

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146998 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 1843/76

(51) Int.Cl.³: B 27 K 3/36

(22) Indleveringsdag: 23 apr 1976

(41) Alm. tilgængelig: 26 okt 1976

(44) Fremlagt: 12 mar 1984

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 25 apr 1975 NL 7504900

(71) Ansøger: *M&T INTERNATIONAL B.V.; Haag, NL.

(72) Opfinder: Wilhelmus Johannes *Bordes; NL.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

(54) Fremgangsmåde og middel til konservering af træ og træprodukter

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til konservering af træ og træprodukter såsom krydsfinér, spånplade, massive plader og lignende, ved behandling af træet eller træproduktet med salte af en organotinforbindelse, der har tre organiske grupper bundet til et tinatom ved tin-carbonbindinger.

Brugen af organotinforbindelser, især trialkyltinforbindelser, som trækonserveringsmiddel, dvs. som middel til beskyttelse mod angreb af trærådsvampe og til at bekæmpe sådanne organismer, har været stadig stigende i de senere år. Almindeligvis går man herved frem på en sådan måde, at træet eller træproduktet behandles, f.eks. imprægneres, med en opløsning eller dispersion af organotinforbindelsen i et organisk opløsningsmiddelsystem.

DK 146998 B

Således kendes fra tysk patentskrift nr. 950.970 imprægnering af træ med trialkyltinforbindelser, idet angivelserne heri dog er meget generelle og f.eks. omtaler brugen af triorganotinforbindelser i almindelighed til konservering af materialer af alle typer mod angreb fra mikroorganismer af alle arter. Konkret beskrives dog kun brugen af triethyltinhydroxid og triethyltinacetat i eksemplerne i det tyske patentskrift. Imidlertid opremses en lang række salte under angivelse af, at de har tilsvarende virkning.

I beskrivelsen til hollandsk patentansøgning nr. 74/03151 beskrives endvidere en fremgangsmåde til beskyttelse af træ eller faste træprodukter med et vandbaseret system, som foruden en organotinforbindelse skal indeholde en kvaternær ammoniumforbindelse for derved at sænke mængden af giftstoffet til 0,15-1,5, men fortrinsvis 0,5 kg/m³ træ.

Selv om den hollandske ansøgningsbeskrivelse generelt anfører en lang række triorganotinforbindelser som anvendelige, vedrører samtlige udførelseseksempler brugen af bis(tri-n-butyltin)oxid som giftstoffet. Der er heller intet i den hollandske patentansøgnings beskrivelse, som antyder, at de andre anførte forbindelser skulle være bedre end dette giftstof, som i øvrigt er anført som sammenligningsgrundlag i beskrivelsen nedenfor som opfindelsens tekniske udgangspunkt, overfor hvilket der skal redegøres med de hertil knyttede tekniske mangler, der søges afhjulpet med den foreliggende opfindelse.

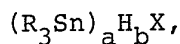
Som eksempler på anvendelige organotinforbindelser nævner beskrivelse til ovennævnte hollandske patentansøgning ganske vist acetater og phosphater; men den eneste afprøvede forbindelse er i samtlige udførelseseksempler bis(tri-n-butyltin)oxid.

Anvendelsen af andre organotinforbindelser såsom organotinphosphater eller organotinsulfater eller organotinsulfitter tilvejebringer angiveligt ikke yderligere fordele ud over det, der allerede opnås med ovennævnte specifikt illustrerede forbindelse, bis(tri-n-butyltin)oxid.

Imidlertid har det nu vist sig muligt at anvende visse af disse salte ved imprægnering af træ med en organisk opløsning, der er fri for kvaternær ammoniumforbindelse. Dette indebærer visse tekniske fordele, der skal forklares nærmere: Selv om bis(tri-n-butyltin)oxid er et effektivt biocid til imprægnering af

træ, udviser brugen af denne forbindelse ikke desto mindre visse ulemper, idet den er forholdsvis flygtig. De ifølge nærværende opfindelse anvendte organotinforbindelser har ikke denne ulempe og er i forhold til oxidet yderligere fordelagtige ved at være praktisk talt lugtløse, hvilket gør brugen heraf i imprægneringsanlæggene langt mere bekvem og miljøvenlig. Hertil kommer, at de ifølge den foreliggende opfindelse anvendte organotinforbindelsers toksicitet er ringere end tilfældet er med de forbindelser, der hidtil har været benyttet til samme formål. Derfor må det anses for overraskende, at de faktisk tilvejebringer en lige så god eller bedre virkning. Denne skal specielt ses i, at den opnåede beskyttelse af hermed behandlet træ varer længere ved end den, der fås ved den fra ovennævnte hollandske patentskrift eller fra øvrig kendt teknik af lignende natur opnåede beskyttelse. Det er således muligt med samme mængde tinforbindelse at opnå en længerevarende virkning eller at opnå en tilsvarende virkning med en mindre mængde tinforbindelse. Den organotinforbindelse, som indtil nu er anvendt i videst udstrækning til dette formål, er således bis(trimethyltin)oxid, som dog selv på trods af der allerede opnåede gode resultater dog udviser den ulempe, at det er forholdsvis flygtigt og som følge heraf under langvarig oplagring af det behandlede træ eller træprodukt er tilbøjeligt til at fordampe derfra igen i betydelig grad, hvorved den konserverende virkning naturligvis går tabt.

Det har dog nu ifølge opfindelsen vist sig, at man kan tilvejebringe forlænget konservering af træ og træprodukter ved at behandle træet eller træproduktet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved, at træet eller træproduktet behandles med en opløsning af en forbindelse med formlen



hvor R betegner en alkylgruppe indeholdende 1-10 carbonatomer, og X betegner en anion afledt ud fra en svovl- eller phosphorholdig oxosyre, især en sulfat- eller phosphatanion, a er et helt tal, og b er 0 eller et helt tal, således at (a+b) svarer til valensen af anionen X, i et opløsningsmiddel bestående af en alkohol, en ether, en etheralkohol og/eller et carbonhydrid, hvorhos behandlingen gennemføres på en sådan måde, at der tilvejebringes en imprægnering med mindst 0,4 kg af organotinforbindelsen pr. m³ træ eller træ-

produkt. Imprægneringsmængden er bestemt ud fra konserveringsopløsningens rumfang ved en given koncentration, således som absorberet af et givet rumfang træ eller træprodukt. I ovenstående formel er R fortrinsvis en ligekædet alkylgruppe indeholdende op til 6 carbonatomer, især en n-butylgruppe. Anionen X er fortrinsvis en sulfat- eller phosphatanion. Andre anioner, som kan anvendes, er f.eks. biphosphat-, phosphit-, thiosulfat- eller sulfit-anioner.

Foretrukne trækonserveringsmidler til brug ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er bis(tri-n-butyltin)sulfat og tris(tri-n-butyltin)phosphat.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte organotinforbindelser, især triorganotinphosphaterne, har en yderligere fordel ud over de ifølge den kendte teknik til trækonservering benyttede organotinforbindelser såsom bis(tri-n-butyltin)oxid, at de er praktisk taget lugtfrie, hvilket således forvolder betydelig mindre irritation og ubehag under deres anvendelse og håndtering i savværker og lignende. Hertil kommer, at også giftigheden hos de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen benyttede aktive forbindelser er lavere end hos de ifølge den kendte teknik faktisk anvendte organotinforbindelser.

Som opløsningsmiddel til brug ved trækonserveringen benyttes ovennævnte opløsningsmidler, både polære og upolære, enkeltvis eller som blandinger af to eller flere forbindelser. Hensigtsmæssige opløsningsmidler til bis(tri-n-butyltin)sulfat er f.eks. 2-butoxyethanol ("butylglycol") og til tris(tri-n-butyltin)phosphat f.eks. carbonhydridopløsningsmidlerne såsom de forskellige mineralske terpentiner.

Den anvendte koncentration af organotinforbindelsen i opløsningsmidlet kan varieres inden for vide grænser, men holdes især i intervallet fra 0,1 til 2,0 vægtprocent.

Opfindelsen angår endvidere et middel til brug ved fremgangsmåden, og som er ejendommeligt ved, at det som aktiv inhibitor indeholder en organotinforbindelse som defineret i krav 1, fortrinsvis en af de i krav 2 anførte, opløst i en alkohol, ether, etheralkohol og/eller et carbonhydrid, specielt i den i krav 3 definerede koncentration. Eventuelt kan trækonserveringsmidlet opbevares og transporteres i form af et koncentrat, som derefter fortyndes til brug på stedet.

Behandlingen af træet eller træprodukterne med trækonserveringsmidlet kan gennemføres på flere forskellige måder, der er velkendte som sådanne til denne teknik. Således kan træet eller træproduktet, der skal konserveres, lægges i blød i den konserverende opløsning i et tilstrækkeligt tidsrum til at opnå den ønskede imprægnering. Andre behandlingsmetoder, som ofte foretrækkes på grund af mere fuldstændig absorption af konserveringsmidlet i underlaget, er vakuumimprægnering og/eller trykimprægnering. Vedrørende detaljeret beskrivelse af sådanne metoder henvises til "Wood Preservation" af G.M. Hunt og G.A. Garratt, tredje udgave, American Forestry Series, Mc. Graw-Hill (1967).

Til sammenligningsformål vedrørende den trækonserveringsaktivitet, som udvises ved de ifølge opfindelsen anvendte særlige midler set i forhold til den, der påvises med det til samme formål anvendte aktive stof bis(tri-n-butyltin)oxid, benyttes følgende afprøvningsmetode:

Prøver af trækonserveringsmidlet, der skal undersøges, benyttes til at imprægnere prøveemner af bøgetræ udskåret af såkaldte "tungespatler". Ud af hver tungespatel, som har en normal længde på 15 cm, udskæres altid to prøveemner på 50x18,8x1,8 mm, hvoraf den ene er beregnet til at imprægneres og den anden benyttes som kontrol. Før prøven tørres prøveemnerne i 16 timer ved 105°C, nedkøles i eksikator, vejes nøjagtigt og oplagres derefter i 1 uge ved en relativ fugtighed på 75%.

Prøveemnernes imprægnering med konserveringsopløsningerne, som skal afprøves i forskellige koncentrationer, gennemføres ved at lægge træet i blød i væsken, hvorefter det holdes ved nedsat tryk (ca. 7 cm Hg) i en time og derefter i endnu en halv time holdes ved atmosfæretryk. Efter aftørring af overskydende konserveringsvæske vejes prøveemnerne nøjagtigt så snart som muligt og lufttørres dernæst i to uger, hvorved prøverne lagres adskilt fra hinanden på et ikke-absorberende, luftgennemtrængeligt underlag. Derefter oplagres prøveemnerne i endnu to uger ved 75%'s relativ fugtighed.

Ud fra hver enkelt serie på 12 prøveemner imprægneret med en vis koncentration af trækonserveringsmiddel udtages nu 4 prøver, som underkastes en standardiseret udludning med vand i et tidsrum på fire uger, nemlig ved fremgangsmåden ifølge DIN 52.176. Fire andre prøver underkastes en fordampningsbehandling i et tidsrum på 13 uger, hvorved prøverne oplagres i en varmeovn med luftcirkulation. Temperaturen i ovnen holdes skiftevis ved 40°C (i otte timer) og 25°C .

(i seksten timer). Efter disse behandlinger steriliseres prøveemnerne såvel som de tilbageværende fire ubehandlede prøver.

Alle de på ovenstående måde behandlede prøveemner undersøges derefter for angreb fra *Coniophora cerebella*. Til dette formål presses hvert af prøveemnerne sammen med den tilsvarende kontrol ned i en portion jord, der rummes i en 100 ml bredhalset krukke med skruelåg. Den anvendte jord er pottejord NVT konditioneret ved 250%'s fugt, sigtet gennem en sigte med maskevidde 5 mm. Krukkerne fyldes op til 75-80% og steriliseres i et trykkammer ved 120°C i en time. Efter podning med svampen inkuberes krukkerne i 45 dage ved 22°C og en relativ fugtighed på 75%. Prøveemnerne udtages ved afslutning af dette tidsrum, rengøres, tørres i 16 timer ved 105°C og vejes derpå nøjagtigt. Det målte procentvise vægttab for hvert enkelt prøveemne repræsenterer graden af træråddets angreb på træet.

Eksempel

Trækonserveringaktiviteten overfor *Coniophora cerebella* undersøges ifølge den ovenfor beskrevne prøvemethode for to organotinforbindelser, som benyttes i midlet og ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og for bis(tri-n-butyltin)oxid. Som opløsningsmiddel for bis(tri-n-butyltin)sulfat benyttes 2-butoxyethanol, og som opløsningsmiddel for tris(tri-n-butyltin)phosphat og for bis(tri-n-butyltin)oxid benyttes "Shellsol A" (som er registreret varemærke for en blanding af alkylbenzener). I hvert enkelt af disse tilfælde benyttes til prøveemnernes imprægnering opløsninger med en koncentration på 0,1, 0,2, 0,4, 0,8 henholdsvis 1,6 vægtprocent. De imprægnerede prøveemner underkastes følgende behandlinger:

- a) ingen behandling
- b) udludning ifølge DIN 52176 i 4 uger
- c) fordampning ved 40°C/25°C i 13 uger.

Prøveresultaterne er anført i nedenstående tabel:

Aktiv forbindelse	Behandlet				Udludning i 4 uger				Fordampning i 13 uger			
	Koncen. i opl.	vegt% kg/m ³	Impregnering	% vægttab imprægneret kontrol	Impregnering kg/m ³	% vægttab imprægneret kontrol	Impregnering kg/m ³	% vægttab impræg. kontrol				
Bis-(tri-n-butyltin)-sulfat	1,6	6,90	0,5	59,6	6,56	0,8	36,8	6,92	0,6	63,5		
	0,8	3,27	1,4	57,3	3,36	0,3	42,9	3,42	0,8	61,4		
	0,4	1,73	0,0	62,4	1,67	0,0	46,6	1,70	0,3	62,6		
	0,2	0,85	0,3	66,2	0,88	1,6	47,2	0,85	4,2	60,1		
	0,1	0,44	1,0	51,7	0,42	1,0	39,7	0,42	16,2	64,1		
Tris (tri-n-butyltin)-phosphat	1,6	6,45	0,8	27,4	5,64	1,9	31,0	5,51	0,7	57,7		
	0,8	3,02	0,5	33,6	2,99	1,7	26,3	3,08	0,0	49,6		
	0,4	1,51	0,8	29,1	1,52	1,0	23,3	1,49	1,3	60,6		
	0,2	0,81	0,8	27,5	0,76	0,8	27,6	0,69	2,9	34,7		
	0,1	0,37	3,5	32,2	0,36	1,2	16,6	0,34	23,1	60,0		
Bis (tri-n-butyltin)-oxid	1,6	5,78	0,7	31,6	5,92	1,7	21,6	5,54	1,7	49,0		
	0,8	2,74	0,3	32,3	2,92	0,0	23,6	2,87	1,2	56,2		
	0,4	1,36	0,2	38,8	1,32	0,9	18,5	1,36	12,6	60,1		
	0,2	0,75	0,0	36,6	0,57	0,6	13,1	0,69	31,5	58,8		
	0,1	0,40	2,1	28,3	0,34	0,0	22,0	0,38	29,1	61,3		

Behandlet

Tabel

Udludning i 4 uger

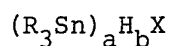
Fordampning i 13 uger

Ud fra disse resultater ses det, at modstandsdygtigheden mod udludning er meget fin for alle tre forbindelser. Modstandsdygtigheden mod fordampning er imidlertid betydeligt ringere for bis(tri-n-butyltin)oxid end den for begge de andre forbindelser opnåede i øvrigt udmærkede bevarelse. For at opnå en god konserveringsaktivitet specielt med henblik på tilbageholdelse efter fordampningsbehandling som gennemført i løbet af tre uger, bør den til træet tilførte imprægnering med den kendte forbindelse ligge på en værdi af størrelsesordenen mindst $1,36-2,87 \text{ kg/m}^3$. I modsætning hertil behøver denne tærskelværdi for de i midlet ifølge opfindelsen indgående aktive forbindelser som repræsenteret ved bis(tri-n-butyltin)sulfat og tris(tri-n-butyltin)phosphat kun at udgøre mængder på 0,85 henholdsvis $0,34-0,69 \text{ kg/m}^3$.

Det vil konstateres, at rådgangrebet fremkaldt med den afprøvede svamp er højere hos kontrolemnerne i det tilfælde, hvor der er benyttet bis(tri-n-butyltin)sulfat, end i begge de øvrige tilfælde. En forklaring herpå kunne være, at den som opløsningsmidlet anvendte "Shellsol A" i de to sidstnævnte tilfælde indeholder visse urenheder, der muligvis virker inhiberende på svampevæksten.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til konservering af træ og træprodukter ved behandling deraf med en opløsning af salte af en organotinforbindelse, der har tre organiske grupper bundet til et tinatom ved tin-carbonbindinger, k e n d e t e g n e t ved, at træet eller træproduktet behandles med en opløsning af en forbindelse med formelen



hvor R betegner en alkylgruppe med 1 til 10 carbonatomer, og X betegner en anion afledt ud fra en svovl- eller phosphorholdig oxosyre, især en sulfat- eller phosphatanion, a er et helt tal, og b er 0 eller et helt tal, således at (a+b) svarer til valensen af anionen X, i et opløsningsmiddel bestående af en alkohol, en ether, en etheralkohol eller et carbonhydrid eller af en blanding af to eller flere sådanne forbindelser, hvorhos behandlingen gennemføres på en sådan måde, at der tilvejebringes en imprægnering på mindst 0,4 kg af organotinforbindelsen pr. m³ træ eller træprodukt.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at bis(tri-n-butyltin)sulfat eller tris(tri-n-butyltin)phosphat anvendes som organotinforbindelsen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte koncentration af opløsningen af organotinforbindelsen er fra 0,1 til 2,0 vægtprocent.

4. Middel til brug ved udøvelse af fremgangsmåden ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det som aktiv inhibitor indeholder en organotinforbindelse som defineret i krav 1, fortrinsvis en af de i krav 2 anførte, opløst i en alkohol, ether, etheralkohol og/eller et carbonhydrid, specielt i den i krav 3 definerede koncentration.

Fremdragne publikationer:

DE patent nr. 950970
NL offentliggørelsesskrift nr. 7403151.