要求1的方法，其中，该微生物影响的腐蚀发生在密闭环境中。
 - 9、权利要求8的方法，其中，该密闭环境是主体部件与衬里之间的区域。
- 15 域。
 - 10、一种控制和/或减少至少一种厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物的方法，包括将含硼酸盐的组合物以控制和/减少微生物生长的有效量加入或应用到对微生物的生长敏感的区域。
 - 11、权利要求10的方法，其中，该硼酸盐是偏硼酸盐、焦硼酸盐、四
- 20 硼酸盐或其混合物。
 - 12、权利要求11的方法，其中，该硼酸盐是偏硼酸盐。
 - 13、权利要求12的方法，其中，该偏硼酸盐是偏硼酸钙或偏硼酸钡。
 - 14、权利要求13的方法，其中，该硼酸盐是焦硼酸钙。
 - 15、权利要求10的方法，其中，该硼酸盐是硼酸钠、硼酸铵、硼酸铅、
- 25 硼酸锂、硼酸镁、硼酸钾、硼酸铯、硼酸锌或硼酸，或其混合物。
 - 16、权利要求10的方法，其中，该组合物是用喷施法应用。
 - 17、一种用于控制和/或减少至少一种厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物的杀生物的组合物，包括一种有效地控制和/或减少微生物生长的硼酸盐。
- 30 18、权利要求17的组合物，其中，该硼酸盐是偏硼酸盐、焦硼酸盐、

四硼酸盐或其混合物。

19、权利要求 18 的组合物，其中，所述硼酸盐是偏硼酸盐。

20、权利要求 19 的组合物，其中，所述偏硼酸盐是偏硼酸钙或偏硼酸钡。

5 21、权利要求 18 的组合物，其中，所述硼酸盐是焦硼酸钙。

22、权利要求 18 的组合物，其中，该硼酸盐是硼酸钠、硼酸铵、硼酸铅、硼酸锂、硼酸镁、硼酸钾、硼酸铯、硼酸锌或硼酸，或其混合物。

23、权利要求 17 的组合物，其中，该组合物是水基乳胶组合物。

24、权利要求 17 的组合物，其中，该组合物呈乳液形式。

10 25、一种用于阻止和/或减轻微生物影响的腐蚀或污染的杀生物的组合
物，包括一种有效地阻止和/或减轻腐蚀的硼酸盐。

26、权利要求 25 的组合物，其中，该硼酸盐是偏硼酸盐、焦硼酸盐、
四硼酸盐或其混合物。

27、权利要求 26 的组合物，其中，该硼酸盐是偏硼酸盐。

15 28、权利要求 27 的组合物，其中，该偏硼酸盐是偏硼酸钙或偏硼酸钡。

29、权利要求 26 的组合物，其中，该硼酸盐是焦硼酸钙。

30、权利要求 25 的组合物，其中，该硼酸盐是硼酸钠、硼酸铵、硼酸
铅、硼酸锂、硼酸镁、硼酸钾、硼酸铯、硼酸锌或硼酸，或其混合物。

20 31、一种阻止和/或减轻部分地由至少一种厌氧的、兼性厌氧的或微需
氧的微生物引起的污染的方法，包括将一种含硼酸盐的组合物以阻止和/或减
轻污染的有效量加入或应用到对污染敏感的区域上。

32、权利要求 31 的方法，其中，该硼酸盐是偏硼酸盐、焦硼酸盐、四
硼酸盐或其混合物。

33、权利要求 32 的方法，其中，该硼酸盐是偏硼酸盐。

25 34、权利要求 33 的方法，其中，该偏硼酸盐是偏硼酸钙或偏硼酸钡。

35、权利要求 32 的方法，其中，该硼酸盐是焦硼酸钙。

36、权利要求 31 的方法，其中，该硼酸盐是硼酸钠、硼酸铵、硼酸铅、
硼酸锂、硼酸镁、硼酸钾、硼酸铯、硼酸锌或硼酸，或其混合物。

37、权利要求 31 的方法，其中，该组合物用喷施法施用。

30 38、权利要求 31 的方法，其中，该污染发生在密闭环境或衬里上。

39、权利要求 38 的方法，其中，该密闭环境是在主体部件和衬里之间

40、一种用于阻止或减轻部分地由至少一种厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物引起的污染的组合物，包括： a)沙和/或蛭石， b)水泥及 c)一定量的有效地阻止或减轻由微生物引起的污染的硼酸盐。

5 41、权利要求 40 的组合物，其中，该硼酸盐是硼酸钠、硼酸铵、硼酸铅、硼酸锂、硼酸镁、硼酸钾、硼酸锶、硼酸锌或硼酸，或其混合物。

42、权利要求 41 的组合物，其中，该硼酸盐是偏硼酸盐、焦硼酸盐、四硼酸盐或其混合物。

43、权利要求 42 的组合物，其中，该硼酸盐是偏硼酸盐。

44、权利要求 43 的组合物，其中，该偏硼酸盐是偏硼酸钙或偏硼酸钡。

说明书

用于阻止/减轻微生物影响的腐蚀和污染

5 本发明涉及用于阻止和/或减轻微生物影响的腐蚀和污染(staining)发生(如在密闭环境下)的组合物和方法。

除了非 MIC 的电化影响的腐蚀外, 设备(如管道、贮罐和热交换部件)的内表面的微生物影响的腐蚀(MIC), 导致了大范围的“除去及替换”维修工程。这通常极其昂贵及花时间。

10 在某些情况下用的另一种方法是在现场安装一种由一种树脂(如环氧或乙烯基树脂)系统组成的衬垫或衬里, 以便在主体部件如传输管线和通过该管线输送的流体之间形成一个阻挡层。一旦安装好, 这种衬里提供了一种减轻腐蚀影响的方法。但是, 它不可能阻止腐蚀作用继续剥蚀主体部件。

15 在厌氧条件下将会出现广布型的 MIC。MIC 被认为是包括凹痕腐蚀(pitting corrosion)或过度沉积腐蚀(“under-deposit” corrosion)。所涉及的微生物包括硫酸盐还原菌(SRB)及产生侵蚀金属的 H_2S 或 H_2 的梭菌类。接种物的微生物源实际上是没限制的。但是, 由它们所引起的腐蚀只有在特定的条件下(如无氧条件下)才会发生。微生物可以在局部位置处生长到大量数目并污染主体部件(如金属), 导致了一种攻击性的腐蚀条件。

20 并且, 在管线的内表面插入衬里或阻挡层可以为微生物的生长提供一个理想的厌氧环境, 从而影响了主体部件的腐蚀。在衬里将面接触的内表面上清理和除去发现的碎屑及腐蚀副产物是必要步骤以确保合适的应用。但是, 这种清理通常不会消除微生物接种源。即使在最好的情况下, 即清理特别彻底, 并且衬里的安装完备无瑕, MIC 产生或恢复活性的可能性仍非常高。

25 在实际的工厂操作条件下进行四年的研究探讨了涉及安装的典型的工业用水系统材料的各种腐蚀机理。将腐蚀的金属样片作为试样的一部分。一些金属样片被放在为主体部件提供腐蚀保护而作为阻挡层的衬垫衬里放置之处。使一些衬里试样故意有缺陷以模拟安装问题。但是, 与工厂实际安装衬里不同, 基体材料被涂敷环氧粘合剂以确保衬里材料连接在金属样片上。众所周知, 环氧粘合剂并不是特别的防潮层, 但是, 它应该可以为防止基体材

30

料腐蚀提供一些附加的保护。研究期间涉及 MIC 的观察结果包括：

1、在静止、间歇和连续流动位置处的金属样片都对 MIC 敏感。

2、无小瘤状形成并非意味着 MIC 没有发生。

5 3、如果涂层或衬里有破坏并且毛毡未用树脂浸渍，水会因毛细作用而吸入并促进基体材料的腐蚀。

4、由于试验位置的特殊的水化学性质，在衬里下没有出现明显的腐蚀，但是化学性质不同的其它位置可能遭受严重的腐蚀。

产生厌氧环境的其它类型的衬里是游泳池中用的衬里。这些类型的衬里受污染的影响，这种污染部分由兼性厌氧的、厌氧的或微需氧的微生物引起。

10 污染可被描述为浓烈的黑-棕或灰色的离散点，或者是乙烯基表面的更加分散的灰色污点及外观上的斑点。污点位于，如通常在倾斜侧的水平面之下及池的底部。在深度为 2 ~ 3 英尺至 9 英尺处观察到了污染。在多数情况下，污染位于衬里的背面与水泥/沙或水泥/蛭石基体直接接触之处，该基体是用于形成池子的地面及用于将乙烯基衬里放在其上。在该背面直接与镀锌的金属垂直墙或浇铸的混凝土/混凝土块垂直墙接触的水一侧的表面上很少会观察到污染。对在水一侧衬里的污染表面的立体显微镜观察表明污点并非一定是粘结在或附着在暴露于池水的乙烯基表面上的物质引起的。事实上，这些观察表明污点看来是起源于该背面并通过乙烯基树脂扩散出，以水一侧表面上的瑕疵而出现。

20 通常用氧化性杀生物剂如次氯酸盐、三/二氯异氰尿酸盐及溴化合物处理池中出现的污染以控制藻类和其它微生物的生长。也可以用非氧化性的杀藻剂(如季铵盐)和 polyquat 化合物与氧化性杀虫剂共同使用以处理池中出现的污染。这些调查表明池水的化学特性(如 PH 值、硬度和碱性)与污染的出现没有关系。通常在大多数安装 5 ~ 15 年的衬里上可以观察到污染。污点通常是在那段时间内逐渐出现。但是，也有报导说用于替换有斑点的衬里的衬里在几乎相同的位置处在替换后短至一年的期限内出现斑点。

25 除引起厌氧环境外，衬里自身的物理性质和用于安装衬里的工序为厌氧的、兼性厌氧的或微需的微生物的生长提供许多理想的机会，这些微生物可导致污染或 MIC。

30 阻止 MIC 或污染或减轻已存在的 MIC 或污染状况的需要是明显的。阻止或减轻 MIC 或污染的关键是阻止引起 MIC 或污染的微生物的生长。这可

少兼性厌氧的、厌氧的或微需氧的微生物的生长。杀生物剂 - biostat 的化学特性应优选具有下列性质：长期的持久性、最小的水溶解性、对衬里系统的组合物材料及主体部件(如金属)不活泼、无毒及环境上可接受。

5 相应地, 本发明的一个目的是提供一种能够在延长的期限内阻止和/或减轻微生物影响的腐蚀(MIC)的组合物。本发明的另一个目的是提供一种以生物静力学方式减少厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物生长的方法。本发明的又一个目的是提供一种阻止和/或减轻微生物影响的腐蚀的方法。本发明的再一个目的是提供一种阻止和/或减轻上述的污染类型的方法。

10 本发明的其它的好处将部分通过下列的描述所说明, 一部分从下列描述中可看出, 或者可以根据本发明的实施而得知。本发明的目的和好处将由所附的权利要求书所特别指出的组成部分及组合而实现和获得。

为了完成上述目标以及根据本文概括及广泛描述的本发明的目的, 本发明提供杀生物剂 - biostat 组合物, 用于(1)控制和/或减少厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物的生长以及(2)阻止和/或减轻微生物影响的腐蚀(MIC)或污染。本组合物包括硼酸盐, 优选是偏硼酸钙、偏硼酸钡、焦硼酸钙或其混
15 合物。

本发明还提供一种阻止/或减轻微生物影响的腐蚀(MIC)的方法(如在密闭环境中), 该方法包括将本发明的组合物加入或应用到对 MIC 敏感的区域, 如管道内, 以阻止和/或减轻腐蚀。

20 另外, 本发明提供一种控制和/或减少厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物生长的方法, 它包括将本发明的组合物加入或应用到对微生物的生长敏感的区域。另外, 本发明提供一种阻止和/或减轻由微生物引起的污染的方法, 包括将本发明的组合物加入或应用到对污染敏感的区域以阻止和/或减轻这类污染。

25 应该理解的是, 前面的一般描述和下面的详细描述只是示范性的, 而不是对如权利要求所述的本发明的限制。

就可用于阻止/减轻微生物影响的腐蚀(MIC)或污染及也可用于控制/减少厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物而言, 这些硼酸盐应优选具有特定的化学特性, 包括长期持久性(如保持生物活性状态至少两年)、最小的水溶解度(如在水中的溶解度是 21 °C 时在水中在约 0.1 % ~ 0.5 % 之间变化)、对衬里系统的组合物材料和主体部件(如金属)不活泼、无毒及环境上可接受。
30

偏硼酸盐，优选偏硼酸钡和偏硼酸钙，满足了这些化学特性而可以为本发明的目的被单独使用或作为混合物使用。一种这类市售的偏硼酸钡是 Busan 11 - M1，可以从 Buckman Laboratories, Memphis, Tennessee 买到，它是改性的偏硼酸钡一水合物。为本发明的目的优选的这类偏硼酸盐的典型性质在 5 Buckman Technical Bulletins 中作了描述，它们是“Busan 11 M1 - A Multifunctional Pigment for the Coatings Industry”(1983年9月19日)，“Busan^R 11 M1 - Fire Resistance in Plastics, Paints, Textiles, Rubber, and Adhesive” (1992)，以及“Formulating Water - Based Coatings with Barium Metaborate Pigments” (1993)，将上述这些文献整个引入本发明作为参考。其它硼酸盐 10 的实例包括焦硼酸盐和四硼酸盐如焦硼酸钙。除上述的钙及钡的硼类盐外，硼类盐如 Na、铵、Pb、Li、Mg、K、Sr、或 Zn 的硼酸盐及硼酸也可以被应用。美国专利号 5,066,334(将其整个部分引入本发明作参考)，描述了制备偏硼酸盐和焦硼酸盐如偏硼酸钙的几种方法。上述的 5,066,334 号专利中描述的硼酸盐可以用于本发明的目的。偏硼酸盐的溶解性使其作乳液是理想 15 的。这些乳液可以用于喷施法。

本发明应用的术语“阻止和/或减轻”微生物影响的腐蚀(MIC)，应被理解为本发明有效地“控制和/减少”至少一种厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物的生长，该微生物至少部分引起微生物影响的腐蚀(MIC)或污染。还应理解的是，通过“控制”(即阻止)至少一种这些类型的微生物的生长，该 20 微生物的生长得到抑制。换句话说，至少一种厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物不生长或实质上不生长。这样，对这些类型的微生物的攻击敏感的底物或材料将免遭这类攻击及由这些微生物所引起的腐蚀或污染。而且，应理解的是通过“减少”至少一种厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物的生长，微生物存在的量将以生物静力学的方式减少和/或保持在一个较低的水 25 平，这样，微生物影响的腐蚀(MIC)或污染得到减轻，即，腐蚀或污染速率减小或消除。

由本发明控制和/或减少的微生物包括厌氧的、兼性厌氧的及微需氧的真菌和细菌。本发明应用的术语厌氧的(即厌氧微生物)、兼性厌氧的(即兼性厌氧微生物)及微需氧的(即微需氧细菌)在 Bergey's Manual of Determinative 30 Bacteriology(第九版)中作了定义，将这些定义引入本发明作为参考。这类微生物的例子包括(但不限于)：硫酸盐还原细菌(SRB)、产生污染金属底物的

H₂S 或 H₂ 的梭菌类及引起污染的短柄霉属(Aureobasidium)。其它实例包括厌氧的、兼性厌氧的和/或微需氧的微生物，包括在下列类别中：假单孢菌属(Pseudomonas)、节杆菌属(Arthrobacter)、肠杆菌属(Enterobacter)、黄单孢菌属(Xanthomonas)及糖酵母属(Saccharomyces)。

5 就本发明的用于阻止和/或减轻对 MIC 敏感的区域(例如在密闭环境中，如管线系统)内的 MIC 的硼酸盐来说，应优选进行下列预备步骤。

在减少 MIC 在任何类型系统(有衬里或无衬里)的影响时，重要的是理解 MIC 的机理及应考虑什么样的前期减轻步骤。在将应用衬里插入件的系统里减轻 MIC 的这类首要考虑之一是预安装清洁工序。主体部件，如管道，必须
10 在安装衬里前被清洁。可以应用几种清洁技术，各自都有此特别的特性。将要通过清洁去除的材料的化学成份是一个重要的考虑事项，正如将被清洁的部件的构建材料一样，在选择及进行清洁步骤前，建议取得及考查沉积分析的实验室试验数据及腐蚀数据。参考有关推荐的用于工业流程用水系统的清洁实践的源文献是慎重的。

15 尽管没必要在安装衬里前将主体部件恢复到“象新的一样”的状况，但是所有的碎屑、现存的腐蚀小瘤状物及大污垢物(如淡菜、茗荷介、蚝等等)应被除去。该除去步骤不仅尽可能地除去引起 MIC 的物质，而且减少了这类污物可引起的对衬里的机械或物理破坏。

但是，即使清洁是彻底的，内生孢子型微生物可以继续存在，仍以活性
20 或孢子状态存在。在最佳情况下，假设管道清洁适当及衬里安装无瑕疵，由 MIC 而引起的环体间的腐蚀仍然存在。包括凹痕型的硫酸盐还原细菌及梭菌的厌氧的、兼性厌氧的及微需氧的细菌，可以找到由安装衬里所创造的适合其存活和生长的条件。

即使在安装后，在衬里和主体部件之间仍有空隙。空隙的确切成因取决于许多因素，其中一个为树脂化学的选择。环氧树脂比乙烯基树脂对收缩相对不易损坏。无论应用何种树脂，在衬里和主体管道之间将不可能有连续的
25 联结。当空隙存在时，携带细菌接种物的大量水将会找到进入环体间区域的途径。

接种的一个点是位于毛毡里有裂缝处或在衬里内径的弹性涂层内的缝
30 隙内。这可导致原生被水芯吸或渗流到环体间区域。这些瑕疵或进入点的存在量可以导致大量水连续渗流到衬里后，从而提供了引起 MIC 的细菌的重复

接种。在法兰、侧线及设备焊接处通常会发现小于 100 % 的水密封。这些泄漏也使得主体部件(如管道)，连续暴露于水份和连续的接种中。使其它腐蚀机理参与进来的可能性也来源于泄漏。

5 这样，本发明的好处包括能够应用衬里来减轻已存在的腐蚀情况，而不增加 MIC 的可能性。本应用地将会阻止 MIC，弥补了对安装无瑕疵的衬里的固有的限制。已表明该硼酸盐对非 MIC 的腐蚀也有一定程度的抑制作用。尤其是，该硼酸盐提供了充足的碱性源，中和了由酸或低 pH 引起的腐蚀。实际上，本发明的硼酸盐充当了 pH 缓冲剂，它明显地降低了由酸或低 pH 引起的腐蚀速率。

10 应用本发明的组合物的一种方法是呈硼酸盐的乳液形式，它可在液体媒介组合物中制备，该组合物将硼酸盐颜料悬浮成可流动的形态。悬浮剂如羟甲基纤维素可以和硼酸盐配在一起，优选的乳液将在下面的实施例中进行陈述。该液体可以，例如，被喷洒在对 MIC，厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物的生长和/或污染敏感的表面区域上，该表面区域最好被清洁。换句话
15 说，参照具体的应用，该液体被喷洒在将要处理的主体部件(如管道、地面部分的池的底基)，衬里被应用到该主体部件上。可以用许多方法进行喷洒施用，对本技术领域普通技术人员来说，这些方法是公知的。也可以在安装衬里前，在清洁后应用自动喷洒器进行管线施用。贮罐和其它类似的部件可在清理后喷漆。

20 本发明的组合物也可被用于阻止这类表面(如乙烯基池衬里表面)上的污染的初始出现，这类污染至少部分由将被放置衬里的基体底物上的厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物而引起。尽管这里讨论的具体的衬里是一种池的衬里，但其它的对类似的厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物的污染敏感的底物也包括在本发明中。本发明的组合物可被干混进用作池底面上的基
25 底的沙/水泥或蛭石/水泥底物中。在优选的情况下，这可在初始安装游泳池衬里时进行。本发明的组合物优选以每 45 磅水泥与约 145 磅沙(或约 20 磅蛭石)相混的混合物中加入 1 磅硼酸盐(如市场上得到的)的量加入到基体底物中。

30 本发明的组合物也可用于阻止衬里表面(如乙烯基的池的衬里)上的污染的初次出现或再出现，这些污染至少部分由被放置衬里的基底上的厌氧的、兼性厌氧的或微需氧的微生物的生长而引起。本发明的硼酸盐应在池的建造

期间或在安装替换的衬里期间应用到基体底物的表面上。可以通过喷洒或涂刷一种含约 18 % 固含物(重量)的硼酸盐的水基的乳胶组合物(latex formulation)进行施用。本组合物优选应以每平方英尺基体底物表面 1 加仑的覆盖率被应用,从而在每 100 平方英尺底物表面上提供约 1.8 磅硼酸盐。通常可在每 100 平方英尺底物表面上应用约 1.5 ~ 3.6 磅硼酸盐。

5 本发明将由下面的实施例进一步说明,这些实施例只是作为本发明的示范。

实施例

从 Memphis, Tennessee 的地面游泳池得到有斑点的乙烯基样品,用本技术领域普通技术人员公知的显微的及微生物分离培养技术检查该样品。采用类似的技术对该有斑点的乙烯基接触处的沙/水泥基体底物的样品也进行了检查。在乙烯基衬里的背面观察到生长着几种不同类型的微生物。在底物上发现许多相同的微生物,这些微生物看上去在离底物和乙烯基的界面的开始几英寸的深处生长。对从无斑点存在的区域内采集的沙-水泥样品也进行了检查。观察到离散的菌丝,而没有观察到稠密的菌丝体。同时检查了无斑点出现的该乙烯基的背面。尽管这些表面未经杀菌处理,未观察到菌丝或真菌菌丝体。

15 与污染有关的主要的微生物系统是“半知菌”(霉菌)。未观察到活体的孢子形成。但是,当将从样品中采集到的菌丝体的分离物在喜菌的琼脂上培养时,孢子形成了。当将乙烯基样品上的菌丝体在 37 °C 无霉菌的湿度容器内培育时也形成了孢子。

根据“离体”的孢子形成,主要的微需氧的、兼性厌氧的及厌氧的真菌的特征是念珠菌属(Moniliaceae),如短柄霉属(Aureobasidium)、圆酵母属(Torula)、瓶菌属(Phialomyces)。念珠菌属和瓶菌属看上去长过了离体的微生物系统的范围。一些细菌存在于从样品中分离的微生物系统中,但看上去不是问题出现的主要因素。

25 化学地萃取及表征导致污点的物质的努力没有成功。应用有机的和含水的溶剂试图除去该乙烯基上的污点,没有获得成功。强氧化性的溶液,如 5 % NaOCl,漂去了污点,但同时也漂去了该乙烯基的颜色。有污点的乙烯基和无污点的乙烯基的萃取物的红外分析对比结果无区别。

30 试图在实验室条件下复制池中衬里乙烯基样品的污染。制备了一种沙/

试图在实验室条件下复制池中衬里乙烯基样品的污染。制备了一种沙/水泥底物，并用短柄霉属的分离物接种。乙烯基样品被放置于与被接种的底物直接接触之处，在 32 °C 左右的湿度环境的容器内培养 90 天。真菌在底物及在与底物接触的乙烯基表面上大量生长。但是，在试验条件下，该乙烯基上没有出现污点。

根据得到的结果和所做的观察，上升到理论上，认为污染在某种程度上与在微需氧条件下与该乙烯基的背面接触的底物上的通常出现的源于土壤的真菌(如短柄霉属和瓶菌属)有关。另外，进一步理论化，认为作为真菌的生长结果，一种物质，而非真菌组织，被菌丝体网层活体产生出来，该物质扩散进入该乙烯基中，作为乙烯基衬里的水一侧表面上的污点或斑点而出现。

活体研究

位于 Memphis, Tennessee 的一种地面乙烯基衬里的池被选择用作活体研究，该池以前曾发生污染问题。这带污点的池衬里在衬里替换的 13 年前安装在沙/水泥基体上。在替换前的三年期间内在浅端(约 3 英尺深)的底面上及深端(5 ~ 7 英尺深)的斜侧上出现了污点。尽管污染可能较早地发生了，但不易观察到。在衬里替换前的三年内，将化学品(如磷酸盐及丙烯酸盐化合物)加入到池水中以除去或阻止污染。这种处理是不成功的。

在除去原先的衬里时，进行上述的观察和检查。在安装替换的衬里前，将两个 3 英尺 × 3 英尺的原先的衬里已发生污染的浅端区域选作试验位置。在一个位置上移去原先的沙/水泥底物到 3 英寸深。它被下列组成的底物代替：

140 磅 - 洗过的砖石沙；

45 磅 - A 型波特兰(Portland)水泥；以及

1 磅 - Busan 11 - M1。

该混合物被干混、略微弄湿并用镘刀涂抹进池面上。对第二个试验位置，除镘刀抹平表面外，未对其进行其它的处理。接着，按常规方法安装替换衬里。

在衬里替换后的四个游泳季节期间(如 36 个月)定期对这两个位置进行了实际的观察。在上面两个试验位置处未发生明显的污染。但是，似乎有极细微的迹象表明污染在原先的衬里上也曾出现过污染的“深端”位置处重新出现。

进行实验室研究来确定 Busan 11 - M1 阻止沙/水泥或沙/蛭石底物上真菌生长的效率。

进行下列试验:

新的池衬里工序: 干混

- 5 基于上面的结果, 假设在基体底物混合物中加入 Busan 11 - M1 将会抑制引起污染的真菌的生长。通过将 Busan 11 - M1 干混进一种沙/水泥混合物中检测该假设, 混合比例(重量比)是 1 份 Busan 11 - M1, 45 份 A 型 Portland 水泥和 140 份洗过的砖石土。将该混合物用短柄霉属的孢子/菌丝体悬浮液接种, 用乙烯基池衬里样品覆盖, 并在 32 °C 左右在湿度环境的容器内培养 90
- 10 天。在培养期间, 湿润试验底物以在衬里和底物之间保持一个湿的界面。

无 Busan 11 - M1 的相同底物与有 Busan 11 - M1 的底物以同样的方式制备、接种、培养及湿润。

- 在培养 30 天、60 天和 90 天后进行实际观察。采用立体显微技术检查底物的表面。在不含 Busan 11 - M1 的底物的表面上 30 天后观察到大量的
- 15 菌丝发育和分生孢子的萌芽。在含 Busan 11 - M1 的底物上没有观察到菌丝的发育。在与含 Busan 11 - M1 的底物接触的表面相对的乙烯基的外表面上观察到一些菌丝。在与不含 Busan 11 - M1 的底物接触的接触表面及外表面上都观察到菌丝。

- 在培养 60 天和 90 天后进行检查, 观察到类似的结果。培养 60 天后在
- 20 不含 Busan 11 - M1 的样品上观察到短柄霉属的孢子形成及几种空气传播的污染真菌。

培养 90 天后, 在下面各位置处观察到孢子形成:

- 不含 Busan 11 - M1 的底物表面;
- 与不含 Busan 11 - M1 的底物接触的乙烯基表面;
- 25 - 与不含 Busan 11 - M1 的底物接触的乙烯基外表面;
- 与含 Busan 11 - M1 的底物接触的乙烯基外表面。

培养 90 天后, 在下面各位置处未观察到孢子形成:

- 含 Busan 11 - M1 的底物表面; 以及
 - 与含 Busan 11 - M1 接触的乙烯基表面。
- 30 根据这些观察结果, 可以得出下列结论:

- 当 Busan 11 - M1 干混进底物时, 抑制了底物表面上菌丝的发育及阻

止了短柄霉属的孢子形成；

- Busan 11 - M1 抑制了与含 Busan 11 - M1 的底物直接接触的乙烯基表面上短柄霉属的孢子形成；以及

5 - 当乙烯基衬里与含 Busan 11 - M1 的底物直接接触时，Busan 11 - M1 不能迁移或扩散进乙烯基衬里中。这是根据与含 Busan 11 - M1 的底物接触的乙烯基的相对表面上真菌生长的事实而得出该结论。

池衬里的替换工序 - 乳胶喷涂

10 探讨了另一种将 Busan 11 - M1 干混入基体底物的方法。对这另一种方法的需要是基于消除在替换衬里时替换池中存在的基体底物的要求。基于上面成功的结果，假设将 Busan 11 - M1 局部施用在已经安装就位的基体底物的表面上将会抑制引起污点的真菌的生长。这种假设由下列步骤验证。

制备一种含 Busan 11 - M1 的胶乳液组合物，该组合物可被喷涂或涂刷施用在基体底物的表面上。组合物的成份如下：

	<u>物质</u>	<u>总重量百分数(%)</u>
15	纤维素的羟乙基纤维素 (1 % 溶液 QP - 15,000 M Union Carbide HEC)	76.8
	Busan 11 - M1 - 如所接受到的	18.3
	丙烯酸乳胶 - UV - 433(Union Carbide UCAR	4.8
	Vehicle 443 总固含物 - 41 % (重量))	
20	Busperse 39 - 如所接受到的 (Buckman Labs - 聚丙烯酸钠)	0.1

25 该组合物是水基的，其粘度适合于用常规的喷涂施用设备喷涂施用或涂刷施用。配制/生产设备以及喷涂施用设备可用水简单地冲洗和漂洗而清洁。产品的稳定性可以通过传统的用于测试市售乳胶漆和涂敷产品的稳定性的工序进行证实。组合物应在施用前在所盛放的容器中混合。

30 将该组合物中的 Busan 11 - M1 的效率的实验室规模的测试与上述的干混工序进行的测试共同进行。含 Busan 11 - M1 的组合物以相当于每 100 平方英尺底物表面 1 加仑组合物的量喷施到试验的沙/水泥底物上。这提供了每 100 平方英尺底物表面 1.8 磅 Busan 11 - M1 的量。施用到底物上的组合物在接种和培养前使之部分干燥(如，放置 4 小时)。在 30 天、60 天和 90 天后对干混工序进行同样的观察。将该结果和观察结果与对照制备的不含 Busan

11 - M1 的组合物进行比较。

观察结果证实以一种水基的胶乳液施用的 Busan 11 - M1(用量是每 100 平方英尺底物表面约 1.8 磅 Busan 11 - M1)在试验条件下将抑制金担子类的生长。

5	其它含 Busan 11 - M1 的胶乳组合物包括:	
	<u>物质</u>	<u>总重量的百分数(%)</u>
	<u>组合物 2</u>	
	1 % QR708 水溶液	76.8
	(尿烷增稠剂 - Union Carbide)	
10	Busan 11 - M1	18.3
	丙烯酸乳胶 MV - 23(43 % 固含物)	4.6
	(Rohm 和 Haas)	
	Busperse 39	0.1
	(Buckman Laboratories)	
15	乙二醇单丁醚	0.2
	(薄膜形成物)	
	<u>组合物 3</u>	
	2 % RM 1020 水溶液	77.0
	(Rohm & Haas)	
20	Busan 11 - M1	18.3
	Aquamac 430(44.5 % 固含物)	4.4
	(McWhorter Acrylic 乳液)	
	Tamol 850	0.1
	(Rohm & Haas)	
25	乙二醇单丁醚	0.2
	<u>组合物 4</u>	
	1.2 % QP - 30000 HEC 水溶液	77.0
	(Union Carbide)	
	Busan 11 - M1	18.3
30	Neocryl A - 625	4.4
	(45 % 溶液, Zeneca Resins)	

	BSI 75	0.1
	(Buckman Laboratories)	
	乙二醇单丁醚	0.2
	<u>组合物 5</u>	
5	Natrosol 250 HR HEC	76.0
	(1 % 溶液)(Aqualon, Inc.)	
	Busan 11 - M1	18.3
	Acrylic Resin Neocryl A - 640	4.0
	(40 % 固含物, Zeneca Resins)	
10	Orotan 930	0.1
	(Rohm & Haas)	
	乙二醇单丁醚	0.2
	<u>组合物 6</u>	
	2 % MPA 1075 水溶液	77.5
15	(Bentonite, Rheox)	
	Busan 11 - M1	18.3
	Synthemul 40 - 412	3.9
	(50 % 固含物, Reichhold)	
	Colloid 226/35 Dispersant	0.1
20	(Allied Colloids)	
	乙二醇单丁醚	0.2

辅助研究

乙烯基衬里的相容性

25 为了证实乙烯基衬里表面与含 Busan 11 - M1 的底物连续接触的相容性，而进行了一系列的观察。检查效率研究中用的衬里样品的外观，并将它与新的衬里样品进行比较。将这些样品也与和不含 Busan 11 - M1 的底物接触的那些样品进行了比较。将新的乙烯基衬里样品也放在与湿润了的 Busan 11 - M1(如所接收到的)直接接触之处，在 150 天后,不能区分出这些乙烯基样品中任何一个的外观的不同。没有表明不相容问题的历史资料，也没有市场上将 Busan 11 - M1 作为添加剂应用到用各种乙烯基树脂制备的底物中的历史资料。

Ba 的沥滤研究

当用在所建议的应用中时 Busan 11 - M1 增加地表水中可溶性 Ba 的危害程度的问题也进行了探讨。在一个独立的实验室分析了效率研究中用的底物样品，以考察沥滤液中的可溶性 Ba。试验是根据 Federal Register 第 45 卷，
5 第 98 号，部分 261 “ Identification and Listing of Hazardous Waste ”，次部分 C, 261.24 进行。结果表明沥滤液中的 Ba 的浓度小于 5.0mg/L。该浓度远低于 EPA 分类为有毒的下限 “大于 100mg/L”。

本发明的其它实施方案对本技术领域普通技术人员根据本文所公开的本发明的说明书和实践将是显而易见的。本文的说明书和实施例只打算作为
10 示范性的，本发明的实际范围和实质将由下面的权利要求书所表明。