



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.08.79 (P. 217911)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.81

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1984

Int. Cl.⁸ B27K 3/36
B27K 3/16

CZY. ELNIA

U. Patentowego

Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Antoni Kukuczka, Jerzy Derebas,
Janusz Bielewicz, Jadwiga Kretek, Mieczysław
Zawadzki, Jacek Hetper, Stanisław Boguszewski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyna-Koźle (Polska)

**Środek do impregnacji ognioodpornej i przeciwgnilnej materiałów
palnych i sposób impregnacji ognioodpornej i przeciwgnilnej
materiałów palnych**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do impregnacji ognioodpornej i przeciwgnilnej materiałów palnych i sposób impregnacji ognioodpornej i przeciwgnilnej materiałów palnych, stosowanych zwłaszcza w górnictwie.

W górnictwie, budownictwie, rolnictwie i innych przemysłach, stosuje się znaczne ilości materiałów celulozowych, takich jak drewno, tarcica, płótno, słoma itp. Są to materiały łatwopalne, a ich użycie stwarza poważne zagrożenie pożarowe, ponadto ulegają one łatwo procesom gnilnym, stąd trwałość ich jest ograniczona. Z tych względów dla ochrony przeciwpożarowej i przeciwgnilnej stosuje się różnorodne środki i techniki zabezpieczania, polegające ogólnie na nasycaniu lub powlekanii chronionego materiału za pomocą odpowiednich substancji chemicznych.

Do ochrony przeciwpożarowej używane są najczęściej związki fosforoorganiczne, chlorowcopochodne, fenole, benzole i inne silnie toksyczne substancje. Stosuje się je najczęściej w postaci bardzo lepkich roztworów w rozpuszczalnikach organicznych. Stosowanie substancji rozpuszczalnych w wodzie daje impregnację nietrwałą i stosowanie może być tam, gdzie taki efekt wystarcza.

Impregnacje ognioodporne trwałe polegają na takim przeprowadzeniu procesu, aby nadana ognioodporność nie zniknęła z biegiem czasu i była trwała na działanie wody i czynników atmosferycznych. Ognioodporność taką można uzyskać różnymi metodami.

Jedną z nich polega na wprowadzeniu żywic wraz ze związkami nadającymi ognioodporność, na przykład żywicy mocznikowej, melaminowej czy fenolowej. Są to metody uciążliwe ponieważ wymagają stosowania katali-

2

zatorów powodujących sieciowanie żywicy. Brak jest dotychczas środków o uniwersalnym działaniu. Nadanie materiałom własności przeciwgnilnych i ognioodpornych odbywa się przeważnie w dwu różnych zabiegach, przy czym z zasady drugi z przeprowadzonych zabiegów jest zwykle mniej skuteczny z uwagi na zaklejenie porów impregnowanego materiału w czasie pierwszej operacji.

Najistotniejszą jednak wadą związków stosowanych do tego celu jest ich toksyczność, stwarzająca zagrożenie dla ludzi, zarówno w procesie impregnacji jak i w czasie użytkowania impregnowanych materiałów. I tak na przykład chlorowcopochodne organiczne nie mogą być stosowane do impregnacji materiałów przeznaczonych dla górnictwa, z powodu wydzielania się chlorowodoru i fosgenu w wysokich temperaturach.

Środek będący mieszaniną fosforanu amonu i żywicy mocznikowej — znany pod nazwą handlową Pyrochron S-4 naniesiony na powierzchnię materiału tworzy powłokę nieodporną na czynniki mechaniczne i atmosferyczne.

Inny środek Pyrolak W-1 będący preparatem zawierającym żywice syntetyczne, zawierające oprócz nich także toksyczne związki jak wolny fenol, formalinę, metanol. W stosowaniu wymaga użycia katalizatorów. Zaletą jego jest to, że może być stosowany łącznie z preparatem biobójczym np. pięciochlorofenolem. Wadą natomiast jest to, że jest silnie toksyczny.

Do silnie toksycznych preparatów należy również Pyrolak W-10, będący mieszaniną skrobi, kwasu fosforowego, mocznika, metanolu, formaldehydu i amoniaku.

Środki przeciwgnilne należące do grupy środków za-

bezpieczających przed korozją biologiczną dzielą się również na środki nadające własności przeciwnilne trwałe i nietrwałe.

Do środków nietrwałych, nieodpornych na działanie wody należą sole takie jak fluorki, fluorokrzemiany, arseniany i borany, przy czym częściej stosowany jest na przykład fluorek sodu, rzadziej potasu lub amonu. Trwałą impregnację zwłaszcza drewna uzyskuje się przy stosowaniu kwaśnego arsenianu sodu lub potasu i tu podobnie jak przy związkach nadających ognioodporność wadą jest toksyczność. Nietoksyczne są środki zawierające borany, kwas borowy, boraks lub fluoroboran amonu. Stosowane one są zwłaszcza do impregnacji skóry, drewna, płyt wiórowych i paździerzowych. Jednak impregnowane materiały wchłaniają te związki stosunkowo wolno, żeby uzyskać wymagane własności konieczne jest długotrwałe klimatyzowanie materiałów po impregnacji.

Z innych nieorganicznych środków biobójczych wymienić należy związki rtęci oraz chlorki cynku i siarczany miedzi. Znajdują one małe zastosowanie z uwagi na własności trujące i wymywalność. Stosuje się je do wyrobów z gumy i tworzyw sztucznych.

Znane są liczne organiczne związki posiadające własności biobójcze, ich stosowanie uzależnione jest od własności toksycznych i trujących. Do rozpuszczalnych w wodzie, o własnościach silnie biobójczych jednak wymywanych przez wodę należą pięciochlorodwuniofenol, ortofenylofenolan sodu, fenolan sodu.

Przy stosowaniu do impregnacji biobójczej organicznych związków nierozpuszczalnych w wodzie stosuje się ich organiczne rozpuszczalniki najczęściej łatwopalne. I tak na przykład dla zabezpieczenia drewna kopalnianego, podkładów kolejowych, drewnianych słupów telegraficznych i energetycznych stosuje się preparaty oleiste. Są to najczęściej oleje krezolowe zawierające fenole, ksylol, krezole, pirydynę, chinolinę oraz naftalen. Ze względu na silny nieprzyjemny zapach materiałów impregnowanych nimi nadają się one do impregnacji biobójczej drewna znajdującego się na wolnej przestrzeni. Te oleiste substancje będące przeważnie produktami smoły węglowej podnoszą zagrożenie pożarowe przez podwyższenie stopnia zapalności. Te same mankamenty wykazują chlorowane naftaleny, beta-naftol, ortofenylofenol, dwunitrofenol czy pięciochlorofenol.

Wymienione środki nadają się przeważnie do powierzchniowego zabezpieczania materiałów przed działaniem mikroorganizmów, czynników atmosferycznych i ognia. Jest to tylko połowiczne zabezpieczenie, dla pełnego uzyskania ognioodporności i przeciwnilności materiałów potrzebna jest impregnacja głęboka.

Istotą wynalazku jest zastosowanie, w środku do impregnacji ognioodpornej i przeciwnilnej materiałów, związku o ogólnym wzorze (A), przy czym A oznacza $[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{COOMeX})]_m\text{-}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_n$ w którym Me jest metalem o wartościowości ≥ 2 , X jest podstawnikiem typu reszty kwasowej, chlorowcem lub resztą związku zawierającego wolne grupy hydroksylowe lub karboksylowe, $m \geq n$ przy czym $m = 50\text{--}99$, dla $n = 1\text{--}50$.

Środek według wynalazku składa się z 5 do 40% wag związku o ogólnym wzorze (A), 60 do 95% wag wody oraz ewentualnie 0,1—20% wag wieloalkoholi lub ich pochodnych; wielocząsteczkowych polimerów i kopolimerów akryloamidu; skrobi; karboksymetalocelulozy; tlenków

metali; żywic aminowoformaldehadowych, barwników, antypirenow i fungicydów.

Korzystnie jest stosować w środku według wynalazku związek o ogólnym wzorze (A), w którym X stanowi resztę kwasu borowego, ortofosforowego lub solnego.

W polimerze o ogólnym wzorze (A) może występować dowolny metal o wartościowości ≥ 2 , korzystnie gdy jest nim wapń, magnez, cynk, żelazo lub miedź.

Środek według wynalazku może zawierać w swoim składzie szereg dodatków modyfikujących fizyko-chemiczne własności środka wymagane w zależności od jego zastosowania. Dla podwyższenia lepkości środka szczególnie korzystnie jest wprowadzić 0,1—5% dodatek wielocząsteczkowych polimerów i kopolimerów akryloamidu, skrobię czy karboksymetylocelulozę.

Do zagęszczenia można stosować dokładnie rozdrobnione substancje mineralne takie jak bentonit, tlenki metali, a także żywice aminowoformaldehadowe. Użycie tych ostatnich korzystne jest zwłaszcza wówczas, gdy zależy na szybkim utwardzeniu nanoszonej warstwy preparatu. Do podwyższenia elastyczności tworzącej się ze środkami błony korzystnie jest stosować 5—20% dodatek wieloalkoholi lub ich pochodnych. Środek zawierać może również w swym składzie barwniki lub pigmenty, jak również inne znane antypireny i fungicydy.

Zastosowany w środku według wynalazku związek o ogólnym wzorze (A) jest solą małowartościowymi kopolimerów karboksywinylowych, w którym podstawnik X nadaje rozpuszczalność kopolimeru w wodzie.

Wolne grupy karboksylowe warunkują rozpuszczalność kopolimeru w wodzie jednocześnie decydują o jego adhezji do impregnowanego materiału, oraz prowadzą do utrwalenia impregnacji dzięki postępującej w czasie reakcji z grupami hydroksylowymi impregnowanego materiału.

Najlepsze wyniki uzyskuje się przy zawartości wolnych grup karboksylowych, określonej stosunkiem $m : n$ równym od 6,5 : 3,5 do 7,5 do 2,5.

Środek według wynalazku wykazuje działanie przeciwnilne i zapobiega paleniu impregnowanego materiału. Środek wyróżnia się szeregiem zalet w stosunku do substancji stosowanych dotychczas do impregnacji ognioodpornej i przeciwnilnej. Jest całkowicie nietoksyczny i nie zagraża zdrowiu pracowników, zarówno w etapie impregnacji, jak i w czasie użytkowania impregnowanego materiału. Ogrzany do wysokich temperatur nie wydzielając trujących gazów i par, co umożliwia również stosowanie w zamkniętych pomieszczeniach. Jest doskonale rozpuszczalny w wodzie, dzięki czemu wyeliminowana została konieczność stosowania palnych i toksycznych rozpuszczalników. Równocześnie jednak, dzięki trwałemu związaniu z podłożem, nie ulega wymyciu wodą — co daje praktycznie nieograniczoną trwałość zaimpregnowanego materiału. Fakt ten związany jest z wysoką reaktywnością układu, prowadzącą do usieciowania oraz trwałego związania z grupami funkcyjnymi, jonami metali i innymi związkami zawartymi w impregnowanym materiale. W wyniku postępujących nadal reakcji chemicznych.

Dalszą ważną zaletą środka według wynalazku jest jego doskonała przyczepność do powlekanych materiałów, nawet w przypadku silnego ich zawilgocenia. Wyróżnia go to zdecydowanie ze wszystkich, stosowanych dotychczas olejowych preparatów, których użycie wymaga uprzedniego starannego oczyszczenia i osuszenia chronionych powierzchni.

Sposób ognioodpornej i przeciwnilnej impregnacji

materiałów polega na napawaniu, powlekanu lub natryskiwaniu 5—40% wodnym roztworem środka o ogólnym wzorze (A) $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOMe})\text{X}]_m - [\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_n$, w którym Me jest metalem o wartościowości ≥ 2 , X podstawnikiem typu reszty kwasowej, chlorowcem lub resztą związku zawierającego wolne grupy karboksylowe lub karbonylowe, $m \geq n$ przy czym $m = 50-99$, a $n = 1-50$, zaś stosunek $m : n \geq 1$, przy czym związek (A) wytrąca się i zostala za pomocą wprowadzenia na impregnowany materiał substancji zdolnych do reakcji z jonami wodorowymi grup karboksylowych związku (A), a dodatki te wprowadza się na powierzchnię impregnowanego materiału bezpośrednio przed użyciem środka (A), w czasie jego nanoszenia lub jego naniesieniu, najlepiej przez przemienne nanoszenie środka (A) składnika wytrącającego i zestalającego, przy czym łączna ilość nanoszonego środka (A), wytrąconego i zestalającego dodatku wynosi 0,1 do 100% wagowych w stosunku do masy impregnowanego materiału lub 0,1 do 5 kg na 1 m² impregnowanej powierzchni.

Jako dodatki wytrącające stosować można wodne roztwory lub zawiesiny węglanów, tlenków lub wodorotlenków metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych.

Jako dodatki powodujące zestalenie środka stosować można chlorek amonu, siarczan amonu, azotan żelazawy, wypełniacze mineralne, żywice aminowe.

Sposób impregnacji przeciwogniowej i przeciwgnilnej przy użyciu środków według wynalazku, nie jest obojętny.

Najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się nasycając porowaty materiał wodnym roztworem soli kwasów polikarboksylowych, o stężeniu 15—do 50% wagowych i lepkości poniżej 300 cP. Następnie, po wysuszeniu, materiał należy powlec preparatem o lepkości powyżej 300 cP, ewentualnie zawierającym nieorganiczne wypełniacze lub żywice aminowe. W tym drugim przypadku, stężenie środka według wynalazku może być znacznie niższe i wynosić nawet poniżej 5% wag.

Ilość środka według wynalazku, niezbędna dla uzyskania własności niepalnych i przeciwgnilnych, zależna jest od własności fizyko-chemicznych impregnowanego materiału. Optymalne ilości wynoszą 1—100% wagowych, ale wydattne obniżenie palności np. drewna uzyskuje się już przy wprowadzeniu 0,1% wag preparatu.

Przykłądy.

I. 15% wag wodny roztwór octanu poliakrylo-wapniowego, zawierającego 35% molowych wolnych grup karboksylowych ($m : n = 65 : 35$), o lepkości 85 cP, z dodatkiem 1% wag środka powierzchniowo-czynnego (oksyetylowany nonylofenol) i barwnika (błękit Pclplint B), dodanych w celu ułatwienia impregnacji i kontroli nasycenia, naniesiono na bibułę filtracyjną w ilości 88% wagowych. Impregnat po wysuszeniu jest całkowicie odporny na palenie.

II. Analogicznie jak w przykładzie I, do nasycania bibuły filtracyjnej użyto 15%-we roztwory fosforanów, boranów i chlorków poliakrylo-magnezowych, zawierających 35% wolnych grup karboksylowych. W każdym przypadku, przy naniesieniu w granicach 50—80% wagowych, uzyskano impregnaty całkowicie niepalne, odporne na korozję biologiczną.

III. 15% wag wodny roztwór chlorku poliakrylo-magnezowo-miedziowego z dodatkiem 1% wag gliceryny, zawierającego 35% molowych wolnych grup karboksylowych, o stosunku $\text{Mg} : \text{Cu} = 5 : 5$ i lepkości 80 cP, naniesiono przez nasycenie na tkaninę bawełnianą typ B-2/24/104

w ilości 76% wag. Produkt jest całkowicie niepalny i nie ulega butwieniu.

Podobny efekt uzyskano przy użyciu analogicznego związku, w którym miedź zastąpiona została przez cynk.

IV. 15%-wy wodny roztwór poliakrylanu niklu, zawierającego 35% wolnych grup karboksylowych, o lepkości 80 cP, naniesiono na bibułę filtracyjną w ilości 72% wag. Produkt jest całkowicie niepalny.

Analogiczny wynik uzyskano przy użyciu związku w którym nikiel zastąpiony został przez kadm.

V. 10 g drobno zmielonego bentonitu produkcji ZGH „Zębica”, zawieszono w 100 g 20%-go roztworu fosforanu poliakrylomagnezowego, zawierającego 25% molowych wolnych grup karboksylowych ($m : n = 75 : 25$). Otrzymaną zawiesinę, o lepkości 300 cP, użyto do nasycenia pianki poliuretanowej. Po wysuszeniu próbkę tworzywa poddano testowi „płomieniowemu” według PN-76G/04930 pt „Oznaczanie trudności palności” i stwierdzono, że spełnia ona warunki testu.

VI. 40%-wy wodny roztwór poliakrylanu magnezu, zawierający 50% molowych wolnych grup karboksylowych ($m : n = 50 : 50$) zmieszano w stosunku wagowym 1 : 1 z żywicą moczniowoformaldehdydową p.n. U-70, produkcji ZA Kędzierzyn, a uzyskany roztwór o lepkości 550 cP, użyto do nasycenia powierzchniowego ksterek drewna sosnowego. Utworzony cienki film żywicy, stanowiący ok. 0,1% wag w stosunku do masy drewna, została się w ciągu 10 minut i nadaje zabezpieczonym kostkom drewna cechy niepalności.

VII. Przeprowadzono doświadczenie analogicznie jak w przykładzie 6, przy czym zamiast żywicy moczniowej zastosowano 5%-wy wodny roztwór azotanu żelazowego, użyty po naniesieniu roztworu poliakrylanu na drewno. Środek została się w ciągu kilkunastu sekund, a drewno nabiera cech niepalności.

Podobne przyspieszenie czasu zestalania się preparatu uzyskano w przypadku użycia 5%-go wodnego roztworu chlorku amonu, zamiast azotanu żelazowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do impregnacji ognioodpornej i przeciwgnilnej materiałów, znamienny tym, że składa się z 5 do 40% wag związku o ogólnym wzorze (A) $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOMe})\text{X}]_m - [\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_n$, w którym Me jest metalem o wartościowości 2, X jest podstawnikiem typu reszty kwasowej, chlorowcem lub resztą związków zawierających wolne grupy hydroksylowe lub karboksylowe, $m \geq 2$, przy czym $m = 50-99$ dla $n = 1-50$, 60—95% wagowych wody oraz ewentualnie 0,1—20% wagowych wieloalkoholi lub ich pochodnych, wielkocząsteczkowych polimerów i kopolimerów akryloamidu, skrobi, karboksymetylocelulozy, tlenki metali, żywice aminowe-formaldehdydowe, barwniki, antypireny i fungicydy.

2. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera związek o ogólnym wzorze (A) $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOMe})\text{X}]_m - [\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_n$, w którym X stanowi resztę kwasu borowego, ortofosforowego lub solnego.

3. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera związek o ogólnym wzorze (A), w którym Me oznacza Mg, Ca, Zn, Fe lub Cu.

4. Sposób ognioodpornej i przeciwgnilnej impregnacji materiałów przez napawanie, powlekanie lub natryskiwanie, znamienny tym, że na impregnowany materiał nanosi w znany sposób 5—40% wodny roztwór środka o ogólnym wzorze (A) — $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOMe})\text{X}]_m - [\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_n$

7

$\text{OH}]_n$ — w którym Me jest metalem o wartościowości ≥ 2 , X — podstawnikiem typu reszty kwasowej, chlorowcem lub resztą związku zawierającego wolne grupy karboksylowe lub hydroksylowe, przy czym związek (A) wytrąca się za pomocą wprowadzenia na materiał substancji zdolnych do reakcji z jonami wodorowymi grup karboksylowych związku (A), zaś dodatki te wprowadza się na powierzchnię impregnowanego materiału bezpośrednio przed użyciem środka (A), w czasie impregnacji nim lub po jego naniesieniu, najlepiej przemiennie nanosić środek (A) i wytrącający składnik, przy czym łączna ilość nanoszonego środka (A) i wytrącającego dodatku wynosi 0,1 do 100% wagowych w stosunku do masy impregnowanego materiału, lub 0,1 do 5 kg na 1 m² impregnowanej powierzchni.

8

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako dodatki wytrącające stosuje się wodne roztwory lub zawiesiny węglanów tlenków lub wodorotlenków metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych.

5 6. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako dodatki powodujące zestalenie środka według wynalazku stosuje się chlorek amonu, siarczan amonu lub azotan żelazowy.

10 7. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako dodatki powodujące zestalenie preparatu stosuje się wypełniacze mineralne.

8. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako dodatki powodujące zestalenie się preparatu stosuje się żywice aminowe.