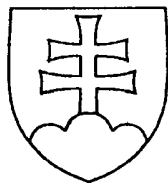


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 22.03.93
(31) Číslo prioritnej prihlášky:
(32) Dátum priority:
(33) Krajina priority:
(43) Dátum zverejnenia: 11.07.95
(86) Číslo PCT: PCT/GB93/00139, 22.03.93

(21) Číslo dokumentu:

1131-94

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

C 23 F 11/12

(71) Prihlasovateľ: BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL, INC., Memphis, TN, US;
NORTH SEA FLUIDS LTD., Rainham, Kent, GB;

(72) Pôvodca vynálezu: Williams Dennis Colin, Upchurch, Kent, GB;
Rycroft Christopher Peter, Rainham, Kent, GB;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Chemický prostriedok na úpravu vody a jeho použitie**

(57) Anotácia:
Spôsob úpravy vody na zabránenie korózie a/alebo tvorby usadenín zahŕňa pridávanie účinného množstva aspoň jedného jedno- alebo viacsýtnych alkoholov do upravovanej vody. Výhodne pozostáva spôsob z pridania zmesi aspoň dvoch jedno- alebo viacsýtnych alkoholov. Spôsob môže navyše zahŕňať pridanie jednej alebo viacerých z nasledujúcich prímiesí: polyakrylovú kyselinu so zmiešanou molekulovou hmotnosťou a/alebo aspoň jednu jej soľ; lignosulfát neobsahujúci chróm; a aspoň jednu karboxylovú kyselinu a/alebo aspoň jednu jej soľ, pričom táto karboxylová kyselina sa líši od uvedenej polyakrylovej kyseliny.

Spôsob úpravy vody a chemický prostriedok na uskutočňovanie tohto spôsobu

Oblasť techniky

Vynález sa týka chemického prostriedku použiteľného na úpravu vody na zabránenie korózie a/alebo tvorby usadenín, najmä použiteľného na zabránenie, prevenciu alebo riadenie korózie a/alebo tvorby usadenín v prívodnom vodovodnom potrubí a zariadení a pridružených tepelných výmenníkoch, a tiež najmä použiteľného na zabránenie, prevenciu alebo riadenie korózie a tvorby usadenín v prenosových médiách tepla. Vynález sa tiež týka spôsobu použitia takéhoto chemického prostriedku. V špecifickom uskutočnení sa vynález týka aplikácie tohto prostriedku a spôsobu jeho použitia v prípadoch, v ktorých je ako prenosové médium tepla použitá geotermálna horúca voda a para.

Doterajší stav techniky

Môže byť citované množstvo príkladov priemyselných aj iných využití, v ktorých je ako prenosové médium tepla použitá podzemná voda (t.j. studničná voda). V niektorých oblastiach sveta je napríklad dosiahnuteľná horúca geotermálna voda a para v takých podzemných hĺbkach, že môže byť ekonomickým spôsobom využívaná. V takých oblastiach súčasne ceny fosílnych palív a znečistenie spôsobené týmito fosílnymi palivami značne zvyhodňuje využitie geotermálneho tepla na poháňanie zariadení, ako sú elektrické generátory.

Geotermálne teplo je tiež na tento účel využívané stále viac. Toto teplo môže byť tiež použité na vytvorenie horúcej úžitkovej vody na iné použitie, ako je vykurovanie budov alebo uskutočňovanie chemických postupov.

Typický "geotermálny obvod" pozostáva z vytvorenia studničného vrtu do vhodného porézneho skalného útvaru alebo vodonosnej vrstvy do hĺbky dostatočnej na zaistenie požadovaného objemu vody. Hĺbka sa môže výrazne meniť v závislosti

na geologickom usporiadaní okolitých vrstiev. Studňa je obvykle opatrená ponorným čerpadlom, hoci v niektorých prípadoch je tlak vody alebo pary v studni dostatočný na vytlačenie na povrch. Na povrchu je geotermálna voda a/alebo para vedená jedným alebo niekoľkými tepelnými výmenníkmi na vytvorenie horúcej úžitkovej vody alebo pary pre, napríklad, turbínou poháňaný elektrický generátor. Po prechode tepelným výmenníkom (tepelnými výmenníkmi je voda vrátená do zeme odpadnou studňou vyvrtanou do vopred stanovenej vhodnej hĺbky, čím je geotermálny obvod dokončený.

Studničná voda je tiež stále častejšie používaná ako prenosové médium tepla pre klimatizačné/tepelné prečerpávacie systémy. Je použitý rovnaký základný geotermálny obvod, ako podľa opisu v predchádzajúcom odstavci až na to, že nie je použitá horúca voda.

Vážnym problémom spojeným s použitím podzemnej vody ako prenosového média tepla je to, že podzemná voda má takmer vždy vysoký obsah minerálnych látok, ktorý často vedie ku korózii vodovodného potrubia a tepelných výmenníkov. Táto korózia znižuje životnosť týchto systémov. Iným vážnym problémom je tvorba usadenín v systéme, ktorá tiež znižuje životnosť a účinnosť systémov zanášaním vodovodného potrubia a tepelných výmenníkov.

Všeobecne, zvlášť keď je použitá geotermálna horúca voda a/alebo para, sú v tejto oblasti tri základné problémy na vyriešenie:

a) usadzovanie železných usadenín obsahujúcich síru na kovových povrchoch, ktoré je spôsobené priamym kontaktom H_2S rozpusteného v geotermálnej vode alebo prirodzenými vysokými úrovňami železa viazaného na síru s nižším mocenstvom, vo vode;

b) vysoké rýchlosti korózie kovových povrchov, spôsobené priamym kontaktom s H_2S ; a

c) usadzovanie rôznych druhov usadenín na kovových povrchoch, spôsobené chemickým zložením jednotlivých geotermálnych vôd, ktoré sú použité.

Problémy spojené s využitím podzemnej vody sú tiež spojené, v menšom, alebo niekedy vo väčšom rozsahu, v závislosti na geografickej oblasti, s povrchovou vodou, napríklad riečnou vodou.

Napriek tomu sú známe spôsoby riadenia, prevencie alebo zabránenia korózie a usadzovania vo vodovodných systémoch a pridružených tepelných výmenníkoch v niektorých prípadoch primerane účinné, sú tiež v niektorých prípadoch ďaleko od optimálneho riešenia.

Jedným známym spôsobom bolo pridanie zmesi určitých akrylátov a fosforečnanov do geotermálnej vody. Bolo tiež navrhnuté chrániť kovové povrchy použitím výrobkov na báze amínu, ktorý tvorí film. Hoci tieto techniky boli zdokonalené do značnej účinnosti, v niektorých vysoko korozívnych systémoch, je stále žiadúce nájsť iné techniky, ktoré by boli výhodnejšie.

Cieľom vynálezu je formulovať chemický prostriedok na riadenie, prevenciu alebo zabránenie korózie a tvorby usadenín vznikajúcich vo vodovodnom a parnom potrubí a zariadení a pridružených tepelných výmenníkoch využívajúcich vodu ako prenosové médium tepla.

Podstata vynálezu

Podľa vynálezu spôsob úpravy vody na zabránenie korózie a/alebo tvorby usadenín zahrňuje, za účelom zabránenia korózie a/alebo tvorby usadenín, pridanie do tejto vody účinného množstva aspoň jedného jedno- alebo viacsýtného alkoholu, výhodne zmes aspoň dvoj- alebo viacsýtnych alkoholov. Spôsob podľa vynálezu môže navyše zahrňovať pridanie do vody jednej alebo viac z nasledujúcich prímiesi: polyakrylovú kyselinu so zmiešanou molekulovou hmotnosťou a/alebo aspoň jednu jej soľ; lignosulfát neobsahujúci chróm; a aspoň jednu karboxylovú kyselinu a /alebo aspoň jednu jej soľ, pričom táto karboxylová kyselina sa líši od uvedenej polyakrylovej kyseliny.

Predmetom vynálezu je ďalej chemický prostriedok, ktorý

obsahuje:

- a. aspoň jeden jedno- alebo viacsýtny alkohol, výhodne zmes aspoň dvoch jedno- alebo viacsýtnych alkoholov;
- b. polyakrylovú kyselinu so zmiešanou molekulovou hmotnosťou a/alebo aspoň jednu jej soľ; a
- c. aspoň jeden lignosulfát neobsahujúci chróm,

pričom zlúčeniny a - c sú prítomné v množstve účinnom na úpravu vody na zabránenie korózie a/alebo tvorby usadenín.

Chemický prostriedok podľa vynálezu môže ďalej obsahovať aspoň jednu karboxylovú kyselinu a/alebo aspoň jednu jej soľ, pričom táto karboxylová kyselina sa líši od uvedenej polyakrylovej kyseliny. Karboxylová kyselina a/alebo jej soľ môže byť pridaná do prostriedku, aby sa znížilo jeho pH pod hodnotu 7,0. Prostriedok podľa vynálezu môže prípadne tiež obsahovať metabisulfit sodný, amónny alebo draselný, kyselinu askorbovú alebo jej soľ, a/alebo N,N-di(nižší alkyl)amid karboxylovej kyseliny s priamym reťazcom.

Účinné ingrediencie prostriedku a spôsobu podľa vynálezu môžu byť zmiešané v širokom rozsahu hmotnostných pomerov. Za účelom dosiahnutia optimálnych výsledkov bude prevládať zmes jedno- a viacsýtnych alkoholov. Výhodné prostriedky sa nachádzajú v nasledujúcich rozsahoch:

Ingrediencie	obsah	výhodný obsah	zvlášť výhodný obsah
Alkoholy	50-100 %	60-97 %	80-97 %
Polyakrylová kyselina	0-50 %	1-38 %	1-28 %
Karboxylová kyselina	0-12 %	0-5 %	1-5 %
Lignosulfát	0-50 %	1-38 %	1-18 %

Zmes jedno- a viacsýtnych alkoholov výhodne obsahuje

prevládajúce množstvo, to je viac ako 50 % viacsýtnych alkoholov. Viacsýtne alkoholy môžu byť nízkej až strednej molekulovej hmotnosti od približne 62 do 496. Typickými predstaviteľmi týchto alkoholov sú etylénglykol, propylénglykol, tripropylénglykol, propan-1,2-diol, tetrametylénglykol, butan-1,4-diol, butan-1,2-diol, butan-1,3-diol, glycerín, polyglycerín, izoamylénglykol, pinakol, 1-metylgycerín, 1,2,4-butantriol, 1,2-pentadiol, 1,4-pentadiol, pentametylgykol, 1,2,3-pentatriol a tiež polyglykoly, ako je napríklad polyetylénglykol a polypropylénglykol.

Výhodné sú trioly a zvlášť výhodným triolom je glycerín. Tiež výhodným je polyglycerín s priemerným počtom uhlíkov 13 až 14.

Jednosýtnymi alkoholmi môžu byť tie, ktoré majú molekulovú hmotnosť približne 34 a 142. Typickými predstaviteľmi takýchto alkoholov sú etanol, propanol, n-butanol, izobutanol, t-butanol, pentanol, hexanol, benzylalkohol a alkoholy s počtom atómov uhlíka 7 a 8.

Polyakrylové kyseliny (PAA) so zmiešanou molekulovou hmotnosťou a ich soli, ktoré môžu byť použité v spôsobe podľa vynálezu sú vo vode rozpustné oligoméry a polyméry s nízkou molekulovou hmotnosťou. Sú dosiahnuteľné v širokom rozsahu molekulových hmotností a rozloženia molekulových hmotností. Výhodné PAA sú tie, ktoré majú priemernú molekulovú hmotnosť menšiu ako 8000 a majú relatívne široké rozloženie molekulových hmotností. Takéto materiály sú komerčne dostupné, napríklad pod ochrannými značkami Plexisol od firmy Huls a Paraloid a Acrysol 20 od firmy Rohm & Haas.

Karboxylovými kyselinami môžu byť kyseliny s relatívne nízkou až strednou molekulovou hmotnosťou, ktoré sú rozpustné vo vode. Karboxylová kyselina alebo jej soľ je všeobecne pridávaná na reguláciu pH na neutrálnu alebo kyslú, výhodne mierne kyslú úroveň oproti normálnej zásaditosti viacsýtnych alkoholov. Príklady týchto kyselín, ktoré môžu byť použité, sú napríklad kyselina octová, propiónová, maslová, citrónová, itakonová, maleinová a jantárová.

Lignosulfáty neobsahujúce chróm sú materiály komerčne

dostupné. Môže byť použitý akýkoľvek lignosulfát neobsahujúci chróm. Obvyklými materiálmi sú materiály komerčne dostupné pod ochrannými známkami Borrospere, ktorý je vyrábaný nórskou firmou Borregaard, a Maracel, ktorý je vyrábaný firmou Marathon Chemical CO.

Na dosiahnutie najlepších výsledkov je použité aspoň 1,0 a zvlášť výhodne aspoň 1,5 dielu prostriedkov podľa vynálezu na milión dielov (ppm) vody. Pokiaľ je v strede záujmu dosiahnutie určitých výsledkov, neexistuje horné obmedzenie pre množstvo prostriedkov podľa vynálezu, ktoré môže byť použité. Z ekonomických dôvodov je však obvykle žiadúce nepoužiť väčšie množstvo ako približne 200 až 300 ppm. Väčšie množstvá ako tieto môžu byť vo väčšine prípadov jednoducho nadbytočné.

Ingrediencie prostriedkov podľa vynálezu sú obvykle rozpustené vo vhodnom rozpúšťadle, výhodne vo vode, pred pridaním do upravenej vody. Koncentrácia prostriedku vo vode nie je kritická, ale je výhodné, aby koncentrácia bola taká, že viskozita roztoku je dostatočne nízka na ľahkú manipuláciu pri vstrekovani do upravovanej vody. Koncentrácia až do 25 % hmotnostných vo vode môže poskytovať vhodnú viskozitu na čerpanie a uľahčuje dávkovanie malých množstiev účinných ingrediencií.

Miestom vstrekovania prostriedku podľa vynálezu môže byť akýkoľvek bod od dna studne až k povrchu zeme. Presný bod vstrekovania bude obvykle daný výhodnosťou, ale optimálny bude v bode, kde bude udržiavaný minimálny kontakt medzi neupravenou vodou a oceľovým pažením studne. Výhodným bodom na pridávanie prostriedku podľa vynálezu je teda najnižší koniec paženia studne. Vo väčšine prípadov bude však vstrekovanie prostriedkov uskutočňované na úrovni povrchu zeme, kde je táto operácia omnoho jednoduchšia. Na vstrekovanie sú použité bežné zariadenia pre vstrekovanie kvapalín.

Spôsob a prostriedky podľa vynálezu sú výhodné, pretože nepredstavujú žiadne problémy pre životné prostredie. Prostriedky podľa vynálezu sú biodegradovateľné na jednoduché neškodné produkty, ktoré po návrate do zeme prostredníctvom

odpadovej studne, nespôsobia škodlivé znečistenie podzemnej vody.

Za účelom stabilizácie prostriedku pred použitím a uľahčenie rozptýlenia prostriedku pri pridaní do upravenej vody môže byť do prostriedku podľa vynálezu vedľa už uvedeníých ingrediencií pridané aniónové povrchovo aktívne činidlo. Typické aniónové povrchovo aktívne činidlá zahŕňujú alkylsulfonáty sodné s lineárnym reťazcom, ako je Tergitol sulfonát (Union Carbide) a Triton X 100 sulfonát (Rohm & Haas).

Pri určitých aplikáciach, v závislosti na chemickom zložení podzemnej vody, môžu byť pridané ďalšie zložky do prostriedkov, ako je všeobecne známe. Príklady takýchto prídavných ingrediencií sú kyselina askorbová, N,N-dialkylamidy mastných kyselín s lineárnym reťazcom a metabisulfit sodný, amónny alebo draselný. Kyselina askorbová je užitočná, pokiaľ koncentrácia kyslíka v podzemnej vode prekračuje 1 ppm. Dialkylamidy sú užitočné, keď podzemná voda môže byť znečistená uhľovodíkmi. Metabisulfity sú užitočné, keď úroveň kyslíka v podzemnej vode prekračuje 1 ppm. Tieto prídavné ingrediencie by mali byť použité len v minimálnych množstvách. Obvykle by malo byť použité 10 až 200 ppm hmotnostných založených na hmotnosti upravovanej vody.

Nasledujúci príklad predstavuje aplikáciu prostriedku a spôsobu podľa vynálezu. Malo by byť zrejmé, že vynález nie je obmedzený týmto jedným určitým príkladným uskutočnením.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Prostriedok podľa vynálezu bol aplikovaný na úpravu vody v geotermálnom okruhu použitom na tvorbu pary na výrobu elektriny v Strednej Európe. Geotermálna studňa bola umiestnená približne dva kilometre od miesta inštalácie tepelných výmenníkov. Potrubie od studne k tepelným výmenníkom malo priemer 50 centimetrov a systém bol schopný privádzať 400 kubických metrov za hodinu. Studňa bola vybavená ponorným čerpadlom vhodnej veľkosti, ktoré bolo umiestnené v nádrži

geotermálnej horúcej vody približne 110 metrov pod úrovňou povrchu zeme.

Analýza vody z tejto studne naznačila, že táto voda obsahuje relatívne vysoké množstvá látok zahrňujúcich aspoň minerálne látky znázornené v nasledujúcej tabuľke:

Katióny	ppm	mmol/l	Anióny	ppm	mmol/l
Na ⁺	10050	436,96	HCO ₃ ⁻	312	5,12
K ⁺	128	3,27	Cl ⁻	10560	523,55
Ca ⁺⁺	1720	43	SO ₄ ⁻⁻	1020	10,63
Mg ⁺⁺	357	14,69	HS ⁻	15,6	0,47

Veľkosť korózie spôsobená touto vodou bola meraná inštalovaním sondy Crrator na výstup jedného z tepelných výmenníkov. Navyše boli nainštalované korozívne tesniace dosťičky v potrubí na úrovni povrchu zeme v blízkosti vstrekovania prostriedku podľa vynálezu.

Zatiaľ čo čerpadlo dodávalo približne 260 kubických metrov geotermálnej horúcej vody za hodinu, bol do potrubia pridávaný, na úrovni povrchu zeme a s rýchlosťou 10 gramov na kubický meter (10 ppm) vody pretekajúci systémom, prostriedok podľa vynálezu nasledujúceho zloženia:

Polyglycerín	
(priemerný počet atómov uhlíka 13-14)	40 %
Tripropylénglykol	10 %
PAA ¹ so zmiešanou molekulovou hmotnosťou	21%
Lignosulfát neobsahujúci chróm	4 %
Kyselina citrónová rozriedená v H ₂ O	
na upravenie pH na hodnotu 8,5	25 %

1/ tu použitá PAA so zmiešanou molekulovou hmotnosťou je výrobok Acrysol 20 od firmy Rohm & Haas.

Po 24 hodinách bola rýchlosť pridávania prostriedku

podľa vynálezu znížená na približne 2,5 gramu na kubický meter.

Hodnoty odčítané sondou Corrator, ktoré boli periodicky odoberané po časovom období jedného mesiaca, naznačili rýchlosť korózie približne 0,01 μm za rok. V tomto okamžiku bola dávkovacia rýchlosť znížená na 1,5 gramov na kubický meter a test pokračoval ďalšie dva týždne. Po celé toto časové obdobie zostali údaje odčítané sondou Corrator konštantné a to 0,01 μm za rok.

Na konci šesťtýždňového testovacieho obdobia boli odobrané a otestované korozívne testovacie doštičky. Hmotnostné straty naznačili rýchlosť korózie približne 0,05 mm za rok.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob úpravy vody na zabránenie korózie a/alebo tvorby usadenín, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrňuje pridávanie účinného množstva aspoň jedného jedno- alebo viacsýtneho alkoholu do upravovanej vody.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa pridáva zmes aspoň dvoch jedno- alebo viacsýtnych alkoholov.

3. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zmes je zmesou polyglycerínu a tripropylénglykolu.

4. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že navyše zahrňuje pridanie polyakrylovej kyseliny so zmiešanou molekulovou hmotnosťou a/alebo aspoň jednej jej soli, do upravovanej vody.

5. Spôsob podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že navyše zahrňuje pridanie lignosulfátu neobsahujúceho chróm, do upravovanej vody.

6. Spôsob podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že navyše zahrňuje pridanie aspoň jednej karboxylovej kyseliny a/alebo aspoň jednej jej soli, do upravovanej vody, pričom táto karboxylová kyselina sa líši od uvedenej polyakrylovej kyseliny.

7. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že navyše zahrňuje pridanie lignosulfátu neobsahujúceho chróm, do upravovanej vody.

8. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že navyše zahrňuje pridanie jednej karboxylovej kyseliny a/alebo aspoň jednej jej soli, do upravovanej vody.

9. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že navyiac zahrňuje pridanie jednej karboxylovej kyseliny a/alebo aspoň jednej jej soli, do upravovanej vody.

10. Spôsob podľa nároku 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že navyiac zahrňuje pridanie polyakrylovej kyseliny so zmiešanou molekulovou hmotnosťou a/alebo aspoň jednej jej soli, do upravovanej vody, pričom táto polyakrylová kyselina sa líši od uvedenej karboxylovej kyseliny.

11. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že do upravovanej vody sa pridáva prostriedok obsahujúci 50 až 100 % hmotnostných uvedenej zmesi jedno- a viacsýtnych alkoholov; 0 až 50 % hmotnostných polyakrylovej kyseliny so zmiešanou molekulovou hmotnosťou a/alebo aspoň jednej jej soli; 0 až 50 % hmotnostných lignosulfátu neobsahujúceho chróm; a 0 až 5 % hmotnostných aspoň jednej karboxylovej kyseliny a/alebo aspoň jednej jej soli, pričom táto karboxylová kyselina sa líši od uvedenej polyakrylovej kyseliny.

12. Spôsob podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že do upravovanej vody sa pridáva prostriedok obsahujúci 60 až 97 % hmotnostných uvedenej zmesi jedno- a viacsýtnych alkoholov; 1 až 38 % hmotnostných polyakrylovej kyseliny so zmiešanou molekulovou hmotnosťou a/alebo aspoň jednej jej soli; 1 až 38 % hmotnostných lignosulfátu neobsahujúceho chróm; a 0 až 5 % hmotnostných aspoň jednej karboxylovej kyseliny a/alebo aspoň jednej jej soli.

13. Spôsob podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedený prostriedok obsahuje 80 až 97 % hmotnostných uvedenej zmesi jedno- a viacsýtnych alkoholov; 1 až 28 % hmotnostných polyakrylovej kyseliny so zmiešanou molekulovou hmotnosťou a/alebo aspoň jednej jej soli; 1 až 18 % hmotnostných lignosulfátu neobsahujúceho chróm; a 1 až 5 % hmotnostných aspoň jednej karboxylovej kyseliny a/alebo as-

poň jednej jej soli.

14. Chemický prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje a) aspoň jeden jedno- alebo viacsýtny alkohol; b) polyakrylovú kyselinu so zmiešanou molekulovou hmotnosťou a/alebo aspoň jednu jej soľ; a c) aspoň jeden lignosulfát neobsahujúci chróm, pričom ingrediencie a - c sú prítomné v množstve účinnom na úpravu vody na zabránenie korózie a alebo tvorby usadenín.

• 15. Chemický prostriedok podľa nároku 14, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje zmes aspoň dvoch jedno- alebo viacsýtnych alkoholov.

• 16. Chemický prostriedok podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že navyše obsahuje aspoň jednu karboxylovú kyselinu a/alebo aspoň jednu jej soľ, pričom táto karboxylová kyselina sa líši od uvedenej polyakrylovej kyseliny.

17. Chemický prostriedok podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedená aspoň jedna karboxylová kyselina a/alebo aspoň jedna jej soľ je prítomná v účinnom množstve na zníženie pH prostriedku na hodnotu menšiu alebo rovnú 7,0.

• 18. Chemický prostriedok podľa nároku 17, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedená aspoň jedna karboxylová kyselina a/alebo aspoň jedna jej soľ je prítomná v účinnom množstve na zníženie pH prostriedku na hodnotu menšiu alebo rovnú 7,0.

• 19. Chemický prostriedok podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje 60 až 97 % hmotnostných uvedenej zmesi jedno- a viacsýtnych alkoholov; 1 až 38 % hmotnostných polyakrylovej kyseliny so zmiešanou molekulovou hmotnosťou alebo jej soli; 1 až 38 % hmotnostných lignosulfátu neobsahujúceho chróm.

20. Chemický prostriedok podľa nároku 19, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že navyiac obsahuje až 12 % hmotnostných aspoň jednej karboxylovej kyseliny a/alebo aspoň jednej jej soli, pričom táto karboxylová kyselina sa líši od uvedenej polyakrylovej kyseliny.

21. Spôsob podľa nároku 20, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje 80 až 97 % hmotnostných uvedenej zmesi jedno- a viacsýtnych alkoholov; 1 až 18 % hmotnostných polyakrylovej kyseliny so zmiešanou molekulovou hmotnosťou alebo jej solí; 1 až 12 % hmotnostných jednej alebo viac karboxylových kyselín alebo jej solí; 1 až 28 % hmotnostných lignosulfátu neobsahujúceho chróm

22. Spôsob podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedený polyglycerín má priemerný počet atómov uhlíka 13 až 14.