



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 05 31 (P. 224689)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 06 19

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30

Int. Cl.¹ A01N 47/26
A01N 43/42
A01N 43/78
B24B 57/00
B01F 3/12

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. 131 003

Twórcy wynalazku: Stanisław Szczepaniak, Jerzy Połowniak, Halina Kuchta

Uprawniony z patentu tymczasowego: Fabryka Łożysk Tocznych „Iskra”,
Kielce (Polska)

Kompozycja biobójcza do chłodziw szlifierskich

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja biobójcza do emulsyjnych chłodziw szlifierskich, zwiększająca ich żywotność i efektywność.

Emulsyjne chłodziwa szlifierskie są układem dyspersyjnym wody i olejów mineralnych i/lub tłuszczów, w którym woda stanowi fazę zwartą, a olej jest w niej zdyspergowany w postaci drobnych kropelek, najczęściej o wymiarach 0,2–5 μm . Emulsje otrzymuje się przez wprowadzenie do nie miesających się z sobą układów woda/olej odpowiednich związków organicznych tzw. emulgatorów, którymi najczęściej są anionowe, niejonowe i kationowe związki powierzchniowo czynne. Wodne emulsje olejowe oparte na anionowych i niejonowych emulgatorach nie spełniają wymagań stawianych cieczom obróbkowym, wykazując w czasie pracy rozwarstwianie i kremowanie emulsji, utratę własności smarnych, tworzenie się szlamów i osadów, korozję metali, wydzielanie przykrych toksycznych zapachów. Wady te są zasadniczym objawem rozwoju mikroorganizmów w chłodziwach szlifierskich. Aby zapobiec tym negatywnym procesom zwłaszcza w chłodziwach szlifierskich, opartych na anionowych i niejonowych emulgatorach stosuje się rozpuszczalne w wodzie środki bakteriobójcze tzw. mikrobiocydy, które hamują rozwój mikroorganizmów.

Znane i stosowane do tego celu środki obejmują fenol i jego pochodne, sole metali ciężkich, dwutiokarbaminian sodu, czwartorzędowe związki amoniowe i pirydyniowe oraz różnorakie związki organiczne rozkładające się z równoczesnym odszczepieniem formaldehydu. Stosowanie tych środków jest ograniczone ze względu na silną ich toksyczność jak i właściwości drażniące skórę ludzką i powodują tzw. uczulenia. Bardzo skuteczne mikrobicydy z grupy fenoli i organicznych pochodnych rtęci znalazły ograniczone zastosowanie ze względu na ich wyjątkowo silną toksyczność względem ludzi. Czwartorzędowe amoniowe i pirydyniowe związki powierzchniowo-czynne nie mogą być stosowane do chłodziw opartych na emulgatorach anionowych. Jednym z niewielu związków bakteriobójczych w obecności emulgatorów anionowych są produkty reakcji formaldehydu z alifatycznymi aminami I rzędowymi lub II rzędowymi aminami heterocyklicznymi. Otrzymane w wyniku reakcji związki takie jak sześciowodorowo-1,3,5-trój/2-hydroksyetylo/-S-triazyna, sześciowodorowo-1,3,5-trójetylo-S-triazyna, metyleno-bis-morfolina działają na zasadzie odszczepienia formaldehydu, który odznacza się silnymi właściwościami bakteriobójczymi. Odszczepiany formaldehyd efektywnie hamuje rozwój bakterii w roztworze

wodnym, ale stymuluje wzrost grzybów i glonów. Formaldehyd jak i produkt jego utleniania kwas mrówkowy zakwaszają chłodziwo, działają drażniąco na skórę, śluzówki i drogi oddechowe pracowników. Ogólną wadą tych związków jest ograniczona rozpuszczalność w fazie olejowej, w której również zachodzi proces rozkładu biologicznego.

Znane są też fungicydy jako środki grzybobójcze i bakteriobójcze (H. R. Wegler; *Chemie der Pflanzenschulz und Schädlingbekämpfungsmittel*, tom II, Springer — Verlag Berlin, 1970 str. 61, 66, 112 i 121. Opisane związki stosuje się pojedynczo, w wyjątkowych przypadkach najwyżej po dwa, korzystnie w postaci kompleksu, co podano w opisie patentowym PRL nr 97 041. Jednak w praktycznym działaniu poszczególne związki opisane w publikacjach mają zastosowanie do określonego typu grzybów i innych mikroorganizmów i służą do zwalczania chorób zakaźnych roślin, nasion, bulw i kłaczy. Są one nieskuteczne w środowisku bakterii olejowych, beztlenowych, redukujących i innych „żyjących” w środowisku emulsyjnych chłodziw szlifierskich, gdzie występuje faza ciekła, emulsja O/W, brak tlenu i związki takie jak sulfonowe emulgatory, siarczany, azotyny, siarka, żelazo, mangan i inne. Przeniesienie tych związków w środowisko emulsyjnych chłodziw szlifierskich nie pozwala na uzyskanie pożądaných efektów.

Celem wynalazku jest opracowanie kompozycji biobójczej do chłodziw szlifierskich zawierającej zestaw związków organicznych o rozległym działaniu obejmującym zakres od bakterii gram dodatnich i gram ujemnych do bakterii redukujących siarczany i sulfoniany, grzybów, glonów, pleśni oraz enzymów. Własności fizyczne tych związków powinny zapewniać dobrą rozpuszczalność w fazie wodnej, w takich ilościach, aby w fazie olejowej wykazywać właściwości biobójcze, zaś w fazie wodnej biostatyczne.

Cel ten został osiągnięty po przeprowadzeniu eksperymentów z dobieraniem różnych kompozycji, z których jedne były mniej, drugie bardziej skuteczne, kiedy nieoczekiwanie stwierdzono, że przez wprowadzenie do emulsyjnych chłodziw szlifierskich zestawu związków organicznych: $0,001-1 \text{ g/dm}^3$ dwusiarczku czterometylobistiokarbamylu, $0,001-1 \text{ g/dm}^3$ soli kwasów dwutiokarbaminowych w dowolnym stosunku ilościowym o ogólnych wzorach 1 i 2, gdzie R i R_1 oznaczają wodór lub metyl, Me oznacza metal, korzystnie sód, cynk, miedź, żelazo, n oznacza liczbę całkowitą określającą wartościowość metalu, $0-0,1 \text{ g/dm}^3$ pochodnych 8-hydroksychinolin o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 oznacza wodór lub metyl, R_2 i R_3 oznaczają wodór lub chlorowiec $0,001-1 \text{ g/dm}^3$ związku o ogólnym wzorze 4, w którym R oznacza $-H$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OC_3H_7$, R_1 oznacza $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, C_3H_7 , $-C_2H_5OH$. Przedstawiony zestaw posiada wysokie właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze, antyutleniające i przeciwkorozyjne wykazuje też małą toksyczność i brak drażniącego działania w stosunku do ludzi. W zestawie złożonym przynajmniej z trzech grup związków organicznych występuje efekt synergetyczny, to znaczy działanie biobójcze jest większe niż dodane działanie pojedynczych składników, co zostało doświadczalnie potwierdzone na testowanych chłodziwach szlifierskich.

Zestaw związków organicznych można łączyć ze znanymi i stosowanymi preparatami bakteriobójczymi, grzybobójczymi i przeciwkorozyjnymi w stosunku wagowym 5:1–1:20. Zestaw związków organicznych według wynalazku można stosować w postaci różnych preparatów, takich jak: roztwory, emulsje, pyły, proszki, pasty i granulaty. Forma stosowania zależy od sposobu dozowania i możliwości techniczno-organizacyjnych użytkownika eksploatującego emulsyjne chłodziwa szlifierskie. Gotowe preparaty wytwarza się znanymi sposobami na przykład przez rozproszanie optymalnego zestawu związków organicznych w rozpuszczalnikach, emulgatorach, dyspergatorach i innych nośnikach. Jako substancje rozpraszające można stosować oleje mineralne, roślinne, alkohole, kwasy tłuszczowe, aminy, alkanoloaminy, produkty addycji tlenu etylenu do alkilofenoli, tłuszczowych alkoholi, kwasów, amin i alkanoloamidów, alkilosulfoniany, alkilobenzenosulfoniany, metyloceluloza, ługi posiarzynowe, lignina.

W celu bliższego wyjaśnienia wynalazku podano przykład jego wykonania.

Przykład. Do prób wytypowano następujące chłodziwa szlifierskie: Antisep — prod. szwedzkiej, Antisep — prod. francuskiej, Milloil MDM 25LF — prod. włoskiej, Emulgrind — prod. krajowej.

Jako środki hamujące mikroorganizmów w chłodziwach szlifierskich zastosowano gotowe firmowe preparaty, związki chemiczne — fungicydy i kompozycję według wynalazku:

1. Floracit G/M1 — prod. włoskiej (metyleno-bis-morfolina),
2. Grotan BK — prod. RFN (sześciowodoro-1,3,5-trój/2-hydroksyetylo)-S-triazyna,
3. Laurosept — prod. krajowej (25% bromek laurylopyrydyniowy),
4. Skramet B — prod. krajowej (50% sześciowodoro-1,3,5-trój)2-hydroksyetylo-S-triazyna,
5. Vancide TH — prod. USA (sześciowodoro-1,3,5-trójetylo-S-triazyna,
6. Kompleks 8-hydroksychinolinianu i dwumetylodwutiokarbaminianu cynku,
7. Sól N,N-dwumetylo-etanoloaminowa 2-merkapt-5-metoksybenzotiazolu.
8. Zestaw według wynalazku o następującym składzie: dwusiarczek czterometylobistiokarbamylu 50 g/m^3 , etylenobisdwutiokarbaminian cynkowy 80 g/m^3 , 5-chloro-8-hydroksychinolina 20 g/m^3 , sól N,N-dwumetylo-etanoloaminowa 2-merkapt-5-metoksybenzotiazolu 350 g/m^3 . Skuteczność działania wymienionych mikrobiocydów badano w czterech wytypowanych, świeżo sporządzonych o stężeniu 3,5% chłodziwach szlifierskich, które skażono dodawanym w ilości 10% rozłożonym i nieprzefiltrowanym chłodziwem pobranym z wydziału produkcyjnego. Do tak przygotowanych próbek wprowadzono mikrobiocydy w ilościach zalecanych przez poszczególnych producentów. Próbkę umieszczono w jednakowych naczyniach szklanych z doszlifowanym korkiem i przechowywano w stałej temperaturze $303 \pm 2 \text{ K}$. Próbkę obserwowano przez 1000 h, co 120 h badano zachodzące zmiany parametrów fizyko-chemicznych takich jak pH, odporność na korozję, smarność, napięcie powierzchniowe, zmywalność.

Na podstawie zmian fizyko-chemicznych i wyglądu zewnętrznego badanych próbek dokonano oceny skuteczności testowanych mikrobiocydów przedstawionych w tabeli.

T a b e l a

Numer biocydu	Stężenie w g/m^3	Liczba cykli po 120 h skuteczności mikrobiocydu			
		Antisep szwedzki	Antisep francuski	Milloil MDM 25 LF	Emulgrind polski
1	500	5	4	4	5
2	1000	6	6	5	6
3	1000	3	3	2	4
4	1500	7	6	6	7
5	1000	8	7	6	8
6	1000	4	3	3	4
7	1000	3	2	2	3
8	500	8	8	8	8

Najsukuteczniejszym mikrobiocydem okazał się zestaw związków chemicznych według wynalazku, testowane chłodziwa szlifierskie zawierające ten dodatek posiadały najlepsze parametry fizyko-chemiczne, a szczególnie odporność na korozję. Emulsja była biała, stabilna, bez zapachu amoniaku i siarkowodoru, w odróżnieniu od pozostałych chłodziw szlifierskich zawierających pozostałe mikrobiocydy, gdzie najmniej skuteczny był zestaw 7, 3 i 6.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Kompozycja biobójcza do emulsyjnych chłodziw szlifierskich, **znamienna tym**, że zawiera $0,001\text{--}1 \text{ g/dm}^3$ dwusiarczku czterometylobistiokarbamylu, $0,001\text{--}1 \text{ g/dm}^3$ soli kwasów dwutiokarbaminowych, o ogólnych wzorach 1 i 2, gdzie R i R_1 jest wodorem lub metylem, Me oznacza metal, korzystnie sód, cynk, miedź, żelazo, n liczbę całkowitą określającą wartościowość metalu, $0\text{--}0,1 \text{ g/dm}^3$ pochodnych 8-hydroksychinoliny o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 oznacza wodór lub metyl, R_2 i R_3 jest wodorem lub chlorowcem, $0,001\text{--}1 \text{ g/dm}^3$ związku o ogólnym wzorze 4, w którym R oznacza $-\text{H}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_3\text{H}_7$, R_1 oznacza $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , $-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

