

ČESKÁ
REPUBLIKA

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) 3067-96

(13) A3

(19)

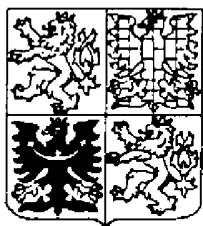
(12)

6(51)

A 01 N 59/14

C 23 F 11/18

C 09 D 5/14



(22) 29.03.95

(32) 22.04.94

(31) 94/231715

(33) US

(40) 12.02.97

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(71) BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL,
INC., Memphis, TN, US;

(72) Lutey Richard W., Memphis, TN, US;

(54) **Přípravek pro zabránění/snížení koroze nebo
zabarvení mikroorganismy a způsob ochrany**

(57) Předložené řešení uveřejňuje způsoby pro 1) zabránění a/nebo snížení mikrobiologicky ovlivněné koroze (MIC) a 2) řízení a/nebo snížení růstu alespoň jednoho anaerobního, fakultativně anaerobního nebo mikroaerofilního mikroorganismu, což zahrnuje krok přidání nebo aplikace přípravku obsahujícího boritan v oblasti náchylné k MIC a/nebo růstu anaerobních, fakultativně anaerobních nebo mikroaerofilních mikroorganismů v množství účinném 1) řídit a/nebo snížit růst nebo 2) zabránit a/nebo snížit korozi. Také uveřejňuje různé způsoby použití přípravků předloženého vynálezu, které obsahují boritany, a dále uvádí způsoby zabránění a/nebo snížení nežádoucího zbarvení způsobeného alespoň zčásti alespoň jedním anaerobním, fakultativně anaerobním nebo mikroaerofilním mikroorganismem.

Navíc přiložení vyložení nebo bariéry na vnitřní povrch potrubí může poskytnout ideální anaerobní prostředí pro růst mikroorganismů a následně ovlivnit korozi hostitelské složky. Čištění a odstraňování zbytků a vedlejších produktů koroze nalézajících se na vnitřních površích, kde vyložení přilehne, je nezbytným krokem k zajištění správného použití. Ovšem toto čištění typicky neodstraní zdroj inokula pro mikroorganismus. Dokonce v případě nejlepších podmínek, kdy čištění bylo výjimečně úplné a instalace vyložení byla bezchybná, je velmi vysoký potenciál pro zahájení nebo pokračování aktivity MIC.

Čtyřletá studie provedená v aktuálních provozních podmínkách podniku zkoumala různé korozní mechanismy účinné v typických materiálech stavebních provozních vodních systémů. Korozní zkušební vzorky byly zařazeny jako část testovacích vzorků. Některé zkušební vzorky byly umístěny do polohy, kde vyložení bylo umístěno jako bariéra k poskytnutí ochrany hostitelské složce vůči korozi. Několik vzorků vyložení bylo úmyslně poškozeno k simulaci instalačních problémů. Na rozdíl od skutečné provozní instalace vyložení byl ovšem základní materiál natřen epoxidovým lepidlem k zajištění přilepení materiálu vyložení k zkušebnímu vzorku. Je známo, že epoxidové lepidlo nebylo specifickou bariérou proti vlhkosti; ovšem může poskytnout nějakou dodatečnou ochranu vůči korozi základového materiálu. Některá pozorování provedená v průběhu studie, která se vztahují k MIC, zahrnují:

1. Zkušební vzorky v polohách se stagnujícím, nespojitým nebo kontinuálním průtokem byly náchylné k MIC.
2. Postrádání útvarů bodové koroze neznamena, že nedochází k MIC.
3. Pokud je poškození v povlaku nebo ve vyložení a zplstění není impregnováno pryskyřicí, knotovým efektem voda pronikne a vyvolá korozi základového kovu.
4. Účinkem specifické chemie vody na testovaném místě nedochází k významné korozi pod vyložení, ale jiná místa

s odlišným chemismem mohou doznat silné koroze.

Jiným typem vyložení, který vytváří anaerobní prostředí, je ochranné vyložení používané v plaveckých bazénech. Tyto typy vyložení jsou postihovány zabarvením způsobeným zčásti fakultativně anaerobními, anaerobními nebo mikroaerofilními mikroorganismy.

Zabarvení může být popsáno jako intenzivní černo-hnědé nebo šedé izolované skvrny nebo difusnější šedé zabarvení vinylového povrchu se skvrnitým vzhledem. Zabarování jsou například umístěna pod vodní hladinou obvykle na skloněných stěnách a na dně bazénů. Zabarování bylo pozorováno v hloubce 2-3 stop (60-90 cm) a do 9 stop (270 cm). Ve většině případů bylo zabarování lokalizováno tam, kde zadní povrch vyložení byl v přímém kontaktu s cemento/pískovým nebo cemento/vermikulitovým základem použitým k stavbě v zemi zapuštěného (in-ground) bazénu a na němž bylo umístěno vinylové vyložení. Zřídka bylo zabarování pozorováno na površích pod vodou, kde zadní povrchy vyložení byly v přímém kontaktu s galvanizovanými kovovými vertikálními stěnami nebo litými beton/betonovými blokovými vertikálními stěnami. Stereoskopické mikroskopické vyšetření návodních stran zabarvených povrchů vyložení naznačilo, že zabarování nebylo specifickým výsledkem látek přilnutých nebo adsorbovaných na vinylový povrch, který byl vystaven vodě bazénu. Ve skutečnosti tato pozorování naznačují, že vzniklé zabarování vzniká na zadní straně povrchu, difunduje vinylem a objevuje se jako zohyzdění návodního povrchu.

Zabarvení vzniká v bazénech, kde se běžně používají k řízení růstu řas a jiných mikroorganismů oxidační biocidy jako jsou chlornany, tri/dichloroisokyanuráty a sloučeniny bromu. Rovněž vzniká v bazénech, kde se používají neoxidační algicidy, jako jsou kvartérní amoniové sole a polyquatové sloučeniny, často používané ve spojení s oxidačními biocidy. Tyto výzkumy naznačují, že chemické charakteristiky vody ba-

zěnu (jako je pH, tvrdost a alkalita) nemají korelaci s přítomností zabarvení. Zabarování bylo pozorováno nejčastěji na vyložení, která byla umístěna 5-15 let. Skvrny se obvykle objevují postupně v průběhu času. Ovšem bylo rovněž uvedeno, že vyložení použitá k náhradě zabarvených vyložení se zabarví na těch samých obecných místech v době tak krátké, jako je jeden rok po výměně.

Navíc k vytvoření anaerobního prostředí poskytují vlastní fyzikální charakteristiky vyložení a postupy použité k jejich instalaci mnoho ideálních příležitostí pro růst anaerobních, fakultativně anaerobních nebo mikroaerofilních mikroorganismů, které vedou ke zabarvení nebo MIC.

Potřeba zabránit MIC nebo zabarvení nebo omezit existující situaci MIC nebo zabarvení je zřejmá. Klíčem k zabránění nebo omezení MIC nebo zabarvení je zabránění růstu mikroorganismů zodpovědných za MIC nebo zabarvení. To lze provést zařazením biocidu-biostatu s účinkem řízení nebo snížení růstu fakultativně anaerobních, anaerobních nebo mikroaerofilních mikroorganismů do citlivého prostředí. Chemické charakteristiky biocidu-biostatu mají mít výhodně následující vlastnosti: dlouhé přetrvávání, minimální rozpustnost ve vodě, pasivitu ke složení materiálů systému vyložení a hostitelské složky (např. kovu), bezpečnost a přijatelnost pro prostředí.

Podstata vynálezu

Cílem předloženého vynálezu je odpovídajícím způsobem poskytnout přípravky schopné zabránit a/nebo snížit mikrobiologicky ovlivněnou korozi po prodlouženou dobu. Dalším cílem předloženého vynálezu je poskytnout způsob biostacionárního omezení růstu anaerobních, fakultativně anaerobních nebo mikroaerofilních mikroorganismů. Jiným cílem předloženého vynálezu je poskytnout způsob zabránění a/nebo snížení mikrobiologicky ovlivněné koroze. Dalším cílem předloženého vynálezu

je poskytnout způsob pro zabránění a/nebo snížení typu zbarvení výše popsaného.

Dodatečné výhody předloženého vynálezu budou uvedeny zčásti v následujícím popisu a zčásti budou zřejmé z popisu nebo mohou být získány používáním předloženého vynálezu. Cíle a výhody předloženého vynálezu budou realizovány a dosahovány způsobem prvků a kombinací zvláště uvedených v připojených nárocích.

K dosažení výše uvedených cílů a v souladu s předmětem předloženého vynálezu, jak je zde obsažen a široce popsán, předložený vynález poskytuje biocidně-biostatické přípravky použitelné v 1) řízení a/nebo omezování růstu anaerobních, fakultativně anaerobních nebo mikroaerofilních mikroorganismů a 2) zabránění nebo snížení mikrobiologicky ovlivněné koroze nebo zbarvení. Tyto přípravky obsahují boritany, výhodně metaboritan vápenatý, metaboritan barnatý, pyroboritan vápenatý nebo jejich směsi.

Předložený vynález také poskytuje způsob zabránění a/nebo snížení mikrobiologicky ovlivněné koroze, například v uzavřeném prostředí, který zahrnuje krok přidání nebo aplikace přípravku předloženého vynálezu v oblasti náchylné k MIC, například uvnitř potrubí k zabránění a/nebo snížení koroze.

Navíc předložený vynález poskytuje způsob pro řízení a/nebo omezení růstu anaerobních, fakultativně anaerobních nebo mikroaerofilních mikroorganismů, který zahrnuje krok přidání nebo aplikace přípravku předloženého vynálezu v oblasti náchylné na růst mikroorganismů. Dále předložený vynález poskytuje způsob zabránění a/nebo snížení zbarvení způsobeného mikroorganismy, který zahrnuje krok přidání nebo aplikace přípravku předloženého vynálezu v oblasti náchylné k zbarvení k zabránění a/nebo snížení tohoto zbarvení.

Je třeba vzít na vědomí, že předcházející obecný popis a následující podrobný popis jsou pouze příkladné a neomezují

předložený vynález, jak je nárokován.

Podrobný popis výhodného provedení

Z hlediska boritanů užitečných pro zabránění/snížení mikrobiologicky ovlivněné koroze nebo zabarvení a také užitečných v řízení/omezování růstu anaerobních, fakultativně anaerobních nebo mikrofilních mikroorganismů tyto boritany mají mít výhodně určité chemické charakteristiky zahrnující dlouhé přetrvávání (například zůstat v biologicky aktivní formě nejméně dva roky), minimální rozpustnost ve vodě (např. rozpustnost ve vodě v rozmezí asi 0,1 až asi 0,5 procenta ve vodě při 21⁰C), pasivitu k materiálovým složkám systému vyložení a hostitelské složky (např. kovu), bezpečnost a environmentální přijatelnost. Metaboritany, a výhodně metaboritan barnatý a metaboritan vápenatý, splňují tyto chemické charakteristiky a mohou být použity, jednotlivě nebo ve směsi, pro účely předloženého vynálezu. Jedním komerčně dostupným metaboritanem barnatým je Busan 11-M1 dostupný z Buckman Laboratories, Memphis, Tennessee, který je modifikovaným monohydrátem metaboritanu barnatého. Typické vlastnosti tohoto metaboritanu, který je výhodný pro účely tohoto vynálezu, jsou uvedeny v Buckman Technical Bulletins identifikovaném jako "Busan 11 M1 - A Multifunctional Pigment for the Coatings Industry" (14. září 1983), "Busan[®] 11 M1 - Fire Resistance in Plastics, Paints, Textiles, Rubber, and Adhesives" (1992), a "Formulating Water-Based Coatings with Barium Metaborate Pigments" (1993), všechny zahrnuté zde v jejich úplnosti citací. Jiné příklady boritanů zahrnují pyroboritany a tetraboritany jako je pyroboritan vápenatý. Vedle vápenatých a barnatých solí typu boritanů popsaných výše mohou být použity boritany jako jsou Na, ammonium, Pb, Li, Mg, K, Sr nebo Zn boritany a kyselina boritá. U.S. Patent č. 5.066.334 zahrnutý zde v úplnosti citací, uvádí několik způsobů výroby

metaboritanů a pyroboritanů jako je metaboritan vápenatý. Boritany uvedené v patentu '334 mohou být užity pro účely předloženého vynálezu. Rozpustnost metaboritanů je činí ideálními pro emulze. Tyto emulze mohou být užity v aplikacích rozstříkáním.

Pod zde používaným termínem "zabránění a/nebo snižování" mikrobiologicky ovlivněné koroze je třeba chápat, že předložený vynález v účinku "řídí a/nebo omezuje" růst alespoň jednoho anaerobního, fakultativně anaerobního nebo mikroaerofilního mikroorganismu alespoň zčásti odpovědného za mikrobiologicky ovlivněnou korozi nebo zbarvení. Je třeba dále pochopit že "řízení" (t.j. zabráněním) růstu alespoň jednoho z těchto typů mikroorganismů je inhibován růst mikroorganismů. Jinými slovy se jedná o zamezení růstu nebo v podstatě o zamezení růstu alespoň jednoho anaerobního, fakultativně anaerobního nebo mikroaerofilního mikroorganismu. Tedy substráty nebo materiály náchylné k napadení těmito typy mikroorganismů jsou chráněny před tímto napadením a následnou korozi nebo zbarvením, které způsobují mikroorganismy. Dále je třeba pochopit, že "omezení" růstu alespoň jednoho anaerobního, fakultativně anaerobního nebo mikroaerofilního mikroorganismu je úroveň přítomných mikroorganismů biostaticky snížena a/nebo udržována na tak nízké úrovni, že mikrobiologicky ovlivněná koroze nebo zbarvení jsou sníženy, například vzrůst koroze nebo zbarvení je snížen nebo zamezen.

Mikroorganismy, které jsou řízeny a/nebo omezovány předloženým vynálezem zahrnují anaerobní, fakultativně anaerobní a mikroaerofilní houby a bakterie. Termíny anaerobní (t.j. anaerob), fakultativně anaerobní (t.j. fakultativní anaerob) a mikroaerofilní (t.j. mikroaerofil) jsou používány zde tak, jak jsou definovány v Bergey's Manual of Determinative Bacteriology (9. vydání) a tyto definice jsou zde zahrnuty citací. Příklady takových mikroorganismů zahrnují, ale nejsou tak omezeny, bakterie redukující sírany, typy *Clostridium*, které

poskytují H_2S nebo H_2 , které napadají kovové substráty, a *Aureobasidium* které způsobují zbarvení. Jiné příklady zahrnují anaerobní, fakultativně anaerobní a/nebo mikroaerofilní mikroorganismy zahrnuté v následujících rodech: *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Enterobacter*, *Xanthomonas* a *Saccharomyces*.

Z hlediska použití boritanů předloženého vynálezu v zabránění a/nebo snížení MIC v oblasti náchylné k MIC, například v uzavřeném prostředí, např. v potrubním systému, je výhodné postupovat podle následujícího předběžného postupu.

K minimalizaci dopadu MIC na jakýkoliv typ systému, ať je opatřen vyložením nebo není, je důležité porozumět mechanismu MIC a zda je třeba uvažovat o předběžných snižovacích postupech. Jednou z prvních úvah pro snížení MIC v systémech, kde je použito ochranné vyložení, má být předinstalační čisticí postup. Může být použito několik čisticích technik a každá má určité specifické charakteristiky. Důležitým hlediskem je chemické složení materiálů, které mají být čištěním odstraněny, a rovněž materiál konstrukce složky, která bude čištěna. Před výběrem a provedením čisticího postupu, je navrhováno provést a vyhodnotit laboratorní testovací údaje o analýze úsad a korozní údaje. Bude moudré se obrátit na literární zdroje pro doporučené čisticí postupy pro průmyslové výrobní vodní systémy.

Zatímco nemusí být nezbytné navrátit hostitelskou složku do "jako nového" stavu před instalací vyložení, všechny zbytky, existující korozní pecky, a makroznečišťující činitele (jako jsou mušle, vilejší, ústřice aj.) je třeba odstranit. Tento odstraňovací krok nejen odstraňuje tolik činitelů způsobujících MIC jak je možné, ale také minimalizuje mechanická nebo fyzikální poškození vyložení, která takové kontaminanty mohou způsobit.

Ovšem i tehdy je-li čištění úplné, endospory vytvářející mikroorganismy mohou přežít a být stále přítomny v aktivním

nebo sporálním stavu. V případě nejlepších podmínek, předpokládaných správným vyčištěním potrubí a bezchybně instalovaným vyložením, stále existuje možnost koroze v mezikruží jako výsledku MIC. Anaerobní, fakultativně anaerobní a mikroaerofilní bakterie, které zahrnují důlky vytvářející bakterie redukující sírany a *Clostridium*, mohou nalézt podmínky vzniklé instalací vyložení přijatelné pro jejich přežití a růst.

Dokonce po instalaci mohou zde být prázdné prostory mezi vyložením a hostitelskou složkou. Přesná příčina prázdných prostor je závislá na mnoha faktorech, jedním z nich je výběr chemismu pryskyřice. Epoxidové pryskyřice jsou méně zranitelné smršťováním než vinylestery. Bez ohledu na použitou pryskyřici je pravděpodobné, že zde nebude kontinuální vazba mezi vyložením a hostitelským potrubím. Pokud existují prázdné prostory, může množství vody nesoucí bakteriální inokulum nalézt svou cestu do oblasti v mezikruží.

Jednou příčinou inokulace tedy může být vada, jako je trhlinka ve zplstění nebo mezera v elastomerním povlaku vnitřního průměru vyložení. To může způsobit knotový efekt nebo prosakování surové vody do oblasti v mezikruží. Tyto vady nebo vstupní body mohou existovat v takovém rozsahu, že umožní kontinuální prosakování množství vody za vyložení a tedy způsobí opakovanou inokulaci bakteriemi způsobujícími MIC.

U přírub, postranních potrubí a přístrojových průníků se často nalézá méně než 100% vodotěsné uzavření. Tyto netěsnosti mohou také dovolovat kontinuální vystavení hostitelských složek, např. potrubí, vlhkosti a kontinuální inokulaci. Možnost jiných korozních mechanismů připadajících v úvahu zahrnuje rovněž výsledky z netěsností.

Tedy užitek z předloženého vynálezu zahrnuje možnost používat vyložení pro snížení stávajících podmínek koroze, aniž dojde ke vzrůstu možností pro MIC. Toto použití také zabrání MIC, čímž se kompenzují vlastní omezení, které má instalace bezchybného vyložení. Prokázalo se, že boritany rov-

něž inhibují ne-MIC korozi. Boritany zvláště poskytují dostatečný zdroj alkality, který neutralizuje korozi způsobenou kyselinami nebo nízkým pH. Ve skutečnosti boritany předloženého vynálezu působí jako pufrы pH, které významně snižují rychlost koroze způsobené kyselinou nebo nízkým pH.

Jeden způsob aplikace přípravku předloženého vynálezu je ve formě emulze boritanů, která může být vytvořena v kapalném hnacím přípravku, který suspenduje boritanový pigment v tekuté formě. S boritany mohou být použita suspenzační činidla jako je hydroxymethylcelulosa. Výhodné emulze jsou uvedeny dále v příkladu, který následuje. Tato kapalina může tedy, například, být rozstříkována na oblasti povrchů náchylných k MIC, růstu anaerobních, fakultativně anaerobních nebo mikroaerofilních mikroorganismů a/nebo zbarvení, které jsou výhodně vyčištěny. Jinými slovy a s odkazem na specifické použití je kapalina rozstříkována na složku, na kterou se působí (např. potrubí, substrátový podklad bazénu) a na kterou se vyložení aplikuje. Aplikace rozstříkáváním může být provedena řadou způsobů a je známa odborníkům v oboru. Aplikace na potrubí může být také provedena použitím rozstříkovačích robotů následně po čištění a před instalací vyložení. Nádrže a jiné podobné složky mohou být natřeny rozstříkáváním po čištění.

Přípravky předloženého vynálezu mohou být použity k zabránění počátečního výskytu zbarvení na takových površích jako jsou povrchy vinylových vyložení bazénů, které způsobuje alespoň z části růst anaerobních, fakultativně anaerobních nebo mikroaerofilních mikroorganismů na základním substrátu, na který je vyložení umístěno. Zatímco specifickým vyložení zde diskutovaným je vyložení bazénu, jiné substráty náchylné k podobnému napadení anaerobními, fakultativně aerobními nebo mikroaerofilními mikroorganismy jsou zahrnuty předloženým vynálezem. Přípravky předloženého vynálezu mohou být přimíseny za sucha do písko/cementových nebo vermikulito/cementových substrátů používaných jako základ bazénů. Za výhodných okol-

ností, je toto třeba provést, je-li vyložení bazénu instalováno na počátku. Přípravek předloženého vynálezu je výhodné přidat k základnímu substrátu na úrovni asi jednoho kilogramu boritanu (jak je komerčně dodáván) na asi 45 kilogramů cementu smíšeného s asi 145 kilogramy písku (nebo s asi 20 kilogramy vermikulitu).

Přípravek předloženého vynálezu může také být použit k zabránění vzniku výskytu nebo obnovení výskytu zabarvení povrchů vyložení (např. vinylových vyložení bazénů) způsobenému alespoň zčásti růstem anaerobních, fakultativně anaerobních nebo mikroaerofilních mikroorganismů na substrátových podkladech, na kterých je vyložení umístěno. Boritany předloženého vynálezu je třeba aplikovat na povrch substrátového podkladu během stavby bazénu nebo během instalace náhradního vyložení. Aplikace může být provedena postříkáním nebo natíráním vodným latexovým přípravkem obsahujícím přibližně 18 hmotnostních procent tuhého boritanu. Tento přípravek je třeba výhodně aplikovat v krycím poměru jednoho galonu (3,785 l) na 100 čtverečních stop ($9,29 \text{ m}^2$) povrchu substrátového podkladu, což dává asi 1,8 libry (0,815 kg) boritanu na 100 čtverečních stop ($9,29 \text{ m}^2$). Obecně může být použito asi 1,5 libry (0,68 kg) až 3,6 libry (1,63 kg) boritanu na 100 čtverečních stop ($9,29 \text{ m}^2$) povrchu substrátu.

Předložený vynález bude dále osvětlen následujícími příklady, které jsou určeny jako čistě příkladné pro předložený vynález.

Příklady provedení vvnálezu

Příklad

Z plaveckého bazénu v Memphisu, Tennessee, byly získány vzorky zabarveného vinylu a zkoumány použitím mikroskopických a mikrobiologických izolačních kultivačních technik známých odborníku v oboru. Podobnými technikami byly také zkoumány vzorky písko/cementového substrátového podkladu, který byl v kontaktu se zabarveným vinylem. Bylo pozorováno několik různých typů mikroorganismů, které rostly na zadní straně vinylového vyložení. Řada stejných mikroorganismů byly nalezena v substrátu a ukázalo se, že rostou v prvních několika palcích do hloubky od rozhraní substrátu a vinylu. Byly rovněž zkoumány vzorky písko-cementového substrátu z oblastí, kde neexistovalo zabarvení. Byly pozorovány rozptýlené hyfy, ale ne hustá mycelia. Rovněž byly zkoumány zadní povrchy vinylu, kde zabarvení neexistovalo. Ačkoliv tyto povrchy nebyly sterilní, žádné hyfy nebo hmota mycelia hub nebyly pozorovány.

Převládající mikroflorou spojenou se zabarvením byly "Fungi Imperfecti" (plísňe). Sporulace "in-vivo" nebyla pozorována. Ovšem, když izoláty mycelia shromážděné ze vzorků byly pěstovány na mykofilmním agaru došlo ke sporulaci. Sporulace rovněž nastala z mycelia na vzorcích vinylu při inkubaci při 37⁰C v plísňových komorách s volnou vlhkostí.

Na základě "in-vitro" sporulace byly charakterizovány dominantní mikroaerofilní, fakultativně anaerobní a anaerobní houby jako rody v *Moniliaceae*, např. druhy *Aureobasidium*, druhy *Torula*, druhy *Phialomyces*. Bylo pozorováno přerůstání druhů *Aureobasidium* a druhů *Phialomyces* v mikrofloře in-vitro. V mikrofloře izolované ze vzorků byly přítomny některé bakterie, ale nezdály se být významným faktorem ve vzniku problému.

Úsilí extrahovat a chemicky charakterizovat látky přís-

přivající k zabarvení nebylo úspěšné. Bez úspěchu byla použita jak organická, tak i anorganická rozpouštědla, k pokusu odstranit zabarvení z vinylu. Silná oxidační činidla, t.j. 5 procentní NaOCl, vybělila zabarvení, ale také vybělila barvu vinylu. Porovnání infračervených analýz extraktů jak ze zabarveného, tak z nezabarveného vinylu, neprokázalo rozdíly.

Byly provedeny pokusy k reprodukci zabarvení vzorků bazénového vinylového vyložení za laboratorních podmínek. Byl připraven písko/cementový substrát a inokulován izoláty druhů *Aureobasidium*. Vzorky vinylu byly umístěny do přímého kontaktu s inokulovaným substrátem a inkubovány při $32^{\circ}\text{C}\pm$ v komoře s vlhkostí prostředí po 90 dnů. Došlo k extenzivnímu růstu houby jak na substrátu, tak na povrchu vinylu v kontaktu se substrátem. Ovšem k žádnému poškození vinylu v podmínkách testu nedošlo.

Ze získaných výsledků a pozorování bylo vyvozeno, že zabarvení bylo nějakým způsobem svázáno s růstem typicky se vyskytujících hub půdního původu jako jsou druhy *Aureobasidium* a druhy *Phialomyces* na substrátu za mikroaerofilních podmínek v kontaktu se zadní stranou povrchu vinylu. Bylo dále uvažováno, že jako výsledek růstu hub byla produkována "in-vivo" chomáčí podhoubi látka, ne tkáň houby, která difundovala do vinylu a objevila se jako zabarvení nebo poškození návodní strany vinylového vyložení.

Pokusy "in-vivo"

Pro in-vivo pokusy byl vybrán bazén s vinylovým vyložení v Memphisu, Tennessee, kde dříve došlo k problému se zabarvením. Toto vyložení bazénu se zabarvením bylo původně instalováno na písko/cementový základ 13 let před výměnou vyložení. Zabarvení se objevilo na "podlaze" mělkého konce (hloubka 3 stopy, 0,9 m) a na bočních stěnách hlubokého konce (hloubka 5-7 stop, 1,5-2,1 m) během doby tří let před výměnou. Ačkoliv zabarvení se mohlo objevit dříve, nebylo snadné

jej upozorovat. Během tří let před výměnou vyložení byly do vody bazénu přidávány chemikálie (např. fosfonátové a akrylátové sloučeniny) k odstranění nebo zabránění zabarvení. Toto působení bylo neúspěšné.

Po odstranění původního vyložení byla provedena výše popsaná pozorování a zkoumání. Před instalací náhradního vyložení byly vybrány dvě zkušební oblasti tři stopy krát tři stopy (0,9 m x 0,9 m) v mělkém konci bazénu, kde došlo ke zabarvení původního vyložení. Původní pískocementový substrát byl na jednom místě odstraněn do hloubky 3 palců (7,5 cm). Byl nahrazen substrátem složeným z:

140 liber (63,5 kg) promytého písku do zdicí malty;

45 liber (20,4 kg) portlandského cementu typu A; a

1 libry (0,45 kg) Busanu 11-M1.

Směs byla za sucha promísena, mírně navlhčena a nanesena na podlahu bazénu. Na druhém testovacím místě nebyla provedena jiná úprava, než nanesení povrchu. Poté bylo běžným způsobem instalováno náhradní vyložení.

Vizuální pozorování dvou testovacích míst bylo prováděno periodicky během dvou plaveckých sezón následujících po výměně vyložení (t.j. doba 36 měsíců). Neobjevilo se žádné zabarvení ani na jednom ze dvou testovacích míst. Ovšem jevíly se velmi mírné náznaky, že zabarvení se znovu objevuje v poloze na "hlubokém konci", kde se zabarvení také vyskytovalo na původním vyložení.

Pokusy "In Vitro"

Ke stanovení účinnosti Busanu 11-M1 v zabránění růstu hub na písko/cementovém nebo písko/vermikulitovém substrátu byly provedeny laboratorní pokusy. Byly provedeny následující testy:

Postup s novým vyložení bazénu: smíchání za sucha

Na základě předešlých pokusů bylo usouzeno, že přidání Busanu 11-M1 do směsi základního substrátu bude inhibovat růst hub, které způsobují zabarvení. Tato úvaha byla testována přimísením Busanu 11-M1 za sucha do písko/cementové směsi v poměru (hmotnostním) jednoho dílu Busanu 11-M1, 45 dílů portlandského cementu typu A, 140 dílů promytého písku do zdicí malty. Tato směs byla inokulována suspenzí spor a podhoubí druhů *Aureobasidium*, zakryta vzorkem vinylového vyložení bazénu a inkubována v komoře s vlhkostí prostředí při $32^{\circ}\text{C} \pm$ po 90 dnů. Během období inkubace byl testovaný substrát smáčen, aby se udrželo vlhké rozhraní mezi vyložení a substrátem.

Byl připraven stejný substrát bez Busanu 11-M1, inokulován, inkubován a zvlhčován stejným způsobem jako substrát s Busanem 11-M1.

Po 30, 60 a 90 dnech bylo provedeno vizuální pozorování. Povrch substrátu byl zkoumán stereoskopickými mikroskopickými technikami. Po 30 dnech byl pozorován podstatný vývoj hyf a klíčení konidií na površích substrátu, který neobsahoval Busan 11-M1. Žádný vývoj hyf nebyl pozorován na substrátu obsahujícím Busan 11-M1. Několik hyf bylo pozorováno na vnějších površích vinylu protilehlým k povrchům v kontaktu se substrátem obsahujícím Busan 11-M1. Hyfy byly pozorovány jak na kontaktním povrchu, tak na vnějším povrchu vinylu, který byl v kontaktu se substrátem neobsahujícím Busan 11-M1.

Podobné výsledky byly pozorovány při zkoumáních provedených po 60 a 90 dnech inkubace. Sporulace druhů *Aureobasidium* a několika vzdušnou cestou kontaminujících hub byla pozorována po 60 dnech inkubace na vzorcích, které neobsahovaly Busan 11-M1.

Po 90 dnech inkubace byla sporulace pozorována na následující površích:

- povrch substrátu neobsahujícího Busan 11-M1;

- vinylový povrch v kontaktu se substráty neobsahujícími Busan 11-M1;

- vnější povrch vinylu v kontaktu se substrátem neobsahujícím Busan 11-M1; a

- vnější povrch vinylu v kontaktu se substrátem obsahujícím Busan 11-M1.

Po 90 dnech inkubace nebyla žádná sporulace pozorována na následujících površích:

- povrch substrátu obsahující Busan 11-M1; a

- povrch vinylu v kontaktu se substrátem obsahujícím Busan 11-M1.

Z těchto pozorování byly učiněny následující závěry:

- Busan 11-M1 inhibuje vývoj hýf a zabraňuje sporulaci druhů *Aureobasidium* na povrchu substrátu, kde byl za sucha přimísen do substrátu;

- Busan 11-M1 inhibuje sporulaci druhů *Aureobasidium* na vinylových površích v přímém kontaktu se substráty obsahujícími Busan 11-M1; a

- Busan 11-M1 se nezmirňuje nebo nedifunduje do vinylového vyložení, které je v přímém kontaktu se substrátem obsahujícím Busan 11-M1. Toto bylo vyvozeno z důkazu růstu houby na povrchu vinylu protilehlém k povrchu, který byl v kontaktu se substrátem obsahujícím Busan 11-M1.

Postupy nahrazení vyložení bazénu - postřík latexem

Byl zkoumán alternativní způsob k přimísení Busanu 11-M1 za sucha do základního substrátu. Potřeba této alternativy byla založena na vypuštění požadavku na výměnu existujícího substrátového podkladu v bazénech, kde bude prováděna výměna vyložení. Na základě výše uvedených úspěšných výsledků, bylo usouzeno, že místní aplikace Busanu 11-M1 na povrch substrátového podkladu až na místě bude inhibovat zabarvení způsobené houbami. Tato hypotéza byla testována následujícím postupem.

Byl vyvinut latexový emulzní přípravek obsahující Busan 11-M1, který může být rozstříkován nebo natírán na povrchy substrátového podkladu. Tento přípravek byl následující:

materiál	procenta celkové hmotnosti
Cellosize hydroxyethylcelulosa (1% roztok QP-15.000 M Union Carbide HEC)	76,8
Busan 11-M1 - jak byl dodán	18,3
akrylový latex - UV-433 (Union Carbide UCAR Vehicle 443 celkem tuhý podíl - 41% hmotnosti)	4,8
Busperse 39 - jak byl dodán (Buckman Labs - polyakrylát sodný)	0,1

Tento přípravek má vodný základ a viskozitu vhodnou pro aplikaci rozstříkáním za použití běžného rozstříkovacího natěračského zařízení nebo nátěru štětcem. Zařízení pro výrobu přípravku a rovněž rozstříkovací zařízení může být snadno očištěno jednoduchým promytím a vypláchnutím vodou. Stabilita produktu byla ověřena tradičními postupy používanými k testování stability komerčních latexových nátěrových emulzí a produktů pro vytváření povlaků. Přípravek může být smísen v dodaném zásobníku před použitím.

Byla provedena řada laboratorních testů účinnosti Busanu 11-M1 v tomto přípravku ve spojení s testy prováděnými pro postupy mísení za sucha popsány výše. Přípravek obsahující Busan 11-M1 byl rozstříkován na testované písko/cementové substráty na úrovni odpovídající jednomu galonu (3,8 l) na sto čtverečních stop (9,2 m²) povrchu substrátu. Toto poskytló úroveň Busanu 11-M1 1,8 libry (0,8 kg) na 100 čtverečních

stop (9,2 m²) povrchu substrátu. Přípravek aplikovaný na substrát byl ponechán částečně zaschnout (t.j. ponechán po čtyři hodiny) před inokulací a inkubací. Stejná pozorování jako u postupu smísení za sucha byla prováděna po 30, 60 a 90 dnech. Výsledky a pozorování byly porovnány s kontrolními šaržemi přípravku neobsahujícími Busan 11-M1.

Pozorování potvrdila, že Busan 11-M1 aplikovaný ve vodné latexové emulzi na úrovni asi 1,8 libry (0,8 kg) Busanu 11-M1 na 100 čtverečních stop (9,2 m²) povrchu substrátu bude inhibovat růst druhů *Aureobasidium* za testovaných podmínek.

Jiné latexové emulzní přípravky obsahující Busan 11-M1 zahrnují:

materiál	procenta celkové hmotnosti
Přípravek 2	
1% QR 708 roztok ve vodě (urethanový zahušťovač - Union Carbide)	76,8
Busan 11-M1	18,3
akrylový latex MV-23 (43% tuhého podílu) (Rohm and Haas)	4,6
Busperse 39 (Buckman Laboratories)	0,1
ethylenglykolmonobutylether (vytvářeč filmu)	0,2

Přípravek 3

2% RM 1020 roztok ve vodě 77,0
(Rohm & Haas)

Busan 11-M1 18,3

Aquamac 430 (44.5% tuhého podílu) 4,4
(McWhorter akrylová emulze)

Tamol 850 0,1
(Rohm & Haas)

ethylenglykolmonobutylether 0,2

Přípravek 4

1,2% QP - 30000 HEC ve vodě 77,0
(Union Carbide)

Busan 11-M1 18,3

Nocryl A-625 4,4
(45% roztok Zeneca Resins)

BSI 75 0,1
(Buckman Laboratories)

ethylenglykolmonobutylether 0,2

Přípravek 5

Natrosol 250 HR HEC (1% roztok) (Aqualon, Inc.)	76,0
Busan 11-M1	18,3
akrylová pryskyřice Neocryl A-640 (40% tuhého podílu, Zeneca Resins)	4,0
Orotan 930 (Rohm & Haas)	0,1
ethylenglykolmonobutylether	0,2

Přípravek 6

2% MPA 1075 ve vodě (Bentonite, Rheox)	77,5
Busan 11-M1	18,3
Synthemul 40-412 (50% tuhého podílu, Reichhold)	3,9
Colloid 226-35 Dispersant (Allied Colloids)	0,1
ethylenglykomonobutylether	0,2

Doplňkové pokusy

Kompatibilita vinylového vyložení

K ověření kompatibility kontinuálního kontaktu povrchů vinylového vyložení se substráty obsahujícími Busan 11-M1 byla provedena serie pozorování. Fyzikální vzhled vzorků vyložení použitých v účinnostních studiích byl zkoumán a porovnán se vzorky nového vyložení. Tyto vzorky byly rovněž porovnány s těmi, které byly v kontaktu se substrátem neobsahujícím Busan 11-M1. Nové vzorky vinylového vyložení byly také umístěny do přímého kontaktu s vlhčeným Busanem 11-M1 (jak byl dodán) po dobu 150 dnů a žádné rozdíly fyzikálních vlastností kteréhokoliv z těchto vzorků vinylu nebyly postřehnutelné. Žádná dřívější informace nenaznačuje problémy nekompatibility a Busan 11-M1 je komerčně užíván jako aditivum v substrátech vyráběných z různých vinylových plastů.

Studie vyluhování barya

Byla rovněž vznesena otázka k Busanu 11-M1, který je používán v navrhovaných aplikacích, z hlediska příspěvku k nebezpečné úrovni rozpustného Ba v podzemních vodách. Vzorky substrátů použitých v účinnostních studiích byly analyzovány nezávislou laboratoří na rozpustné Ba ve výluzech. Testy byly provedeny v souladu s "Federal Register Vol. 45, No. 98, Part 261 "Identification and Listing of Hazardous Waste," Subpart C, 261.24. Výsledky ukazují, že úroveň barya ve výluzech jsou nižší než 5.0 mg/l. Tato úroveň je značně pod úrovní "vyšší než 100 mg/l", která je spodním limitem, který EPA klasifikuje jako nebezpečný.

Jiná provedení předloženého vynálezu mohou být zřejmá odborníku v oboru z úvah o specifikaci a provádění předloženého vynálezu zde uvedených. Uvádí se, že specifikace a příklady jsou považovány pouze za příkladné a skutečný rozsah a duch předloženého vynálezu bude vyznačen následujícími nároky.

PATENTOVÉ NÁROKY

upravené nároky

1. Způsob zabránění a/nebo snížení mikrobiologicky ovlivněné koroze v uzavřeném prostředí, které je mezi hostitelskou složkou a vyložení, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že zahrnuje krok přidání nebo aplikace přípravku, který obsahuje boritan, v oblasti náchylné ke korozi v množství účinném zabránit a/nebo snížit korozi.

2. Způsob pro a) řízení a/nebo snížení růstu, nebo b) zabránění a/nebo snížení zbarvení způsobeného alespoň jedním anaerobním, fakultativně anaerobním nebo mikroaerofilním mikroorganismem v uzavřeném prostředí náchylném k uvedenému růstu nebo zbarvení, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že zahrnuje krok přidání nebo aplikace přípravku obsahujícího boritan v oblasti v uvedeném uzavřeném prostředí v množství účinném řídit a/nebo snížit růst, nebo zabránit a/nebo snížit zbarvení, kde uvedená oblast je na povrchu

a) potrubí nebo substrátového podkladu bazénu;

a/nebo

b) vyložení na ně aplikovaného,

příčemž uvedené zbarvení se výhodně vyskytuje v uzavřené oblasti nebo na vyložení.

3. Za sucha smíšená směs pro použití v zabránění nebo snížení zbarvení způsobeného z části alespoň jedním anaerobním, fakultativně anaerobním nebo mikroaerofilním mikroorganismem, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že obsahuje :

a) písek a/nebo vermikulit, b) suchý cement, a c) množství boritanu účinné v zabránění nebo snížení zbarvení způsobeného mikroorganismem.

~~80121~~

upravené nároky

4. Způsob podle nároku 1 nebo 2 nebo směs podle nároku 3, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že boritanem je metabo- ritan, pyroboritan, tetraboritan nebo jejich směs.

5. Způsob nebo směs podle nároku 4, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že metaboritanem je metaboritan vápenatý nebo metaboritan barnatý.

6. Způsob podle nároku 1 nebo 2 nebo směs podle nároku 3, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že boritanem je boritan sodný, boritan amonný, boritan olovnatý, boritan lithný, boritan hořečnatý, boritan draselný, boritan strontnatý, boritan zinečnatý nebo kyselina boritá nebo jejich směsi.

7. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že přípravek je aplikován rozstříkáním.

8. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že přípravek je latexový přípravek na vodné bázi a/nebo ve formě emulze.

9. Substrátový podklad bazénu, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že obsahuje za sucha smíchanou směs podle nároku 3.

10. Způsob podle nároku 2, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že uvedené potrubí má vnitřní povrch a kde povrch uvedeného vyložení hraničí s uvedeným vnitřním povrchem.

11. Způsob podle nároku 2, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že uvedené potrubí nebo substrátový podklad bazénu a/nebo uvedené vyložení má mezery, trhliny nebo obojí.