



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.IV.1964 (P 104 414)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.I.1965

Kl. 38 h, 2/01

MKP 27

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Bronisław Sikorski, Ryszard Lipiński, Michał Czajnik, Kazimierz Borodziński, Aleksander Falkowski

Właściciel patentu: Zjednoczone Zespoły Gospodarcze Sp. z o. o. (Zespół Chemii Budowlanej), Warszawa (Polska)

**Środek grzybobójczy do impregnowania materiałów budowlanych
zwłaszcza drewna**

I

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy, zawierający związki fluoru, przeznaczony do impregnowania materiałów budowlanych, a zwłaszcza drewna.

Stosowanie nieorganicznych związków fluoru jako składników środków grzybobójczych jest znane. Tak na przykład środki grzybobójcze, znane pod nazwą soli Wolmana, używane zwłaszcza w budownictwie, składają się z mieszaniny kwaśnych fluorów potasu lub amonu i dwuchromianów metali alkalicznych, niekiedy z dodatkiem arsenianu sodowego lub dwunitrofenolu. Środki te, przy niewątpliwiej zalecie, jaką jest ich dość dobra rozpuszczalność w wodzie, mają jednak szereg poważnych wad. Jedną z nich stanowi zbyt powolne powstawanie w tych środkach trudno rozpuszczalnych związków typu kryolitu chromowego $\text{CrF}_3 \cdot 2\text{NaF}$ oraz arsenianu chromowego CrAsO_4 . Związki te tworzą się bowiem dopiero po upływie kilku tygodni od momentu impregnacji, toteż w tym okresie impregnowany materiał nie jest należycie zabezpieczony. Poza tym, że względu na łatwe odczyszczenie się fluorowodoru od kwaśnych fluorowodorów, skuteczność działania tych środków maleje stosunkowo szybko, gdyż są one łatwo wymywalne wodą, a z drugiej strony środki te wywierają bardzo szkodliwe działanie na organizmy ludzi i zwierząt, co znacznie ogranicza zakres ich stosowania.

2

Środek grzybobójczy według wynalazku nie tylko nie ma tych wad, ale i wykazuje skuteczne działanie w ciągu znacznie dłuższego okresu czasu aniżeli znane preparaty. Mimo dużej toksyczności środka według wynalazku, wydatnie przewyższającej toksyczność znanych preparatów grzybobójczych, działanie jego na organizmy wyższe jest w dużej mierze ograniczone i jest on bezpieczny w magazynowaniu oraz dogodny w użyciu.

Zgodnie z wynalazkiem osiąga się to dzięki temu, że do składu środka grzybobójczego, oprócz znanych składników, jak kwaśne fluorki metali alkalicznych i dwuchromiany metali alkalicznych, wprowadza się anionoczynną substancję zwilżającą i dyspergującą, mającą właściwości koloidu ochronnego, a także dodaje się krzemionki, aby spowodować powstawanie fluorokrzemianów metali alkalicznych, będących związkami o wysokich właściwościach grzybobójczych i wreszcie jako składnik wiążący wprowadza się bezwodny siarczan sodowy. Wskazane jest również wprowadzenie do składu środka grzybobójczego składnika o odczynie zasadowym, a to w celu podwyższenia pH środka do 3—6.

Jako wspomnianą substancję zwilżającą i dyspergującą szczególnie korzystnie jest stosować produkt kondensacji chlorobezwodnika kwasu olejowego z metylotauryną. Związek ten jest bowiem odporny na działanie kwaśnego środowiska i czynników utleniających, a wraz z ułatwianiem przeni-

kania kąpieli impregnującej do włókien drewna, działa równocześnie jako koloid ochronny, zapobiegając ich uszkodzeniom. Dzięki dobremu zwilżaniu włókien materiału, poddawanego impregnacji, zwiększa się jego powierzchnię zetknięcia ze środkiem grzybobójczym. Stwarza to korzystne warunki do łączenia się dwuchromianów ze związkami fluoru na nierozpuszczalne kryolity chromowe, przy czym czas tego wiązania zostaje znacznie skrócony, co ma duże znaczenie w praktyce.

Stwierdzono, że korzystnie jest do wyrobu środka według wynalazku stosować mieszaninę kwaśnego fluorku amonowego z obojętnym fluorkiem amonowym, na przykład mieszaninę, będącą produktem handlowym, zawierającą na 100 części wagowych 15—20 części wagowych obojętnego fluorku amonowego i 85—80 części wagowych kwaśnego fluorku amonowego. Przez współdziałanie kwaśnego fluorku amonowego ze składnikami zasadowym, zwłaszcza z węglanem sodowym, powstaje bowiem kwaśny fluorek sodowy, zaś w reakcji konwersji, zachodzącej między siarczanem sodowym i kwaśnym fluorkiem amonowym, powstaje obojętny fluorek sodowy. Obecność tych związków dodatkowo ułatwia powstawanie wspomnianych wyżej kryolitów chromowych.

Przez współdziałanie kwaśnego i obojętnego fluorku amonowego z krzemionką powstaje fluorokrzmian amonowy, który reagując z siarczanem sodowym daje fluorokrzmian sodowy. Oba te fluorokrzmiany mają silne właściwości grzybobójcze, przy czym pierwszy z nich jest łatwo rozpuszczalny, a drugi trudno rozpuszczalny w wodzie.

Podczas procesu impregnowania, wewnątrz włókien celulozy drzewnej, powstają dodatkowo sprzyjające warunki dla przebiegu opisanych wyżej reakcji i z roztworu środka grzybobójczego w bardzo krótkim czasie wypadają nierozpuszczalne w wodzie, o wysokich właściwościach toksycznych. Związki te osadzają się wewnątrz włókna i wiążą się z nim w sposób trwały. Te właśnie okoliczności sprawiają, że środek według wynalazku rozwija działanie grzybobójcze niezwłocznie po zaimpregnowaniu i jest skuteczny przez znacznie dłuższy okres czasu w porównaniu ze znanymi preparatami grzybobójczymi.

Siarczan sodowy, dodawany do preparatu zgodnie z wynalazkiem, spełnia podwójną rolę, a mianowicie poza udziałem we wspomnianych wyżej reakcjach konwersji, spełnia też rolę czynnika wiążącego. Środek według wynalazku, w końcowej fazie jego wytwarzania, stanowi plastyczną masę, która dzięki zawartości bezwodnego siarczanu sodowego, po nadaniu jej dowolnych kształtów, na przykład pałeczek, pastylek, kostek itp., krzepnie i twardnieje w temperaturze pokojowej w ciągu kilku godzin. Środek według wynalazku daje się przechowywać bezpiecznie w normalnych warunkach przez praktycznie dowolny okres czasu, a dzięki wspomnianym formom jest bardzo dogodny w użyciu.

Stwierdzono, że szczególnie dobre wyniki osiąga się, stosując do wyrobu środka według wynalazku na 100 części wagowych następujące składniki:

mieszanina obojętnego fluorku amonowego z kwaśnym fluorkiem amonowym		15 — 30 części wagowych,
krzemionka bezwodna		2 — 3 „ „
soda amoniakalna		10 — 20 „ „
dwuchromian sodowy		9 — 18 „ „
bezwodny siarczan sodowy		26 — 56 „ „
produkt kondensacji chlorobezwodnika kwasu olejowego z metylotauryną		0,1 — 0,5 „ „

Środek według wynalazku dogodnie jest wytwarzać w następujący sposób. Część przewidzianej recepturą ilości mieszaniny fluorku amonowego i kwaśnego fluorku amonowego miesza się w temperaturze pokojowej z taką samą ilością krzemionki i do otrzymanego fluorokrzmianu amonowego dodaje się resztę wspomnianej mieszaniny fluoroków amonowych oraz wodny roztwór produktu kondensacji chlorobezwodnika kwasu olejowego z metylotauryną. Po wymieszaniu masy dodaje się sodę amoniakalną w takiej ilości, aby podwyższyć pH masy do 3—6, a następnie wprowadza dwuchromian sodowy i rozciera masę na jednolitą pastę. Pastę tę uciera się dalej z bezwodnym siarczanem sodowym i powstałą plastyczną masę wyciska przez wylączarkę, formując żądane kształty.

Poniższy przykład zawiera szczegółowy opis postępowania przy otrzymywaniu środka grzybobójczego według wynalazku.

Przykład. Do mieszalnika wprowadzono 20 kg koloidalnej krzemionki i 20 kg mieszaniny, składającej się z 4 kg obojętnego fluorku amonowego i 16 kg kwaśnego fluorku amonowego. Po dobrym wymieszaniu, do masy dodano 180 kg mieszaniny, złożonej z 36 kg fluorku amonowego i 144 kg kwaśnego fluorku amonowego i wiano 40 litrów wody, w której uprzednio rozpuszczono 2 kg preparatu, znanego na rynku pod nazwą „Sapogen T”, a będącego produktem kondensacji chlorowodoru kwasu olejowego z metylotauryną. Następnie dodano 100 kg sody kalcynowanej, doprowadzając pH masy do około 5, po czym wprowadzono 120 kg dwuchromianu sodowego i rozcierano na walcach. Otrzymaną pastę roz tarto wreszcie z 450 kg bezwodnego siarczanu sodowego i wylączano w postaci gotowego środka grzybobójczego.

Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy do impregnowania materiałów budowlanych, zwłaszcza drewna, zawierający nieorganiczne związki fluoru i dwuchromiany metali alkalicznych, **znamienny** tym, że otrzymuje się przez zmieszanie, na 100 części wagowych gotowego produktu, 15—30 części wagowych mieszaniny fluorku amonowego i kwaśnego fluorku amonowego, 2—3 części wagowych bezwodnej krzemionki, 9—18 części wagowych dwuchromianów metali alkalicznych, zwłaszcza dwuchromianu sodowego, 10—20 części wagowych węglanu sodowego, 26—56 części wagowych bezwodnego siarczanu sodowego oraz 0,1—0,5 części wagowych anionoczynnej substancji zwilżającej i dyspergującej, zwłaszcza produktu kondensacji chlorobezwodnika kwasu olejowego z metylotauryną.