



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 59548
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10.09.1981

Patentimodellat

(51) Kv.ik.³/Int.Cl.³ B 27 K 3/34, C 09 D 5/14,
A 01 N 55/08

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	761879
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	29.06.76
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	29.06.76
(41) Tullut julkaisuaik — Blivit offentlig	30.12.77
(44) Nähtävääkseen ja kuul.julkaisuun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.05.81

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet

- (71) BASF Aktiengesellschaft, D-6700 Ludwigshafen, Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Wolfgang Reuther, Ziegelhausen, Knut Oppenlaender, Ludwigshafen am Rhein, Paul Raff, Ludwigshafen am Rhein, Ernst-Heinrich Pommer, Limburgerhof, Manfred Siegler, Frankenthal, Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Boorihappo-alkyleenioksidi-additiotuotetta sisältävä puunsuoja-aine - Trädskyddsmedel innehållande en borsyra-alkylenoxid-additionsprodukt

Esiteltävä keksintö kohdistuu puunsuoja-aineeseen, joka vaikuttavana aineena sisältää 1-30 paino-% boorihappo-alkyleenioksidi-additiotuotetta, jossa boorihapon ja alkyleenioksidin moolisuhde on 1:1-1:5 ja jossa alkyleenioksidi sisältää 2-8 hiiliatomia.

Tunnetaan boorihapon käyttö puun suojaamiseksi hyönteisiltä ja sieniltä (Chemical Week, July 26, 1972 sivu 43).

On havaittu, että boorihappo-alkyleenioksidi-additiotuotteilla on voimakas tuhoava vaikutus puuta tuhoaviin hyönteisiin ja sieniin ja ovat ne siksi hyvin sopivia puunsuoja-aineiksi. Puulla ymmärretään sekä massiivista puuta että puutuotteita, joita voidaan valmistaa puun osista, esimerkiksi puulastuista.

Erittäin hyvän fungisidisen vaikutuksen lisäksi additiotuotteet vaikuttavat myös puuta tuhoaviin hyönteisiin, kuten Hylotrupes bajulus, Anobium punctatum ja Lyctus brunneus sekä termiitteihin. Seuraavia puuta tuhoavia sieniä sekä mädätys-, laho- ja homesieniä voidaan torjua keksinnön mukaisten vaikutusaineiden avulla: Coniphora cerebella, Merulius Lacrimans, Lentinus lepideus, Lenzites trabea, Porio vaporaria, Polystictus (Coriolus) versicolor, Paxillus panuoides, Stereum purpureum, Fomes annosus, Bisporella effusa, Stachybotrys atra, Chaetomium globosum, Trichoderma viride, Aspergillus niger, Hermiscium spec., Stemphylium spec.

Päinvastoin kuin boorihappo ja booraksi, jotka eivät huonon liukoisuutensa vuoksi orgaanisiin liuottimiin sovi vaikutusaineiksi niin-
 sanottuihin öljyisiin puunsuoja-aineisiin, ovat boorihappo-alkyleenioksidi-
 additiotuotteet erittäin hyvin liukenevia tavanomaisiin aromaattisiin ja
 alifaattisiin liuottimiin; myös näiden vaikutusaineiden sekoitettavuus
 liuotinainepitoisiin valmisteisiin muiden fungisidien ja insektisidien kanssa,
 joita käytetään puun suojaamiseen, on hyvä. Tällaisina muina sekoitusosa puolina
 mainittakoon esimerkiksi N-sykloheksyyli-N-nitrosohydreksyyliamiinin alumiini-
 suola pentakloorifenoli, kloorinaftaliini, N-dikloorifluorimetyyli-¹itio-N',N'-
 dimetyyli-N-fenyylisulfonyylidiamidi, N-fenyyl-N,N'-dimetyyli-N'-dikloorifluo-
 rimetyyli-¹itiosulfonyylidiamidi. Liuotinainepitoisten puunsuojavalmisteiden lisäksi,
 joita voidaan levittää puulle kasto-, sively- tai ruiskutusmenetelmien avulla,
 voidaan vaikutusainetta veteen liuotettuna lisätä myös puuvalmisteita valmis-
 tettaessa käytettyihin liimoihin. Sideaineina puutuotteita valmistettaessa
 tulevat kysymykseen urea-formaldehydi, melamiini-formaldehydi, ureaformal-
 dehydi-melamiini- sekä isosyanaattihartsit. Koska vaikutusaineliuokset
 voidaan sekoittaa suoraan liimaan ei, päinvastoin kuin boorihappoa käytet-
 täessä, tarvitse pelätä kokkareiden muodostumista, mikä johtaa huonoon vai-
 kutusaineen jakautumiseen. Sekoitettaessa boorihappoa puulastujen kanssa
 ennen liimausta esiintyy tunnetusti vaikeuksia homogeenisen jakautumisen
 saamiseksi. Tämän lisäksi voidaan vaikutusaineen vesiliuoksia käyttää myös
 puun kyllästyksessä painekattilamenetelmää käyttäen.

Hyönteisten ja sienien aiheuttamalta tuholta suojattava puu käsitel-
 lään puunsuoja-aineella siten, että vaikutusaine jakautuu mahdollisimman
 tasaisesti puun pinnalle ja tunkeutuu mahdollisimman syvälle puuhun. Pinnan
 käsittelyyn tarvittava määrä on noin 5 - 100 grammaa vaikutusainetta neliö-
 metriä kohden. Puuta kastettaessa tai puulastuja käsiteltäessä puutuotteita
 valmistettaessa tarvittava määrä on noin 5 - 25 prosenttia vaikutusainetta
 kuivasta puumassasta laskettuna. Sopivia liuottimia vaikutusainetta varten
 ovat esimerkiksi vesi tai orgaaniset nesteet, esimerkiksi bensiinijakeet,
 jotka sisältävät aina 30 painoprosenttiin asti aromaatteja tai itsekuivuvat
 öljyt, joita käytetään sivelytekniikassa, edelleen alkoholit, esterit, keto-
 nit ja glykolieetterit. Vaikuttava aine voidaan sekoittaa myös kiinteiden
 kantoaineiden kanssa, kuten esimerkiksi saven, piigeeelin, kalkkipölyn tai
 piimaan kanssa. Vaikutusaineita valmistetaan siten, että 2 - 8 hiiliatomia
 sisältävien alkyleneoksidien annetaan reagoida orto-boorihapon kanssa mooli-
 suhteessa 5:1 - 1:1 aprotonisten orgaanisten liuottimien läsnäollessa
 100 - 160°C:n lämpötilassa tai katalyyttisten määrien kanssa emäksiä tai

Lewishappoja 70 - 120°C:n lämpötilassa suljetussa systeemissä 4 - 9 baarin paineessa.

Puunsuoja-aineet sisältävät noin 1 - 30 painoprosenttia boorihappo-alkyleenioksidit-additiotuotteita.

Lähtöyhdisteenä on orto-boorihappo, muita lähtöaineita ovat alkyleenioksidit, jotka sisältävät 2 - 8 C-atomia. Tällöin tulevat kyseeseen ennen kaikkea alifaattiset alkyleenioksidit, kuten etyleenioksidi, propyleenioksidi, 1,2- ja 2,3-butyleenioksidi, isobutyleenioksidi tai aralifaattiset alkyleenioksidit kuten styreenioksidi. Oksideja voidaan käyttää myös seoksina. Tässä tapauksessa saadaan oksalkyloitujen boorihappojen seos.

Aprotonisina orgaanisina liuottimina ymmärretään keksinnön mukaan sellaisia, joiden molekyylissä ei ole liikkuvaa vetyatomia. Ne voivat olla polaarisia tai ei-polaarisia. Polaarisisista liuottimista mainittakoon asetonit, dioksaani, dimetyylformamidi, formamidi, dimetylasetaamidi, ei-polaarisista esimerkiksi hiilitetrakloridi.

Reaktio voidaan suorittaa 100 - 160°C:n, edullisesti 120 - 150°C:n lämpötilassa ilman katalyyttien lisäämistä. Edullisesti käytetään kuitenkin emäksien tai Lewishappojen läsnäoloa, koska nämä reagenssit vaikuttavat katalyyttisesti. Emäksinä voidaan käyttää tertiäarisii amiineja kuten dimetyyllidodekyylamiinia tai katalyyttisiä määriä alkalia kuten natriumhydroksidia tai alkoksiedeja kuten natriummetylaattia tai kalium-tert-butylaattia, Lewishapoista mainittakoon boorifluoridi-estteraatti, aluminiumkloridi tai sinkkikloridi. Tällöin lämpötilaksi valitaan 70 - 120°C, edullisesti 80 - 110°C.

Reaktio suoritetaan tarkoituksenmukaisesti tässä tapauksessa siten, että suljettuun systeemiin, esimerkiksi autoklaaviin, sijoitetaan aprotoninen liuotinaine ja 20 - 200 painoprosenttia - liuottimesta laskettuna - ortoboorihappoa ja -orto-boorihaposta laskettuna - mahdollisesti 0,1 - 5 painoprosenttia emäksiä tai Lewishappoja.

Tämänjälkeen lisätään puristamalla annettuja moolisuhteita vastaten orto-boorihaposta laskettuna 1 - 5-, edullisesti 3 - 4-kertainen molaarinen määrä alkyleenioksidia systeemiin ja kuunnetaan kuten mainittiin 70-120°C:n, edullisesti 80 - 110°C:n lämpötilaan. Paineen tulisi esityksen mukaan nousta 4 - 9, edullisesti 5 - 7 bariin. Reaktion kokonaiskestoaika on noin 3 - 8, edullisesti 5 - 6 tuntia.

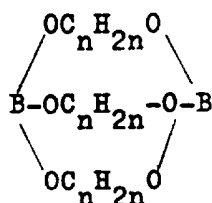
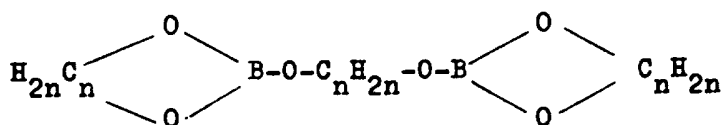
Reaktion päätyttyä ja paineen poistamisen jälkeen reaktioastiasta poistetaan liuotin ja reaktiovesi tislamalla.

Tällöin saadaan käytetyn alkyleenioksidimäärän ja -tyypin mukaan vesiliuoksisesta veteen liukenemattomaan ja nestemäisestä jäykkäjuoksuiseen oleva tuote, joka voidaan tunnistaa viskositeetin, UR-spektroskopian ja massaspektroskopian avulla.

Propoksiloitujen tuotteiden viskositeettimittaukset antavat - 20°C:ssa - alueella 1600 - 1700 cSt, butoksiloitutuotteiden noin 100 cSt olevia viskositeetteja.

IR-spektroskooppiset mittaukset antavat B-O-sidokset arvoilla 1310 - 1350 cm^{-1} .

Massaspektroskopiassa saadaan luonteenomaisia fragmentteja, jotka sallivat sen johtopäätöksen, että reaktiotuotteet, käytetyn boorihapon ja alkyleenioksidin välisen moolisuhteen mukaan ovat syklisiä estereitä, joissa esiintyy useimmiten seuraavat rakennekaavat:



Tällöin tarkoittaa n arvoa 2 - 8.

Keksinnönmukaisen menetelmän avulla saadut tuotteet voidaan puhdistaa esimerkiksi tislaamalla ja fraktioida. Niitä voidaan käyttää seoksina tai yksittäisinä jakeina.

Seuraavat esimerkit esittelevät keksintöä. Annetut osat ovat paino-osia.

Esimerkki 1

Ortoboorihappo/1,2-butyleenioksidi

93 osaa (1,5 moolia) o-boorihappoa

93 osaa dioksaania ja

2,79 osaa (3 paino-% o-boorihaposta laskettuna) dimetyylidodekyylamiinia sijoitetaan V₂A-sekoitusautoklaaviin ja sen jälkeen 432 osaa (6 moolia) 1,2-butyleenioksidia puristetaan annoksittain autoklaaviin 130-140°C:ssa. Saadaan kirkas, ruskea neste. Reagoimissuhde oksidikulutuksen mukaan 1:3,6.

Epoksidin jäännösosan ja dioksaani-reaktiovesi-seoksen poistamisen ja suurtyhjiötislauksen jälkeen saadaan 3 jaetta:

Jae I:	Kp _{0,7} 57°, 37 g	n _D ²⁰ = 1,4390
Jae II:	Kp _{0,5} 120 - 130°, 75 g	n _D ²⁰ = 1,4400 - 1,4404 D ₄ ²⁰ 0,995
Jae III:	Kp _{0,5} 145 - 160°, 17 g	n _D ²⁰ = 1,4411 - 1,4444 η ₂₀ = 98 cP (98,6 cSt)

(290 g hartsimaista jäännöstä)

Esimerkki 2

248 osaa (4 moolia) o-boorihappoa

248 osaa dioksaania ja

3,72 osaa (1,5 paino-% o-boorihaposta laskettuna) BF_3 -estteraattia sijoitetaan V_2A -autoklaaviin, lisätään 528 (12 moolia) etyleenioksidia annoksittain $110 - 120^\circ\text{C}$:n lämpötilassa ja reagoi nuteyleenioksidi sekä dioksaani-reaktiovesi-seos poistetaan tyhjiössä $90 - 100^\circ\text{C}$:n lämpötilassa ja 15 Hg-mm:n paineessa.

Saadaan 775 osaa tahnamaista, vahamaista (vaseliinimaista) yhdistettä. Reagoimissuhde oksidikulutuksen mukaan 1:3.

Paineistettu aika 6 tuntia. Paine 7 aty, lämpötila $110 - 115^\circ\text{C}$.

Jälkisekoitusaika 3 tuntia.

Esimerkki 3

Orto-boorihappo/1,2-butyleenioksidi

93 osaa (1,5 moolia) o-boorihappoa,

186 osaa dioksaania ja

2,79 osaa (3 paino-% o-boorihaposta laskettuna) Na-metylaattia sijoitetaan V_2A -autoklaaviin ja sitten lisätään

378 osaa (5,25 moolia) 1,2-butyleenioksidia annoksittain $135 - 140^\circ\text{C}$:ssa.

Paineistettu aika 6 tuntia, paine 7 atyä, lämpötila 138°C , jälkisekoitusaika 3 tuntia.

11 osaa reagoimatonta orto-boorihappoa poistetaan imun avulla reaktiovettä sisältävästä dioksaaniliuoksesta. Reaktiosuhde oksidikulutuksen mukaan 1:2,5.

Dioksaani-vesi-seoksen, reagoimattoman epoksidin ja suurtyhjiötislauksen jälkeen saadaan 3 jaetta.

Jae I: $\text{Kp}_{0,1}$ $53 - 55^\circ/23$ osaa kirkkaankeltaista öljyä,

Jae II: $\text{Kp}_{0,2}$ $95^\circ/14$ osaa kirkkaanruskeaa öljyä,

Jae III: $\text{Kp}_{0,3}$ $160^\circ/42$ osaa kirkkaanruskeaa öljyä.

(90 g hartsimaista jäännöstä)

Esimerkki 4

Orto-boorihappo/propyleenioksidi

248 osaa (4 moolia) o-boorihappoa,

7,44 osaa (3 paino-% o-boorihaposta laskettuna) dimetyylidodekyylamiinia ja

248 osaa dioksaania sijoitetaan V_2A -sekoitusautoklaaviin ja sitten

928 osaa (16 moolia) propyleenioksidia lisätään puristuksen alaisena annoksittain $100 - 110^\circ\text{C}$:n lämpötilassa.

Paineistusaika 8 tuntia, paine 8 atyä, lämpötila 108°C , jälkisekoitusaika 3 tuntia.

Ylimääräisen propyleenioksidin poistamisen sekä dioksaani-reaktiovesi-seoksen poistamisen jälkeen saadaan 1013 osaa vaalenakeltaista öljyä.
 d_{20}^{20} : 1,070 - 1,065, n_D^{20} : 1,444, η_{20} : 1695 cP, Kp_{760} : 270°C. Reagoimissuhde oksidikulutuksen mukaan 1:3,3.

Esimerkki 5

Orto-boorihappo/2,3-butyleenioksidi

93 osaa (1,5 moolia) o-boorihappoa,

93 osaa dioksaania ja

2,79 osaa (3 paino-% o-boorihaposta laskettuna) dimetyylidodekyylamiinia lisätään V_2A -sekoitusautoklaavin ja sitten

432 osaa (6 moolia) 2,3-butyleenioksidia lisätään puristaen annoksittain 120 - 140°C:ssa,

Puristusaika: 8 tuntia, paine 8 atyä, lämpötila 138°C, jälkisekoitus aika 3 tuntia.

Reaktiosuhde oksidikulutuksen mukaan 1:2,35.

Jäännösepoksidin ja dioksaani-reaktiovesi-seoksen poistamisen sekä suurvakuumitislauksen jälkeen saadaan 3 jaetta vaaleankeltaisesta värittömmään olevina nesteinä.

Jae I: $Kp_{0,4}$ 70° (37 g) n_D^{20} 1,4324, η_{20} = 135 cP (133,5 cSt)

Jae II: $Kp_{0,4}$ 90° (22 g) n_D^{20} 1,4330, η_{20} = 140 cP (139,5 cSt)

Jae III: $Kp_{0,4}$ 146° (95 g) n_D^{20} 1,4330, η_{20} = 145 cP (143,5 cSt)

(89 g hartsimaista jäännöstä).

Esimerkki 6

Orto-boorihappo/i-butyleenioksidi

124 osaa (2 moolia) o-boorihappoa

62 osaa (3 paino-% laskettuna o-boorihaposta) Na-metylaattia lisätään yhdessä V_2A -sekoitusautoklaaviin ja sitten

504 osaa (7 moolia) iso-butyleenioksidia puristetaan annoksittain 140 - 150°C:ssa.

Paineistettu aika 9 tuntia, paine 8 atyä, jälkisekoitus aika 3 tuntia.

Jäännösepoksidin ja dioksaani-reaktiovesi-seoksen poistamisen jälkeen alennetussa paineessa saadaan 290 osaa keltaista öljyä.

Reaktiosuhde oksidikulutuksen mukaan 1:1,15.

$Kp_{0,3}$ 105° η_{20} = 52,4 cP, D^{20} 1,028 pH 4,5
 = (51 cSt)

Esimerkki 7

Orto-boorihappo/styreenioksidi

62 osaa (1 mooli) o-boorihappoa

62 osaa dioksaania

1,86 osaa (3 paino-% o-boorihaposta laskettuna) dimetyylidodekyylamiinia ja 360 osaa (3 moolia) styreenioksidia lisätään yhdessä 2 litran V_2A -seko-

tusautoklaaviin, lämmitetään hitaasti ja sekoitetaan 6 tuntia 150°C:n lämpötilassa typpi-atmosfäärissä.

Dioksaanin poistamisen jälkeen tyhjiössä saadaan 350 osaa ruskeanpu-naista, jäykkäjuoksuista, veteen liukenematonta tuotetta. Reaktiosuhde oksidikulutuksen mukaan 1:2,4.

Esimerkki 8

Öljymäisen puunsuoja-aineen valmistamiseksi, joka sisältää 7,5 % boori-happo-propyleenioksidituotetta, sekoitetaan 7,5 osaa boori-happo-propyleenioksidituotetta (esimerkki 4) 13,7 osan kanssa keskimääräisen öljypitoisuuden (20 % kiinteää hartsia) omaavaa alkydihartsia. Tämän jälkeen lisätään 47,3 osaa aromaatteja sisältävää bensiiniä, suodatetaan tarvittaessa epäpuh-tauksien poistamiseksi ja lisätään alifaattipitoista bensiiniä 100 paino-osaan asti.

Esimerkki 9

Vastaavalla tavalla valmistetaan öljypitoinen puunsuoja-aine, joka sisältää 15,1 % vaikuttavaa ainetta. Aromaattipitoista bensiiniä käytettiin kuitenkin 47,3 osan asemesta vain 39,7 osaa.

Esimerkki 10

Puuta hävittäviin sieniin kohdistuvan vaikutuksen määrittämiseksi sivel-tiin männyn pintapuuta ja pyökkipuuta oleville paloille, joiden koko oli 50 x 50 x 15 mm, kullekin 200 g/m² oleva määrä esimerkeissä 8 ja 9 esitettyä öljymäistä puunsuoja-ainetta. Neljä viikkoa kestäneen varastoinnin jälkeen sijoitettiin käsitellyt puupalat yhdessä käsittelemättömien kanssa lasimal-joihin, joissa oleva ravintoaine sisälsi koesieninä lajeja Coniophora cerebella ja Polystictus (Coriolus) versicolor. Maljat sijoitettiin sitten ilmastointitilaan, jonka lämpötila oli 22°C ja suhteellinen kosteus 70 %.

Neljä kuukautta kestäneen koeajan jälkeen puhdistettiin puukappaleet kiinnitarttuneesta sienirihmastosta ja kuivattiin. Tämän jälkeen todettiin painohäviöt ja puun tuhoutumisaste.

Boori-happopropyleeni- oksidituotetta val- misteessa	Coniophora cerebella (mäntypuu) painohäviö	hajaantu- misaste	Polystictus versicolor (pyökkipu) painohäviö	hajaantumisaste
%	%		%	
7,5	0	1	2	2a
15,1	0	1	0	1
vertailu (käsittelemätön)	21	3b/4a	18	3b

Arviointiasteikko 1 vahingoittumaton

2a paikoittain vähäistä vahingoittumista

2b kokonaisuudessaan vähän vahingoittunut

ilman (käsittelemätön)	3	3
------------------------	---	---

- 0 koekappale kasvuvapaa
- 1 koekappaleelle kasvanut vain sivupinnoille
- 2 koekappaleelle kasvanut huomattavasti
- 3 koekappale täysin kasvun peittämä

Patenttivaatimus:

Puunsuoja-aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 1-30 paino-% boorihappo-alkyleenioksidi-additiotuotetta, jossa boorihapon ja alkyleenioksidin moolisuhde on 1:1-1:5 ja jossa alkyleenioksidi sisältää 2-8 hiiliatomia.

Patentkrav:

Träskyddsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller 1-30 vikt-% av en borsyra-alkylenoxid-additionsprodukt, i vilken molförhållandet av borsyra till alkylenoxid är 1:1-1:5 och i vilken alkylenoxiden innehåller 2-8 kolatomer.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-