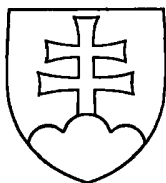


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 29.03.95
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/231 715
(32) Dátum priority: 22.04.94
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 04.06.97
(86) Číslo PCT: PCT/US95/03897, 29.03.95

(21) Číslo dokumentu:

1341-96

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

A 01N 59/14
C 23F 11/18
C 09D 5/14

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

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

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Prípravok na zabránenie/zníženie korózie alebo tvorby škvrn mikroorganizmami a spôsob ochrany**

(57) Anotácia:
Prípravok na zabránenie a/alebo zníženie mikrobiologicky ovplyvnenej korózie a na ničenie a/alebo zníženie rastu aspoň jedného anaeróbného, fakultatívne anaeróbného alebo mikroaerofilného mikroorganizmu. Prípravok obsahuje boritan a aplikuje sa v účinnom množstve v oblasti náchylnej na mikrobiologicky ovplyvnenú koróziu a/alebo rast anaeróbných, fakultatívne anaeróbných alebo mikroaerofilných mikroorganizmov. Ďalej sa nárokovujú spôsoby použitia prípravkov obsahujúcich boritany.

Prípravok na zabránenie/zníženie korózie alebo tvorby škvrn mikroorganizmami a spôsob ochrany

Oblasť techniky

Predložený vynález sa vzťahuje na určité prípravky a spôsoby užitočné na zabránenie a/alebo zníženie mikrobiologicky ovplyvnenej korózie a tvorby škvrn (zafarbenia) vznikajúcej napríklad v uzavretom prostredí.

Mikrobiologicky ovplyvnená korózia ("microbiologically influenced corrosion", MIC) vnútorných povrchov zariadení ako sú potrubia, nádrže a súčiastok na prenos tepla navyše s nie-MIC elektrochemicky ovplyvnenou koróziou vedie k rozsiahlym "odstraňovacím a nahradzovacím" projektom údržby. To je zvyčajne veľmi nákladné a časovo náročné.

Alternatívny spôsob používaný v niektorých situáciách je vytvorenie obloženia alebo povlaku, in situ, zloženého zo živcového (napr. epoxidového alebo vinylesterového) systému, ktorý vytvára bariéru medzi hostiteľskou zložkou, napr. prenosovým potrubím, a kvapalinou, ktorá sa dopravuje potrubím. Po umiestnení toto obloženie poskytuje spôsob zníženia účinku korózie. Ovšem nemôže zabrániť korozujúcemu mechanizmu v pokračovaní odbúravania hostiteľskej zložky.

Veľmi rozšírené spôsoby MIC sa uplatňujú tam, kde existujú anaerobné podmienky. MIC sa často definuje ako zahrňujúci jamkovú koróziu alebo "podpovlakovú" koróziu. Zapojené mikroorganizmy zahrňujú sulfát redukujúci baktérie (SRB) a druhy *Clostridium*, ktoré produkujú H_2S alebo H_2 , ktoré napadajú kov. Zdroj inokula pre mikroorganizmy je zdanlivo neobmedzený. Ovšem ku korózii spôsobenej ich rastom dochádza iba vtedy, ak existujú špecifické podmienky, ako je prostredie bez kyslíka. Mikroorganizmy môžu narásť do veľmi veľkých populácií na lokalizovaných miestach a napadnúť hostiteľskú zložku, napr. kov, a spôsobiť veľmi agresívne korózne podmienky.

Navyše priloženie obloženia alebo bariéry na vnútorný povrch potrubia môže poskytnúť ideálne anaerobné prostredie pre rast mikroorganizmov a následne ovplyvniť koróziu hostiteľskej zložky. Čistenie a odstraňovanie zvyškov a vedľajších produktov korózie nachádzajúcich sa na vnútorných povrchoch, kde obloženie prilahne, je nutným krokom k zabezpečeniu správneho použitia. Ovšem toto čistenie typicky neodstráni zdroj inokula pre mikroorganizmus. Dokonca v prípade najlepších podmienok, kedy čistenie bolo výnimočne úplné a inštalácia obloženia bola bezchybná, je veľmi vysoký potenciál na zahájenie alebo pokračovanie aktivity MIC.

Štvorročná štúdia uskutočnená v aktuálnych prevádzkových podmienkach podniku skúmala rôzne korózne mechanizmy účinné v typických materiáloch stavebných prevádzkových vodných systémov. Korózne skúšobné vzorky sa zaradili ako časť testovaných vzoriek. Niektoré skúšobné vzorky sa umiestnili do polohy, kde obloženie sa umiestnilo ako bariéra na poskytnutie ochrany hostiteľskej zložke voči korózii. Niekoľko vzoriek obloženia sa úmyselne poškodilo na simuláciu inštalačných problémov. Na rozdiel od skutočnej prevádzkovej inštalácie obloženia bol ovšem základný materiál natretý epoxidovým lepidlom na zabezpečenie prilepenia materiálu obloženia k skúšobnej vzorke. Je známe, že epoxidové lepidlo nebolo špecifickou bariérou oproti vlhkosti; môže ovšem poskytnúť nejakú dodatočnú ochranu oproti korózii základového materiálu. Niektoré pozorovania uskutočnené počas štúdie, ktorá sa vzťahuje k MIC, zahrňujú:

1. Skúšobné vzorky v polohách so stagnujúcim, nespojivým alebo kontinuálnym prietokom boli náchylné k MIC.

2. Neprítomnosť útvarov bodovej korózie neznamená, že nedochádza k MIC.

3. Pokiaľ je poškodenie na povlaku alebo v obložení a splstenie nie je impregnované živicom, knotovým efektom voda prenikne a vyvolá koróziu základového kovu.

4. Účinkom špecifickej chémie vody na testovanom mieste nedochádza k významnej korózii pod obložením, ale iné miesta s odlišným chemizmom môžu vykázať silnú koróziu.

Iným typom obloženia, ktorý vytvára anaerobné prostredie, je ochranné obloženie používané v plaveckých bazénoch. Tieto typy obloženia sú postihované škvrnami (zafarbením) spôsobeným sčasti fakultatívne anaerobnými, anaerobnými alebo mikroaerofilnými mikroorganizmami.

Škvry sa môžu popísať ako intenzívne čierne-hnedé alebo šedé izolované škvrny alebo difúznejšie šedé zafarbenie vinylového povrchu so škvrnitým vzhľadom. Škvry sú napríklad umiestnené pod vodnou hladinou zvyčajne na sklonených stenách a na dne bazénov. Škvry sa pozorovali v hĺbke 2—3 stopy (60—90 cm) a do 9 stop (270 cm). Vo väčšine prípadov sa zafarbenie lokalizovalo tam, kde zadný povrch obloženia bol v priamom kontakte s cemento/pieskovým alebo cemento/vermikulitovým základom, ktorý sa použil na stavbu v zemi zapusteného (in-ground) bazéna a na ktorom sa umiestnilo vinylové obloženie. Zriedka sa škvrny pozorovali na povrchoch pod vodou, kde zadné povrchy obloženia boli v priamom kontakte s galvanizovanými kovovými vertikálnymi stenami alebo liatymi betón/betónovými blokovými vertikálnymi stenami. Stereoskopické mikroskopické vyšetrenia strán bližších k vode zafarbených povrchov obloženia naznačilo, že zafarbenie nebolo špecifickým výsledkom látok prilnutých alebo adsorbovaných na vinylový povrch, ktorý bol vystavený vode bazéna. V skutočnosti tieto pozorovania naznačujú, že vzniknuté škvrny vznikajú na zadnej strane povrchu, difundujú vinylom a objavujú sa ako zohyzdenie povrchu bližšieho k vode.

Škvry, ktoré vznikli v bazénoch sa bežne potláčajú biocídmi, ako sú chlórany, tri/dichlórizokyanuráty a zlúčeniny brómu, ktoré regulujú rast rias a iných mikroorganizmov. Taktiež vznikajú v bazénoch, kde sa používajú neoxidačné algicídy, ako sú kvartérne amóniové soli a polyquatové zlúčeniny, často používané v spojení s oxidačnými biocídmi.

Tieto výskumy naznačujú, že chemické charakteristiky vody bazéna (ako je pH, tvrdosť a alkalita) nemajú koreláciu s prítomnosťou zafarbenia. Škvmy (zafarbenie) sa pozorovali najčastejšie na obloženiach, ktoré boli umiestnené 5—15 rokov. Škvmy sa zvyčajne objavujú postupne v priebehu času. Bolo tiež uvedené, že obloženie použité k náhrade poškvrnených obložení sa poškvrní na tých istých všeobecných miestach v tak krátkej dobe, ako je jeden rok po výmene.

Navyše na vytvorenie anaerobného prostredia poskytujú vlastné fyzikálne charakteristiky obloženia a postupy, ktoré sa použijú na ich inštaláciu, mnoho ideálnych príležitostí na rast anaerobných, fakultatívne anaerobných alebo mikroaerofilných mikroorganizmov, ktoré vedú k zafarbeniu alebo MIC.

Potreba zabrániť MIC alebo škvmám alebo obmedziť existujúcu situáciu MIC alebo zafarbenia je zrejmá. Kľúčom na zabránenie alebo obmedzenie MIC alebo zafarbenia je zabránenie rastu mikroorganizmov zodpovedných za MIC alebo zafarbenie. To je možné uskutočniť zaradením biocídu-biostatu s účinkom riadenia alebo zníženia rastu fakultatívne anaerobných, anaerobných alebo mikroaerofilných mikroorganizmov do citlivého prostredia. Chemické charakteristiky biocídu-biostatu majú mať výhodne nasledujúce vlastnosti: dlhé pretrvávajúce, minimálnu rozpustnosť vo vode, pasivitu ku zloženiu materiálov systému obloženia a hostiteľskej zložky (napr. kovu), bezpečnosť a prijateľnosť pre prostredie.

Podstata vynálezu

Cieľom predloženého vynálezu je zodpovedajúcim spôsobom poskytnúť prípravky schopné zabrániť a/alebo znížiť mikrobiologicky ovplyvnenú koróziu počas predĺženej doby. Ďalším cieľom predloženého vynálezu je poskytnúť spôsob biostacionárneho obmedzenia rastu anaerobných, fakultatívne anaerobných alebo mikroaerofilných

mikroorganizmov. Iným cieľom predloženého vynálezu je poskytnúť spôsob zabránenia a/alebo zníženia mikrobiologicky ovplyvnenej korózie. Ďalším cieľom predloženého vynálezu je poskytnúť spôsob na zabránenie a/alebo zníženie typu zafarbenia vyššie popísaného.

Dodatočné výhody predloženého vynálezu sa uvedú sčasti v nasledujúcom popise a sčasti budú zrejmé z popisu alebo sa môžu získať používaním predloženého vynálezu. Ciele a výhody predloženého vynálezu sa budú realizovať a dosahovať spôsobom prvkov a kombináciami zvlášť uvedenými v pripojených nárokoch.

Na dosiahnutie vyššie uvedených cieľov a v súlade s predmetom predloženého vynálezu, ako sa tu nachádza a široko popisuje, predložený vynález poskytuje biocídne-biostatické prípravky použiteľné 1) pri ničení a/alebo obmedzovaní rastu anaerobných, fakultatívne anaerobných alebo mikroaerofilných mikroorganizmov a 2) na zabránenie alebo zníženie mikrobiologicky ovplyvnenej korózie alebo vzniku škvrn.. Tieto prípravky obsahujú boritany, výhodne metaboritan vápenatý, metaboritan barnatý, pyroboritan vápenatý alebo ich zmesi.

Predložený vynález tiež poskytuje spôsob zabránenia a/alebo zníženia mikrobiologicky ovplyvnenej korózie, napríklad v uzavretom prostredí, ktorý zahrňuje krok pridania alebo aplikácie prípravku predloženého vynálezu v oblasti náchylnej I MIC, napríklad vo vnútri potrubia na zabránenie a/alebo zníženie korózie.

Navyše predložený vynález poskytuje spôsob na ničenie a/alebo obmedzenie rastu anaerobných, fakultatívne anaerobných alebo mikroaerofilných mikroorganizmov, ktorý zahrňuje krok pridania alebo aplikácie prípravku predloženého vynálezu v oblasti náchylnej na rast mikroorganizmov. Ďalej predložený vynález poskytuje spôsob zabránenia a/alebo zníženia škvrnitosti (zafarbenia) spôsobeného mikroorganizmami, ktorý zahrňuje krok pridania alebo aplikácie prípravku predloženého vynálezu v oblasti náchylnej na vzniku škvŕn (zafarbenia) na zabránenie a/alebo zníženie vzniku týchto škvŕn alebo zafarbenia.

Treba vziať na vedomie, že prechádzajúci všeobecný opis a nasledujúci podrobný opis sú iba príkladom a neobmedzujú predložený vynález, ako sa nárokuje.

Podrobný opis výhodného uskutočnenia

Z hľadiska boritanov užitočných na zafarbenie/zníženie mikrobiologicky ovplyvnenej korózie alebo zafarbenia a tiež užitočných na ničenie/obmedzovanie rastu anaerobných, fakultatívne anaerobných alebo mikroaerofilných mikroorganizmov tieto boritany majú mať výhodne určité chemické charakteristiky zahrňujúce dlhé pretrvávanie (napríklad zotrvanie v biologicky aktívnej forme najmenej dva roky), minimálnu rozpustnosť vo vode (napr. rozpustnosť vo vode v rozmedzí asi 0,1 až asi 0,5 percent vo vode pri 21 °C), pasivitu k materiálovým zložkám systému obloženia a hostiteľskej zložky (napr. kovu), bezpečnosť a environmentálnu prijateľnosť. Metaboritany, a výhodne metaboritan barnatý a metaboritan vápenatý, spĺňajú tieto chemické charakteristiky a môžu sa použiť, jednotlivo alebo v zmesi, na účely predloženého vynálezu. Jedným komerčne dostupným metaboritanom barnatým je Busan 11-M1 dostupný od Buckman Laboratories, Memphis, Tennessee, ktorý je modifikovaným monohydrátom metaboritanu barnatého. Typické vlastnosti tohto metaboritanu, ktorý je výhodný pre účely tohto vynálezu, sú uvedené v Buckman Technical Bulletins identifikovanom ako "Busan 11 M1 - A Multifunctional Pigment for the Coatings Industry" (14. októbra 1983), "Busan® 11 M1 - Fire Resistance in Plastics, Paints, Textiles, Rubber, and Adhesives" (1992), a "Formulating Water-Based Coatings with Barium Metaborate Pigments" (1993), všetky zahrnuté tu v ich úplnej citácii. Iné príklady boritanov zahrňujú pyroboritany a tetraboritany ako je pyroboritan vápenatý. Vedľa vápenatých a barnatých solí typu boritanov popísaných vyššie môžu sa použiť boritany ako sú Na, amonium, Pb, Li,

Mg, K, Sr alebo Zn boritany a kyselina boritá. U. S. Patent č. 5.066.334 včlenený sem citáciou, uvádza niekoľko spôsob výroby metaboritanov a pyroboritanov ako je metaboritan vápenatý. Boritany uvedené v patente '334 sa môžu použiť na účely predloženého vynálezu. Rozpustnosť metaboritanov ich robí ideálnymi pre emulzie. Tieto emulzie sa môžu použiť v aplikáciách rozstrekováním.

Pod tu používaným termínom "zabránenie a/alebo znižovanie" mikrobiologicky ovplyvnenej korózie je potrebné rozumieť, že predložený vynález v účinku "ničí a/alebo obmedzuje" rast aspoň jedného anaerobného, fakultatívne anaerobného alebo mikroaerofilného mikroorganizmu aspoň sčasti zodpovedného za mikrobiologicky ovplyvnenú koróziu alebo zafarbenie. Je potrebné ďalej pochopiť, že "ničéním" (t. j. zabránením) rastu aspoň jedného z týchto typov mikroorganizmov je inhibovaný rast mikroorganizmov. Inými slovami sa jedná o zamedzenie rastu alebo v podstate o zamedzenie rastu aspoň jedného anaerobného, fakultatívne anaerobného alebo mikroaerofilného mikroorganizmu. Teda substráty alebo materiály náchylné na napadnutie týmito typmi mikroorganizmov sú chránené pred týmto napadnutím a následnou koróziou alebo zafarbením, ktoré spôsobujú mikroorganizmy. Ďalej je treba pochopiť, že "obmedzením" rastu aspoň jedného anaerobného, fakultatívne anaerobného alebo mikroaerofilného mikroorganizmu je úroveň prítomných mikroorganizmov biostaticky znížená a/alebo udržiavaná na takej nízkej úrovni, že mikrobiologicky ovplyvnená korózia alebo zafarbenie sú znížené, napríklad vzrast korózie alebo zafarbenia je znížený alebo zamedzený.

Mikroorganizmy, ktoré sú ničené a/alebo obmedzované predloženým vynálezom zahrňujú anaerobné, fakultatívne anaerobné alebo mikroaerofilné huby a baktérie. Termíny anaerobné (t. j. anaerob), fakultatívne anaerobné (t. j. fakultatívny anaerob) a mikroaerofilné (t. j. mikroaerofil) sa tu používajú tak, ako sa definujú v Bergey's Manual of Determinative Bacteriology (9. vydanie) a tieto definície sú tu zahrnuté citáciami. Príklady takýchto mikroorganizmov zahrňujú, ale nie sú

obmedzené na baktérie redukujúce sírany, typy *Clostridium*, ktoré poskytujú H_2S alebo H_2 , ktoré napadajú kovové substráty, a *Aureobasidium sp.*, ktoré spôsobujú zafarbenie. Iné príklady zahŕňujú anaerobné, fakultatívne anaerobné a/alebo mikroaerofilné mikroorganizmy zahrnuté v nasledujúcich rodoch: *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Enterobacter*, *Xanthomonas* a *Saccharomyces*.

Z hľadiska použitia boritanov predloženého vynálezu na zabránenie a/alebo zníženie MIC v oblasti náchylnej k MIC, napríklad v uzavretom prostredí, napr. v potrubnom systéme, je výhodné postupovať podľa nasledujúceho predbežného postupu.

Na minimalizáciu dopadu MIC na akýkoľvek typ systému, či už je opatrený obložením alebo nie, je dôležité porozumieť mechanizmu MIC a tu treba uvažovať o predbežných znižovacích postupoch. Jednou z prvých úvah na zníženie MIC v systémoch, kde sa použije ochranné obloženie, má byť predinštalčný čistiaci postup. Môže sa použiť niekoľko čistiacich techník a každá má určité špecifické charakteristiky. Dôležitým hľadiskom je chemické zloženie materiálov, ktoré sa majú čistením odstrániť, a taktiež materiál konštrukcie zložky, ktorá sa bude čistiť. Pred výberom a uskutočnením čistiaceho postupu sa navrhuje uskutočniť a vyhodnotiť laboratórne testovacie údaje o analýze usadenín a korozívne údaje. Bude múdre sa obrátiť na literárne zdroje na doporučené čistiace postupy pre priemyselné výrobné vodné systémy.

Zatiaľ čo nemusí byť nutné navrátiť hostiteľskú zložku do "ako nového" stavu pred vytvorením obloženia, všetky zvyšky, existujúcej koróznej škrupiny, a makroznečisťujúce činitele (ako sú mušle, škeble, ustrice a iné) je treba odstrániť. Tento odstraňovací krok nielen odstraňuje iba činitele spôsobujúce MIC ako je len možné, ale tiež minimalizuje mechanické alebo fyzikálne poškodenie obloženia, ktoré takéto kontaminanty môžu spôsobiť.

Ovšem i vtedy ak je čistenie úplné, endospóry vytvárajúce mikroorganizmy môžu prežiť a budú stále prítomné v aktívnom alebo sporálnom stave. V prípade najlepších podmienok, predpokladaných

správnym vyčistením potrubia a bezchybne inštalovaným obložením, stále existuje možnosť korózie v medzikruží ako výsledku MIC. Anaerobné, fakultatívne anaerobné a mikroaerofilné baktérie, ktoré zahrňujú jamky vytvárajúce baktérie redukujú sírany a *Clostridium*, môžu si nájsť podmienky vytvorené obložením prijateľné na ich prežitie a rast.

Dokonca po inštalácii môžu tu byť prázdne priestory medzi obložením a hostiteľskou zložkou. Presná príčina prázdnych priestorov je závislá na mnohých faktoroch, jedným z nich je výber chemizmu živice. Epoxidové živice sú menej zraniteľné zmršťovaním ako vinylestery. Bez ohľadu na použitú živicu je pravdepodobné, že tu nebude kontinuálna väzba medzi obložením a hostiteľským potrubím. Pokiaľ existujú prázdne priestory, môže množstvo vody nesúce bakteriálne inokulum nájsť svoju cestu do oblasti v medzikruží.

Jednou príčinou inokulácie teda môže byť chyba, ako je trhlinka v splstení alebo medzera v elastomernom povlaku vnútorného priemeru obloženia. To môže spôsobiť knotový efekt alebo presakovanie surovej vody do oblasti v medzikruží. Tieto chyby alebo vstupné body môžu existovať v takom rozsahu, že umožnia kontinuálne presakovanie množstva vody za obloženie a teda spôsobia opakovanú inokuláciu baktériami spôsobujúcimi MIC.

U prírub, postranných potrubíach a priestorových prienikov sa často nachádza menej ako 100 % vodotesné uzavretie. Tieto netesnosti môžu tiež dovoliť kontinuálne vystavenie hostiteľských zložiek, napr. potrubia, vlhkosti a kontinuálnej inokulácii. Možnosť iných korózných mechanizmov pripadajúcich do úvahy zahrňuje tiež výsledky z netesnosti.

Teda úžitok z predloženého vynálezu zahrňuje možnosť používať obloženie na zníženie jestvujúcich podmienok korózie bez toho, aby pritom došlo k vzrastu možností pre MIC. Toto použitie tiež zabráni MIC, čím sa kompenzujú vlastnosti obmedzenia, ktoré má inštalácia bezchybného obloženia. Dokázalo sa, že boritany taktiež inhibujú nie-MIC koróziu. Boritany zvlášť poskytujú dostatočný zdroj alkality, ktorý neutralizuje koróziu spôsobenú kyselinami alebo nízkym pH. V

skutočnosti boritany predloženého vynálezu pôsobia ako tlivé roztoky pH, ktoré významne znižujú rýchlosť korózie spôsobenej kyselinou alebo nízkym pH.

Jeden spôsob aplikácie prípravku podľa predloženého vynálezu je formou emulzie boritanov, ktorá sa môže vytvoriť v kvapalnej forme prostriedku, ktorý suspenduje boritanový pigment v tekutej forme. S boritanmi sa môžu použiť suspenďačné činidlá ako je hydroxymetylcelulóza. Výhodné emulzie sú uvedené ďalej v príklade, ktorý nasleduje. Táto kvapalina sa môže teda, napríklad, rozstrekovať na oblasti povrchov náchylných k MIC, rastu anaerobných, fakultatívne anaerobných alebo mikroaerofilných mikroorganizmov a/alebo zafarbení, ktoré sú výhodne vyčistené. Inými slovami a s odkazom na špecifické použitie sa kvapalina rostrekuje na zložku, na ktorú sa pôsobí (napr. potrubie, substrátový podklad bazénu) a na ktorú sa obloženie aplikuje. Aplikácia rozstrekom sa môže uskutočniť celým radom spôsobov a je známa odborníkom v odbore. Aplikácia na potrubie sa môže taktiež uskutočniť použitím rozstrekovacích robotov následne po čistení a pred inštaláciou obloženia. Nádrže a iné podobné zložky sa môžu natrieť rozstrekom po čistení.

Prípravky predloženého vynálezu sa môžu použiť na zabránenie začiatočného výskytu zafarbenia na takých povrchoch ako sú povrchy vinylových obložení bazénov, ktoré spôsobuje aspoň sčasti rast anaerobných, fakultatívne anaerobných alebo mikroaerofilných mikroorganizmov na základnom substráte, na ktorý je obloženie umiestnené. Zatiaľ čo špecifickým obložením tu diskutovaným je obloženie bazéna, iné substráty náchylné k podobnému napadnutiu anaerobnými, fakultatívne anaerobnými alebo mikroaerofilnými mikroorganizmami sú zahrnuté predloženým vynálezom. Prípravky predloženého vynálezu sa môžu premiešať za sucha do piesko/cementových alebo vermikulito/cementových substrátov používaných ako základ bazéna. Za výhodných okolností, je toto treba uskutočniť, ak je obloženie bazéna inštalované na začiatku. Prípravok

predloženého vynálezu je výhodné pridať do základného substrátu na úrovni asi jedného kilogramu boritanu (ako sa komerčne dodáva) na asi 45 kilogramov cementu zmiešaného s asi 145 kilogramov piesku (alebo s asi 20 kilogramov vermikulitu).

Prípravok podľa predloženého vynálezu sa môže tiež použiť na zabránenie vzniku výskytu alebo obnovenia výskytu škvrn (zafarbenia) na povrchoch obloženia (napr. vinylových obložení bazénov) spôsobenému aspoň sčasti rastom anaerobných, fakultatívne anaerobných alebo mikroaerofilných mikroorganizmov na substrátových podkladoch, na ktorých je obloženie umiestnené. Boritany predloženého vynálezu je treba aplikovať na povrch substrátového podkladu počas stavby bazéna alebo počas vytvorenia náhradného obloženia. Aplikácia sa môže uskutočniť postrekovaním alebo natieraním vodným latexovým prípravkom obsahujúcim približne 18 percent hmotnostných boritanu. Tento prípravok je treba vhodne aplikovať v krycom pomere jedného galóna (3.785 l) na 100 štvorcových stôp (9.29 m²) povrchu substrátového podkladu, čo dáva asi 1.8 libry (0.815 kg) boritanu na 100 štvorcových stôp (9.29 m²). Všeobecne sa môže použiť asi 1.5 libry (0.68 kg) až 3.6 libry (1.63 kg) boritanu na 100 štvorcových stôp (9.29 m²) povrchu substrátu.

Predložený vynález ďalej ozrejmuje nasledujúce príklady, ktoré sú len príkladom predloženého vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Z plaveckého bazéna v Memphise, Tennessee, sa získali vzorky poškvmeného vinylu a skúmali použitím mikroskopických a mikrobiologických izolačných kultivačných techník známych odborníkovi v odbore. Podobnými technikami sa tiež skúmali vzorky piesko/cementového substrátového podkladu, ktorý bol v kontakte s poškvmeným vinylom. Pozorovalo sa niekoľko rôznych typov mikroorganizmov, ktoré rástli na zadnej strane vinylového obloženia. Rad rovnakých mikroorganizmov sa našiel v substráte a ukázalo sa, že rastú v prvých niekoľkých palcoch do hĺbky od rozhrania substrátu a vinylu. Taktiež sa skúmali vzorky piesko/cementového substrátu z oblastí, kde sa nevyskytovali škvrny. Pozorovali sa rozptýlené hyfy, ale nie husté mycelia. Taktiež sa skúmali zadné povrchy vinylu, kde neboli škvrny. Hoci tieto povrchy neboli sterilné, žiadne hyfy alebo hmota mycelia húb sa nepozorovala.

Prevládajúcou mikroflórou spojenou so škvmami boli "Fungi Imperfecti" (plesne). Sporulácia "in vivo" sa nepozorovala. Ovšem, keď izoláty mycelia zhromaždené zo vzoriek sa pestovali na mykofilnom agare došlo k sporulácii. Sporulácia taktiež nastala z mycelia na vzorkách vinylu pri inkubácii pri 37 °C v plesňových komorách s voľnou vlhkosťou.

Na základe "in vitro" sporulácie sa charakterizovali dominantné mikroaerofilné, fakultatívne anaerobné a anaerobné huby ako rody v *Moniliaceae*, napr. druhy *Aureobasidium*, druhy *Torula*, druhy *Phialomyces*. Pozorovalo sa prerastanie druhov *Aureobasidium* a druhov *Phialomyces* v mikroflóre in-vitro. V mikroflóre izolovanej zo vzoriek boli prítomné niektoré baktérie, ale nezdali sa byť významným faktorom vo vzniku problému.

Úsilie extrahovať a chemicky charakterizovať látky prispievajúce k tvorbe škvrn nebolo úspešné. Bez úspechu sa použili ako organické, tak

aj anorganické rozpúšťadlá, k pokusu odstrániť zafarbenie z vinylu. Silné oxidačné činidlá, t. j. 5 percentný NaOCl, vybielili škvrny, ale tiež vybielili zafarbenie vinylu. Porovnanie infračervených analýz extraktov ako zo zafarbeného, tak aj z nezafarbeného vinylu, nepreukázalo rozdiely.

Uskutočnili sa pokusy na reprodukciu škvŕn (zafarbenia) na vzorke bazénového vinylového obloženia za laboratórnych podmienok. Pripravil sa piesko/cementový substrát a inokuloval sa izolátmi druhov *Aureobasidium*. Vzorky vinylu sa umiestnili do priameho kontaktu s inokulovaným substrátom a inkubovali pri $32\text{ }^{\circ}\text{C} \pm$ v komore s vlhkosťou prostredia počas 90 dní. Došlo k extenzívnemu rastu huby ako na substráte, tak na povrchu vinylu v kontakte so substrátom. Ovšem k žiadnemu poškodeniu vinylu v podmienkach testu nedošlo.

Zo získaných výsledkov a pozorovaní sa vyvodilo, že škvrnitosť (zafarbenie) bolo nejakým spôsobom zviazané s rastom typicky sa vyskytujúcich húb pôdneho pôvodu ako sú druhy *Aureobasidium* a druhy *Phialomyces* na substráte za mikroaerofilných podmienok v kontakte so zadnou stranou povrchu vinylu. Ďalej sa uvažovalo, že ako výsledok rastu húb sa produkovala "in vivo" chumáčová podhubá látka, nie tkanivo huby, ktorá difundovala do vinylu a objavila sa ako škvrny (zafarbenie) alebo poškodenie vinylového obloženia zo strany bližšej k vode.

Pokusy "in vivo"

Pre in-vivo pokusy sa vybral bazén s vinylovým obložením v Memphise, Tennessee, kde najprv došlo k problému so škvrnitosťou (zafarbením). Toto obloženie bazéna so zafarbením bolo pôvodne inštalované na piesko/cementový základ 13 rokov pred výmenou obloženia. Škvŕnitosť sa objavila na "podlahe" plytkého konca (hĺbka 3 stopy, 0.9 m) a na bočných stenách hlbokého konca (hĺbka 5—7 stôp, 1.5—2.1 m) v priebehu troch rokov pred výmenou. Hoci škvrnitosť sa mohla objaviť skôr, nebolo ľahké ju spozorovať. V priebehu troch rokov pred výmenou obloženia sa do vody bazéna pridávali chemikálie (napr. fosfonátové a

akrylátové zlúčeniny) na odstránenie alebo zabránenie škvrnitosti (zafarbenia). Toto pôsobenie bolo neúspešné.

Po odstránení pôvodného obloženia sa uskutočnilo vyššie popísané pozorovanie a skúmanie. Pred inštaláciou náhradného obloženia sa vybrali dve skúšobné oblasti tri stopy krát tri stopy (0.9 m x 0.9 m) na plytkom konci bazéna, kde došlo k škvrnitosti (zafarbeniu) pôvodného obloženia. Pôvodný pieskocementový substrát sa na jednom mieste odstránil do hĺbky 3 palcov (7.5 cm). Nahradil sa substrátom zloženým z:

140 libier (63.5 kg) premytého piesku do murovacej malty;

45 libier (20.4 kg) portlandského cementu typu A; a

1 libry (0.45 kg) Busanu 11-M1.

Zmes sa za sucha premiešala, mierne navlhčila a naniesla na podlahu bazéna. Na druhom testovacím mieste sa neuskutočnila iná úprava, ako naniesenie povrchu. Potom sa bežným spôsobom inštalovalo náhradné obloženie.

Vizuálne pozorovanie dvoch testovacích miest sa uskutočnilo periodicky v priebehu dvoch plaveckých sezón nasledujúcich po výmene obloženia (t. j. doba 36 mesiacov). Neobjavili sa žiadne škvrny (zafarbenie) ani na jednom z dvoch testovaných miest. Ovšem javili sa veľmi mierne náznaky, že škvrny (zafarbenie) sa môžu znovu objaviť v mieste na "hlbokom konci", kde sa škvrny (zafarbenie) tiež vyskytovali na pôvodnom obložení.

Pokusy "in vitro"

Na stanovenie účinnosti Busanu 11-M1 na zabránenie rastu húb na piesko/cementovom alebo piesko/vermikulitovom substráte sa uskutočnili laboratórne pokusy. Uskutočnili sa nasledujúce testy:

Postup s novým obložením bazéna: zmiešanie za sucha

Na základe predošlých pokusov sa usúdilo, že pridanie Busanu 11-M1 do zmesi základného substrátu bude inhibovať rast húb, ktoré spôsobujú tvorbu škvrn (zafarbenia). Táto úvaha sa testovala primiešaním Busanu 11-M1 za sucha do piesko/cementovej zmesi v pomere (hmotnostnom) jedného diela Busanu 11-M1, 45 dielov portlandského cementu typu A, 140 dielov premytého piesku do murárskej malty. Táto zmes sa inokulovala suspenziou spór a podhubia druhu *Aureobasidium*, zakrytá vzorkou vinylového obloženia bazéna a inkubovala v komore s vlhkosťou prostredia pri $32\text{ }^{\circ}\text{C} \pm$ počas 90 dní. V priebehu obdobia inkubácie sa testovaný substrát navlhčil, aby sa udržalo vlhké rozhranie medzi obložením a substrátom.

Pripravil sa rovnaký substrát bez Busanu 11-M1, inokuloval, inkuboval a zvlhčil sa rovnakým spôsobom ako substrát s Busanom 11-M1.

Po 30, 60 a 90 dňoch sa uskutočnilo vizuálne pozorovanie. Povrch substrátu sa skúmal stereoskopickými mikroskopickými technikami. Po 30 dňoch sa pozoroval podstatný vývoj hyf a klíčenia konidií na povrchoch substrátu, ktorý neobsahoval Busan 11-M1. Žiadny vývoj hyf sa nepozoroval na substráte obsahujúcom Busan 11-M1. Niekoľko hyf sa pozorovalo na vonkajších povrchoch vinylu protiľahlých k povrchom v kontakte so substrátom obsahujúcom Busan 11-M1. Hyfy sa pozorovali ako na kontaktnom povrchu, tak i na vonkajšom povrchu vinylu, ktorý bol v kontakte so substrátom neobsahujúcom Busan 11-M1.

Podobné výsledky sa pozorovali pri skúmaníach uskutočnených po 60 a 90 dňoch inkubácie. Sporulácia druhov *Aureobasidium* a niekoľko vzdušnou cestou kontaminujúcich húb sa pozorovala po 60 dňoch inkubácie na vzorkách, ktoré neobsahovali Busan 11-M1.

Po 90 dňoch inkubácie sa sporulácia pozorovala na nasledujúcich povrchoch:

- povrch substrátu neobsahujúci Busan 11-M1;

- vinylový povrch v kontakte so substrátmi neobsahujúcimi Busan 11-M1;

- vonkajší povrch vinylu v kontakte so substrátom neobsahujúcim Busan 11-M1; a

- vonkajší povrch vinylu v kontakte so substrátom obsahujúcim Busan 11-M1.

Po 90 dňoch inkubácie sa nepozorovala žiadna inkubácia na nasledujúcich povrchoch:

- povrch substrátu obsahujúci Busan 11-M1; a

- povrch vinylu v kontakte so substrátom obsahujúcim Busan 11-M1.

Z týchto pozorovaní sa urobili nasledovné závery:

- Busan 11-M1 inhibuje vývoj hyf a zabraňuje sporulácii druhov *Aureobasidium* na povrchu substrátu, kde sa za sucha primiešal do substrátu;

- Busan 11-M1 inhibuje sporuláciu druhov *Aureobasidium* na vinylových povrchoch v priamom kontakte so substrátmi obsahujúcimi Busan 11-M1; a

- Busan 11-M1 sa nezmierňuje alebo nedifunduje do vinylového obloženia, ktoré je v priamom kontakte so substrátom obsahujúcim Busan 11-M1. Toto sa vyvodilo z dôkazov rastu huby na povrchu vinylu protiľahlom k povrchu, ktorý bol v kontakte so substrátom obsahujúcim Busan 11-M1.

Postupy nahradenia obloženia bazéna - postrek latexom

Skúmal sa alternatívny spôsob primiešania Busanu 11-M1 za sucha do základného substrátu. Potreba tejto alternatívy bola založená na vypustení požiadavky na výmenu existujúceho substrátového podkladu v bazénoch, kde sa uskutoční výmena obloženia. Na základe vyššie uvedených úspešných výsledkov sa usúdilo, že miestna aplikácia Busanu 11-M1 na povrch substrátového podkladu až na mieste bude inhibovať

zafarbenie spôsobené hubami. Táto hypotéza sa testovala nasledujúcim postupom.

Vyvinul sa latexový emulzný prípravok obsahujúci Busan 11-M1, ktorý sa môže rozstrekať alebo natierať na povrchy substrátového podkladu. Tento prípravok bol nasledujúci:

Materiál	Percentá celkovej hmotnosti
Cellosize hydroxyetylcelulóza (1 % roztok QP-15.000 M Union Carbide HEC)	76.8
Busan 11-M1 - ako bol dodaný	18.3
Akrylový latex - UV-433 (Union Carbide UCAR Vehicle 443 celkom tuhý podiel - 41 % hmotnosti)	4.8
Busperse 39 - ako bol dodaný (Buckman Labs - polyakrylát sodný)	0.1

Tento prípravok má vodný základ a viskozitu vhodnú na aplikáciu rozstrekaním za použitia bežného rozstrekovacieho natieračského zariadenia alebo náterom štetcom. Zariadenie na výrobu prípravku ako aj rozstrekovacie zariadenie sa môže ľahko čistiť jednoduchým premytím a vypláchnutím vodou. Stabilita produktu sa overila tradičnými postupmi používanými na testovanie stability komerčných latexových náterových emulzií a produktov na vytváranie povlakov. Prípravok sa môže ľahko zmiešať v dodanom zásobníku pred použitím.

Uskutočnil sa rad laboratórných testov účinnosti Busanu 11-M1 v tomto prípravku v spojení s testami uskutočňovanými pre postupy miešania za sucha popísanými vyššie. Prípravok obsahujúci Busan 11-M1 sa rozstrekoval na testované piesko/cementové substráty na úrovni zodpovedajúcej jednému galónu (3.8 l) na sto štvorcových stôp (9.2 m²)

povrchu substrátu. Toto poskytlo úroveň Busanu 11-M1 1.8 libry (0.8 kg) na 100 štvorcových stôp (9.2 m²) povrchu substrátu. Prípravok, ktorý sa aplikoval na substrát sa nechal čiastočne zaschnúť (t. j. nechal sa štyri hodiny) pred inokuláciou a inkubáciou. Rovnaké pozorovania ako pri postupe zmiešania za sucha sa uskutočnili po 30, 60 a 90 dňoch. Výsledky a pozorovania sa porovnali s kontrolnými šaržami prípravku neobsahujúcimi Busan 11-M1.

Pozorovanie potvrdilo, že Busan 11-M1 aplikovaný vo vodnej latexovej emulzii na úrovni asi 1.8 libry (0.8 kg) Busanu 11-M1 na 100 štvorcových stôp (9.2 m²) povrchu substrátu bude inhibovať rast druhov *Aureobasidium* za testovaných podmienok.

Iné latexové emulzné prípravky obsahujúce Busan 11-M1 zahŕňujú:

Materiál	Percentá celkovej hmotnosti
Prípravok 2	
1 % QR 708 roztok vo vode (uretánový zahusťovač - Union Carbide)	76.8
Busan 11-M1	18.3
Akrylový latex MV-23 (43 % tuhého podielu) (Rohm and Haas)	4.6
Busperse 39 (Buckman Laboratories)	0.1
etylénglykolmonobutyléter (vytvárač filmu)	0.2

Prípravok 3

2 % RM 1020 roztok vo vode (Rohm & Haas)	77.0
Busan 11-M1	18.3
Aquamac 430 (44.5 % tuhého podielu) (McWhorter akrylová emulzia)	4.4
Tamol 850 (Rohm & Haas)	0.1
etylénglykolmonobutyléter	0.2

Prípravok 4

1,2 % QP - 30000 HEC vo vode (Union Carbide)	77.0
Busan 11-M1	18.3
Nocryl A-625 (45 % roztok Zeneca Resins)	4.4
BSI 75 (Buckman Laboratories)	0.1
etylénglykolmonobutyléter	0.2

Prípravok 5

Natrosol 250 HR HEC (1 % roztok) (Aqualon, Inc.)	76.0
Busan 11-M1	18.3
Akrylová živica Neocryl A-640 (40 % tuhého podielu, Zeneca Resins)	4.0
Orotan 930 (Rohm & Haas)	0.1
etylénglykolmonobutyléter	0.2

Prípravok 6

2 % MPA 1075 vo vode (Bentonite, Rheox)	77.5
Busan 11-M1	18.3
Synthemul 40-412 (50 % tuhého podielu, Reichhold)	3.9
Colloid 226-35 Dispersant (Allied Colloids)	0.1
etylénglykolmonobutyléter	0.2

Doplnkové pokusy

Kompatibilita vinylového obloženia

Na overenie kompatibility kontinuálneho kontaktu povrchov vinylového obloženia so substrátmi obsahujúcimi Busan 11-M1 uskutočnila sa séria pozorovaní. Fyzikálny vzhľad vzoriek obloženia, ktoré sa použili v účinnostných štúdiách sa skúmali a porovnávali so vzorkami nového obloženia. Tieto vzorky sa tiež porovnali s tými, ktoré boli v kontakte so substrátom neobsahujúcim Busan 11-M1. Nové vzorky vinylového obloženia sa tiež umiestnili do priameho kontaktu s vlhčeným Busanom 11-M1 (ako bol dodaný) po 150 dňoch sa nezistili žiadne rozdiely fyzikálnych vlastností ktorejkoľvek z týchto vzoriek vinylu. Žiadna predchádzajúca informácia nenaznačuje problémy nekompatibility a Busan 11-M1 sa komerčne používa ako aditívum v substrátoch vyrábaných z rôznych vinylových plastov.

Štúdia vyluhovania bárya

Bola tiež vyslovená otázka týkajúca sa Busan 11M-1, ktorý sa používa v navrhovaných aplikáciách, z hľadiska príspevku na nebezpečnú úroveň rozpustného Ba v podzemných vodách. Vzorky substrátu, ktoré sa použili v účinnostných štúdiách, sa analyzovali v nezávislom laboratóriu na rozpustné Ba vo výluhoch. Testy sa uskutočnili v súlade s "Federal Register Vol. 45, No. 98, Part 261 "Identification and Listing of Hazardous Waste", Subpart C, 261.24. Výsledky ukazujú, že úrovne bárya vo výluhoch sú nižšie ako 5.0 mg/l. Táto úroveň je značne pod úrovňou "vyššou ako 100 mg/l", ktorá je spodným limitom, ktorý EPA klasifikuje ako nebezpečný.

Iné uskutočnenia predloženého vynálezu môžu byť zrejme odborníkovi v odbore z úvah o špecifikácii a uskutočnení predloženého vynálezu tu uvedených. Uvádza sa, že špecifikácie a príklady sa považujú iba za príklady a skutočný rozsah a duch predloženého vynálezu objasňujú nasledujúce nároky.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob zabránenia a/alebo zníženia mikrobiologicky ovplyvnenej korózie v uzavretom prostredí, ktoré je medzi hostiteľskou zložkou a obložením, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrňuje krok pridania alebo aplikácie prípravku, ktorý obsahuje boritan, v oblasti náchylnej ku korózii v množstve účinnom zabrániť a/alebo znížiť koróziu.

2. Spôsob a) ničenia a/alebo zníženia rastu, alebo b) zabránenia a/alebo zníženia tvorby škvŕn (zafarbenia) spôsobeného aspoň jedným anaerobným, fakultatívne anaerobným alebo mikroaerofilným mikroorganizmom v uzavretom prostredí náchylnom k uvedenému rastu alebo k tvorbe škvŕn (zafarbeniu), v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrňuje krok pridania alebo aplikácie prípravku obsahujúceho boritan v oblasti v uvedenom uzavretom prostredí v množstve účinnom ničiť a/alebo znížiť rast, alebo zabrániť a/alebo znížiť poškvrnenie (zafarbenie), kde uvedená oblasť je na povrchu

a) potrubia alebo substrátového podkladu bazéna;
a/ alebo

b) obloženia naň aplikovaného,

pričom uvedené poškvrnenie (zafarbenie) sa prednostne vyskytuje v uzavretej oblasti alebo na obložení.

3. Za sucha zmiešaná zmes pre použitie na zabránenie alebo zníženie poškvrnenia (zafarbenia) spôsobeného sčasti aspoň jedným anaerobným, fakultatívne anaerobným alebo mikroaerofilným mikroorganizmom, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje: a) piesok a/alebo vermikulit, b) suchý cement, a c) množstvo boritanu účinné na zabránenie alebo zníženie poškvrnenia (zafarbenia) spôsobeného mikroorganizmom.

4. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2 alebo zmes podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že boritanom je metaboritan, pyroboritan, tetraboritan alebo ich zmes.

5. Spôsob alebo zmes podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že metaboritanom je metaboritan vápenatý alebo metaboritan barnatý.

6. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2 alebo zmes podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že boritanom je boritan sodný, boritan amonný, boritan olovnatý, boritan lítny, boritan horečnatý, boritan draselný, boritan strontnatý, boritan zinočnatý alebo kyselina boritá alebo ich zmesi.

7. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že prípravok sa aplikuje rozstrekováním.

8. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že prípravok je latexový prípravok na vodnej báze a/alebo vo forme emulzie.

9. Substrátový podklad bazéna, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje za sucha zmiešanú zmes podľa nároku 3.

10. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedené potrubie má vnútorný povrch a kde povrch uvedeného obloženia hraničí s uvedeným vnútorným povrchom.

11. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedené potrubie alebo substrátový podklad bazéna a/alebo uvedené obloženie má medzery, trhliny alebo oboje.

12. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedená oblasť je menej ako 100 % vodotesne uzavretá.