



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **311923**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ B 27 K 3/50, 3/52

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19961695	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	1996.04.26	søknadsnummer	
(24) Løpedag	1996.04.26	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	1996.10.29	(30) Prioritet	1995.04.28, DE, 19515211
(45) Meddelt dato	2002.02.18		

(71) Patenthaver	Rütgers Organics GmbH, Sandhofer Strasse 96, D-68305 Mannheim, DE
(72) Oppfinner	Volker Barth, Ludwigshafen, DE Helmut Härtner, Weinheim, DE Volker Beez, Bürstadt, DE
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, 0306 Oslo

(54) Benevnelse **Trebeskyttelsesmiddel**

(56) Anførte publikasjoner EP 431315, EP 482433, DE 3742627, CH 568830

(57) Sammendrag

Oppfinnelsen angår et
utvaskingsbestandig, vannløselig
trebeskyttelsesmiddel som inneholder
et produkt av fettaminetoksylat og
umettet fettsyre eller dens kobber-
og/eller sinksalter. Som videre
virksomme stoffer foretrekkes tilsats
av kobber-, sink- og borsalter, særlig
polymert, kvartært ammoniumborat.

Beskrivelse

Oppfinnelsen angår et kromfritt trebeskyttelsesmiddel.

Fra DE-C 3447027 er det kjent et trebeskyttelsesmiddel som inneholder kobber- og borforbindelser, i mengder pr. gramatom kobber på 0,5 til 2,5 g gramatom bor og 2 til 10 mol av et alkanolamin.

Ifølge DE-A 3520394 blir en kobbersaltløsning med et alkanolamin og eventuelt alkali innstilt på en pH-verdi på minst 8. Et slikt middel kan ytterligere inneholde et borsalt og andre vannløselige fungicider, spesielt kvartære ammoniumsalter (inntil 25 vekt% av det ferdig middel). Kobbersaltene blir fiksert gjennom nøytralisasjon gjennom de stoffer som forefinnes i treet, eller via CO₂ fra luften. Men virkningen av dette middel, og spesielt langtidsvirkningen, er til tross for den ytterligere anvendelse av kvartære ammoniumsalter, ikke tilstrekkelig til å oppnå den av forbrukeren ønskede beskyttelsesvirkning.

Heller ikke de nærliggende ytterligere fungicide midler tilveiebringer noen vesentlige forbedringer. Spesielt forefinnes problemet med den vanlig forekommende kobberresistente sopp av poreatypen. Denne sopp bevirker spesielt i tre impregnert med kobber-alkanolaminsystemet at kobberet igjen bringes over i en løselig form og utvaskes.

Det er utelukkende midlet kjent fra DE-A 4228352 som består av kobbersalt, alkanolamin og kvartært ammoniumborat polymer som løser dette problem. Men også dette middel har ulemper. På den ene side er det ulempen til alle trebeskyttelsesmidler på basis av kobber og bor at borsaltet med tiden utvaskes og at virkningen derved mistes. På den annen side er det særpreget for det polymere-, kvartære ammoniumborat at det medfører at harpiks utlutes fra treet i et impregneringsanlegg, hvorved den av harpiksen bevirkede trebeskyttelsesvirkning går tapt og den utstedede harpiks tilsmusser anlegget og hemmer dets funksjonsdyktighet.

Det er derved en oppgave ifølge oppfinnelsen å tilveiebringe et kromfritt trebeskyttelsesmiddel som ikke har de beskrevne ulemper.

Det er videre en oppgave ifølge oppfinnelsen å tilveiebringe et trebeskyttelsesmiddel, på basis av kobbersalter, med langtidsvirkning som ikke forringes av de kobberresistente sopper.

Det er videre en oppgave ifølge oppfinnelsen å tilveiebringe trebeskyttelsesmidler, på basis av kobber- og borsalter, som har en vesentlig redusert tilbøyelighet til utvaskning av borsaltene. I tillegg er det oppfinnelsens oppgave å forbedre midlet ifølge DE-A 4228352 slik at ulempene med harpiksutsondring overvinnes.

Løsningen av denne oppgave oppnås med et trebeskyttelsesmiddel som er særpreget ved at det inneholder 1-35 vekt% av et produkt av 25-75 vektdeler fettaminetoksylat og 75-25 vektdeler umettet fettsyre med 3-25 C-atomer eller dens kobber- og/eller sinksalter.

Det har vist seg at virkningen av trebeskyttelsesmidler på basis av kobbersalter ikke lenger forringes av kobberresistent sopp når disse trebeskyttelsesmidler inneholder 1-35 vekt% av et produkt av 25-75 vektdeler fettaminetoksylat og 75-25 vektdeler umettet fettsyre med 3-25, fortrinnsvis med 9-15, C-atomer. På grunn av denne tilsats trenger kobbersaltet dypt inn i treet og erfarer derved en slags fiksering i treet, og blir ikke nedbygget av soppen eller metabolisert. Også tilbøyeligheten til utvasking av borsaltene reduseres vesentlig slik at en langtidsbeskyttelse av treverket oppnås.

Ytterligere har det vist seg at allerede produkter med 25-75 vektdeler fettaminetoksylat og 75-25 vektdeler umettede fettsyrer med 3-25, fortrinnsvis med 9-15, C-atomer egner seg som fikserende, fungicid og sekticid virkende trebeskyttelsesmidler. Riktignok er den fungicide virkning av en umettet karboksylsyre, som f.eks. akryl- eller undecylensyre, kjent, men likevel er det overraskende at virkningene av disse syrer med fettaminetoksylat både er fungicide og insekticide og at de fikseres i treet.

Videre har det vist seg at produktene med fettaminetoksylat og umettede fettsyrer ikke bare har forbedret fungicid virkning med kobber-, men også med sinksalter.

I den enkleste form består derved trebeskyttelsesmidlene ifølge oppfinnelsen av et 1-35 %-ig vannløselig produkt eller produktblanding av 25-75 vektdeler fettaminetoksylat og 75-25 vektdeler umettede fettsyrer med 3-25, fortrinnsvis 9-15, C-atomer.

I en forbedret form består trebeskyttelsesmidlene ifølge oppfinnelsen av en 1-35 %-ig vandig løsning av et kobber- og/eller sinksalt og 2-35 % av produktet av fettaminetoksylat og umettet fettsyre. En tilsvarende virkningsprofil oppnås når det istedenfor de umettede fettsyrer tilsettes kobber- og/eller sinksalter derav.

Inntrengningsevnen til kobber og sink forbedres når de kompleksdannes ved hjelp av ammoniakk, aminer eller alkanolaminer. Denne effekt utpeker seg spesielt tydelig når trebeskyttelsesmidlene også tilsettes borsalter som ytterligere fungicid stoff. I disse midler tilsettes fortrinnsvis monoetanolamin for kompleksdannelse.

Trebeskyttelsesmidlene ifølge oppfinnelsen kan generelt tilsettes ytterligere kjente fungicider og/eller insekticider. Uønskede vekselvirkninger mellom slike midler og de innførte produkter av fettaminetoksylat og umettet fettsyre er hittil ikke iaktatt hverken med uorganiske eller med organiske fungicider eller baktericider.

Av miljøårsaker anvendes nå fortrinnsvis borforbindelser, spesielt borsalter, som fungicid virkende tilsatskomponenter.

Følgelig inneholder de foretrukne trebeskyttelsesmidler minst ett kobber- og/eller sinksalt, én eller flere borforbindelser, eventuelt ytterligere insekticider og/eller fungicider, monoetanolamin, med alle komponenter i og for seg i kjente mengder, såvel som 2-35 vekt% av et produkt av fettaminetoksylat og umettet fettsyre.

Den foretrukne borforbindelse er polymert, kvartært ammoniumborat, hvilket er kjent fra EP-A 0355316 og DE-A 4228352. De spesielt foretrukne trebeskyttelsesmidler er som følger stabile vandige emulsjoner med følgende oppbygning:

5	Kobbersalt	10-25 vekt%
	Etanolamin	30-40 vekt%
	Borsyre, Na-borat	0-8 vekt%
	Polymert, kvartært ammoniumborat	5-40 vekt%
10	Produkt av fettamin-etoksylat og umettet fettsyre	2-35 vekt%
	Vann	10-50 vekt%

15 Disse midler foreligger som konsentrater som før anvendelse fortynnes med vann til konsentrasjoner på fra 1-20 % av det vandige konsentrat, fortrinnsvis på fra 1-4 % ved anvendelse i vakuumtrykksfremgangsmåten, og på fra 3-25 % ved trykkløse fremgangsmåter.

Videre har disse midler uventede egenskaper: I maskinelle impregnerings-
 20 fremgangsmåter ekstraheres ingen harpiks fra treet, respektivt blir ekstraherte og fra overflaten oppløste harpikser så godt emulgert at de igjen transporteres inn i treet sammen med inntrengende trebeskyttelsesmiddel. Impregneringsanleggene blir derved spart for enhver harpiksbelastning.

Tilsatsen av produktene av fettaminetoksylat og umettede fettsyrer forbedrer
 25 overraskende innfargingsegenskapene til trebeskyttelsesmidlet. Spesielt midler med kvartære ammoniumsalter har hittil vanskelig latt seg innfarge. En brunfarging var simpelten umulig idet slike blandinger skilte seg i flere faser. Gjennom tilsats av omkring 2-35 % av de nevnte produkter oppnås stabile homogent fargede emulsjoner, som også ved anvendelsen fører til jevn farging av det impregnerte treverk.

30 Fettaminetoksylat/fettsyreproduktet som innføres i trebeskyttelsesmidlet ifølge oppfinnelsen, fremstilles ved blanding av fettaminetoksylater med etylensk umettede fettsyrer i vektforhold på 75:25-25:75, foretrukket i vektforhold på 50:50, dvs. at karboksylgruppene og aminogruppene skal foreligge i omtrentlig støkiometrisk forhold, hvorved avvik inntil 20 % tolereres.

35 Fettaminetoksylater er omsetningsprodukter av fettaminer, særlig stearyl-, kokosfett- eller talgaminer, med etylenoksid, hvorved etoksylat med et etylenoksid-(EO-) innhold på 5-35 enheter pr. molekyll oppstår. De etoksylater som vanligvis innføres, er blandinger av forskjellige etoksylerte fettaminer eller fettaminblandinger.

Innførbare etylenisk umettede fettsyrer er fettsyrer med 3-30, særlig 9-15, C-atomer, som er én- eller flerumettede. Eksempler på slike syrer er akryl-, metakryl-, butenkarboksyl-, sitron-, sorbin-, linol-, linolen- eller oljesyre. Foretrukne umettede fettsyrer er alifatiske vinylkarboksylsyre, spesielt undecylensyre.

5

Eksempler

Eksempel 1

Kokosfettaminetoksylater med et EO-innhold på 1/3 av hvert av 10, 15 og 20 etylenoksideneheter pr. molekyl, og undecylensyre, blandes sammen under omrøring i de samme vektdeler. Produktet som dannes er en tyntflytende, vannløselig væske med pH på 7.

10

Eksempel 2

Tilsvarende som i eksempel 1 blir hver gang de samme vektdeler blandet sammen:

- 15 a. Stearylaminetoksylat med et EO-innhold på 1/4 av hvert av 10, 15, 20 og 25 etylenoksideneheter
b. Undecylensyre

Som produkt dannes en tyntflytende, vannløselig væske med pH på 7.

20 Eksempel 3

Tilsvarende som i Eksempel 1 blir hver gang de samme vektdeler blandet sammen:

- a. Kokosfettaminetoksylat med et EO-innhold på 1/3 av hvert av 10, 15 og 20 etylenoksideneheter
25 b. Oljesyre

Som produkt dannes en tyntflytende, vannløselig væske med pH på 7.

Eksempel 4

Tilsvarende som i Eksempel 1 blir hver gang de samme vektdeler blandet sammen:

- 30 a. Kokosfettaminetoksylat med et EO-innhold på 1/3 av hvert av 10, 15 og 20 etylenoksideneheter
b. Stearinsyre

Produktet er lite løselig i vann og danner bunnfall.

35

Eksempel 5

Produktet fra Eksempel 1 innføres som vandig løsning med forskjellige konsentrasjoner i prøveklusser av furutre og prøves i samsvar med EN 113 mot

trebeskadende sopp. Grensene for virkning (vekttap 0 %) bestemmes før og etter utvaskningsbelastning ifølge EN 84.

Prøvesopp: *Coniophora puteana* (vekttap for ubehandlede sammenligningsprøver: 20,5 %).

5 Resultater: Grenser for virkning før utvaskningsbelastning

Konsentrasjon av impregneringsløsning [%]	Beskyttelsesmiddelopptak [kg/m ³]
1,0 -1,25	6,9-8,8

10 Grenser for virkning etter utvaskningsbelastning.

Konsentrasjon av impregnerings- løsning [%]	Beskyttelsesmiddelopptak [kg/m ³]
0,63-1,0	4,5-7,1

15

P a t e n t k r a v

20 1. Trebeskyttelsesmiddel,
karakterisert ved at det inneholder 1-35 vekt% av et produkt av 25-75
vektdele fettaminetoksylat og 75-25 vektdele umettet fettsyre med 3-25 C-atomer eller
dens kobber- og/eller sinksalter.

25 2. Trebeskyttelsesmiddel ifølge krav 1,
karakterisert ved at det ytterligere inneholder 1-35 vekt% av et kobber-
og/eller sinksalt.

3. Trebeskyttelsesmiddel ifølge krav 2,
30 karakterisert ved at kobberet og/eller sinken kompleksdannes ved hjelp av
ammoniakk, aminer eller alkanolaminer.

4. Trebeskyttelsesmiddel ifølge ett av kravene 1-3,
karakterisert ved at det ytterligere inneholder fungicide og/eller insekticide
35 midler.

5. Trebeskyttelsesmiddel ifølge krav 4,
karakterisert ved at det inneholder én eller flere borforbindelser.

6. Trebeskyttelsesmiddel ifølge krav 5,
karakterisert ved at det inneholder polymert, kvartært ammoniumborat.

5 7. Trebeskyttelsesmiddel ifølge ett av kravene 1-6,
karakterisert ved at fettsyreaminetoksylatet er et stearyl- eller kokosfett-
aminetoksylat med 10-30 etylenoksideneheter.

8. Trebeskyttelsesmiddel ifølge ett av kravene 1-7,
10 karakterisert ved at den umettede fettsyre er undecylensyre.