



F1000098347B



(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLÄGGNINGSSKRIFT

98347

C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 10 06 1997

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

B 27K 3/50, 3/52 // A 01N 55/02

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	905090
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	16.10.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	16.10.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	21.04.91
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.02.97
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
20.10.89 DE 3934935 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Dr. Wolman GmbH, Dr. Wolman-Strasse 31-33, 7573 Sinzheim, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Goettsche, Reimer, Waldstrasse 27, 7570 Baden-Baden 19, Germany, (DE)  
2. Reuther, Wolfgang, Am Pferchelhang 16, 6900 Heidelberg, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Polymerisiä tyypiyhdisteitä sisältäviä puunsuoja-aineita**  
**Polymera kväveföreningar innehållande träskyddsmedel**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 88124 (B 27K 3/52)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee puunsuoja-aineita, jotka sisältävät N-organodiatseniumdioksimetal-lisuolan ja komplekseja muodostavan poly-meerisen tyypiyhdisteen seoksia, samoin kuin menetelmää puun suojaamiseksi tällä seoksella.

Uppfinningen avser träskyddsmedel, vilka innehåller blandningar av ett N-organyl-diazoniumdioxi-metallsalt och en komplex-bildande, polymer kväveförening, jämte ett förfarande för skyddande av trä med denna blandning.

**Polymeerisiä tyypiyhdisteitä sisältäviä puunsuoja-aineita**

Tämä keksintö koskee vesiliukoisia puunsuoja-aineita, jotka sisältävät N-organyylidiatseniumdioksiyhdisteen metallisuolaa ja polymeeristä amiinia.

Vesiliukoiset puunsuoja-aineet, jotka perustuvat komplekseja muodostaviin amiineihin ja bis-(N-sykloheksyyliidiatseniumdioksi)kupariin (Cu-HDO, aiempi nimi N-nitrososykloheksyylihydroksyyliamiinin kuparisuola), ovat tunnettuja (DE-julkaisu 2 410 603.4 ja EP-julkaisu 234 461).

Amiineina ovat tunnettuja esimerkiksi etyleenidiamiini, dietyleenitriamiini ja dipropyleenitriamiini. Kylästettäessä puuta teollisilla menettelyillä, painemennettelmällä, ei Cu-HDO:n tunkeutumissyvyys ja jakautuminen puuhun ole riittävä puun pitkäaikaisen suojauksen takaamiseksi, esimerkiksi pyöreän puutavaran kuten mastojen tai pylväiden yhteydessä, erityisesti käytettäessä niitä kosketuksessa maan kanssa, esimerkiksi puhelinpylväinä. Kompleksoidun Cu-HDO:n emäksiset vesiliuokset (pH noin 9 - 10) reagoivat puun happamien aineosien kanssa jo kyllästytksen aikana sillä tavalla, että Cu-HDO saostuu joutuessaan kosketukseen puun kanssa eikä liuos siten tunkeudu syvälle puuhun.

Bis-(N-sykloheksyyliidiatseniumdioksi)kuparin, polyamiinien (di- tai triamiinin, kuten etyleenidiamiinin tai dietyleenitriamiinin) ja komplekseja muodostavien karboksyylihappojen vesipohjaisiin seoksiin perustuvat käsittelyaineet (EP-julkaisu 234 461) tunkeutuvat tosin hyvin pyöreään puutavaraan, mutta kuparin kiinnittyminen ei ole niiden yhteydessä kuitenkaan riittävä; lisätystä kuparista huuhtoutuu pois 12 - 20 % normaalin kiinnityksen (20 °C, 4 viikkoa) yhteydessä tai jopa 30 % pikakiinnityksen jälkeen (noin 100 °C, 1 - 2 tuntia; kuuma höyry).

Käytettäessä viini- tai maitohappoa kompleksinmuodostushappoina on kuparin kiinnittyminen kyllä parempaa,

tunkeutumissyvyys ja suoja-aineen jakautuminen eivät ole kuitenkaan tyydyttäviä riittävän puunsuojauksen kannalta kyllästettäessä esimerkiksi pyöreää mäntypuutavaraa painemenetelmällä.

5 Tunnetut kompleksinmuodostajat, amiinit ja hapot, voivat kyllästytksen jälkeen uuttua puusta veden vaikutuksesta (sade, maaperän kosteus) ja joutua ympäristöön.

Tunnetuilla amiineilla on sitä paitsi mitattavissa oleva höyrynpaine. Hyväksyttävät pitoisuudet hengitysil-  
10 massa ovat esimerkiksi etanoliamiinin ja dietyleenitriamiinin kohdalla  $6 \text{ mg/m}^3$  ja  $4 \text{ mg/m}^3$ .

On havaittu, että näitä haittapuolia ei esiinny, kun käytetään vesiliukoisia puunsuoja-aineita, jotka perustuvat bis-(N-organodiatseniumdioksi)metalliyhdisteiden ja komplekseja muodostavien polymeeristen typpiyhdisteiden seoksiin. Keksintö koskee siten puunsuoja-ainetta, jolle on tunnusomaista, että se sisältää N-organodiatseniumdioksiyhdisteen metallisuolaa ja komplekseja muodostavaa polymeeristä amiinia. Keksintö koskee myös menetelmää puun  
15 suojaamiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että puu käsitellään kyseisellä aineella.

N-organodiatseniumdioksiyhdisteitä ovat esimerkiksi N-sykloheksyyli-, N-C<sub>4-10</sub>-alkyyli-, erityisesti N-C<sub>5-8</sub>-alkyyli-, N-aryyli-, erityisesti N-fenyyliidiatseniumdioksiyhdisteet ja niiden seokset. Metallisuoloja ovat esimerkiksi kupari-, sinkki-, nikkeli- tai kobolttisuolat ja niiden seokset. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi bis-(N-sykloheksyyliidiatseniumdioksi)kupari ja/tai -sinkki ja/tai -nikkeli ja/tai -koboltti ja bis-(N-aryyliidiatseniumdioksi)kupari ja/tai -sinkki ja/tai -nikkeli ja/tai -koboltti.  
25  
30

Komplekseja muodostavia polymeerisiä typpiyhdisteitä ovat esimerkiksi polyetyleni-imiinit, polyamidoamiinit (polyamiinien kondensaatiotuotteita adipiinihapon kanssa) ja dietyleenitriamiini/trietanoliamiini- ja/tai dietanoliamiini/dietyleenitriamiinipohjaiset kondensaa-  
35

tiotuotteet. Edullisia ovat kupari- ja sinkkiyhdisteet, polyetyleeni-imiini ja N-sykloheksyyliatseniumdioksiyhdisteet.

5 Polyetyleeni-imiinit (PEI:t) ovat tunnettuja ja niitä saadaan polymeroimalla 1,2-etyleeni-imiiniä. Typpi on niissä primaarisena (pääteryhmät), sekundaarisina ja tertiaarisina (haaroittuminen) atomeina. Soveltuvia ovat polyetyleeni-imiinit, joissa n on suurempi kuin 10; sangen hyviä tuloksia on saavutettu käytettäessä PEI:tä, jonka  
10 polymeroitumisaste n on 50 - 1000.

Polyamidoamiineja saadaan esimerkiksi saattamalla dietyleenitriamiini reagoimaan adipiinihapon kanssa lämpötilassa 150 - 200 °C.

15 Muita kondensaatiotuotteita saadaan esimerkiksi kuumentamalla dietanoliamiinia tai trietanoliamiinia lämpötilassa 200 - 220 °C fosfonihapon (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) läsnä ollessa.

Uusien puunsuoja-aineiden vesiliuosten tunkeutuminen ei heikenny tehtäessä kyllästys esimerkiksi painemennettelmällä; edellä mainittujen metallisuolojen saostumista  
20 aineen joutuessa kosketukseen puun kanssa ei tapahdu, liuokset tunkeutuvat hyvin puuhun ja vaikuttavien aineiden jakautuminen puuhun vastaa käytännön vaatimuksia. Vasta kyllästämisestä jälkeen alkaa liukenemattomien kupari- ja/tai sinkkisuolojen saostuminen. Ne kiinnittyvät sitä  
25 kautta puuhun. Kiinnittymisaika riippuu lämpötilasta. Kiinnittyminen on mennyt esimerkiksi loppuun lämpötilassa 20 °C 1 - 2 viikon kuluttua; kuumahöyrykäsittelyllä (vesihöyry, 100 °C tai kuumempi) voidaan kiinnittymisreaktiota nopeuttaa huomattavasti, se on tällöin mennyt loppuun esi-  
30 merkiksi jo 1 - 2 tunnin kuluttua.

Polymeerisillä typpiyhdisteillä ei käytännöllisesti katsoen ole mitattavissa olevaa höyrynpainetta. Niitä ei siksi esiinny juuri ollenkaan hengitysilmassa. Kiinnittymisen jälkeen ne eivät huuhtoudu puusta esimerkiksi sään  
35 vaikutuksesta.

5           Voidaan käyttää esimerkiksi bis-(N-sykloheksyyli-  
atseniumdioksi)kuparia ja/tai -sinkkiä (Cu-HDO/Zn-HDO)  
ja/tai -kobolttia (Co-HDO) ja/tai -nikkeliä (Ni-HDO), bis-  
(N-fenyyliidiatseniumdioksi)- tai bis-(N-tolyyliidiatsenium-  
dioksi)kuparia ja/tai -sinkkiä ja/tai -kobolttia ja/tai  
-nikkeliä, bis-(N-C<sub>5-8</sub>-alkyyliidiatseniumdioksi)kuparia  
ja/tai -sinkkiä ja/tai -kobolttia ja/tai -nikkeliä ja nii-  
den seoksia.

10           Näiden sijasta voidaan käyttää myös vastaavia vesi-  
liukoisia alkalimetalli- ja/tai ammoniumsuoloja yhdessä  
vesiliukoisten ja/tai veteen liukenemattomien metalliyh-  
disteiden kanssa, kuten kupari- ja/tai sinkkiasetaatin,  
kupari- ja/tai sinkkiboraatin, kupari- ja/tai sinkkioksi-  
din, kupari- ja/tai sinkkihydroksidin, sinkkikarbonaatin,  
15           kuparihydroksikarbonaatin ja/tai vastaavien nikkeli-  
ja/tai kobolttiyhdisteiden kanssa.

20           Puunsuoja-aineet voivat mahdollisesti sisältää mui-  
ta yhdisteitä, esimerkiksi fungisidisen anionin sisältävää  
yhdistettä, esimerkiksi booriyhdistettä, esimerkiksi alka-  
limetalliboraattia, amiiniboraattia tai boorihappoa; fluo-  
rideja, esimerkiksi kaliumfluoridia; ja/tai fluoribooriha-  
pon ja/tai fluorifosforihapon ja/tai difluorifosforihapon  
suoloja.

25           Korroosionkesto-ominaisuuksien parantamiseksi tai  
stabiloimiseksi ja pH-arvon puskuroimiseksi suunnilleen  
alueelle 8 - 10 voidaan lisätä alifaattisia karboksyyli-  
happoja tai polykarboksyylihappoja. Alifaattisina karbok-  
syylihappoina voidaan käyttää esimerkiksi C<sub>5-20</sub>-monokarbok-  
syylihappoja, kuten heksaanihappoa, heptaanihappoa, oktaa-  
nihappoa, nonaanihappoa, dekaanihappoa, 2-etyylipentaani-  
happoa, 2-etyyliheksaanihappoa, 2-etyyliheptaanihappoa,  
30           iso-oktaanihappoa, isononaanihappoa, isodekaanihappoa,  
versatiinihappoja (voimakkaasti haaroittuneita monokarbok-  
syylihappoja) ja C<sub>5-20</sub>-dikarboksyylihappoja, esimerkiksi  
35           sebaasiinihappoa.

Tiettyjen pH-arvojen säätämiseksi voidaan lisätä amiineja kuten esimerkiksi aminoetyylietanoliamiinia tai dipropyleenitriamiinia.

5 Sekoittamalla rasva-amiinien (primaaristen, sekundaaristen, tertiaaristen) kanssa, jotka sisältävät vähintään yhden hydrofiilisen ryhmän, jossa on vähintään 6 C-atomia, on mahdollista parantaa vaikutusala puuta hajottavia ja värjääviä sieniä samoin kuin puuta hajottavia hyönteisiä vastaan.

10 Nämä amiinit vastaavat esimerkiksi seuraavia yleisiä kaavoja:



15



20

joissa

R on C<sub>6-20</sub>-alkyyli- ja/tai hydroksialkyyli-ryhmä, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> ja R<sup>3</sup> ovat toisistaan riippumatta kukin vetyatomi, alempi alkyyli-ryhmä, ryhmä R vastaava alkyyli- tai hydroksialkyyli-ryhmä tai mahdollisesti bentsyyli-ryhmä.

25

Rasva-amiinit voidaan ominaisuuksiensa mukaan sekoittaa suoloinaan, esimerkiksi kokonaan tai osittain karboksyylihappojen, kuten etikkahapon, propionihapon tai 2-etyyliheksaanihapon suoloina, mahdollisesti emulgaattoreita lisäten uusiin konsentraatteihin tai liuoksiin.

30

Soveltuvia rasva-amiineja ovat esimerkiksi dimetyyli-C<sub>10-18</sub>-alkyyliamiinit, erityisesti dimetyyli-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-alkyyliamiini, metyyliidioktyyliamiini, metyylididekyyliamiini, oktyylidietanoliamiini, didodekyyli-1,3-propyleenidiamiini, C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-alkyyli-trimetyleenidiamiini, laurylipropyleenidiamiini ja N,N-bis-(3-aminopropyli)lauryliamiini.

35

Lisäksi voidaan lisätä kvaternaarisia ammoniumyhdisteitä tai fosfoniumyhdisteitä.

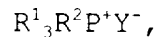
Eräs kvaternaarinen ammoniumyhdiste on esimerkiksi  
yhdiste, joka vastaa yleistä kaavaa  $R^1R^2R^3R^4N^+Z^-$ , jossa  
 $R^1$  on 8 - 20, erityisesti 12 - 20 hiiliatomia sisältävä  
alkyyyliryhmä tai bentsyyyliryhmä, joka on mahdollisesti

5 substituoitu  $C_{1-20}$ -alkyyyliryhmällä tai halogeeniatomilla,  
 $R^2$  on  $C_{1-6}$ -alkyyyliryhmä,  $C_{3-9}$ -alkoksyyliryhmä tai etyleeni-  
tai propyleenioksidiryhmä, jossa  $n = 1 - 50$ ,

$R^3$  on  $C_{1-6}$ -alkyyyliryhmä,  $C_{3-4}$ -alkoksyyliryhmä tai etyleeni-  
tai propyleenioksidiryhmä, jossa  $n = 2 - 50$ ,

10  $R^4$  on  $C_{1-20}$ -alkyyyliryhmä,  
tai kaksi ryhmistä  $R^1 - R^4$  muodostavat yhdessä typpiatomin  
kanssa heterosyklisen ryhmän, joka sisältää 4 - 5 C-ato-  
mia, 1 - 2 N-atomia ja yksi, kaksi tai kolme kaksoissidos-  
ta, jolloin hiiliatomit ovat mahdollisesti substituoituja  
15  $C_{1-4}$ -alkyyyliryhmillä tai halogeeniatomeilla, ja  
Z on happoryhmä.

Tehokkaiksi fosfoniumyhdisteiksi soveltuvat erityisesti  
yhdisteet, joilla on kaava



20 jossa  
 $R^1$  on 1 - 6 hiiliatomia sisältävä alkyyyliryhmä, 1 - 6 hii-  
liatomia sisältävä hydroksialkyyyliryhmä tai fenyyli-  
ryhmä,  $R^2$  on 8 - 18 hiiliatomia sisältävä alkyyyliryhmä ja  
Y on happoryhmä, erityisesti halogenidianioni.

25 Ryhmät  $R^1$  ja  $R^2$  ovat edullisesti suoraketjuisia.

Kvaternaarisia fosfoniumyhdisteitä voi olla läsnä  
uusissa konsentraateissa yksittäin tai seoksina. Esimerk-  
kejä tällaisista fosfoniumyhdisteistä ovat trimetyyli-n-  
dodekyylifosfoniumkloridi, trietyyli-n-dekyylifosfonium-  
30 bromidi, tri-n-propyyli-n-tetradekyyylifosfoniumkloridi,  
trimetyyli-n-heksadekyylifosfoniumkloridi, tri-n-butyyli-  
n-tetradekyyylifosfoniumkloridi, tri-n-butyyli-n-heksade-  
kyylifosfoniumbromidi, tri-n-heksyyli-n-dekyylifosfonium-  
kloridi, trifenyyli-n-dodekyylifosfoniumkloridi, trifenyy-  
35 li-n-tetradekyyylifosfoniumbromidi ja trifenyyli-n-oktade-  
kyylifosfoniumkloridi.

On myös mahdollista lisätä muita fungisideja, esimerkiksi emulgoidussa muodossa, kuten

N-tridekyyli-2,6-dimetyylimorfoliinia (tridemorfi) ja/tai

4-(3-para-t-butyylifenyyli)-2-metyylipropyli-2,6-cis-

5 dimetyylimorfoliinia (fenpropimorfi) ja/tai

triatsoli- ja/tai imidatsolijyhdisteitä, kuten

1-[2-(2,4-dikloorifenyyli)-4-metyyli-1,3-dioksolan-2-yyli-

metyyli]-1H-1,2,4-triatsolia,

1-[2-(2,4-dikloorifenyyli)-1,3-dioksolan-2-yyli-

10 1H-1,2,4-triatsolia,

1-[2-(2,4-dikloorifenyyli)-4-etyyli-1,3-dioksolan-2-yyli-

metyyli]-1H-1,2,4-triatsolia,

1-[2-(2,4-dikloorifenyyli)-4-propyyli-1,3-dioksolan-2-

yyli-

15 1-[2-(2,4-dikloorifenyyli)-4-pentyyli-1,3-dioksolan-2-yyli-

metyyli]-1H-1,2,4-triatsolia,

1-[2-(2,4-dikloorifenyyli)-4-etyyli-1,3-dioksolan-2-yyli-

metyyli]-1H-imidatsolia,

α-t-butyli-α-(p-kloorifenyylietyyli)-1H-1,2,4-triatsoli-

20 1-etanolia tai

1-(β-alkyylioksi-2,4-dikloorifenyylietyyli)imidatsolia

ja/tai

organotinayhdisteitä, erityisesti tributyyliitina(TBT-)yh-

disteitä, kuten esimerkiksi TBT-oksidia, TBT-versatoaat-

25 tia, TBT-bentsoaattia, TBT-naftenaattia tai TBT-HDO:ta

ja/tai

isotiatsolinoniyhdisteitä, joilla on seuraava kaava:

30



jossa

R<sup>1</sup> on vetyatomi, alkyyli-, alkenyyli- tai alkynyyli-ryhmä,

35 jossa on 1 - 18 hiiliatomia, sykloalkyyli-ryhmä, jossa on

C<sub>3-6</sub>-rengas ja korkeintaan 12 hiiliatomia, tai aralkyyli- tai aryyli-ryhmä, jossa on korkeintaan 19 hiiliatomia, ja R<sup>2</sup> ja R<sup>3</sup> ovat toisistaan riippumatta vety- tai halogeeniatomeja tai alempia alkyyliryhmiä tai R<sup>2</sup> ja R<sup>3</sup> ovat osana aromaattisessa ryhmässä.

Emulgaattoreina voidaan käyttää, mahdollisesti polaarisia liuottimia lisäten, ennen kaikkia mainittuja rasva-amiineja ja niiden suoloja, kvaternaarisia ammonium-/fosfoniumyhdisteitä ja esimerkiksi muita ionisia ja ionittomia emulgaattoreita.

Vedellä laimennettavissa olevat aineet sisältävät - konsentroidussa muodossa - kuparia ja/tai sinkkiä ja/tai kobolttia ja/tai nikkeliä alkuaineena laskettuna yleensä esimerkiksi 1 - 10 paino-%. Soveltuvat konsentraatit sisältävät esimerkiksi

2,5 - 50 % bis-(N-sykloalkyyliatseniumdioksi)kuparia ja/tai -sinkkiä ja/tai -nikkeliä ja/tai -kobolttia ja/tai bis-(N-alkyyliatseniumdioksi)kuparia ja/tai -sinkkiä ja/tai -nikkeliä ja/tai -kobolttia ja/tai bis-(N-aryyliatseniumdioksi)kuparia ja/tai -sinkkiä ja/tai -nikkeliä ja/tai -kobolttia,

2,5 - 50 % polymeeristä, komplekseja muodostavaa typpiyhdistettä, erityisesti polyetyleni-imiiniä,

0 - 40 % yhdisteitä, jotka sisältävät fungisidisesti vaikuttavan anionin,

0 - 20 % C<sub>6-20</sub>-karboksyylihappoja,

0 - 40 % rasva-amiinia ja/tai rasva-amiinisuoloja tai niiden seoksia,

0 - 40 % kvaternaarisista ammoniumyhdistettä tai kvaternaarisista fosfoniumyhdistettä ja

0 - 15 % tridemorfia, fenpropimorfia, triatsoli- ja/tai imidatsolijohdannaisista, tributyylitinayhdisteitä ja/tai isotiatsolijohdisteitä,

jolloin summa on kulloinkin 100 paino-%, samoin kuin mahdollisesti vähäisiä määriä muita aineosia, kuten amiineja,

ammoniakkia, korroosionestoaineita ja tarvittaessa vettä ja/tai polaarisia veteen sekoittuvia liuottimia, joiden osuus voidaan kuitenkin yleensä pitää pienenä ja joiden päätehtävänä on käsittelyn helpottaminen.

5           Keksintö koskee kuitenkin yhtä hyvin myös vedellä laimentamalla valmistettavissa olevia kyllästysliuoksia, joissa pitoisuus on vastaavasti pienempi. Käyttöpitoisuus on esimerkiksi 0,01 - 0,50 paino-% metallia, esimerkiksi kuparia, vesipohjaisessa kyllästysliuoksessa kulloisenkin  
10 kyllästystavan ja kyllästettävän puun vaarantumisasteen mukaan.

          Liuottamalla metallisuolat, erityisesti kupari- ja/tai sinkkiyhdisteet, polymeerisiin, komplekseja muodostaviin typpiyhdisteisiin, mahdollisesti lisäten vettä,  
15 saadaan erittäin konsentroituja vesiliukoisia tahnoja ja juoksevia konsentraatteja, joita voidaan vedellä laimentamisen jälkeen käyttää puun kyllästämiseen.

          Kyllästysliuoksia voidaan käyttää puun suojaukseen toisaalta käsin toteutettavin menetelmin, kuten esimerkik-  
20 si ruiskuttamalla, sivelemällä, upottamalla tai imeyttämällä altaassa, tai teollisin menetelmin, kuten esimerkik- si painemenetelmällä, vaihtuvapainemenetelmällä tai kaksoisvakuumimenetelmällä. "Puuksi" on ymmärrettävä sekä massiivinen puu että puupohjaiset materiaalit, esimerkiksi  
25 lastulevy ja vaneri.

          Puunsuoja-aineen kiinnitys puuhun voidaan tehdä esimerkiksi normaaliolosuhteissa, esimerkiksi lämpötilassa  
5 - 35 °C esimerkiksi 1 - 4 viikossa, mutta myös erityis- menetelmin, esimerkiksi kuumahöyrykäsittelyllä (noin 100 -  
30 150 °C) tai suurtaajuuskäsittelyllä.

          Kiinnitys kuivaamoissa, esimerkiksi lämpötilassa 50 - 80 °C, esimerkiksi 12 - 24 tunnin ajan, on myös mahdol- lista.

          Vesipohjaisen kyllästysliuoksen pH on yleensä alu-  
35 eella 7,5 - 10. Lisäämällä happoja liuoksen pH on myös

mahdollista säätää arvon 7,5 alapuolelle, noin arvoon 6,0 asti.

5           Konsentraatit tai liuokset voidaan värjätä vesiliu-  
koisilla väriaineilla tai väriaine- ja/tai pigmenttiformu-  
loilla.

10           Käytettävien polymeeristen, komplekseja muodosta-  
vien typpiyhdisteiden määrä mitoitetaan kulloinkin sellai-  
seksi, että se sekä riittää metallien, erityisesti kuparin  
ja/tai sinkin kompleksointiin että takaa kyllästysliuoksen  
tunkeutumisen puuhun.

          Keksintöä valaistaan seuraavin esimerkein.

          Vertailuesimerkki A (ei keksinnön mukainen)

25,0 % Cu-HDO:ta

22,5 % dietyleenitriamiinia

15   12,5 % nitrilotrietikkahappoa

40,0 % vettä

          Liuos laimennetaan vedellä suhteessa 2 osaa liuos-  
ta + 98 osaa vettä. Käyttöpitoisuus on 2 % vedessä.

20           Kyllästettiin kulloinkin 20 mäntypintapuukapula  
(15 x 25 x 50 mm) ja huuhdottiin useaan kertaan vedellä I.  
4 viikkoa normaalilämpötilassa (20 °C) kestäneen käsitte-  
lyn ja II. kuumahöyrykäsittelyn (1 tunti, 100 °C) ja 4  
tunnin jäähtytyksen jälkeen, otettiin talteen huuhteluvesi  
ja määritettiin sen kuparipitoisuus. Huuhtoutuneen kuparin  
25   määrä laskettiin puussa ennen huuhtomista olleeseen koko-  
naiskuparimäärään nähden. Ei huuhtoutumista = 0 %, täydell-  
linen huuhtoutuminen = 100 %.

Huuhtoutuminen:

I. 15,5 % kuparista

30   II. 25,1 % kuparista.

          Vertailuesimerkki B (ei keksinnön mukainen)

13,5 % K-HDO:ta

6,25 % nitrilotrietikkahappoa

6,25 % boorihappoa

35   6,25 % dietyleenitriamiinia

- 5,0 % etanoliamiinia  
 4,0 %  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CoCO}_3$ :a  
 58,75 % vettä  
 (vastaa 12,5 %:a Cu-HDO:ta)
- 5 Käyttöpitoisuus 4 %.  
 Huuhtoutuminen:  
 I. 17,8 % kuparista  
 II. 28,5 % kuparista
- Vertailuesimerkki C (ei keksinnön mukainen)**
- 10 25,0 % Cu-HDO:ta  
 17,5 % dietyleenitriamiinia  
 5,0 % etanoliamiinia  
 12,5 % viinihappoa  
 12,5 % boorihappoa
- 15 27,5 % vettä  
 Käyttöpitoisuus 2 %.  
 Huuhtoutuminen:  
 I. 6,5 % kuparista
- Tunkeutumissyvyyden määrittämiseksi kyllästettiin
- 20 mäntypölkkyjä (pituus 1,20 m, läpimitta 20 - 24 cm, poik-  
 kipinnat tiivistetty sivelemällä, pintapuun paksuus yli  
 30 mm) painemenetelmällä (1 tunti alipaineessa, 2 tuntia  
 paineessa). Kuparin tunkeutumissyvyyden määrittämiseksi  
 katkaistiin kyllästetyt puut keskeltä, käsiteltiin leik-  
 25 kauspinnat 4-[pyridyyli-(2)-atso]-resorsinolimono-
- suolamonohydraatilla (värjäytyy punaiseksi kuparin läsnä  
 ollessa) ja mitattiin kuparin tunkeutumissyvyys. Kussakin  
 kokeessa kyllästettiin yleensä 3 pölkkyä.
- Saatiin seuraavat keskimääräiset tunkeutumissyvy-
- 30 det:
- |                            |         |         |         |
|----------------------------|---------|---------|---------|
| Cu:n tunkeutuminen:        | 10,5 mm | 12,0 mm | 9,8 mm  |
| Pintapuun keskim. paksuus: | 37,2 mm | 35,1 mm | 40,0 mm |
- Vertailuesimerkki D (ei keksinnön mukainen)**
- 25,0 % bis-(N-fenyylidiatseniumdioksi)kuparia  
 35 30,0 % dipropyleenitriamiinia

- 12,5 % nitrilotrietikkahapoa  
 12,5 % boorihappoa  
 20,0 % vettä  
 Käyttöpitoisuus 2 %.
- 5   Huuhtoutuminen:  
 I.  12,5 % kuparista  
 II. 24,1 % kuparista  
       **Esimerkit (keksinnön mukaisia)**  
       **Esimerkki 1**
- 10   25 % Cu-HDO:ta  
 19 % PEI:tä, n noin 100  
 56 % vettä  
 Käyttöpitoisuus 2 %.  
 Huuhtoutuminen:
- 15   I.  4,2 % kuparista  
 II. 5,1 % kuparista  
 Kuparin tunkeutuminen painemenetelmää käytettäessä:  
 Mäntypölkyt (1 tunti alipaineessa, 2 tuntia paineessa)  
 35,3 mm   38,5 mm   32,1 mm
- 20   Kuparin tunkeutuminen vastaa pintapuun paksuutta ja ulot-  
 tuu sydänpuun rajalle.  
       **Esimerkki 2**  
 25 % bis(N-fenyylidiatseniumdioksi)kuparia  
 19 % PEI:tä, n noin 500
- 25   56 % vettä  
 Käyttöpitoisuus 2 %.  
 Huuhtoutuminen:
- 30   I.  3,3 % kuparista  
 II. 4,5 % kuparista  
 Kuparin tunkeutuminen painemenetelmää käytettäessä:  
 30,5 mm   36,2 mm   32,5 mm  
 Kuparin tunkeutuminen vastaa pintapuun paksuutta ja ulot-  
 tuu sydänpuun rajalle.

**Esimerkki 3**

25 % bis(C<sub>5-7</sub>-alkyyliatseniumdioksi)kuparia

20 % PEI:tä, n noin 500

55 % vettä

5   Huuhtoutuminen:

I. 5,5 % kuparista

Kuparin tunkeutuminen painemenetelmää käytettäessä (pölkkyjen pituus 80 cm, läpimitta 18 cm): 30,7 mm

10   Kuparin tunkeutuminen vastaa pintapuun paksuutta ja ulottuu sydänpuun rajalle.

**Esimerkki 4**

13,5 % K-HDO:ta

7,5 % 2-etyyliheksaanihappoa

10,0 % PEI:tä, n noin 100

15   4,0 % Cu(OH)<sub>2</sub>CuCO<sub>3</sub>:a (≡ 12,5 % Cu-HDO:ta)

65,0 % vettä

Käyttöpitoisuus 4 %.

Huuhtoutuminen:

I. 3,6 % kuparista

20   II. 4,5 % kuparista

Kuparin tunkeutuminen painemenetelmää käytettäessä:

35,5 mm   32,0 mm   40,1 mm

Kuparin tunkeutuminen vastaa pintapuun paksuutta ja ulottuu sydänpuun rajalle.

25                   **Esimerkki 5**

13,5 % K-HDO:ta

6,25 % 2-etyyliheksaanihappoa

6,25 % boorihappoa

11,25 % PEI:tä, n noin 50

30   4,0 % Cu(OH)<sub>2</sub>CuCO<sub>3</sub>:a (≡ 12,5 % Cu-HDO:ta)

58,75 % vettä

Käyttöpitoisuus 4 %.

Huuhtoutuminen:

I. 6,1 % kuparista

35   II. 5,9 % kuparista

Kuparin tunkeutuminen painemenetelmää käytettäessä:

31,1 mm 37,8 mm 35,0 mm

Kuparin tunkeutuminen vastaa pintapuun paksuutta ja ulottuu sydänpuun rajalle.

5                   **Esimerkki 6**

13,5 % K-HDO:ta

5,0 % 2-etyyliheksaanihappoa

11,0 % PEI:tä, n noin 100

4,7 % kupariboraattia

10 65,8 % vettä

Käyttöpitoisuus 4 %.

Huuhtoutuminen:

I. 3,5 % kuparista

II. 4,0 % kuparista

15 Kuparin tunkeutuminen painemenetelmää käytettäessä:

38,5 mm 44,5 mm 31,7 mm

Kuparin tunkeutuminen vastaa pintapuun paksuutta ja ulottuu sydänpuun rajalle.

**Esimerkki 7**

20 13,5 % K-HDO:ta

5,0 % 2-etyyliheksaanihappoa

5,0 % fluorifosforihappoa

12,5 % PEI:tä, n noin 500

4,0 %  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ :a

25 60,0 % vettä

Käyttöpitoisuus 4 %.

Huuhtoutuminen:

I. 4,3 % kuparista

II. 3,8 % kuparista

30 Kuparin tunkeutuminen painemenetelmää käytettäessä (pölkkyjen pituus 80 cm, läpimitta 18,5 cm): 29,7 mm

Kuparin tunkeutuminen vastaa pintapuun paksuutta ja ulottuu sydänpuun rajalle.

**Esimerkki 8**

- 13,5 % K-HDO:ta  
 6,25 % 2-etyyliheksaanihappoa  
 6,25 % boorihappoa  
 5 9,5 % PEI:tä, n noin 100  
 3,00 % dipropyleenitriamiinia  
 4,00 %  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ :a ( $\equiv$  12,5 % Cu-HDO:ta)  
 57,50 % vettä  
 Käyttöpitoisuus 4 %.
- 10 Huuhtoutuminen:  
 I. 5,0 % kuparista  
 II. 5,0 % kuparista  
 Kuparin tunkeutuminen painemenetelmää käytettäessä:  
 32,5 mm 40,7 mm 37,5 mm
- 15 Kuparin tunkeutuminen vastaa pintapuun paksuutta ja ulottuu sydänpuun rajalle.

**Esimerkki 9**

- 13,5 % K-HDO:ta  
 6,25 % 2-etyyliheksaanihappoa  
 20 6,25 % boorihappoa  
 8,5 % PEI:tä, n noin 100  
 5,0 % polyamidoamiinia  
 4,0 %  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ :a  
 56,5 % vettä
- 25 Käyttöpitoisuus 4 %.  
 Huuhtoutuminen:  
 I. 4,8 % kuparista  
 II. 5,6 % kuparista  
 Kuparin tunkeutuminen painemenetelmää käytettäessä (pölkkyjen pituus 80 cm, läpimitta 18,5 cm): 28,7 mm
- 30 Kuparin tunkeutuminen vastaa pintapuun paksuutta ja ulottuu sydänpuun rajalle.

**Esimerkki 10**

18,25 % trietanoliamiinin ja dietyleenitriamiinin kondensaatiotuotetta suhteessa 1:1

13,50 % K-HDO:ta

5 6,25 % boorihappoa

4,00 %  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ :a ( $\equiv$  12,5 % Cu-HDO:ta)

58,00 % vettä

Käyttöpitoisuus 4 %.

Huuhtoutuminen:

10 I. 6,7 % kuparista

II. 5,9 % kuparista

**Esimerkki 11**

13,5 % K-HDO:ta

18,0 % 2-etyyliheksaanihappoa

15 10,5 % dimetyylialkyyliamiinia ( $\text{C}_{12-14}$ )

9,5 % N,N-bis-(3-aminopropyyli)lauryyliamiinia

10,0 % PEI:tä, n noin 100

4,0 %  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ :a ( $\equiv$  12,5 % Cu-HDO:ta)

34,5 % vettä

20 Käyttöpitoisuus 2,5 %.

Huuhtoutuminen:

I. 5,5 % kuparista

II. 6,0 % kuparista

**Esimerkki 12**

25 8,4 % K-HDO:ta

10,0 % 2-etyyliheksaanihappoa

10,0 % dimetyylialkyyliamiinia ( $\text{C}_{12-14}$ )

6,7 % PEI:tä, n noin 100

2,7 %  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ :a

30 6,7 % tridemia

10,0 % etoksyloitua kookosrasva-amiinia (tiheys 0,96 g/cm<sup>3</sup>  
lämpötilassa 50 °C)

Käyttöpitoisuus 4 %.

Huuhtoutuminen:

35 I. 2,5 % kuparista

II. 2,6 % kuparista

**Esimerkki 13**

- 8,4 % K-HDO:ta  
 10,0 % 2-etyyliheksaanihappoa  
 10,0 % dimetyylialkyyliamiinia (C<sub>12-14</sub>)  
 5 6,7 % PEI:tä, n noin 100  
 2,7 % Cu(OH)<sub>2</sub>CuCO<sub>3</sub>:a  
 6,7 % fenpropimorfia  
 10,0 % etoksyloitua kookosrasva-amiinia (tiheys 0,96 g/cm<sup>3</sup>  
 lämpötilassa 50 °C)  
 10 3,5 % etoksyloitua nonyyliifenolia, etoksyloitumisaste noin  
 10  
 2,0 % vettä  
 Käyttöpitoisuus 4 %.  
 Huuhtoutuminen:  
 15 I. 1,5 % kuparista  
 II. 2,0 % kuparista

**Esimerkki 14**

- 8,4 % K-HDO:ta  
 5,0 % 2-etyyliheksaanihappoa  
 20 6,7 % PEI:tä, n noin 100  
 2,7 % Cu(OH)<sub>2</sub>CuCO<sub>3</sub>:a  
 16,7 % N-bentsyyli-N-C<sub>12-14</sub>-alkyyli-N,N-dimetyyliammonium-  
 kloridia  
 60,5 % vettä  
 25 Käyttöpitoisuus 4 %.  
 Huuhtoutuminen:  
 I. 2,5 % kuparista  
 II. 2,7 % kuparista

**Esimerkki 15**

- 30 13,5 % K-HDO:ta  
 5,0 % 2-etyyliheksaanihappoa  
 9,0 % PEI:tä, n noin 100  
 4,0 % Cu(OH)<sub>2</sub>CuCO<sub>3</sub>:a  
 5,0 % propikonatsolia

12,5 % etoksyloitua nonyylifenolia, etoksyloitumisaste  
noin 15

2,5 % propyleeniglykolia

62,0 % vettä

5 Käyttöpitoisuus 4 %.

Huuhtoutuminen:

I. 3,5 % kuparista

II. 4,9 % kuparista

**Patenttivaatimukset**

5 1. Puunsuoja-aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää N-organodiatseniumdioksiyhdisteen metallisuolaa ja komplekseja muodostavaa polymeeristä amiinia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puunsuoja-aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää N-sykloheksyyli-diatseniumdioksikuparia.

10 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puunsuoja-aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää polyetyleni-imiiniä.

4. Menetelmä puun suojaamiseksi, t u n n e t t u siitä, että puu käsitellään patenttivaatimuksen 1 mukaisella aineella.

15

**Patentkrav**

20

1. Träskyddsmedel, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller ett metallsalt av en N-organodiazoniumdioxiförening och en komplexbildande polymer amin.

25 2. Träskyddsmedel enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller N-cyklohexyldiazoniumdioxikoppar.

3. Träskyddsmedel enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller polyetylenimin.

30 4. Förfarande för skyddande av trä, k ä n n e t e c k n a t av att träet behandlas med ett medel enligt patentkrav 1.