

(21) Paraiškos numeris: **2019 520** (51) Int. Cl. (2020.01): **A01N 25/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **2019-09-13**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2020-06-10**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

**Limited liability company „TechnoNICOL-Construction Systems“,  
Gilyarovskogo str. 47, building 5, floor 5, premises 1, room 13, 129110  
Moscow, RU**

(72) Išradėjas:

**Yuriy Vyacheslavovich CHERVENKO, RU  
Aleksey Sergeevich ALMATOV, RU  
Viktor Nikolaevich SOKOV, RU  
Andrey Sergeevich MALININ, RU**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

**Reda ŽABOLIENĖ, Advokatų profesinė bendrija „Žabalienė ir partneriai  
METIDA“, Verslo centras VERTAS, Gynėjų g. 16, LT-01109 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

**Biocidinės stogo dangų granulės ir jų gavimo būdai**

(57) Referatas:

Šis išradimas susijęs su biocidinėmis stogo dangų granulėmis, skirtomis bituminėms-polimerinėms stogo medžiagoms, ypač malksnoms, padengti, tam, kad užkirsti kelią dumblių ir grybelių užkrėtimui ir augimui. Biocidinės stogo dangos granulės turi susmulkintą mineralinį pagrindą, ir yra padengtos vienu, dviem ar daugiau keramizuotų sluoksnių, sudarytų iš kaolino, skysto stiklo ir biocido. Dangoje naudojamas biocidas yra vario-cinko lydinio žalvario milteliai, kurių dalelių dydis yra ribose nuo 5 iki 75  $\mu\text{m}$ , o cinko kiekis yra nuo 15 iki 30 masės %, kai biocido kiekis dangoje yra nuo 4,5 kg iki 60 kg tonai pagrindo medžiagos.

## BIOCIDINĖS STOGO DANGOS GRANULĖS IR JŲ GAMYBOS BŪDAI

### TECHNIKOS SRITIS

Šis išradimas susijęs su biocidinių stogo dangos granulių, uolienos pagrindu, gamyba. Išradimas gali būti panaudojamas stogo ir fasado medžiagų apsaugai, įskaitant medžiagas bitumo-polimero pagrindu, ypač malksnas, nuo įvairių tipų biologinio augimo.

### TECHNIKOS LYGIS

Stogo dangos granulės, tiek gamtinės, tiek ir dirbtinai padengtos spalva, turinčios vertingų savybių, yra svarbios stogo dangos funkciniam atsparumui.

Stogo dangos granulės yra plačiai naudojamos stogo dangos (pakloto), kuri yra pagaminta iš bituminių arba bituminių-polimerinių medžiagų, arba bet kurio kito pakloto, pavyzdžiui, kompozicinių plytelių, apsaugai nuo įvairių mechaninių pažeidimų, ultravioletinės spinduliuotės, kurie pagreitina bituminio pakloto senėjimą, pasireiškiantį stogo dangos skylinėjimu ir pakenkimu jos hidroizoliacinėms savybėms. Stogo dangos granulės taip pat padidina stogo antipiretines savybes.

Yra žinoma, kad tamsios dėmės arba juostos atsiranda ant stogo paviršiaus, pavyzdžiui, ant malksnų, ypač šiltame ir drėgname klimate. Šios dėmės paprastai atsiranda dėl dumblių kolonijų ar kitų įvairiausių mikrobiologinių ir augalinių darinių, augančių ant paviršiaus, pavyzdžiui tokių, kaip grybai, samanės, kerpės arba bakterijos, kurios atsiranda, esant tam tikroms sąlygoms, pavyzdžiui, medinėse malksnose ir/ arba pastoviai drėgnose vietose. Pirmieji biologinio augimo požymiai gali atsirasti jau antraisiais stogo eksploatavimo metais.

Pagrindinės dumblių rūšys, kurios auga ant malksnų paviršius yra *Gloeocapsa* genties cianobakterijos (melsvadumbliai), ypač *Gloeocapsa Magma*. Dėmės, suformuotos šių greitai augančių dumblių, palaipsniui pavirsta negražiomis išblukusiomis juostomis, kai krituliai nuplauna sluoksnius žemyn nuo stogo. Sunkiais atvejais, šis išblukimas galutinai gali išsiplėsti per visą stogą.

Papildomai prie pablogėjusios išvaizdos, išblukimas gali sukelti stogo perkaitimą; gausūs biologiniai dariniai gali fiziškai suardyti keramines plyteles, kai jie auga tarp malksnų. Pagaliau, visi šie veiksniai lemia stogo dangos medžiagos išblukimą ir netinkamą funkcionavimą.

Yra yra skirtingi metodai įprastai naudojami tam, kad užkirsti kelią biologiniam augimui. Pavyzdžiui, biologinio augimo produktai gali būti nuplaunami vandeniui su įvairiomis paviršiaus aktyviosiomis medžiagomis, panaudojant spaudimą arba be spaudimo. Toks valymo procesas yra gana brangus, ir turėtų būti kartojamas kas 2–3 metus. Be to, mechaniškai veikiant, gali būti pažeistas apsauginio sluoksnio vientisumas, ir dėl to per trumpą laiką bus sunaikinta stogo medžiaga. Aktyviuosiuose ploviklių chemikaluose gali būti medžiagų, darančių neigiamą poveikį granulių sukibimui su bitumo pagrindu, ir mažinančių keraminio sluoksnio vientisumą.

Stogą galima purkšti skirtingais oksidatoriais, tokiais kaip balikliai. Tačiau, dažnai naudojant šį metodą, granulės gali prarasti sukibimą su bitumo pagrindu, ir sukelti stogo dangos irimą. Be to, biologiškai aktyvių medžiagų naudojimas stogui, įprastai yra veiksmingas trumpiau nei dvejus metus po valymo.

Kitas efektyvesnis požiūris yra susijęs su biocidinių stogo dangos granulių, kaip bituminės stogo dangos medžiagos, tokios kaip malkšnos, naudojimu, visų pirma, siekiant užkirsti kelią įvairiems mikrobiologiniams ir augaliniams dariniams bei blukinantiesiems dumbliams.

Siekiant užkirsti kelią biologiniam augimui ant stogo, naudojama daugybė cheminių medžiagų, vadinamų biocidais. Pavadinimas „biocidai“ kildinamas iš graikų kalbos žodžio *bios*, reiškiančio gyvybę, ir iš lotyniškojo *caedo*, reiškiančio žudymą, ir tai yra kenksmingus organizmus naikinančios medžiagos, įskaitant pesticidus (baktericidus, fungicidus, insekticidus, herbicidus, zoocidus ir kt.), antiseptikus, dezinfekavimo priemones ir konservantus, naudojamus žmonių ar gyvūnų sveikatai kenksmingų organizmų, galinčių pakenkti natūraliems ar pramoniniams produktams, kontrolei ( <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/572.html> ).

Geriausiai žinomi biocidai yra metalai ir jų oksidai, tokie kaip vario oksidas, tiek atskirai, tiek ir kartu su cinko oksidu, cinko milteliais ir kt. Įprastai šie biocidai yra veiksmingi maždaug dešimt metų, kai kuriais atvejais – penkiolika metų, tuo tarpu kai stogo dangos medžiagos tarnavimo laikas yra daug ilgesnis nei dešimt – penkiolika metų ir priklauso nuo malksnų tipo ir stogo konstrukcijos.

Stogo dangos granulės, kurių sudėtyje yra biocidų, įskaitant fungicidus, algicidus ir kitus komponentus, užtikrina apsaugą nuo skirtingų tipų biologinio augimo ant stogo ar fasado, ypač ant malksnų.

Dėl didelio vario ir cinko jonų kiekio granulės, kurių sudėtyje yra vario ir cinko oksidų, yra naudojamos kaip biocidai, kai naudojamas kiekis sudaro 10 % nuo visos malksnų apsauginės dangos

granulių masės. Manoma, kad jie užtikrina rezultatą, kuris yra pakankamas tam, kad būtų išvengta biologinio augimo ant stogo dangos. Lyjant vario ir cinko jonai išplaunami iš biocidinių granulių, kurios yra tolygiai paskirstytos ant stogo paviršiaus, ir taip apsaugo stogą nuo biologinio augimo.

Kai biocidinių granulių santykis su įprastinėmis (t. y. granulėmis, kuriose nėra biocido) yra 10 : 90, daroma prielaida, kad kiekviena biocidinė granulė gamina aktyvius metalo jonus, apsaugančius 9 įprastas granules. Tam, kad ši danga būtų efektyvi, biocidinės granulės turi būti tolygiai paskirstytos tarp įprastų granulių, o stogo paviršius turi būti gausiai sudrėkintas intensyvių kritulių tam, kad būtų užtikrintas tinkamas aktyviųjų jonų pasiskirstymas tarp įprastų granulių.

Apskritai biocidinės granulės, kuriose yra daug vario ir cinko oksidų, yra tamsios spalvos ir jose yra nuo 30 iki 60 kg oksidų, skaičiuojant tonai gatavų granulių. Norint pagaminti granules, kurių spalva skiriasi nuo vario oksido, vario oksidas turėtų būti įterpiamas į granulės vidinio keraminio apvalkalo kompoziciją, o norimą spalvą suteikia išorinis apvalkalas. Šiuo atveju išorinis apvalkalas tarnauja kaip vario jonų barjeras, ir neleidžia jam patekti į granulės paviršių.

Žemiau pateikiami žinomi išradimo lygio biocidinių stogo dangos granulių pavyzdžiai.

Paskelbtoje JAV patento paraiškoje Nr. 3507676 (1970) aprašyta granulių danga, apimanti cinko algicidą, skirtą stogo dangos granulėms tam, kad apsaugoti stogo dangas nuo dumblių invazijos. Algicidas, įtrauktas į dangą, yra metalinio cinko,  $ZnO$  ir/ arba iš  $ZnS$  formos.

Alcidinių savybių suteikimas stogo dangos granulėms, įterpiant metalo algicidus, apdorojant alyva, paprastai naudojama tokiam spalva padengtų stogo dangų granulių apdorojimui, yra aprašytas paskelbtoje JAV paraiškoje Nr. 3888176 (1975). Paraiškoje atskleista daug metalo algicidinių junginių, kurie galėtų būti naudojami, pageidautina vario algicidai. Metaliniai algicidai prilimpa prie granulių spalvotos dangos paviršiaus, o smulkesnės jų dalelės adsorbuojamos į spalvotą sluoksnį su apdorojimo alyva. Naudojant vario (vario metalo miltelių) ir cinko (cinko junginių) algicidus, gaunamas toksinis bimetalinis poveikis, kuris ypač veiksmingai sulėtina dumblių ir/ arba grybelių augimą.

Biocidinės malksnos yra atskleistos paskelbtoje JAV paraiškoje Nr. 5356664 (1994), kur aprašomas vario turinčių dumbliams atsparių granulių ir dumbliams neatsparių granulių mišinys. Vario turinčios dumbliams atsparios granulės turi vidinį keraminį dangos sluoksnį, sudarytą iš vario oksido, ir sandarinimo dangą, kurioje nėra vario.

JAV patentas Nr. 6 214 466 (2001) atleidžia dumbliams atsparias stogo dangos granules, padengtas pirmuoju sluoksniu, sudarytu iš degintos silikato-molio matricos, kurios sudėtyje yra vario oksido ir cinko sulfido tam, kad būtų pasiektas lėtas, ilgalaikis bimetalinių vario ir cinko jonų išsiskyrimas; ir antruoju sluoksniu, sudarytu iš degintos silikato-molio matricos, kurios sudėtyje yra dažiklis.

Dumbliams atsparios stogo dangos granulės atskleistos paskelbtoje JAV paraiškoje Nr. 2004139886 (2004), susideda iš vieno ar dviejų degintų puskeraminių kompozicijų sluoksnių, turinčių metalinio vario miltelių, kurie nedaro didelės įtakos dangos dažiklio spalvos atspalviui. Šis aprašymas gali būti laikomas artimiausiu šio išradimo techninio sprendimo analogu. Išradimo tikslas pagal šį aprašymą - sustiprinti dirbtinai dažytų stogo dangos granulių, kurių sudėtyje yra algicidų, algicidinių aktyvumą. Čia atskleisti unikalūs metalinio vario milteliai, sudaryti iš netaisyklingos formos dalelių, susidariusių vario purškimo/ oksidacijos ir vario oksido/ vandenilio redukcijos procese. Procesu metu yra gaunami netaisyklingos formos, labai tekstūruoti, kempinės pavidalo vario metalo agregatai, kurių dalelių dydis yra lygus 5–75 mikronų.

Taigi, techniniai sprendimai, žinomi šiuolaikiniame technikos lygyje, apima granules, kuriose vario oksidas (atskirai arba kartu su cinko junginiu) yra įterptas į kai kurias pusiau keramines dangas su įkapsuliuotu susmulkintos uolienos pagrindu. Taip pat žinomos granulės, turinčios mažiausiai dvi, o kartais net tris keramines dangas, kuriose vario ir cinko junginiai yra įtraukti į vidinę dangą, o neorganiniai dažikliai, nustatantys bendrą produkto spalvą, yra įtraukti į išorines dangas. Šie produktai yra skirti maišyti su įprastinėmis granulėmis kiekiu, kuris sudaro 10–15 %, ir yra skirti užtikrinti nuolatinį algicidinių vario/ cinko jonų išsiskyrimą, esant drėgmei dėl lietaus ir rasos. Tačiau, nepaisant to, kad granulėse yra didelis vario/ cinko kiekis, jonų išsiskyrimo greitis dažnai yra nepakankamas, nes išorinė danga yra mažai porėta, o tai kliudo vario/ cinko jonų migracijai. Tai gali sukelti ankstyvą biocidinių stogo dangų granulių destrukciją ir netinkamą stogo spalvos pasikeitimą.

Be to, kai biocidai, tokie kaip varis ir cinkas įterpiami į granulių kompoziciją, atskirai ir miltelių pavidalu, pirmiausia ištirpsta cinko komponentas, tuo tarpu vario tirpimas yra uždelstas. Tokiu atveju negalima pasiekti reikiamos vario jonų koncentracijos, kuri užkirstų kelią bakterijų augimui. Be to pasireiškia vario turinčių dažų netinkamumas, kurį sukelia pasyvavimo sluoksnio susidarymas ant varį turinčių dalelių paviršiaus (Failure Mechanism of Copper Antifouling Coatings, Elek Linder, pp. 247-

253, 1988 International Biodeterioration, vol. 24(4-5), pp. 247-253). Pasyvavimo sluoksnis sumažina ir netgi panaikina vario kaip biocido aktyvumą granulių kompozicijoje.

Paskelbtoje JAV paraiškoje Nr. 2004139886 (laikomas prototipu) nurodoma, kad turi būti naudojami unikalūs metalinio vario milteliai, turintys ypač aukštą specifinį paviršių, kurie gaminami specialiu būdu. Vario dalelių su ypač aukštu specifiniu paviršiumi naudojimas leidžia pasiekti tik norimą metalinio vario, o ne vario oksidų tirpimo greitį. Tačiau unikalių metalinių vario miltelių, turinčių labai išvystytą paviršių, gamybos procesas yra ekonomiškai neefektyvus, nes jis eksploatuojamas granulėse pagal prototipą, o patys milteliai nėra komerciškai prieinamas produktas.

Tokiu būdu nuolat egzistuoja poreikis biologiniam augimui atsparių stogo dangos medžiagų, pasižyminčių tam tikra algicidų išsiskyrimo savybe, kas sudaro sąlygas pritaikyti stogo dangos medžiagą specifinės vietovės sąlygoms. Be to egzistuoja nuolatinė paklausa atsparių biologiniam augimui ir ilgą laiką išlaikančių efektyvumą stogo dangos medžiagų

#### IŠRADIMO ESMĖ

Sprendžiama techninė išradimo problema yra gamybos būdas biocidinių stogo dangos granulių, pasižyminčių dideliu biocidinių jonų atsipalaidavimo greičiu tam, kad galima būtų kontroliuoti (užkirsti kelią ar slopinti) biologinį augimą ilgalaikėje perspektyvoje. Granulėse turėtų būti komerciškai prieinami komponentai, ir jos turėtų būti pagaminamos ekonomiškai efektyviu būdu.

Techninis išradimo efektas yra pagerintas produkto, t. y. granulių, naudojimo būdas, įskaitant tinkamą ekonomišką gamybą, naudojant komerciškai prieinamas žaliavas. Kai naudojami nedideli biocidų kiekiai, tai yra, ribose nuo 4,5 kg iki 8 kg tonai susmulkintų mineralų, skirtų granulių pagrindui, nėra būtinybės užtikrinti tolygaus biocidų granulių pasiskirstymo tarp įprastų granulių, ir gausiai sudrėkintų stogo paviršių intensyviais krituliais tam, kad būtų paskirstyti aktyvūs jonai tarp įprastų granulių, ir toliau būtų galima sėkmingai eksploatuoti granules ant stogo paviršiaus. Praleidžiant šį gamybos proceso žingsnį pagal pateiktą išradimą, sudaromos sąlygos sumažinti biocidinių granulių eksploatavimo sąnaudas.

Norint pasiekti aukščiau nurodytą techninį efektą, pirmajame šio išradimo įgyvendinimo variante pateikiamos biocidinės stogo dangos granulės, susidedančios iš susmulkintų mineralų uolienos pagrindu; mažiausiai vieno keramizuoto dangos sluoksnio, apimančio kaoliną, skysto pavidalo stiklą ir biocidą, kur biocidas apima žalvario miltelius, kurie yra vario-cinko lydinys su dalelėmis, kurių dydis

yra ribose nuo 5 iki 75  $\mu\text{m}$ , o cinko kiekis yra ribose nuo 15 masės % iki 30 masės %, kur biocido kiekis yra ribose nuo 4,5 iki 30 kg tonoje pagrindo medžiagos.

Biocidinėse stogo dangos granulėse gali būti nuo 4,5 kg iki 8 kg biocido vienoje tonoje pagrindo medžiagos.

Biocidinėse stogo dangos granulėse gali būti 30 kg biocido, skaičiuojant vienai tonai pagrindo medžiagos.

Biocidinės stogo dangos granulės, kurių sudėtyje yra 30 kg biocido, gali būti sumaišytos su granulėmis, kuriose nėra biocidų (nebiocidinės), santykiu 20 biocidinių granulių su 80 nebiocidinių granulių.

Atsižvelgiant į kitą išradimo aspektą, yra pateikiamas biocidinių stogo dangos granulių gamybos būdas, apimantis šias stadijas:

mineralinės medžiagos smulkinimas ir išskirstymas pagal dalelių dydį;

susmulkintos ir išskirstytos pagal dydį mineralinės medžiagos išankstinis kaitinimas;

iš anksto pakaitintos susmulkintos ir išskirstytos pagal dalelių dydį mineralinės medžiagos padengimas kompozicija, apimančia kaoliną, skysto pavidalo stiklą ir biocidą tam, kad būtų suformuotos granulės; ir

granulių išdegimas tam, kad ant jų būtų suformuotas keramizuotas dengiamasis sluoksnis.

Biocidinių stogo dangos granulių gamybos būdas taip pat gali apimti šias stadijas: granulių paviršiaus padengimas dažančia kompozicija, sudaryta iš kaolino, skysto pavidalo stiklo, dažiklio arba dažiklių mišinio ir disperguojančios medžiagos tam, kad nudažyti granules; ir nudažytų granulių išdegimas.

Biocidinių stogo dangų granulių gamybos būdas taip pat gali apimti papildomo apdorojimo pakopą, kai granulių paviršius padengiamas papildomo apdorojimo kompozicija, apimančia lateksą ar pramoninę alyvą ir vandenį atstumiančią medžiagą.

Pagal kitą išradimo variantą yra pateikiamos biocidinės stogo dangos granulės, turinčios bent du dengiamuosius sluoksnius, apimančios:

susmulkintą medžiagą uolienos pagrindu;

pirmąjį vidinį keramizuotos dangos sluoksnį; ir

antrąjį išorinį keramizuotos dangos sluoksnį,

kur tiek išorinis, tiek vidinis sluoksnis apima kaoliną, skysto pavidalo stiklą ir biocidą, kur biocidas apima žalvario miltelius, kurie yra vario-cinko lydinys su dalelių dydžiu ribose nuo 5 iki 75  $\mu\text{m}$ , o jo cinko kiekis yra ribose nuo 15 iki 30 masės %, kur bendras biocido kiekis tiek vidiniame, tiek išoriniame granulių sluoksniuose yra didesnis nei 30 kg, bet neviršija 60 kg tonai pagrindo medžiagos.

Biocidinėse stogo dangos granulėse gali būti 60 kg biocido vienoje tonoje pagrindo medžiagos.

Biocidinės stogo dangos granulės, kurių sudėtyje yra 60 kg biocido, skaičiuojant vienai tonai pagrindo medžiagos, gali būti sumaišytos su granulėmis, kuriose nėra biocido, santykiu 10 biocidinių granulių su 90 nebiocidinių granulių.

Biocidinės stogo dangos granulės, turinčios vieną ar du dengiamuosius sluoksnius, dar gali apimti dažiklį arba dažiklių mišinį ir disperguojantį agentą išoriniame keramizuotame dengiamajame sluoksnyje.

Biocidinės stogo dangos granulės, turinčios vieną ar du dengiamuosius sluoksnius, be to, gali turėti papildomą išorinį keramizuotą kaolino, skysto pavidalo stiklo, dažiklio arba dažiklių mišinio ir disperguojančio agento sluoksnį, kuriuo padengtas granulių paviršius.

Biocidinių stogo dangų granulių, turinčių vieną ar du dengiamuosius sluoksnius, paviršius gali būti papildomai padengtas papildomo apdorojimo kompozicija, kurios sudėtyje yra latekso ar pramoninės alyvos, ir vandenį atstumianti medžiaga.

Biocidinių stogo dangos granulių papildomo apdorojimo kompozicijoje taip pat gali būti organinio biocidinio komponento.

Pagal kitą išradimo įgyvendinimo aspektą yra pateikiamas biocidinių stogo dangų granulių su dvisluoksne danga gamybos būdas, apimantis šias stadijas:

mineralinės medžiagos smulkinimas ir išskirstymas pagal dalelių dydį;

susmulkintos ir išskirstytos pagal dalelių dydį mineralinės medžiagos išankstinis kaitinimas;

iš anksto pakaitintos susmulkintos ir išskirstytos pagal dalelių dydį mineralinės medžiagos padengimas kompozicija, apimančia kaoliną, skysto pavidalo stiklą ir biocidą tam, kad būtų suformuotos granulės;

granulių išdegimas tam, kad ant jų būtų suformuotas keramizuotas dengiamasis sluoksnis;

išdegintų granulių aušinimas iki maždaug 80 °C temperatūros oro srautu ir/ arba panaudojant vandenį;

padengtų granulių kaitinimas;

išdegintų granulių padengimas antrąja kompozicija, apimančia kaoliną, skysto pavidalo stiklą ir biocidą tam, kad ant granulių susidarytų antrasis dengiamasis sluoksnis; ir

granulių išdegimas tam, kad ant jų būtų suformuotas keramizuotas antrasis dengiamasis sluoksnis.

#### TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

1 pav. pateiktas žalvario (70% Cu, 30% Zn) korozijos vaizdas, susidarant akytai struktūrai. Paviršiaus vaizdas buvo padarytas naudojant REMMA-202M skenuojantį elektroninį mikroskopą.

#### IŠRADIMO REALIZAVIMO BŪDAI

Stogo dangos granulės paprastai dedamos ant bituminių-polimerinių stogo dangų medžiagų paviršiaus, ir jos suformuoja dangą, atsakingą už stogo paviršiaus atsparumą aplinkai. Granuliuota danga, be neabejotino jos naudingumo, taip pat suteikia estetinį patrauklumą; todėl mineralinėms granulėms paprastai taikoma spalvota danga, siekiant pagerinti vizualinį dekoratyvinį efektą.

Paprastai, stogo dangos granulės yra sudarytos iš dalelių, kurios prieš tai yra susmulkintos ir išskirstytos pagal dydį, ir kurios vėliau yra padengtos keramikiniu lukštu (dengiamasis sluoksnis) su tam tikrais pigmentais arba dažikliais (priklausomai nuo norimos stogo spalvos), kurie dažniausiai yra įvairūs metalų oksidai.

Granulės sumaišomos su dažikliu, naudojant tirpaus silikato rišiklio tirpalą, kuris po apdorojimo karščiu pereina į vandenyje netirpią būseną, kaip tai yra silikato/ molio dangos matricos atveju, arba naudojamas apdorojimo karščiu ir cheminio poveikio derinys, pavyzdžiui, į tirpų silikatą pridedant rūgštinių savybių turinčios medžiagos. Tirpaus silikato funkcija yra, pirmiausia, tolygiai paskirstyti ir įterpti dažiklį į dengiamąją matricą, o po to dažiklį pririšti prie granulių, kai silikatas pasidaro netirpus. Rišikliai gali būti bet kokios šiam tikslui tinkamos medžiagos, pavyzdžiui, šarminių metalų silikatai, tokie kaip kalio arba natrio silikatai.

Keramikinis apvalkalas yra sukurtas iš tirpalo, kuriame yra kaolino, dažiklių ir natrio skysto pavidalo stiklo, kuris yra vandeninis natrio silikato tirpalas. Tipiška dažų kompozicija, suformuodama keramikinį sluoksnį, apima 25 % skysto pavidalo stiklo, 21 % kaolino, 14 % dažiklio ir 40 % vandens. Kaitinant, natrio jonai atpalaiduojami iš skysto stiklo, ir aliuminis atpalaiduojamas iš kaolinito, ir dėl to susidaro naujas žėručio kristalinės fazės darinys. Deginant susidaro mineralinės dalelės, padengtos spalvotu netirpiu apvalkalu.

Labiausiai paplitęs biocidinių granulių gamybos procesas susideda iš dviejų etapų. Pirmame etape metalo oksidai, tokie kaip vario oksidas ir/ arba cinko oksidas, pridedami prie skysto stiklo ir kaolino tirpalo. Šiuo tirpalu užpilama mineralinė uoliena, kuri yra iš anksto susmulkinta ir pakaitinta. Vėliau, išdegimo metu, apvalkalas įkaitinamas iki 500 °C, ir tai nulemia apvalkalo netirpumą. Antrajame etape granulės yra padengiamos spalvą suteikiančiu tirpalu, kurio sudėtyje yra dažiklių mišinys, reikalingas biocidinių granulių nudažymui norima spalva. Gautos biocidinės granulės atskirai arba mišinyje su įprastomis granulėmis yra naudojamos gaminant stogo dangos medžiagas, ypač malksnas, pagal proceso reglamentą. Biocidinės granulės pagal pateiktą išradimą apsaugo stogą, ypač malksnas, nuo biologinio augimo.

Šiuolaikiniu techniniu lygiu yra žinima vario-cinko žalvarių selektyvioji korozija (I.K. Marshakov, A.V. Vvedensky, V.Yu. Kondrashin, G.A. Bokov. Anodic dissolution and selective corrosion of alloys. Monograph. Voronezh: Publishing House of the Voronezh State University, 1988, 208 p.; G. Keshe. Corrosion of metals. Physicochemical principles and current problems. Metallurgiya, 1984. 400 p.; R.S. Luchkin. Corrosion and protection of metallic materials (structural and chemical factors): electronic training book/Tolyatti: Publishing House of the Tolyatti State University, 2017, p. 239). Visų pirma, žalvario dezinfekavimo procesas vyksta žalvaryje, kuriame yra mažiau kaip 85% vario, ir kur lydinyje nėra priemaišų, slopinančių cinko išsiskyrimą, pavyzdžiui, tokių kaip arsenas, fosforas ar stibis. Šio reiškinio esmė yra ta, kad žalvario komponentų, tokių kaip varis ir cinkas, elektrocheminės savybės labai skiriasi. Todėl cinkas (turintis mažesnę elektrodinę potencialą) selektyviai ištirpsta pirmas, ir tuomet susidaro paviršiaus sluoksnis, praturtintas variu. Kai tik tai įvyksta, žalvario elektrodinis potencialas pasislenka teigiama kryptimi tiek, kiek dar įmanoma ištirpinti vario komponentą. Nuo šio momento žalvario tirpimas vyksta tolygiai, t. y., procesas vyksta tokiu pat santykiu, jonizuojantis cinkui ir variui, kaip tai vyktų, jei jie būtų lydinyje. Elektrocheminio dezinfekavimo proceso rezultatas - cinko tirpimas, be to jis sukelia porėtos cinko be vario masės, pasižyminčios silpnomis mechaninėmis

savybėmis, susiformavimą. Ši masė greitai suardoma, vario paviršiuje susidarant reikšmingam užterštumui, o kai kuriais atvejais susiformuojant skylėms.

Todėl selektyviosios korozijos metu sukurtas, nuolat atnaujinamas beveik gryno vario paviršius susidaro dėl to, kad iš paviršiaus išplaunami cinko jonai (žr pav. 1), kas pagreitina jo tirpimą ir apsaugo nuo pasyvavimo sluoksnio susidarymo ant paviršiaus.

Netikėtai šiame išradime buvo nustatyta, kad aukščiau pateiktas efektas, kuris yra žalingas žalvario gaminių vartojimo požiūriu, gali atlikti teigiamą vaidmenį, kalbant apie žalvario naudojimą stogo dangos granulių kompozicijoje. Pagal šį išradimą buvo pademonstruota, kad smulkiai disperguotų vario-cinko žalvario miltelių, kaip biocido, įdėjimas į keramizuotą stogo dangos granulių sluoksnį sudaro sąlygas gaminti granules, pasižyminčias geromis biocidinėmis savybėmis, kurios išlieka ilgą laiką.

Be to šiuo atveju cinko komponentas nesumažina vario tirpimo greičio, bet žymiai jį padidina, o tai leidžia panaudoti vario ir cinko jonų sinergetinį efektą melsvabakterijų augimui.

Šiuo išradimu pateikiamos biocidinės granulės, kuriose, skirtingai nuo prototipo, naudojami tik komerciškai prieinami produktai, ypač vario-cinko lydiniai, pavyzdžiui, *STANDART Lack L 900 Rich Gold Bronze Powder* (70 % Cu, 30 % Zn) arba *STANDART Lac L 900 Rich Pale Gold Bronze Powder* (85% Cu, 15% Zn), kur vidutinis dalelių dydis yra nuo 32,0 iki 38,0  $\mu\text{m}$ . Šios vario-cinko lydinių rūšys yra tik pavyzdžiai, kuriais neturėtų būti apsiribojama. Pagal šį išradimą bet kokie žalvario milteliai, turintys aukščiau nurodytas charakteristikas, gali būti naudojami kaip vario-cinko lydiniai.

Biocidinėms stogo dangų granulėms gaminti pagal šio išradimo techninį sprendimą galima naudoti šias pagrindines žaliavas:

- a. uolienos akmenį kaip mineralinį pagrindą;
- b. skysto pavidalo natrio stiklą;
- c. kaoliną;
- d. pasirinktinai, dažiklius (pigmentus);
  - a. Uolienos akmens rūšių, tinkančių stogo dangos granulėms gaminti, pavyzdžiai:
    - bazaltai;
    - andezitai;

- diabazės;
- nefelino sineitai;
- tufai ir porfirantai.

Pagrindinės mineralų savybės:

- gebėjimas visiškai sulaikyti UV spinduliuotę;
- cheminis ir fizinis inertiškumas pakankamas
  - a. atsparumui nuo rūgštinio lietaus;
  - b. druskos išblukimui;
  - c. atsparumui užšalimo/ atšilimo ciklams;
  - d. atsparumui drėgmės/ sausros ciklams;
  - e. atsparumui nuo rudijimo;
- mažas porėtumas, kuris suteikia:
  - a. pakankamą stiprumą
  - b. keraminio apvalkalo ir akmens sukibimą;
  - c. optimalų dažų suvartojimą tam, kad sukurti pageidaujamą dangą;
- atsparumas itin aukštoms temperatūroms;
- kietumas, reikalingas
  - a. nugalėti atsparumą dažymo metu;
  - b. irimo atsparumui transportavimo metu, ir dirbant su malksnomis;
- didelis tankis, kad malksnos turėtų pakankamai svorio, kuris apsaugotų nuo vėjo jėgos ir išliktų prilipusios visą malksnų gyvavimo ciklą;
- optimali kubinė forma trupinant, kad būtų užtikrintas tolygus granulių uždėjimas, padengimas ir vėlesnis blizgesio nebuvimas ant stogo dėl netinkamos granulių orientacijos.

b. Skysto pavidalo natrio stiklas

Skysto pavidalo natrio stiklas yra natrio silikato vandens tirpalas.

Norint gaminti keramines stogo dangos granules, gali būti naudojamas skysto pavidalo stiklas, turintis šias charakteristikas:

1 lentelė

Skysto pavidalo natrio stiklo charakteristikos

| SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O<br>santykis<br>± 0,05 | Na <sub>2</sub> O<br>kiekis, %<br>± 0,2 | SiO <sub>2</sub><br>kiekis, %<br>± 1,0 | Priemaišų<br>kiekis, %<br>± 0,05 | Tankis,<br>g/ cm <sup>3</sup> | Klampumas,<br>cPs |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 2,88                                                      | 11,00                                   | 31,70                                  | 0,50                             | 1,48                          | 960,00            |

#### c. Kaolinas

Pagrindinis kaolino komponentas yra mineralinis kaolinitas, kuris yra natūralios lauko špatų destrukcijos produktas. Cheminiu požiūriu kaolinitas yra hidratuotas aliuminio oksido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junginys su silicio dioksidu SiO<sub>2</sub>. Kaolinas, kaip ir bet kuris molis, turi įvairių priemaišų, turinčių įtakos jo spalvai. Kaolinas yra plačiai naudojamas silikatiniuose dažuose. Jis naudojamas kaip užpildas, skiediklis, tirpdanti medžiaga arba adsorbentas ir reagentas, kuris nulemia stogo dangos granulių keraminio apvalkalo netirpumą po išdegimo.

#### d. Dažikliai (pigmentai)

Keraminėms stogo dangos granulėms gaminti gali būti naudojami neorganiniai temperatūrai atsparūs pigmentai, tokie kaip suodžiai (techninė anglis), titano dioksidas, chromo oksidas, geltonasis geležies oksidas, ultramarino mėlynasis, raudonasis geležies oksidas, metalinis feritas ir kt., o taip pat jų mišiniai.

Pagal šį išradimą granulės yra padengtos bent vienu arba dviem keramizuotais sluoksniais. Keramizuotame sluoksnyje yra nuo maždaug 3 kg iki maždaug 30 kg biocido vienai tonai pagrindo, geriau nuo maždaug 4,5 kg iki maždaug 8 kg biocido vienai tonai pagrindo arba 30 kg biocido, kur biocidas yra smulkūs žalvario milteliai su dalelių dydžių nuo 5 μm iki 75 μm, kur cinko kiekis yra nuo maždaug 15 masės % iki maždaug 40 masės %, labiau pageidautina iki maždaug 30 masės %.

Granulės pagal šį išradimą taip pat gali turėti antrą keramizuotą sluoksnį, kuris yra uždedamas ant pirmojo keramizuoto sluoksnio. Antrajame keramizuotame sluoksnyje, pasirinktinai, gali būti biocido ir, pasirinktinai, gali būti dažiklio.

Jei antrame keramizuotame sluoksnyje nėra biocido, tada šis sluoksnis tarnauja vario jonų difuzijos į paviršių sulėtinimui, ir tokiu būdu užtikrina ilgesnį granulių biocidinį aktyvumą. Be to, atsižvelgiant į tai, kad granulių išoriniame sluoksnyje nėra biocidinių miltelių, o yra dažiklis, granules galima dažyti tokiomis spalvomis, kurios atitiktų standartinių nebiocidinių granulių spalvas, o tai žymiai išplečia jų taikymo sritį.

Pagal šį išradimą žalvario milteliai turi būti susmulkinami iki mikronais matuojamo dydžio, t. y., jų dalelių dydis turi būti ne didesnis kaip kitų dažiklių dalelių dėl to, kad dalelės nenusėstų dažuose, t. y., jų dydis turi būti nuo 5 iki 75  $\mu\text{m}$ , o jų dalelių paviršius turi būti apdorotas, kas yra būtina, norint užtikrinti biocidinį granulių efektą.

Pagal šį išradimą cinko kiekis vario-cinko (žalvario miltelių) lydinyje yra nuo 15 masės % iki 40 masės %, pageidautina, iki 30 masės %.

Cinko kiekis minėtame lydinyje turėtų būti maždaug nuo 15 masės %, nes selektyviosios korozijos (žalvario decinkacijos) poveikis pradeda pasireikšti, kai vario kiekis žalvaryje yra mažesnis arba lygus apytiksliai 85 %, t. y., dviejų komponentų vario-cinko sistemoje, kurioje cinko yra apie 15 % arba daugiau (R.S. Luchkin. Corrosion and protection of metallic materials (structural and chemical factors): electronic training book/Tolyatti: Publishing House of the Tolyatti State University, 2017, p. 239).

Tačiau per daug padidinus cinko kiekį lydinyje, sumažėja bendras pagrindinio biocido, kuris yra varis, kuris potencialiai gali išsiskirti, kiekis, ir tai gali neigiamai paveikti granulių biocidinių savybių efektyvumą. Todėl cinko kiekis žalvario milteliuose yra nuo 15 iki 40 masės %, geriau - nuo 15 iki 30 masės %, ir tai gali būti laikoma pagrįstomis rekomenduojamomis ribomis.

Šis išradimas aprašo keletą skirtingų biocidinių granulių rūšių, skirtų įvairiems panaudojimo būdams:

1) biocidinės granulės, skirtos naudoti be maišymo (neįmaišant) su įprastomis granulėmis, kuriose nėra biocido;

2) biocidinės granulės, skirtos naudoti sumaišytas (įmaišant) su įprastomis granulėmis.

Tuo atveju, jei biocidinės granulės naudojamos nemaišant, žalvario miltelių kiekis granulėse yra nuo maždaug 3 kg iki maždaug 10 kg tonai pagrindo medžiagos, geriau nuo maždaug 4,5 kg iki maždaug 8 kg tonai pagrindo medžiagos.

Kaip eksperimento metu paaiškėjo, žalvario miltelių kiekis granulėse nuo 4,5 kg iki 8 kg tonoje yra optimalus. Mažesnis miltelių kiekis nepakankamai apsaugo stogą nuo biologinio augimo; tačiau didesnio jo kiekio naudojimas nėra pagrįstas dėl ekonominių priežasčių.

Esant tokiam gana mažam žalvario miltelių kiekiui, kurio pakanka pačių biocidinių granulių apsaugai nuo biologinio augimo, keraminį apvaskalą galima lengvai dažyti bet kokia spalva arba palikti nedažytą, natūralios mineralinio pagrindo medžiagos spalvos.

Be to tokiu atveju naudojant biocidines granules, nereikia jų maišyti su įprastomis granulėmis, o tai sumažina galutinio produkto, biocidinių granulių, paruoštų naudoti, gamybos sąnaudas.

Biocidinių granulių naudojimo atvejais, kai jos yra įmaišomos, žalvario miltelių kiekis granulėse yra didesnis nei 10 kg tonai mineralinio pagrindo, nes biocidinės granulės yra naudojamos sumaišytos su įprastomis granulėmis.

Pagal šį išradimą, biocidinės granulės pateikiamos naudojimui su tokiu sumaišymo santykiu:

a) 20: 80, t. y., mišinys, kurio sudėtyje yra 20 kg biocidinių granulių ir 80 kg įprastų granulių, kur žalvario miltelių kiekis biocidinėse granulėse yra lygus maždaug 30 kg tonai mineralinio pagrindo;

b) 10: 90, t. y., mišinys, kurio sudėtyje yra 10 kg biocidinių granulių ir 90 kg įprastų granulių, kur žalvario miltelių kiekis biocidinėse granulėse yra lygus maždaug 60 kg tonai pagrindo.

Į vieną dangos sluoksnį įpilti daugiau kaip 30 kg/ t žalvario miltelių yra techniškai sudėtinga, todėl pastaruoju atveju dengiamos dvi keraminės dangos, kurių kiekvienoje žalvaris sudaro maždaug po 30 kg/ t. Du keramizuoti granulių sluoksniai, iš kurių kiekviename yra biocido, gali būti padengti trečiuoju keramizuotu sluoksniu, kuriame nėra biocido tam, kad granulėms suteikti norimą spalvą.

Nurodyti biocidų kiekiai biocidinėse granulėse nėra ribojantys, nes prireikus, granulės su skirtingais biocido kiekiais gali būti gaminamos nurodytame diapazone tam, kad būtų galima jas naudoti maišant arba nemaišant.

Naudojami žalvario milteliai turi žymiai mažesnę dažymo gebėjimą nei vario oksidas, kas sumažina išlaidas norint išgauti norimą spalvą, naudojant mineralinius dažiklius.

Siekiant užtikrinti vario jonų migraciją per išorinį apvaskalą, sudarytą iš eilės keramizuotų sluoksnių, kuriuose nėra biocido, į apvaskalą įterpiami dezintegrantai. Bet kokios tokiems tikslams tinkamos medžiagos gali būti naudojamos kaip dezintegrantai, pavyzdžiui, tokie kaip natrio perborato

tetrahidrato ir boro rūgšties, natrio azido ( $\text{NaN}_3$ ) arba natrio borohidrido ( $\text{NaBH}_4$ ) mišiniai. Šie pavyzdžiai taip pat neapriboja tam tikslui tinkamų dezintegrantų pasirinkimo.

Biocidinių stogo dangų granulių gamybos būdas pagal šį išradimą yra toks: iš anksto susmulkintos iki reikiamo dydžio uolienos pereina tolesnius išankstinio pakaitinimo džiovinimo būgne etapus. Šiuo tikslu sklandus mineralinių uolienu pagrindo (akmenėlių) frakcijos srautas iš kaupiamojo bunkerio į džiovinimo būgną yra perduodamas pakrovimo konvejeriu, tuo pat metu kaitinant, kai vidinė temperatūra yra 200–230 °C. Padavimo metu granulės įkaitinamos iki 120 °C. Iš džiovinimo būgno nedažytos granulės kaušo keltuvu perduodamos į tarpinį bunkerį tam, kad vėliau pakrovimo konvejeriu jas galima būtų išpilti į sukamąjį maišytuvą.

Toliau granulės yra padengiamos kompozicija (tirpalu), susidedančia iš kaolino kaip mineralinio užpildo, skysto pavidalo stiklo, žalvario miltelių, vandens ir, pasirinktinai, dažiklio arba dažiklių mišinio bei disperguojančio agento. Tada granulės išdegamos, kad ant jų paviršiaus susiformuotų bent vienas keramizuotas sluoksnis.

Tuo atveju, jei dažikliai naudojami granulių dangos kompozicijoje norimai spalvai išgauti, turėtų būti naudojami kai kurie disperguojantys agentai tam, kad dažiklį (dažiklių mišinį) paskirstyti kompozicijoje (dažančiame tirpale). Bet kurios šiam tikslui tinkamos medžiagos gali būti naudojamos kaip dispersijos agentai, įskaitant lignosulfonatus, vandenines polimerų dispersijas, pavyzdžiui, natrio poliakrilatą ir kt. Lignosulfonatas yra šalutinis medienos perdirbimo produktas. Techniniai lignosulfonatai yra lignosulfonrūgščių druskų mišinys (su įmaišytomis redukuojančiomis ir mineralinėmis medžiagomis), gaunamas iš bisulfitinės celiuliozės virimo atliekų skysčių. Tinkamų dispersinių agentų, tinkančių šiam tikslui, parinkimas neapsiriboja pateiktais pavyzdžiais.

Kompozicija, skirta vėliau formuoti keramizuotą sluoksnį ant granulių paviršiaus, yra atskirai pagaminta vertikaliame maišytuve, kuriame yra greitaigis maišymo įtaisas tam, kad būtų pagerinta jos dispersija. Komponentai tiekiami į maišytuvą tokia tvarka:

1. pusė reikalingo vandens kiekio
2. skysto pavidalo natrio stiklas
3. likęs vandens kiekis
4. kaolinas

maišymas 15–20 min.

5. biocidas ir/ arba dažiklis (pasirinktinai)
6. disperguojantis agentas (jei naudojamas dažiklis)

maišymas 30 minučių (jei naudojamas dažiklis ir disperguojantis agentas).

Kompozicijos komponentai, skirti formuoti keramizuotą sluoksnį, paskirstomi naudojant tensiometrus, sumontuotus vertikalaus maišiklio dugne. Mažų komponentų kiekių dozavimas atliekamas rankiniu būdu.

Tuo atveju, jei granulėms dažyti norima spalva naudojamas dažiklis, mišinio dažiklį, sumaišius su disperguojančiu agentu, paimamas kompozicijos mėginys ir patikrinama, ar granulės atitinka norimą spalvą. Jei kompozicijos mėginys sutampa su etaloniniu pavyzdžiu, tirpalas pumpuojamas į tiekimo rezervuarą, kuris yra pakeltas iki rotacinio būgno maišytuvo lygio.

Keičiant spalvas, reikia nuplauti dažymo tirpalo (t. y. kompozicijos, kurios sudėtyje yra dažiklis arba dažiklių mišinys ir disperguojantis agentas) paruošimo sistemą. Vertikalus maišytuvas ir tiekimo rezervuaras plaunami karštu vandeniu, naudojant specialų praplovimo įrenginį su besisukančiais purkštukais. Nešvarus vanduo po dažų talpų plovimo valomas, praleidžiant pro stambius ir smulkius filtrus, o vėliau gali būti pakartotinai panaudotas juodos ir pilkos spalvos dažams paruošti.

Kompozicijos taikymas keramizuoto sluoksnio paruošimo procesui prasideda nuo granulių, iš anksto pašildytų iki 100–120 °C kartu su kompozicija, įskaitant dažų kompoziciją, patiekimo į būgno maišyklę tam tikru tūriu. Granulės juda išilgai maišytuvo, būgną pakreipiant 4° medžiagos judėjimo kryptimi.

Dažų kompozicija (tirpalas) yra mišinys, sudarytas iš iš kaolino (mineralinio užpildo), skystojo stiklo, dažiklio arba dažiklių mišinio ir disperguojančio agento. Spalvos intensyvumas yra nustatomas pagal dažiklio tirpalo srauto greičio ir į maišytuvą įpilto akmens kiekio santykį.

Per visą maišytuvo ilgį sumontuojamos skirtingos konfigūracijos mentelės tam, kad būtų užtikrintas tinkamas granulių sumaišymas su kompozicija, kurią ruošiamasi naudoti. Tuo atveju, jei įeinančiųjų granulių temperatūra ir kompozicijos paskirstymas keramizuotame sluoksnyje, kur įeina dažymo tirpalas, yra kontroliuojami teisingai, ties maišytuvo išėjimo anga gaunamos granulės su gerai jos paviršiuje paskirstyta dangos kompozicija, įskaitant gerai nuspalvintas granules su dažymo kokybe, apimančia daugiau nei 70% dangos.

Granulės, padengtos kompozicija, yra išdegintos degimo krosnyje, naudojant priešpriešinį šilumos srautą, kur šilumokaičio temperatūra yra apie 900–980 °C. Ant vidinių sienelių esančios mentelės žarsto granules, kai jos juda išilgai degimo krosnies tam, kad užtikrintų maksimalų galimą kontaktą su karštu oru. Medžiagos judėjimas užtikrinamas būgną pakreipiant 4° judėjimo kryptimi. Proceso našumą nulemia būgno sukimosi greitis. Kalbant apie proceso įgyvendinimą, krosnis yra skirta kaitinti stogo dangos granules, kurių tūrinis tankis yra lygus 1400–1700 kg/ m<sup>3</sup>, atsižvelgiant į tai, kad kaitinama nuo 50 °C iki maksimalios 550 °C temperatūros, naudojant gamtines dujas.

Tada iškart po krosnies granulės patenka į aušintuvą, kur turi ataušti. Granulės vartomos aušintuve, pakreipiant būgną 4° kampu medžiagos judėjimo kryptimi. Našumą lemia būgno sukimosi greitis.

Kalbant apie proceso realizavimą, aušintuvas yra skirtas aušinti stogo dangos granules, kurių tūrinis tankis lygus yra 1400–1700 kg/ m<sup>3</sup>, atsižvelgiant į tai, kad kaitinama nuo maždaug 550 °C iki maždaug 80 °C temperatūros. Būgno viduje aušinimas vyksta dėl aušintuvui tiekiamo vandens išgarinimo ir ventiliatoriaus sukeltos oro srovės.

Tada atvėsintos ir išvalytos granulės perduodamos į kitą apdorojimo įrenginį, kur granulės, dažytos arba nedažytos, yra pakartotinai apdorojamos tam, kad būtų galima sukontroliuoti dulkes ir pagerinti granulių pagrindo sukibimą, hidroizoliacines savybes ir, pasirinktinai, užtikrinti biocidinį stogo dangos granulių aktyvumą ankstyvuoju eksploataavimo laikotarpiu, kol dar negali būti pasiekama efektyvi vario ir cinko jonų koncentracija granulių artimiausioje aplinkoje.

Tam, kad transportavimo metu dulkės nesikaupytų ant granulių, naudojamos įvairios medžiagos, tokios kaip lateksas ar įvairios pramoninės alyvos. Šiuo tikslu gali būti naudojami bet kokie tinkami lateksai, dažniausiai naudojami gaminant stogo dangos granules, pavyzdžiui, poli (met) akrilato produktai, įskaitant polimetilmetakrilato vandenines dispersijas, metilo metakrilato ir alkilo akrilatų kopolimerus, tokius kaip etilo akrilatas ir butilo akrilatas, ir akrilato bei metakrilato monomerų kopolimerus su kitais monomerais, pavyzdžiui, su stirenu. Vienas iš tokių tinkamų lateksų yra, pavyzdžiui, „Acronal“ lateksas, toks kaip „Acronal A754“, akrilo ir metakrilato rūgšties esterių kopolimeras. Taip pat gali būti naudojama bet kokia pramoninė alyva, pavyzdžiui, I-20A klasės.

Pagal šį išradimą, norint pagerinti granulių sukibimą su pagrindu ir jų hidroizoliacines savybes, yra naudojamos vandenį atstumiančios medžiagos, kurios gali būti bet kokios priimtinos vandenį

atstumiančios medžiagos, pavyzdžiui, įvairios silikono emulsijos ir kt., įskaitant emulsijas Silres, tokias kaip „Silres 5137“. Turėtų būti savaime suprantama, kad šie pavyzdžiai nėra ribojantys.

Granulių papildomo apdorojimo etape, pasirinktinai naudojamas organinis biocidinis komponentas, kuris, jei yra naudojamas, pirmiausia, išplečia granulių biocidinio veikimo ribas, o antra, suteikia stogo dangos granulėms biocidinį aktyvumą ankstyvuojų eksploataavimo laikotarpiu, kai dar negali būti nepasiekta efektyvi vario ir cinko jonų koncentracija granulių artimiausioje aplinkoje.

Nurodyti junginiai gali būti naudojami kaip organiniai biocidiniai komponentai: heksahidro-1,3,5-tris (2-hidroksietil) -S-triazinas, heksahidro-1,3,5-trietil-triazinas, 2- (tert-butilamino) -4-chlor-6- (etilamino) -S-triazinas, tetrahydro-3,5-dimetil-2H-1,3,5-tiadiazin-2- tionas, 3-jod-2-propilbutilkarbamatas, natrio dimetilditiokarbamatas, dinatrio dienilo dikarbonatas, dinatrio cianotioimidokarbamatas, metilditiokarbamatas, kalio dimetilditiokarbamatas, 2,2-dibrom-3-nitripropionamidas, 2,2-dibrom-2-nitroetanolis, 2-brom-2-nitro-1,3- propandiolis, 4,5-dichlor-2-n-oktil-4-izotiazolin-3-onas, 2-metil-2,3-dihidro izotiazol-3-onas, 5-chlor-2-metil-4-izotiazolin-3 -onas, 2-n-oktil-4-izotiazolin-3-onas, chloralil-3,5,7-azonio adamantano chloridas, tetrakio hidroksimetilfosfonio sulfatas, poli (oksietileno (dimetilimino) etileno (dimetilimino) etileno dichloridas, didecildimetilo amonio chloridas ir dodecilo guanidino hidrochloridas arba kitas įprastas organinis biocidas.

Tačiau, aukščiau išvardytos medžiagos yra lengvai nuplaunamos nuo granulių paviršiaus (įprastai per vienerius metus). Todėl, kaip labiau tinkama alternatyva, gali būti naudojami jonogeniniai teigiamai įkrauti polimerai, turintys ketvirtinį azoto atomą, ypač poli-N-etil-4-vinilpiridino bromidas, polidimetildialilamonio chloridas, polimerai epichlorohidrino ir dimetilamino pagrindu bei jų interpolielektrolitų kompleksai su anijoniniais polimeras ir anijoninėmis paviršiaus aktyviosiomis medžiagomis. Tokie kompleksai yra stipriai prisitvirtinę prie granulių paviršiaus, ir todėl užtikrina ilgalaikį granulių biocidinį aktyvumą. Be vario ir cinko jonų biocidinio aktyvumo, jie užtikrina granulių apsaugą nuo daugelio mikroorganizmų rūšių ilgesnį laiką (iki 10 metų). Reikėtų suprasti, kad aukščiau išvardyti komponentų pavyzdžiai taip pat nėra ribojantys.

Papildomo apdorojimo įrenginys susideda iš saugojimo rezervuaro, pakrovimo konvejerio, dviejų velenų maišytuvo, džiovinimo būgno ir aušinimo būgno. Dviejų velenų maišytuvas naudojamas latekso ar pramoninės alyvos tirpalo, vandenį atstumiančios medžiagos ir, pasirinktinai, organinio biocidinio komponento paskirstymui ant padengtų biocidinių granulių.

Latekso ar pramoninės alyvos kompozicija su vandenį atstumiančia medžiaga ir, pasirinktinai, su organiniu biocidiniu komponentu paruošiama atskirame rezervuare ir po to dozatoriaus siurblio pagalba perduodama į maišytuvą.

Tuo atveju, kai naudojama pramoninė alyva, nereikalingas joks granulių džiovinimas.

Jei papildomo apdorojimo etape vietoj pramoninės alyvos naudojamas lateksas, granulės su kompozicija, naudojama šiame etape, išdžiovinamos maždaug 120 °C temperatūroje džiovinimo būgne tuo pat metu kaitinant. Po džiovinimo paruoštų granulių temperatūra yra lygi 110–120 °C, todėl jas reikia atvėsinti, kad nekiltų problemų pakuojant į plastikinius maišelius. Granulės tam, kad jos būtų atvėsintos iki maždaug 70 °C, praleidžiamos per aušinimo būgną ir tiekiamos į užpildymo įrenginį arba saugojimo bunkerį.

Išradimas nebus iliustruojamas apsiribojant vien tik šiais pavyzdžiais.

1 pavyzdys

1 lentelė

Natūraliu būdu nudažytos vieno sluoksnio biocidinės stogo dangos granulės  
(naudojamos be maišymo)

| Keramizuoto sluoksnio kompozicija                           | g    |
|-------------------------------------------------------------|------|
| Mineralinės granulės                                        | 1000 |
| vanduo                                                      | 13   |
| skysto pavidalo natrio stiklas                              | 20   |
| kaolinas                                                    | 13   |
| STANDART Lac L 900 Rich Gold Bronze Powder (70% Cu, 30% Zn) | 4,5  |
| Kompozicija po papildomo apdorojimo                         |      |
| Granulės su keramizuotu dangos sluoksniu                    | 1000 |
| pramoninė alyva                                             | 3    |
| „SILRES® BS 290“                                            | 0,2  |

Norėdami gauti keramizuotą sluoksnį, 1000 g nedažytų granulių pašildomos iki maždaug 120 °C ir padengiamos kompozicija, susidedančia iš anksčiau įsumaišyto 13 g vandens, 20 g natrio stiklo skystu pavidalu, 13 g kaolino ir 4,5 g STANDART Lac L 900 Rich Gold Bronze Powder miltelių, kurių sudėtyje yra 70 % Cu ir 30 % Zn. Gautos granulės išdeginamos 20 minučių 500 °C temperatūroje, po to atvėsinaamos iki 80 °C. Papildomo apdorojimo etapo metu gautos keramizuotos granulės yra

padengiamos tirpalu, kurį sudaro 3 g pramoninės alyvos ir 0,2 g vandenį atstumiančios medžiagos SILRES® BS. Tokiu atveju džiovinimas nereikalingas.

## 2 pavyzdys

## 2 lentelė

Raudonos vieno sluoksnio biocidinės stogo dangos granulės  
(naudojamos be maišymo)

| Keramizuoto sluoksnio kompozicija                                | g    |
|------------------------------------------------------------------|------|
| Mineralinės granulės                                             | 1000 |
| vanduo                                                           | 13   |
| TEGO® Dispers 715 W (disperguojantis agentas)                    | 0,3  |
| skysto pavidalo natrio stiklas                                   | 20   |
| kaolinas                                                         | 13   |
| raudonasis geležies oksido dažiklis                              | 8    |
| STANDART Lac L 900 Rich Pale Gold Bronze Powder (85% Cu, 15% Zn) | 8    |
| Papildomo apdorojimo kompozicija                                 |      |
| Granulės padengtos keramizuotu sluoksniu                         | 1000 |
| vanduo                                                           | 5    |
| „Acronal A754“                                                   | 2    |
| „Silres 5137“                                                    | 0,5  |
| „Narat“ polielektrolitų kompleksas (TU 2499–004–81049258–2016)   | 0,3  |

Granulės gaminamos pagal 1 pavyzdyje aprašytą metodą. Be to, į kompoziciją yra įtrauktas TEGO® Dispers 715 W disperguojantis agentas, papildomo apdorojimo etape vietoj pramoninės alyvos naudojamas Acronal A754 lateksas, ir papildomai į kompoziciją yra įtrauktas vanduo su organiniu biocidiniu komponentu. („Narat“ polielektrolitų kompleksas).

## 3 pavyzdys

## 3 lentelė

Juodos dvisluoksnės biocidinės stogo dangos granulės  
(mišinys, sudarytas iš 20 % biocidinių granulių + 80 % nebiocidinių granulių)

| Pirmojo keramizuoto sluoksnio kompozicija | g    |
|-------------------------------------------|------|
| Mineralinės granulės                      | 1000 |
| vanduo                                    | 15   |
| lignosulfonatas                           | 0,2  |

|                                                               |      |
|---------------------------------------------------------------|------|
| skysto pavidalo natrio stiklas                                | 24   |
| kaolinas                                                      | 15   |
| raudonasis geležies oksido dažiklis                           | 0,4  |
| techninė anglis                                               | 1    |
| STANDART Lac L 900 Rich Gold Bronze Powder (70 % Cu, 30 % Zn) | 30   |
| Antrojo keramizuoto sluoksnio kompozicija                     |      |
| Granulės padengtos pirmuoju sluoksniu                         | 1000 |
| vanduo                                                        | 13   |
| natrio perborato tetrahidratas                                | 0,4  |
| boro rūgštis                                                  | 0,4  |
| lignosulfonatas                                               | 0,2  |
| skysto pavidalo natrio stiklas                                | 20   |
| kaolinas                                                      | 13   |
| raudonasis geležies oksido dažiklis                           | 0,35 |
| techninė anglis                                               | 0,9  |
| Papildomo apdorojimo kompozicija                              |      |
| Granulės padengtos antruoju sluoksniu                         | 1000 |
| vanduo                                                        | 5    |
| „Acronal A754“                                                | 2    |
| „Silres 5137“                                                 | 0,5  |

Kaip ir pirmojo sluoksnio atveju, 1000 g nedažytų granulių pašildomos iki 120 °C ir padengiamos iš anksto paruošta kompozicija, sudaryta iš vandens, lignosulfonato, natrio skysto pavidalo stiklo, kaolino, raudonojo geležies oksido dažiklio, techninės anglies ir žalvario miltelių, kur komponentų kiekiai nurodyti 2 lentelėje. Gautos granulės išdegamos 20 minučių maždaug 500 °C temperatūroje, po to atvėsinaamos iki 80 °C.

Tam, kad granules padengti antruoju dengiamuoju sluoksniu, jos vėl kaitinamos iki maždaug 120 °C, ir padengiamos iš anksto paruoštu vandens, skystojo natrio stiklo, kaolino, natrio perborato tetrahidrato, boro rūgšties, raudonojo geležies oksido dažiklio ir techninės anglies kompozicijos mišiniu. Gautos granulės yra išdegamos 20 minučių, esant apie 500 C°, ir tada atvėsinaamos iki apie 80 °C temperatūros.

Papildomo apdorojimo etape keramizuotos granulės yra padengiamos kompozicija, susidedančia iš vandens, Acronal A754 ir Silres 5137. Gautos granulės yra džiovinaamos apie 120 °C temperatūroje

## 4 pavyzdys

## 4 lentelė

Rudos trijų sluoksnių biocidinės stogo dangos granulės  
(mišinys, sudarytas iš 10 % biocidinių granulių + 90 % nebiocidinių granulių)

| Pirmojo keramizuoto sluoksnio kompozicija                          | g    |
|--------------------------------------------------------------------|------|
| Mineralinės granulės                                               | 1000 |
| vanduo                                                             | 15   |
| skysto pavidalo natrio stiklas                                     | 24   |
| kaolinas                                                           | 15   |
| STANDART Lac L 900 Rich Pale Gold Bronze Powder (85 % Cu, 15 % Zn) | 30   |
| Antrojo keramizuoto sluoksnio kompozicija                          |      |
| Granulės padengtos pirmuoju sluoksniu                              | 1000 |
| vanduo                                                             | 15   |
| skysto pavidalo natrio stiklas                                     | 24   |
| kaolinas                                                           | 15   |
| STANDART Lac L 900 Rich Pale Gold Bronze Powder (85 % Cu, 15 % Zn) | 30   |
| Trečiojo keramizuoto sluoksnio kompozicija                         |      |
| Granulės padengtos antruoju sluoksniu                              | 1000 |
| vanduo                                                             | 13   |
| natrio perborato tetrahidratas                                     | 0,4  |
| boro rūgštis                                                       | 0,4  |
| lignosulfonatas                                                    | 0,2  |
| skystas natrio stiklas                                             | 20   |
| kaolinas                                                           | 13   |
| geltonas geležies oksido dažiklis                                  | 0,3  |
| raudonasis geležies oksido dažiklis                                | 1,5  |
| titano dioksidas                                                   | 0,6  |
| techninė anglis                                                    | 0,7  |
| Papildomo apdorojimo kompozicija                                   |      |
| Granulės padengtos trečiuoju sluoksniu                             | 1000 |
| vanduo                                                             | 5    |
| „Acronal A754“                                                     | 2    |
| „Silres 5137“                                                      | 0,5  |

Pirmasis sluoksnis: 1000 g nedažytų granulių, pakaitintų iki maždaug 120 °C, yra padengiamos iš anksto sumaišyta kompozicija, susidedančia iš 15 g vandens, 24 g skysto pavidalo natrio stiklo, 15 g kaolino ir 8 g "STANDART Lac L 900 Rich Gold Bronze Powder", kurių sudėtyje yra 85 % Cu and 15 % Zn. Pagamintos granulės yra atkaitinamos 20 minučių maždaug 500 ° C temperatūroje, ir tada atšaldomas iki maždaug 80 ° C.

Padengiant antruoju sluoksniu, granulės pakaitinamos maždaug iki 120 °C, padengiamos iš anksto sumaišyta kompozicija, susidedančia iš 15 g vandens, 24 g skysto pavidalo natrio stiklo, 15 g kaolino ir 8 g "STANDART Lac L 900 Rich Gold Bronze Powder", kurių sudėtyje yra 85 % Cu and 15 % Zn. Pagamintos granulės yra atkaitinamos 20 minučių, esant apie 500 C°, ir tada atvėsinaamos iki maždaug 80 °C temperatūros.

Trečiasis sluoksnis: iš anksto pakaitintos granulės yra padengiamos kompozicija, kurios sudėtyje yra 13 g vandens, 0,4 g natrio perborato tetrahidrato, 0,4 g boro rūgšties, 0,2 g lignosulfonato, 20 g skysto pavidalo natrio stiklo, 13 g kaolino, 0,3 g geltonojo geležies oksido dažiklio, 1,5 g raudonojo geležies oksido dažiklio, 0,6 g titano dioksido ir 0,7 g techninės anglies. Pagamintos granulės yra išdeginamos 20 minučių, esant apie 500 C° ir tada atvėsinaamos iki maždaug 80 °C temperatūros.

Papildomo apdorojimo etape, keramizuotos granulės yra padengiamos kompozicija, susidedančia iš 5 g vandens, 2 g "Acronal A754" ir "Silres 513". Gautos granulės džiovinaamos maždaug 120 °C temperatūroje

5 pavyzdys

5 lentelė

Rudos biocidinės stogo dangos granulės, padengtos 2 keramizuotais sluoksniais

| Pirmojo keramizuoto sluoksnio kompozicija                          | Masė, g |
|--------------------------------------------------------------------|---------|
| Mineralinės granulės                                               | 1000    |
| vanduo                                                             | 15      |
| skystas natrio stiklas (natrio silikatas)                          | 24      |
| kaolinas (molis)                                                   | 15      |
| STANDART Lac L 900 Rich Pale Gold Bronze Powder (85 % Cu, 15 % Zn) | 8       |
| Antrojo keramizuoto sluoksnio kompozicija                          |         |
| Granulės padengtos pirmuoju sluoksniu                              | 1000    |

|                                           |      |
|-------------------------------------------|------|
| vanduo                                    | 13   |
| lignosulfonatas                           | 0,2  |
| skystas natrio stiklas (natrio silikatas) | 20   |
| kaolinas (molis)                          | 13   |
| geltonas geležies oksido dažiklis         | 0,3  |
| raudonasis geležies oksido dažiklis       | 1,5  |
| titano dioksidas                          | 0,6  |
| techninė anglis                           | 0,7  |
| Papildomo apdorojimo kompozicija          |      |
| Granulės padengtos antruoju sluoksniu     | 1000 |
| vanduo                                    | 5    |
| „Acronal A754“                            | 2    |
| „Silres 5137“                             | 0,5  |

Granulės gaminamos pagal 2 pavyzdyje pateiktą metodą.

6 pavyzdys

6 lentelė

Juodos biocidinės stogo dangos granulės, padengtos 2 keramizuotais sluoksniais

| Pirmojo keramizuoto sluoksnio kompozicija                     | Mišių g |
|---------------------------------------------------------------|---------|
| Mineralinės granulės                                          | 1000    |
| vanduo                                                        | 15      |
| lignosulfonatas                                               | 0,2     |
| skystas natrio stiklas (natrio silikatas)                     | 24      |
| kaolinas (molis)                                              | 15      |
| raudonasis geležies oksido dažiklis                           | 0,4     |
| techninė anglis                                               | 1       |
| STANDART Lac L 900 Rich Gold Bronze Powder (70 % Cu, 30 % Zn) | 4,5     |
| Antrojo keramizuoto sluoksnio kompozicija                     |         |

|                                           |      |
|-------------------------------------------|------|
| Granulės padengtos pirmuoju sluoksniu     | 1000 |
| vanduo                                    | 13   |
| lignosulfonatas                           | 0,2  |
| skystas natrio stiklas (natrio silikatas) | 20   |
| kaolinas (molis)                          | 13   |
| raudonasis geležies oksido dažiklis       | 0,35 |
| techninė anglis                           | 0,9  |
| Papildomo apdorojimo kompozicija          |      |
| Granulės, padengtos antruoju sluoksniu    | 1000 |
| vanduo                                    | 5    |
| „Acronal A754“                            | 2    |
| „Silres 5137“                             | 0,5  |

Granulės gaminamos pagal 2 pavyzdyje pateiktą metodą.

Gautos biocidinės stogo dangos granulės, pasižyminčios geru atsparumu oro sąlygoms, gali būti naudojamos stogo dangos medžiagos sudėtyje kaip apsauginis sluoksnis per visą eksploataavimo laiką.

Norint patikrinti gautų granulių atsparumą biologiniam užterštumui (biologiniam augimui), buvo ištirti 8 stogo dangos granulių pavyzdžiai, iš kurių biocidinių granulių 2 pavyzdžius (Nr. 1) ir (Nr. 2), juodos ir pilkos spalvos, galima įsigyti iš įmonės, kuri yra stogo dangos granulių pramonės lyderė. Šios granulės, kurių sudėtis laikoma paslapyje, paprastai yra naudojamos apsaugoti stogą nuo biologinio augimo, ir jos buvo paimtos kaip etaloninis granulių, pagamintų pagal šį išradimą, pavyzdys.

Buvo ištirtos šio išradimo granulės, paruoštos pagal 1-4 pavyzdžius.

Be to, norint palyginti biocidines granules su granulėmis, kurių sudėtyje nėra biocido, atsižvelgiant į jų atsparumą biologiniam užkrėtimui, taip pat buvo išbandytos ir nebiocidinės granulės, kurių sudėtis pateikta 7 lentelėje.

7 pavyzdys

7 lentelė

## Juodos vieno sluoksnio įprastos (nebiocidinės) stogo dangos granulės

| Keramizuoto sluoksnio kompozicija         | g    |
|-------------------------------------------|------|
| Mineralinės granulės                      | 1000 |
| vanduo                                    | 15   |
| lignosulfonatas                           | 0,2  |
| Skysto pavidalo natrio stiklas            | 24   |
| kaolinas                                  | 15   |
| raudonasis geležies oksido dažiklis       | 0,4  |
| techninė anglis                           | 1    |
| Papildomo apdorojimo kompozicija          |      |
| Granulės, padengtos keramizuotu sluoksniu | 1000 |
| vanduo                                    | 5    |
| „Acronal A754“                            | 2    |
| „Silres 5137“                             | 0,5  |

Biocidinis mėginių stabilumas buvo patikrintas naudojant *Gloeocapsa sp.* melsvadumblius, gautus iš IPPAS mikrodumблиų kultūros kolekcijos, esančios Rusijos mokslų akademijos K. A. Timiriazevo v. Augalų fiziologijos institute; registracijos numeris IPASS kolekcijoje: IPPAS B-1203. Kamienas *Gloeocapsa sp.* kaip kaip tyrimo objektas buvo pasirinktas dėl to, kad yra viena iš pagrindinių mikrodumблиų rūšių, kenkiančių stogo ir kelio dangoms.

Tiriamųjų granulių atsparumas biologiniam užkrėtimui, kurį sukelia cianobakterijos *Gloeocapsa sp.*, buvo įvertintas remiantis bakterijų, auginamų kartu su granulėmis, optiniu tankiu, matuojant prainančią 600 nm bangos ilgio šviesą CLARIOStar plokštelių skaitytuvu. Išmatuotas optinis tankis atspindi bakterinių ląstelių koncentraciją terpėje. Šiuo atveju kultūros optinis tankis nustatomas pagal šviesos išsklaidymo efektą, kuris savo ruožtu yra proporcingas bakterijų ląstelių koncentracijai terpėje. Taigi, kuo didesnis yra išmatuotas bakterijų kultūros optinis tankis, tuo didesnis turėtų būti biologinio augimo (biologinio užkrėtimo) mastas.

Tyrimai buvo atlikti 24 šulinėlių plokštelėse, esant 2 ml paruoštos *Gloeocapsa sp.* kultūros BG-11 terpėje, praskiestoje „miesto lietaus“ terpe santykiu 1: 1. Eksperimentas buvo pradėtas su pradiniu bakterijų kultūros optiniu tankiu lygiu 0,01 OV/ 600 nm.

Mėginiai buvo imami kartą per savaitę dviejų savaičių laikotarpiu. Prieš imant mėginius iš kiekvieno tiriamojo granulių mėginio, bakterijų kultūra buvo tolygiai sumaišoma 5 kartus pipetuoiant 1 ml Eppendorf tipo pipete, po to buvo paimama 100 mikrolitrų mėginio ir perkeliama į 96 šulinėlių

plokštelę spektrofotometriniais matavimams atlikti. Kiekvienas mėginys buvo matuojamas tris kartus. Tyrimai buvo atlikti stacionariame BMB-II mikrobiologiniame laminare, kur imituojamos natūralios klimatinės sąlygos laboratorinėmis sąlygomis, įskaitant sterilumą, nuolatinę drėgmę ir temperatūrą.

Buvo išbandoma 600 mg iš kiekvieno granulių mėginio tris kartus. Prieš eksperimentą granulės buvo sterilizuojamos 70 % etanoliu, intensyviai maišant 5 minutes, po to tris kartus plaunamos distiliuotu vandeniu, intensyviai maišant. Plokštelės buvo dedamos ant rotacinės purtیکلės, ir 2 savaites buvo stebimas granulių biologinės apsaugos efektyvumas, nuolat maišant granules 24 šulinėlių plokštelėje 100 apsisukimų per minutę greičiu.

Prieš matuojant CLARIOStar plokštelių skaitytuvu, plokštelė buvo purtoma penkias minutes esant 550 aps./ min., kas leido tolygiai paskirstyti cianobakterijų kultūrą šulinėlyje.

Tyrimo išvados pateiktos 8 lentelėje.

Lentelė 8

Melsvadumblio *Gloeocapsa sp.* optinis tankis. (OT<sub>600 nm</sub>)

| Nr. | Pavyzdys                                                       | 1 savaitė<br>(OT <sub>600 nm</sub> ) | 2 savaitė<br>(OT <sub>600 nm</sub> ) |
|-----|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1   | Pilkos etaloninės granulės<br>(sumaišymas: 10/ 90)             | 0,62                                 | 1,06                                 |
| 2   | Juodos etaloninės granulės<br>(sumaišymas: 10/ 90)             | 0,48                                 | 1,13                                 |
| 3   | 1 pavyzdys (be sumaišymo)                                      | 0,61                                 | 1,23                                 |
| 4   | 2 pavyzdys (be sumaišymo)                                      | 0,52                                 | 1,03                                 |
| 5   | 3 pavyzdys (sumaišymas: 20/ 80)                                | 0,56                                 | 1,21                                 |
| 6   | 4 pavyzdys (sumaišymas: 10/ 90)                                | 0,72                                 | 1,11                                 |
| 7   | 7 pavyzdys (laboratorinės ne<br>biocidinės granulės)           | 0,82                                 | 7,07                                 |
| 8   | Juodos etaloninės granulės (įprastos<br>nebiocidinės granulės) | 0,91                                 | 7,47                                 |
| 9   | Kontrolė <i>Gloeocapsa sp.</i> (be<br>granulių) *              | 1,10                                 | 8,46                                 |

\* - kultivavimo terpė su *Gloeocapsa sp* bakterijomis

Tyrimai parodė, kad pagal šį išradimą pagamintų ir šiuo metu rinkoje esančių biocidinių stogo dangų granulių pavyzdžiai nuo Nr. 1 iki 6 pademonstravo palyginti vienodus atsparumo bioinfekcijai

rezultatus; taigi galima daryti išvadą, kad dangos su biocidinėmis granulėmis pagal šį išradimą turi atsparumą biologiniam augimui tam tikrą laiką, prilygstantį standartiniam (etaloninių granulių) laikui.

Kai biocidinės granulės lyginamos su įprastomis granulėmis, galima pastebėti, kad, pastarųjų atveju, optinis tankis žymiai padidėja, o tai taip pat rodo sėkmingą biocidinių granulių, pagamintų pagal pareikštą išradimą, funkcionavimą.

Tuo pačiu metu, skirtingai nuo granulių, žinomų šiuolaikinių technologijų lygyje, kuriose kaip biocidas naudojamas unikalus vario žaliavinis komponentas, išradimo granulėse yra naudojamas vario-cinko lydinys žalvario dažiklio pavidalu.

Taigi, šis išradimas leidžia gaminti biocidines stogo dangos granules, užtikrina aukštesnę granulių naudojimo technologinį lygį dėl komerciškai prieinamų komponentų, ir palengvina bei atpigina gamybos metodą. Be to, kai kuriuose šio išradimo įgyvendinimo variantuose biocidinių granulių naudojimo išlaidos dar labiau sumažinamos, pašalinant biocidinių granulių tolygaus paskirstymo tarp įprastų granulių pakopą, ir atsisakant gausaus stogo paviršiaus sudrėkinimo intensyviu laistymu, siekiant paskirstyti aktyvius jonus tarp įprastų granulių, tam, kad granulės ir toliau sėkmingai atliktų savo funkciją ant stogo paviršiaus.

## IŠRADIMOAPIBRĖŽTIS

1. Biocidinės stogo dangos granulės, apimančios:

susmulkintą uolienos pagrindą;

keramizuotą dangos sluoksnį, apimantį kaoliną, skysto pavidalo stiklą ir biocidą,

kur biocidas apima žalvario miltelius, kurie yra vario-cinko lydinys, kurio dalelių dydis yra nuo 5 iki 75  $\mu\text{m}$ , ir cinko kiekis biocide yra ribose nuo 15 masės % iki 30 masės %, kur dangos sluoksnyje biocido yra ribose nuo 4,5 iki 30 kg tonai pagrindo medžiagos.

2. Biocidinės stogo dangos granulės pagal 1 punktą, kur biocido kiekis yra ribose nuo 4,5 kg iki 8 kg tonai pagrindo medžiagos.

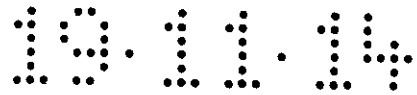
3. Biocidinės stogo dangos granulės pagal 1 punktą, kur biocido kiekis yra 30 kg tonai pagrindo medžiagos.

4. Biocidinės stogo dangos granulės pagal 3 punktą, sumaišytos su nebiocidinėmis granulėmis santykiu 20 kg biocidinių stogo dangos granulių su 80 kg nebiocidinių stogo dangos granulių.

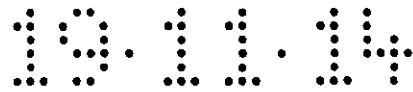
5. Biocidinės stogo dangos granulės pagal 1 punktą, kur keramizuotas dangos sluoksnis dar turi dažiklį arba dažiklių mišinį ir disperguojančią medžiagą.

6. Biocidinės stogo dangos granulės pagal 1 punktą, kur biocidinės granulės taip pat apima papildomą keramizuotą sluoksnį, apimantį kaoliną, skysto pavidalo stiklą, dažiklį arba dažiklių mišinį ir disperguojančią medžiagą, padengiantį granulių paviršių.

7. Biocidinės stogo dangos granulės pagal bet kurį iš 1-6 punktų, kur granulės yra papildomai padengtos papildomo apdorojimo kompozicija, apimančia lateksą arba pramoninę alyvą ir vandenį atstumiančią medžiagą.



8. Biocidinės stogo dangos granulės pagal 7 punktą, kur papildomo apdorojimo kompozicijoje dar yra organinis biocidinis komponentas.
9. Biocidinių stogo dangos granulių pagal 1 punktą gamybos būdas, apimantis šiuos etapus:  
medžiagos uolienos pagrindu smulkinimą ir išskirstymą pagal dalelių dydį;  
susmulkintos ir išskirstytos pagal dalelių dydį medžiagos uolienos pagrindu išankstinis kaitinimas;  
iš anksto pakaitintos susmulkintos ir išskirstytos pagal dalelių dydį medžiagos uolienos pagrindu padengimas kompozicija, apimančia kaoliną, skysto pavidalo stiklą ir biocidą tam, kad būtų suformuotos granulės; ir  
granulių išdegimas tam, kad ant jų būtų suformuotas keramizuotas dengiamasis sluoksnis.
10. Biocidinių stogo dangos granulių pagal 9 punktą gamybos būdas, apimantis papildomus etapus: išdegtų granulių paviršiaus padengimo dažančia kompozicija, sudaryta iš kaolino, skysto pavidalo stiklo, dažiklio arba dažiklių mišinio ir disperguojančios medžiagos tam, kad nudažyti granules; ir nudažytų granulių išdegimą.
11. Biocidinių stogo dangos granulių pagal 9 arba 10 punktą gamybos būdas, papildomai apimantis papildomo apdorojimo etapą: granulių paviršiaus padengimą papildomo apdorojimo kompozicija, apimančia lateksą arba pramoninę alyvą ir vandenį atstumiančią medžiagą,.
12. Biocidinių stogo dangos granulių pagal 11 punktą gamybos būdas, kur papildomo apdorojimo kompozicija papildomai apima organinį biocidinį komponentą.
13. Biocidinės stogo dangos granulės, apimančios:  
smulkintą uolienos pagrindą;  
pirmąjį vidinį keramizuotos dangos sluoksnį, apimantį kaoliną, skysto pavidalo stiklą ir biocidą, ir išorinį keramizuotos dangos sluoksnį, apimantį kaoliną, skysto pavidalo stiklą ir biocidą,



kur biocidas tiek vidiniame, tiek ir išoriniame dangos sluoksniuose apima žalvario miltelius, kurie yra vario-cinko lydinys su dalelių dydžiu ribose nuo 5 iki 75  $\mu\text{m}$ , ir cinko kiekis yra ribose nuo 15 iki 30 masės %, kur bendras biocido kiekis tiek vidiniame, tiek ir išoriniame dangos sluoksniuose yra didesnis nei 30 kg, bet ne didesnis nei 60 kg tonai pagrindo medžiagos.

14. Biocidinės stogo dangos granulės pagal 13 punktą, kur bendras biocido kiekis tiek vidiniame, tiek ir išoriniame dangos sluoksniuose yra 60 kg tonai pagrindo medžiagos.

15. Biocidinės stogo dangos granulės pagal 14 punktą, sumaišytos su nebiocidinėmis granulėmis santykiu 10 kg biocidinių stogo dangos granulių su 90 kg nebiocidinių stogo dangos granulių.

16. Biocidinės stogo dangos granulės pagal 13 punktą, kur išoriniame keramizuotame dangos sluoksnyje papildomai yra dažiklis arba dažiklių mišinys, ir disperguojanti medžiaga.

17. Biocidinės stogo dangos granulės pagal 13 punktą, kur biocidinės granulės papildomai apima papildomą keramizuotą išorinį sluoksnį, apimančią kaoliną, skysto pavidalo stiklą, dažiklį arba dažiklių mišinį ir disperguojančią medžiagą, kuriuo padengiamas granulių paviršius.

18. Biocidinės stogo dangos granulės pagal bet kurį iš 13-17 punktų, kur granulės yra papildomai padengtos papildomo apdorojimo kompozicija, apimančia lateksą arba pramoninę alyvą ir vandenį atstumiančią medžiagą.

19. Biocidinės stogo dangos granulės pagal 18 punktą, kur papildomo apdorojimo kompozicijos sudėtyje dar yra organinis biocidinis komponentas.

20. Biocidinių stogo dangų granulių gamybos būdas pagal 13 punktą, apimantis šiuos etapus:  
medžiagos uolienos pagrindu smulkinimą ir išskirstymą pagal dalelių dydį;  
susmulkintos ir išskirstytos pagal dalelių dydį medžiagos uolienos pagrindu išankstinis kaitinimas;

iš anksto pakaitintos susmulkintos ir išskirstytos pagal dalelių dydį medžiagos uolienos pagrindu padengimas pirmąja kompozicija, apimančia kaoliną, skysto pavidalo stiklą ir biocidą tam, kad būtų suformuotos granulės;

granulių išdegimas tam, kad ant jų būtų suformuotas keramizuotas dengiamasis sluoksnis;

išdegintų granulių atvėsėjimas iki maždaug 80 °C temperatūros, naudojant oro srautui ir/ arba vandeniui panaudoti tinkamą įrangą;

padengtų granulių kaitinimas;

išdegintų granulių padengimas antrąja kompozicija, apimančia kaoliną, skysto pavidalo stiklą ir biocidą tam, kad ant granulių būtų suformuotas antras dengiamasis sluoksnis; ir

granulių išdegimas tam, kad ant jų būtų suformuotas keramizuotas antrasis dengiamasis sluoksnis.

21. Biocidinių stogo dangos granulių pagal 20 punktą gamybos būdas, apimantis papildomus etapus: dažančios kompozicijos, susidedančios iš kaolino, skysto pavidalo stiklo, dažiklio arba dažiklių mišinio ir disperguojančios medžiagos, naudojimas granulių su dviem dengiamaisiais sluoksniais dažymui, ir nudažytų granulių išdegimas.

22. Biocidinių stogo dangos granulių pagal 20 arba 21 punktą gamybos būdas, papildomai apimantis granulių paviršiaus papildomo padengimo etapą papildomo apdorojimo kompozicija, apimančia lateksą arba pramoninę alyvą ir vandenį atstumiančią medžiagą.

23. Biocidinių stogo dangos granulių pagal 22 punktą gamybos būdas, kur papildomo apdorojimo kompozicija dar apima organinį biocidinį komponentą.



**Pav. 1**