

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2012.11.01	(73) Titular(es): ARCH TIMBER PROTECTION LIMITED WHELDON ROAD, CASTLEFORD WEST YORKSHIRE WF10 2JT GB
(30) Prioridade(s): 2011.11.04 GB 201119139	
(43) Data de publicação do pedido: 2014.09.17	
(45) Data e BPI da concessão: 2016.05.04 134/2016	(72) Inventor(es): CRAIG ANDREW MARS KEVIN HUGHES ANDREW HUGHES GB GB GB
	(74) Mandatário: VASCO STILLWELL DE ANDRADE RUA CASTILHO, 165 1070-050 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **ADITIVOS PARA UTILIZAÇÃO NA CONSERVAÇÃO DE MADEIRA**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UMA FORMULAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA MADEIRA QUE COMPREENDE UM AGENTE BIOCIDA QUE É UM IÃO DE COBRE OU ZINCO COMPLEXADO COM UM COMPOSTO DE AMINO SELECIONADO A PARTIR DO GRUPO QUE CONSISTE EM AMÓNIA, UMA AMINA OU ALCANOLAMINA HIDROSSOLÚVEL E UM ÁCIDO AMINOCARBOXÍLICO E UM POLÍMERO CATIÓNICO, BEM COMO A SOLUÇÕES DE TRATAMENTO QUE COMPREENDEM UMA TAL FORMULAÇÃO E MÉTODOS PARA O TRATAMENTO DE MADEIRA OU OUTRO MATERIAL CELULÓSICO UTILIZANDO A DITA FORMULAÇÃO.

RESUMO

ADITIVOS PARA UTILIZAÇÃO NA CONSERVAÇÃO DE MADEIRA

A presente invenção refere-se a uma formulação de conservação da madeira que compreende um agente biocida que é um ião de cobre ou zinco complexado com um composto de amino selecionado a partir do grupo que consiste em amónia, uma amina ou alcanolamina hidrossolúvel e um ácido aminocarboxílico e um polímero catiónico, bem como a soluções de tratamento que compreendem uma tal formulação e métodos para o tratamento de madeira ou outro material celulósico utilizando a dita formulação.

DESCRIÇÃO

ADITIVOS PARA UTILIZAÇÃO NA CONSERVAÇÃO DE MADEIRA

A presente invenção refere-se a formulações de conservação de madeira e métodos para o tratamento de madeira e outro material celulósico. Em particular, refere-se a formulações que contêm um polímero com carga positiva que potencia a penetração dos ingredientes ativos também presentes na formulação para o interior da madeira ou outro material celulósico.

Existem atualmente no mercado muitos tipos de tratamentos de conservação da madeira. Estes podem ser aplicados diretamente sobre a superfície, pintados, ou através de tratamentos de imersão a pressão de vácuo. Durante a aplicação industrial de conservantes, o madeiramento é tipicamente impregnado com a solução de tratamento para alcançar uma penetração do tipo de casca ou de célula completa para o interior do substrato.

Dependendo da espécie de madeira a ser tratada e da utilização final, a profundidade de penetração da solução conservante para o interior do madeiramento pode ter um impacto significativo sobre a vida de serviço útil do madeiramento tratado.

Uma fábrica de tratamento industrial típica consistirá de um tanque de armazenamento para manter a solução de tratamento e uma autoclave. O madeiramento é carregado na autoclave que é depois inundada com solução de tratamento. São aplicadas combinações de vácuo e pressão para alcançar a penetração necessária de conservante no madeiramento.

Durante o processo de tratamento, é consumida uma quantidade de solução conservante por meio de absorção para o interior do madeiramento. Isto representa tipicamente uma quantidade relativamente pequena do volume total de solução utilizado para inundar a autoclave. Isto gera um cenário pelo

qual a solução de tratamento é repetidamente exposta ao madeiramento. A idade média da solução de tratamento aumenta como uma função das taxas de renovação de solução. Isto pode estender-se desde vários dias a muitos meses. Portanto, a solução é repetidamente exposta ao madeiramento.

Observou-se que a capacidade do conservante para penetrar no substrato de madeiramento, à medida que a solução é repetidamente exposta ao madeiramento, pode deteriorar-se muito significativamente. Isto pode ter consequências significativas para a vida de serviço útil do artigo tratado.

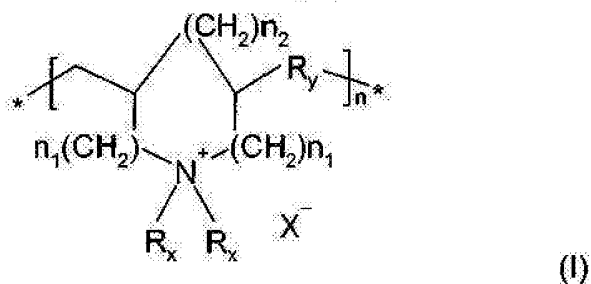
Os conservantes de madeira tendem a ser neutros ou alcalinos e os pHs elevados podem solubilizar substâncias químicas encontradas no madeiramento e durante o processo de impregnação o madeiramento gera subprodutos aniônicos. Esta combinação de subprodutos aniônicos e extratos de madeiramento podem impedir a penetração dos conservantes da madeira através do madeiramento.

Verificou-se que a adição de determinados polímeros altamente catiónicos às soluções de conservação da madeira pode melhorar significativamente a absorções e penetração da solução de conservação para o interior da madeira a ser tratada.

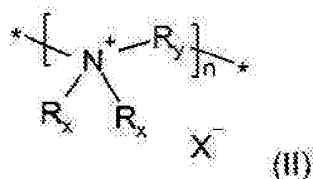
Os documentos WO 2011/080051, WO 2009/092775 e Nikiforova *et al.* no Russian Journal of Applied Chemistry (2010) vol. 83, n.º 7, pp 1170-1175 descreve formulações com um ou mais dos componentes das formulações da presente invenção, mas não descrevem nem sugerem as formulações da presente invenção ou a sua capacidade para potenciar a absorção de biocidas nelas contidos.

Consequentemente, num primeiro aspeto, a presente invenção proporciona uma formulação de conservação da madeira que compreende um agente biocida que é um ião de cobre ou zinco complexado com um composto de amino selecionado a partir do grupo que consiste em amónia, uma amina ou alcanolamina hidrossolúvel e um ácido aminocarboxílico, e um polímero catiónico selecionado a partir do grupo que consiste em:

(i) um composto de fórmula (I)

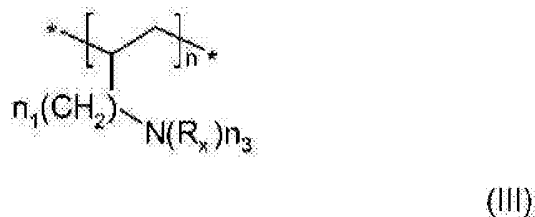


(ii) um composto de fórmula (II)



• •

(iii) um composto de fórmula (III)



nos quais:

n = 3 a 5000;

$$n_1, = 0, 1 \text{ ou } 2;$$
$$n_2 = 0 \text{ ou } 1;$$

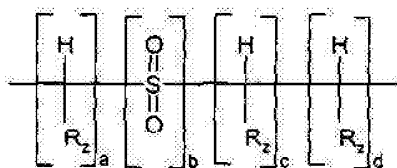
$n_3 = 2$ ou 3 e quando $n = 3$ o átomo de azoto porta uma carga positiva e está presente um contra-íão X^- ;

grupos R_x , que podem ser idênticos ou diferentes, são hidrogénio ou um alquilo, alquenilo, alquinilo, alcanoxilo, arilo cíclico, de cadeia linear ou ramificada, $-(C=O)H$, $-(C=O)R_n$, $-CO_2H$, $-CO_2R_n$, $-CH_2CO_2H$, $-CH_2CO_2R_n$, $CH_2NR_nR_n$, $-(C=O)NR_nR_n$, $-CN$, $-(CH_2)_n-O-R_n$, nos quais;

grupos R_n , que podem ser idênticos ou diferentes, são hidrogénio ou alquilo, alquenilo, alquinilo, alcanoxilo ou arilo cíclico, de cadeia linear ou ramificada;

$$n_4 = 2 \text{ ou } 3;$$

R_y é da fórmula (IV)



(IV)

na qual;

$R_z = \text{H}$ ou OH ;

$a = 0$ a 10 ;

$b = 0$ a 1 ;

$c = 0$ a 10 ;

$d = 0$ a 10 ;

X^- é qualquer anião selecionado a partir de cloreto, brometo, iodeto, fluoreto, sulfato, fosfato, carboxilato especialmente propionato e lactato, carbonato, bicarbonato, nitrato, nitrito, hidróxido, cianeto; e

* representa as ligações que conectam as unidades de repetição dentro da cadeia principal do polímero.

Os grupos R_x são preferentemente C_{1-22} , mais preferentemente C_{1-16} , por exemplo, alquilo, alquenilo, alquinilo ou alcanoxilo C_{1-8} , ou C_{5-22} , mais preferentemente arilo C_{6-10} .

Do mesmo modo, os grupos R_n são preferentemente C_{1-22} , mais preferentemente C_{1-16} , por exemplo, alquilo, alquenilo, alquinilo ou alcanoxilo C_{1-8} , ou C_{5-22} , mais preferentemente arilo C_{6-10} . Os grupos arilo podem ser heteroaromáticos.

A massa molecular dos polímeros anteriores é tipicamente de até 1.000.000, preferentemente até 500.000, preferentemente pelo menos 1.000, mais preferentemente de entre 1.000 e 50.000.

Tal como discutido em maior detalhe abaixo, muitos conservantes de madeira contêm compostos metálicos biocidas, tais como compostos de cobre, nos quais os iões metálicos atuam como o fungicida primário. É conhecida na técnica a utilização de compostos que contêm azoto, como monoetanolamina, como um

agente de complexação para o ião metálico para potenciar a distribuição do metal para o interior da madeira. Em tais sistemas, o composto de azoto de complexação está tipicamente presente entre cerca de 5 e 25 % em peso dos ingredientes na formulação conservante de madeira concentrada que é fabricada. Em contraste, de acordo com a presente invenção, quando os polímeros catiónicos não são incluídos para as finalidades de complexação de um ião de cobre ou outro ião metálico mas sim para gerir extratos e subprodutos com carga negativa, a formulação conservante de madeira contém, preferentemente, 0,01 a 4 %, mais provavelmente 0,05 a 2 % em peso de um polímero catiónico como definido acima, mais preferentemente 0,1 a 1 %, ainda mais preferentemente 0,15 a 0,6 %. Estes valores referem-se à quantidade de polímero catiónico presente no concentrado de conservante de madeira conforme fabricado e fornecido ao local de tratamento. Tais formulações são tipicamente diluídas com água para formar soluções de tratamento que são soluções a 2-6 % numa base de m/v. A quantidade de polímero catiónico aplicada à madeira irá, portanto, ser correspondentemente menos em termos da percentagem em peso da solução de impregnação.

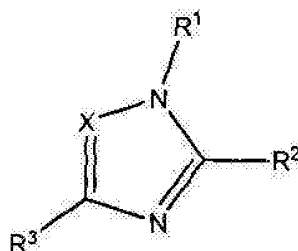
As formulações conservantes de madeira da invenção podem compreender um ou mais dos seguintes agentes ativos; biocidas contendo boro tais como ácido bórico, óxidos e sais dos mesmos e fungicidas orgânicos incluindo amidas fungicidas tais como procloraz, pentiopirad, diclofluanida e tolilfluanida; fungicidas de anilina como sedaxano e penflufeno; fungicidas de anilino pirimidina como pirimetanilo, ciprodinilo ou mepanipirima; compostos aromáticos fungicidas como clortalonilo, cresol, dicloran, pentaclorofenol, pentaclorofenol de sódio, 2-(tiocianatometil)-1,3-benzotiazol (TCMBC), diclorfeno, fludioxonilo e 8-hidroxi quinolina; compostos heterocíclicos fungicidas como dazomet, fenpropimorf, betoxazina e ácido dehidroacético; estrobilurinas tais como azoxistrobina;

compostos de amônio quaternário; azóis; isotiazolonas; potássio HDO (1-óxido de ciclohexilhidroxidiazeno, sal de potássio); compostos de pyrion tais como piritiona de sódio, piritiona de zinco, piritiona de cobre, 1-hidroxi-2-piridinona e dissulfureto de pirião e misturas dos mesmos. Agentes fungicidas orgânicos particularmente preferidos são compostos de amônio quaternário, azóis e misturas dos mesmos.

Compostos de amônio quaternário preferidos são compostos de amônio quaternário de trimetilalquilo como cloreto de cocotrimetilamônio; compostos de amônio quaternário de dialquildimetilo como cloreto de didecildimetilamônio, carbonato de didecildimetilamônio, bicarbonato de didecildimetilamônio, cloreto de dioctildimetilamônio e cloreto de octildecildimetilamônio, ou misturas dos mesmos; sais de alquildimetilamônio ou dietilbenzilamônio como cloreto de benzalcônio e hidróxido de benzalcônio; compostos de amônio quaternário polietoxilados como propionato de N,N-didecil-N-metil-poli(oxietil) amônio (Bardap 26) ou lactato de N,N-didecil-N-metil- poli(oxietil) amônio e compostos de piridínio N-substituídos como cloreto de cetilpiridínio.

Compostos de amônio quaternário particularmente preferidos são cloreto de benzalcônio, cloreto de didecildimetilamônio e carbonato de didecildimetilamônio, com cloreto de didecildimetilamônio e carbonato de didecildimetilamônio sendo os mais preferidos.

O composto de azol, ou seja, um composto que compreende um grupo azol, pode ser um imidazol ou um 1,2,4-triazol e é preferentemente representado pela fórmula geral (V)



(V)

em que

X indica CR⁴ ou N;

R¹ indica hidrogénio, ou um grupo C₁ a C₄₀ linear, ramificado, cíclico, aromático ou qualquer combinação dos mesmos, saturado ou insaturado, substituído ou não substituído, em que qualquer um dos átomos de carbono além daqueles ligados ao átomo de azoto mostrados na fórmula (V) podem ser substituídos com um heteroátomo opcionalmente substituído; R² indica hidrogénio, alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, carabato de alquilo aromático C₆-C₁₀, heteroaromático C₅-C₁₀ ou C₁-C₄; e

R³ e R⁴ indicam hidrogénio; ou

em conjunto R³ e R⁴ podem proporcionar um grupo benzimidazol (ou seja, R³ e R⁴ podem combinar-se para formar -(CH)₄-).

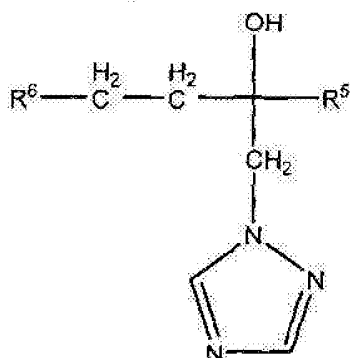
As formulações da invenção podem conter um ou mais compostos de azol, como misturas de um imidazol e um 1,2,4-triazol, ou misturas de dois ou mais 1,2,4-triazóis. Contudo, é preferível utilizar 1,2,4-triazóis nas formulações da invenção.

O composto de imidazol incorpora um anel di-insaturado de cinco membros composto por três átomos de carbono e dois átomos de azoto em posições não adjacentes. O composto de imidazol pode ser benzimidazol. Compostos preferidos incluem tiabendazol, imazalilo, carbendazim e procloraz.

O composto de 1,2,4-triazol incorpora um anel di-insaturado de cinco membros composto por três átomos de azoto e dois átomos de carbono em posições não adjacentes.

Compostos de triazol preferidos incluem um composto de

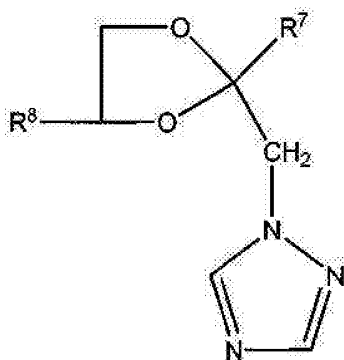
triazol selecionado a partir de compostos da fórmula (VI):



(VI)

em que R⁵ representa um grupo alquilo C₁₋₅ (por exemplo, t-butilo) de cadeia ramificada ou linear e R⁶ representa um grupo fenilo opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados a partir de átomos de halogéneo (por exemplo, cloro, flúor ou bromo) ou grupos alquilo C₁₋₃ (por exemplo, metilo), alcoxi C₁₋₃ (por exemplo, metoxi), fenilo ou nitro.

Alternativamente, o composto de triazol é vantajosamente selecionado a partir de compostos da fórmula (VII):



(VII)

em que R⁷ é como definido para R⁶ acima e R⁸ representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C₁₋₅ (por exemplo, n-propilo) de cadeia ramificada ou linear.

Triazóis particularmente preferidos incluem, mas não estão limitados a, triadimefon, triadimenol, triazbutilo, propiconazol, ciproconazol, difenoconazol, fluquinconazol, tebuconazola, flusilazol, uniconazol, diniconazol,

bitertanol, hexconazol, azaconazol, flutriafol, epoxiconazol, tetraconazol, penconazol, ipconazol, protioconazol e misturas dos mesmos.

De modo particularmente preferido a formulação de conservação de madeira compreende um ião de cobre biocida. O cobre biocida pode, vantajosamente, ser incorporado na formulação sob a forma de sais de cobre inorgânicos, tais como carbonato, bicarbonato, sulfato, nitrato, cloreto, hidróxido, borato, fluoreto ou óxido. Alternativamente, o cobre pode estar sob a forma de um sal orgânico simples, tal como formato ou acetato, ou como um complexo tal como N-nitroso-N-ciclohexil-hidroxilamina-cobre (cobre-HDO) ou piritiona de cobre-1,1'-dióxido de (bis(2-piridiltio)cobre, número CAS 14915-37-8).

Preferentemente, o ião de cobre biocida é um ião de cobre (II). Formas de cobre (II) preferidas incluem carbonato de cobre básico ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), acetato de cobre (II), hidróxido de cobre (II), óxido de cobre (II) e pentahidrato de sulfato de cobre (II), com o carbonato de cobre básico sendo o mais preferido. Compostos de cobre (I) preferidos que podem ser utilizados são óxido de cobre (I) e cobre-HDO.

Compostos de cobre biocida particularmente preferidos são selecionados a partir de carbonato de cálcio básico, acetato de cobre (II), pentahidrato de sulfato de cobre (II) hidróxido de cobre (II), óxido de cobre (II), óxido de cobre (I), e cobre-HDO.

Em formas de realização preferidas alternativas, o ião metálico biocida pode ser um ião de zinco biocida. O zinco biocida pode, vantajosamente, ser incorporado na formulação sob a forma de sais de zinco inorgânicos, tais como carbonato, bicarbonato, cloreto, hidróxido, borato, óxido e fosfato. Alternativamente, o zinco pode estar sob a forma de um composto de organozinco tal como um sal orgânico simples, tal como formato ou acetato, ou como um complexo tal como N-nitroso-N-ciclohexil-hidrolamina-zinco (zinco-HDO),

naftenato de zinco ou piritiona de zinco-1,1'-dióxido de (bis(2-piridiltio)zinco - número CAS 13463-41-7).

Compostos de zinco preferidos incluem óxido de zinco, carbonato de zinco, cloreto de zinco, borato de zinco e piritiona de zinco, com óxido de zinco, carbonato de zinco e borato de zinco sendo os mais preferidos.

O metal está presente na formulação da invenção como um ião metálico solubilizado. Métodos adequados para solubilizar os iões metálicos tais como cobre e zinco são conhecidos na técnica, por exemplo, a partir do documento W093/02557. Agentes de complexação adequados para o ião de cobre ou zinco são amónia; aminas hidrossolúveis e alcanolaminas capazes de formar complexos com os catiões de cobre ou zinco e ácidos aminocarboxílicos como glicina, ácido glutâmico, ácido etilenodiamino-tetracético (EDTA), ácido hidroxietildiamino-triacético, ácido nitrilotriacético e N-dihidroxietilglicina. Quando os agentes de complexação são ácidos por natureza, eles podem ser empregues como ácidos livres ou como os seus sais de metal alcalino ou de amónio. Estes agentes de complexação podem ser utilizados sozinhos ou em combinação uns com os outros. Agentes de complexação preferidos são seleccionados a partir de alcanolaminas, como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monopropanolamina, dipropanolamina e tripropanolamina. As etanolaminas são preferidas, com monoetanolamina sendo particularmente preferida.

Formulações da invenção compreendem um agente biocida que é um ião de cobre ou zinco complexado com um composto de amino seleccionado a partir do grupo que consiste em amónia, uma amina ou alcanolamina hidrossolúvel e um ácido aminocarboxílico. Compostos amino preferidos são discutidos no presente documento e compostos amino particularmente preferidos são amónia, monoetanolamina e aminas primárias, secundárias e terciárias incorporando um alquilo C₈₋₁₄, preferentemente alquilo C₁₂, por exemplo, laurilamina ou dimetil laurilamina.

Alternativamente examinadas, as formulações preferidas contêm um composto de zinco ou cobre e um composto amino selecionado a partir do grupo que consiste em amónia, uma amina ou alcanolamina hidrossolúvel e um ácido aminocarboxílico. O composto amino forma complexos com o ião metálico para solubilizá-lo.

Em algumas formas de realização, particularmente onde a formulação contém zinco, pode ser vantajoso ter dois agentes de solubilização e/ou complexação, por exemplo, um composto amino conforme discutido acima e um sal de gluconato tal como gluconato de sódio.

Formulações de conservação de madeira preferidas da invenção são conhecidas como sistemas quaternário de cobre alcalino, compreendendo um composto de cobre e um composto de amónio quaternário, por exemplo, conforme definido acima. Formulações de conservação de madeira adicionalmente preferidas contêm um azol conforme definido acima. Formulações mais preferidas contêm um composto de cobre e um triazol, preferentemente em conjunto com uma alcanolamina. Formulações particularmente preferidas contêm carbonato de cobre presente como um complexo de etanolamina e tebuconazol, por exemplo, como comercializado sob a marca Tanalith®.

Polímeros catiónicos preferidos para utilização nas formulações da invenção incluem:

- polivinilformamidas,
- poliamidas,
- polivinilamidas,
- poliaminas, ramificadas e lineares, especificamente poliamidas derivadas de epihalohidrina,
- polivinilaminas (PVAm),
- poli DADMAC's,
- polialilaminas (PAAm),
- poli DADMAC sulfonas, e
- copolímeros de vinilamina/vinilformamida.

São particularmente preferidas as polivinilaminas, poli

DADMAC e poli DADMAC-sulfona e poliaminas (ambas poliaminas de elevada e baixa massa molecular (Mm)). A mais preferida é uma poliamina, em particular uma poliamina com uma massa molecular de cerca de 1.000 a 10.000, por exemplo, 2.000 a 4.000.

Em alguns casos é preferível preparar a formulação de conservação de madeira a partir de dois ou mais produtos brevemente antes da administração, assim num aspeto adicional, a presente invenção proporciona um produto para conservação de madeira combinado que compreende,

- (a) um agente biocida que é um ião de cobre ou zinco complexado com um composto de amino selecionado a partir do grupo que consiste em amónia, uma amina ou alcanolamina hidrossolúvel e um ácido aminocarboxílico; e
- (b) um polímero catiónico conforme definido no presente documento.

O produto irá conter, tipicamente, um primeiro compartimento ou recipiente que contém a formulação compreendendo (a) e um segundo compartimento ou recipiente contendo o polímero (b). O produto pode ser fornecido com instruções escritas para mistura e diluição (em qualquer ordem) das duas partes.

A formulação ou produto é tipicamente diluído antes da aplicação ao madeiramento como uma solução de impregnação ou tratamento, a parte que contém o agente biocida de cobre ou zinco pode ser diluído em primeiro lugar antes da adição do polímero. A diluição é, preferentemente com água, por exemplo, numa razão de água:concentrado v/v de 10:1 a 200:1, preferentemente de 20:1 a 100:1, mais preferentemente de 20:1 a 50:1.

A solução de tratamento conterá preferentemente 10 ou 50 a 1000 ppm de polímero catiónico, mais preferentemente 50 ou 100 a 500 ppm (ppm = partes por milhão em peso).

Num aspeto adicional, a invenção proporciona um método para a conservação de madeira ou outro material celulósico que compreende a aplicação à madeira ou outro material celulósico

de uma formulação da invenção conforme descrita acima ou aplicação dos componentes individuais à madeira/material de modo que a madeira/material receber eficazmente uma formulação da invenção conforme descrita.

A referência a "componentes individuais" não deve ser entendida como exigindo uma aplicação separada de cada ingrediente ativo mas como indicando que o complemento total de agente ativo e outros ingredientes não são aplicados simultaneamente. Assim, o material é tratado de tal modo que significa que recebe eficazmente uma formulação de conservação de madeira da invenção.

Tipos de madeira que podem beneficiar do tratamento com as formulações da invenção incluem madeira de serração, toros, madeira laminada, madeira contraplacada, madeira de placa laminada (LVL), produtos compósitos à base de madeira como painel estrutural orientado (OSB), painel de fibras de média densidade (MDF), painel de fibras, painel duro e painel de partículas.

Será entendido que "madeira" no contexto desta invenção não engloba árvores ou outras plantas vivas.

Outros materiais celulósicos que podem beneficiar do tratamento com as formulações da invenção são substratos lignocelulósicos, compósitos de madeira e plástico, cartão e produtos de construção com fachada de cartão como placa de gesso cartonado e material celulósico como algodão. Igualmente, couro, materiais têxteis e mesmo fibras sintéticas, teia simples, corda e cordame bem como materiais de madeira compósitos. Para conveniência, a invenção é descrita com referência ao tratamento de madeira mas será apreciado que outros materiais celulósicos podem ser tratados de forma análoga. A referência ao tratamento de "madeira" ou "madeiramento" aplica-se *mutatis mutandis* a tais substratos, a menos que seja claro a partir do contexto. Preferentemente, embora não de forma exclusiva, as formulações são aplicada a madeira de serração, toros ou madeira de placa laminada, OSB

ou MDF. Mais preferentemente, as formulações são aplicadas a madeira verde.

Convenientemente, as formulações da presente invenção são aplicadas como uma composição líquida. Elas também podem ser aplicadas como um implante sólido ou pasta. Preferentemente, as formulações são aplicadas como uma composição líquida, por exemplo, sob a forma de uma emulsão constituída por gotículas líquidas solubilizadas. Preferentemente, as emulsões estão sob a forma de uma microemulsão. O perito na especialidade do fabrico de emulsões sabe como produzir uma emulsão de acordo com a invenção através da utilização de solventes adequados e agentes emulsionantes.

Preferentemente, quando aplicadas sob a forma líquida, isto é realizado numa solução aquosa, mas um ou mais solventes orgânicos ou uma mistura de água e um solvente orgânico também poderia ser utilizada. Solventes orgânicos adequados incluem ambos solventes de hidratos de carbono aromáticos e alifáticos tais como benzina, destilado de petróleo, querosene, gasóleos e naftas. Igualmente, éteres glicólicos, álcool benzílico, 2-fenoxietanol, metilcarbitol, carbonato de propileno, benzoato de benzilo, lactato de etilo e lactato de 2-etilhexilo.

A aplicação destas formulações pode ser através de um ou mais de imersão, inundação, pulverização, pincelagem ou outro meio de revestimento de superfícies ou através de métodos de impregnação, por exemplo, a pressão elevada ou impregnação a duplo vácuo no corpo da madeira ou outro material, todas sendo técnicas bem conhecidas para o perito na especialidade. A impregnação sob pressão é particularmente vantajosa quando o substrato é madeira ou um material compósito de madeira que é fabricado destinado a tornar-se húmido durante a sua vida, por exemplo, madeira para caixilhos de janelas, madeiramento utilizado acima do solo em ambientes expostos tais como revestimento de piso e madeiramento utilizando em contacto com o solo ou em ambientes de água doce ou água salgada.

As formulações da invenção são preferentemente utilizadas em tratamentos de imersão de madeira, em particular tratamentos de imersão que utilizam um vácuo e/ou pressão. Assim, num aspeto adicional, a presente invenção proporciona um sistema de tratamento de madeira que compreende um tanque de armazenamento adaptado para receber a madeira a ser tratada e no dito tanque um volume de solução de tratamento que compreende um agente biocida compreendendo um ião de cobre ou zinco como definido no presente documento e um polímero catiónico como definido no presente documento. Opcionalmente, o sistema compreende adicionalmente uma autoclave. Opcionalmente, o sistema compreende meios para aplicar um vácuo ou pressão, por exemplo, 25-95 % de um vácuo completo e 8-12 bares de pressão.

Os substratos feitos de madeira ou material celulósico que foram tratados com uma formulação ou produto ou através de um método de acordo com a invenção são descritos no presente documento, compreendem aspetos adicionais da presente invenção. Adicionalmente, os substratos feitos de madeira ou outro material celulósico contendo um agente biocida compreendendo um ião de cobre ou zinco como definido no presente documento e um polímero catiónico (por exemplo, uma formulação) de acordo com a invenção compreendem um aspeto adicional da presente invenção.

Também é descrita a utilização de formulações e produtos da presente invenção no tratamento ou conservação de madeira ou de outro material celulósico.

Ainda num aspeto adicional, a invenção proporciona um método para fabricar uma formulação de conservação de madeira que compreende a mistura de um agente biocida compreendendo um ião de cobre ou zinco como definido no presente documento e um polímero catiónico como definido no presente documento.

Conforme descrito acima, os polímeros catiónicos definidos no presente documento melhoram a penetração de agentes biocidas para o interior da madeira tratada; assim num aspeto adicional, a presente invenção proporciona a utilização

de um polímero catiónico como definido no presente documento para melhorar a penetração para o interior da madeira ou outro material celulósico dos agentes biocidas compreendendo um ião de cobre ou zinco como definido no presente documento que são coadministrados à madeira ou outro material celulósico num método de conservação. "Conservação" (e conservar) refere-se à proteção da madeira ou outro material contra a degradação por fungos, insetos xilófagos e térmitas. Também é descrita a utilização de um polímero catiónico como definido no presente documento para melhorar o impacto da penetração na madeira (ou outro material celulósico) dos agentes biocidas que é causado por subprodutos aniônicos e extratos de madeiramento, como parte de um método para conservar a madeira ou outro material celulósico. Métodos de aplicação e biocidas preferidos são descritos acima.

A invenção será agora adicionalmente descrita com referência aos seguintes Exemplos e Figuras não limitantes nos quais:

A Figura 1 é um gráfico que mostra os ganhos em % na absorção de solução alcançados durante a impregnação de uma solução de MEA de cobre em *Pinus sylvestris* com vários aditivos de polímero catiónico da invenção.

A Figura 2 é um gráfico que mostra os ganhos em % na absorção de solução alcançados durante a impregnação de uma solução de MEA de cobre em *Pinus sylvestris* com várias concentrações de um aditivo de polímero catiónico da invenção.

A Figura 3 é um gráfico que mostra o ganho em % na absorção de solução alcançado durante a impregnação de uma solução de zinco/gluconato/MEA em *Pinus sylvestris* com um aditivo de polímero catiónico da invenção.

Exemplo 1

Materiais e métodos

Uma solução aquosa de iões de cobre 2^+ foi preparada através da reação de carbonato de cobre básico com monoetanolamina (MEA) para dar uma concentração de cobre de 5 %

p/p e uma concentração de MEA de 19,2 % p/p, equivalente a uma razão molar de MEA:cobre de 4:1.

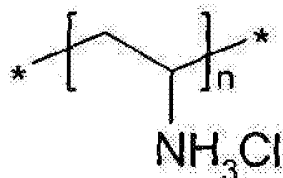
Soluções aquosas a 3 % em p/v do complexo de cobre e amina foram preparadas com soluções separadas dosificadas com 200 ppm dos aditivos poliméricos catiónicos da presente invenção. Os aditivos 1 a 6 como incorporados são como se segue:

N.º de aditivo	Grupo químico	N.º CAS	Força da solução de produto, %	Viscosidade, cps, 22 °C Sp 2, Sp 60	Mm aproximada	Propriedades físicas			
						pH	G.E. r g/cm³	Ponto de congelação, °C	Ponto de inflamação, °C
1	Polivinil amina	913068-94-7	24	10	1.000-4.000*	4-6	1,12-1,14	<0	N/A
2	Poliamina de baixa Mm	25988-97-0	50	12	2.000-4.000*	4-7	1,12-1,16	-3	>100
3	Poliamina de elevada Mm	25988-97-0	55	147	500.000-1.000.000*	4-7	1,12-1,16	-3	>100
4	Poli DAD MAC	26062-79-3	40	45	30.000-50.000	3-4	1,1	-3	N/A
5	Poli DADMAC sulfona	26470-16-6	40	6	4.000	3	1,14	-5	N/A
6	Poliálil amina	30551-89-4	20	15	3.000	12	1,03	-5	N/A

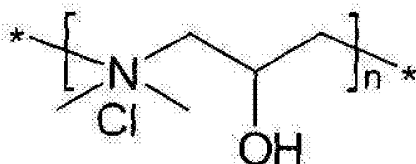
* são estimativas com base na viscosidade

Aditivo 1

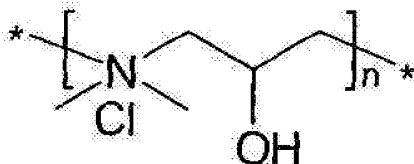
Polivinilamina, CAS 913068-94-7, 2-propen-1-amínio, N,N-dimetil-N-2-propen-1-il-, cloreto (1:1), polímero com 2-propenamida, descarboxilado, cloridratos

**Aditivo 2**

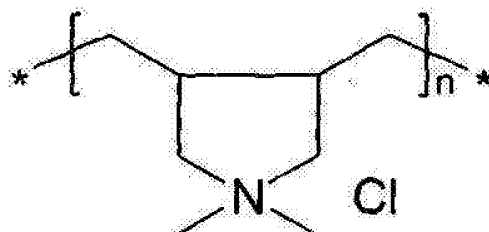
Poliamina, Poli(cloreto de 2-hidroxipropildimetilamónio) CAS 25988-97-0, baixa Mm

**Aditivo 3**

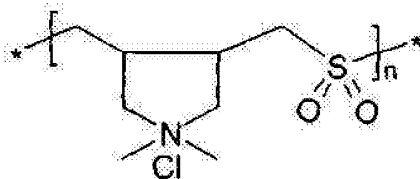
Poliamina, Poli(cloreto de 2-hidroxipropildimetilamónio) CAS 25988-97-0, Alta Mm

**Aditivo 4**

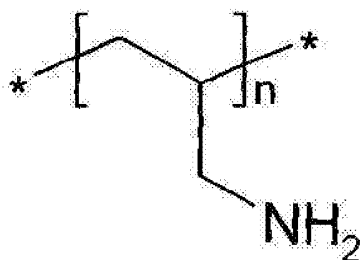
PolidADMAC (cloreto de dialildimetilamónio), CAS 26062-79-3

**Aditivo 5**

PolidADMAC-Sulfona, CAS 26470-16-6

**Aditivo 6**

Polialilamina, CAS 30551-89-4



As soluções a 3 % em p/v do complexo de cobre e amina contendo substância ativa foram envelhecidas, para replicar as soluções de fábrica de tratamento comercial, através da adição de aparas de alburno de *Pinus sylvestris*, 3,5 % em p/v, e agitadas durante 1 horas. As aparas foram filtradas da solução aquosa de cobre e amina antes de ser levado a cabo o tratamento de blocos correspondentes.

Secções de *Pinus sylvestris* secas em estufa (12 cm x 12 cm x 2,75 cm) foram depois impregnadas com uma solução a 3 % em p/v do complexo de cobre e amina, utilizando um processo de duplo vácuo.

Processo de tratamento:

- Pesar amostra de madeiramento antes do tratamento.
- Colocar a amostra de madeiramento num exsiccador a vácuo, aplicar vácuo ao madeiramento, 760 mmHg, manter sob vácuo durante 20 minutos.
- Inundar o recipiente sob vácuo.
- Soltar o vácuo, e impregnar à pressão atmosférica durante 1 hora.
- Remover a amostra da solução, remover a solução residual da superfície e pesar novamente a amostra de madeiramento.

As absorções foram determinadas e expressas como um ganho

de peso para a secção de madeiramento. As retenções também foram calculadas como kg/m^3 , (peso da solução de tratamento por m^3 de alburno de pinho).

A profundidade de penetração foi observada cortando as amostras em corte transversal e pulverizando-as com um reagente que reage com o cobre para gerar uma coloração escura (azul escuro a negro).

Reagente de pulverização de cobre:

Solução de acetato de sódio a 5 %

Solução alcoólica de ácido rubiânico a 0,5 % (Ditio-oxamida)

Dissolver 5 g de acetato de sódio em 100 ml de água desionizada.

Dissolver 0,5 g de ácido rubiânico em 100 ml de etanol ou metanol.

A solução de acetato de sódio foi pulverizada sobre uma face de corte transversal recente e depois a solução de ácido rubiânico foi pulverizada sobre a face de corte transversal recente do madeiramento. O madeiramento penetrado por cobre torna-se azul-escuro a negro instantaneamente.

Resultados

Grupo químico	Peso de pré-tratamento, p, g	Peso de pós-tratamento p/g	Absorção/g	Absorção kg/m^3	% de absorção frente a sem aditivo
Sem aditivo	162,83	225,85	63,02	204,0	0
Polivinilamina	161,09	348,05	186,96	605,3	197
Poliamina	156,37	286,96	130,59	422,8	107
Poliamina	161,83	246,19	84,36	273,1	34
PoliDADMAC	156,46	295,36	138,9	449,7	120
PoliDADMAC- sulfona	158,29	282,61	124,32	402,5	97
Polialilamina	158,62	243,70	85,08	275,4	35

Para todos os produtos testados, os ganhos na absorção de solução (também refletidos na profundidade de penetração do conservante no madeiramento) aumentaram ~20-200 % frente a uma solução sem aditivo. Os resultados também são mostrados na Figura 1.

Exemplo 2

A solução de cobre²⁺ MEA, com uma concentração de cobre de 5 % em p/p e uma razão molar de MEA:cobre de 4:1 foi preparada de acordo com o método no exemplo 1.

Foram preparadas seis soluções aquosas a 3 % em p/v do complexo de cobre e amina, com soluções separadas dosificadas com 0, 10, 20, 30, 50 e 200 ppm do aditivo polimérico catiónico, aditivo n.º 1 da presente invenção, respetivamente.

Os métodos para o envelhecimento da solução e tratamento dos blocos correspondentes de *Pinus sylvestris* estiveram de acordo com aqueles fornecidos no exemplo 1.

Os resultados são mostrados na Figura 2.

Exemplo 3

Uma solução aquosa de iões de zinco²⁺ foi preparada através da reação de cloreto de zinco com gluconato de sódio e monoetanolamina para dar uma concentração de zinco de 0,50 % em p/v e uma razão molar de gluconato:Zn de 2:1 e uma razão molar de MEA:Zn de 2:1.

A soluções aquosas separadas do complexo de zinco e monoetanolamina preparadas foram dosificadas 0 e 200 ppm do aditivo polimérico catiónico, aditivo n.º 1 da presente invenção, respetivamente.

Os métodos para o envelhecimento da solução e tratamento dos blocos correspondentes de *Pinus sylvestris* estiveram de acordo com aqueles fornecidos no exemplo 1.

Os resultados são mostrados na Figura 3.

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos de patente referidos na descrição

- WO 2011080051 A [0009]
- WO 2009092775 A [0009]
- WO 9302557 A [0030]

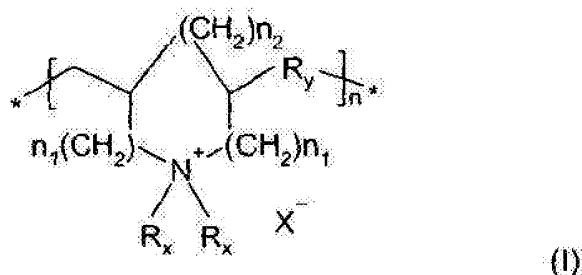
Documentos de não patente citados na descrição

- **NIKIFOROVA et al.** *the Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83 (7), 1170-1175 [0009]

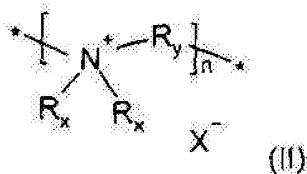
REIVINDICAÇÕES

1. Uma formulação de conservação da madeira que compreende um agente biocida que é um ião de cobre ou zinco complexado com um composto de amino selecionado a partir do grupo que consiste em amónia, uma amina ou alcanolamina hidrossolúvel e um ácido aminocarboxílico, e um polímero catiónico selecionado a partir do grupo que consiste em:

(i) um composto de fórmula (I)

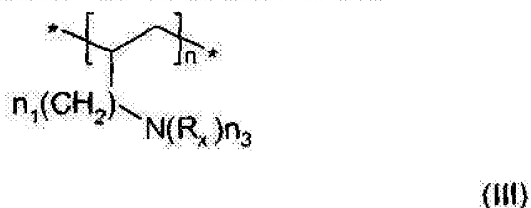


(ii) um composto de fórmula (II)



; e

(iii) um composto de fórmula (III)



nos quais:

$n = 3$ a 5000 ;

$n_1 = 0, 1$ ou 2 ;

$n_2 = 0$ ou 1 ;

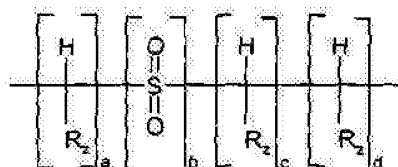
$n_3 = 2$ ou 3 e quando $n = 3$ o átomo de azoto porta uma carga positiva e está presente um contra-ião X^- ;

grupos R_x , que podem ser idênticos ou diferentes, são hidrogénio ou alquilo, alquenilo, alquinilo, alcanoxilo,

arilo, $-(C=O)H$, $-(C=O)R_n$, $-CO_2H$, $-CO_2R_n$, $-CH_2CO_2H$, $-CH_2CO_2R_n$, $CH_2NR_nR_n$, $-(C=O)NR_nR_n$, $-CN$, $-(CH_2)_{n_4}-O-R_n$, nos quais grupos R_n , que podem ser idênticos ou diferentes, são hidrogénio ou alquilo, alquenilo, alquinilo, alcanoxilo ou arilo cíclico, de cadeia linear ou ramificada;

$n_4 = 2$ ou 3 ;

R_y é da fórmula (IV)



(IV)

na qual

$R_z = H$ ou OH ;

$a = 0$ a 10 ;

$b = 0$ a 1 ;

$c = 0$ a 10 ;

$d = 0$ a 10 ;

X^- é qualquer anião selecionado a partir de cloreto, brometo, iodeto, fluoreto, sulfato, fosfato, carboxilato especialmente propionato e lactato, carbonato, bicarbonato, nitrato, nitrito, hidróxido, cianeto; e

* representa as ligações que conectam as unidades de repetição dentro da cadeia principal do polímero.

2. A formulação de conservação de madeira de acordo com a reivindicação 1 em que o polímero tem uma massa molecular entre 1.000 e 100.000, preferentemente entre 1.000 e 50.000.

3. A formulação de conservação de madeira de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2 em que a formulação contém 0,01 a 4 % em peso do polímero catiónico, preferentemente 0,1 a 1 %.

4. A formulação de conservação de madeira de acordo com qualquer das reivindicações anteriores em que o composto amino é monoetanolamina ou amónia.

5. A formulação de conservação de madeira de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3 em que o composto amino é laurilamina ou dimetil laurilamina.

6. A formulação de conservação de madeira de acordo com qualquer das reivindicações anteriores que compreende adicionalmente um composto de azol.

7. A formulação de conservação de madeira de acordo com qualquer das reivindicações anteriores que compreende adicionalmente cloreto ou carbonato de didecildimetilamónio.

8. A formulação de conservação de madeira de acordo com qualquer das reivindicações anteriores em que o polímero catiónico é selecionado a partir do grupo que consiste em:

- polivinilformamidas,
- poliamidas,
- polivinilamidas,
- poliaminas,
- polivinilaminas (PVAm),
- poli DADMAC's,
- polialilaminas (PAAm),
- poli DADMAC sulfonas e
- copolímeros de vinilamina/vinilformamida.

9. A formulação de conservação de madeira de acordo com a reivindicação 8 em que o polímero catiónico é uma poliamina, preferentemente com uma massa molecular de 2.000 a 4.000.

10. Um produto de conservação de madeira combinado que compreende

- (a) um agente biocida que é um ião de zinco ou cobre complexado com um composto amino em que o dito composto amino é como definido em qualquer uma das reivindicações 1, 4 ou 5; e
- (b) um polímero catiónico como definido em qualquer reivindicação anterior.

11. Uma solução aquosa de tratamento de conservação de madeira que compreende uma formulação de conservação de madeira como definida na reivindicação 1 ou 2 ou qualquer uma das reivindicações 4 a 9, a dita solução contendo 10 a 1000 ppm de polímero catiónico.

12. Uma solução de tratamento de conservação de madeira como definida na reivindicação 11 que contém 50 a 1000 ppm de polímero catiónico.

13. Um método para a conservação de madeira ou outro material celulósico que compreende aplicar à madeira ou outro material celulósico uma formulação ou solução como definida em qualquer das reivindicações anteriores ou aplicar

- (a) um agente biocida que é um ião de zinco ou cobre complexado com um composto amino em que o dito composto amino é como definido em qualquer uma das reivindicações 1, 4 ou 5; e
- (b) um polímero catiónico como definido em qualquer reivindicação anterior

à madeira/material de tal modo que a madeira/material recebe eficazmente uma formulação como definida em qualquer das reivindicações anteriores.

14. Um sistema de tratamento de madeira que compreende um tanque de armazenamento adaptado para receber a madeira a ser tratada e no dito tanque um volume de solução de tratamento compreendendo

- (a) um agente biocida que é um ião de zinco ou cobre complexado com um composto amino em que o dito composto amino é como

definido em qualquer uma das reivindicações 1, 4 ou 5; e
(b) um polímero catiónico como definido em qualquer reivindicação anterior.

15. Um substrato de madeira ou outro material celulósico contendo

(a) um agente biocida que é um ião de zinco ou cobre complexado com um composto amino em que o dito composto amino é como definido em qualquer uma das reivindicações 1, 4 ou 5; e
(b) um polímero catiónico como definido em qualquer reivindicação anterior.

16. Um método para fabricar uma formulação de conservação de madeira que compreende misturar

(a) um agente biocida que é um ião de zinco ou cobre complexado com um composto amino em que o dito composto amino é como definido em qualquer uma das reivindicações 1, 4 ou 5; e
(b) um polímero catiónico como definido em qualquer reivindicação anterior.

17. A utilização de um polímero catiónico como definido em qualquer reivindicação anterior para potenciar a penetração para o interior da madeira ou outro material celulósico de um agente biocida que é um ião de cobre ou zinco complexado com um composto amino em que o dito composto amino é como definido em qualquer uma das reivindicações 1, 4 ou 5 que é coadministrado à madeira ou outro material celulósico num método para conservação.

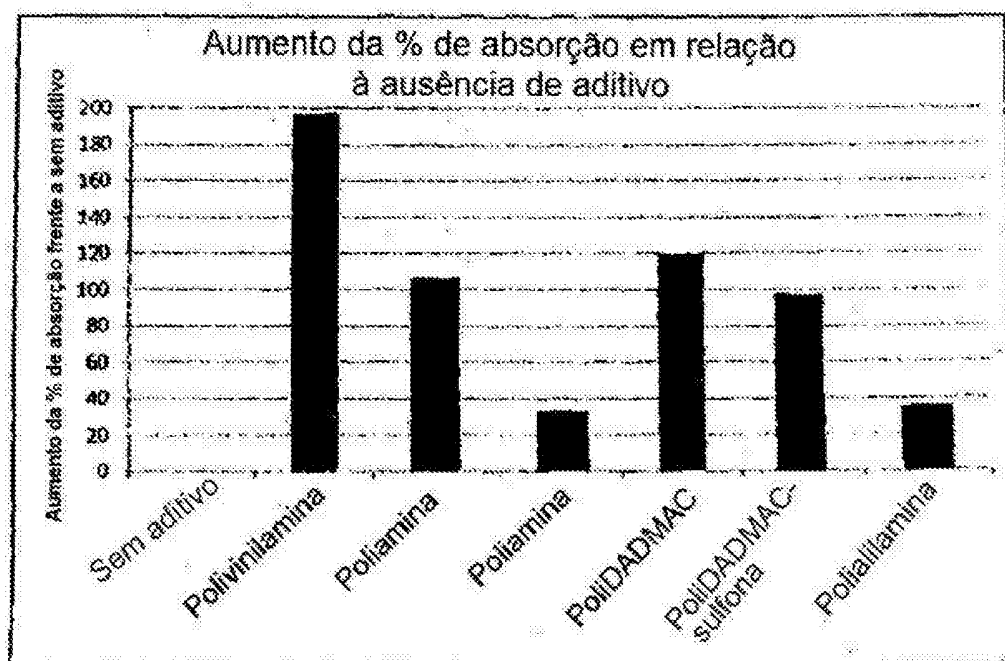


Figura 1

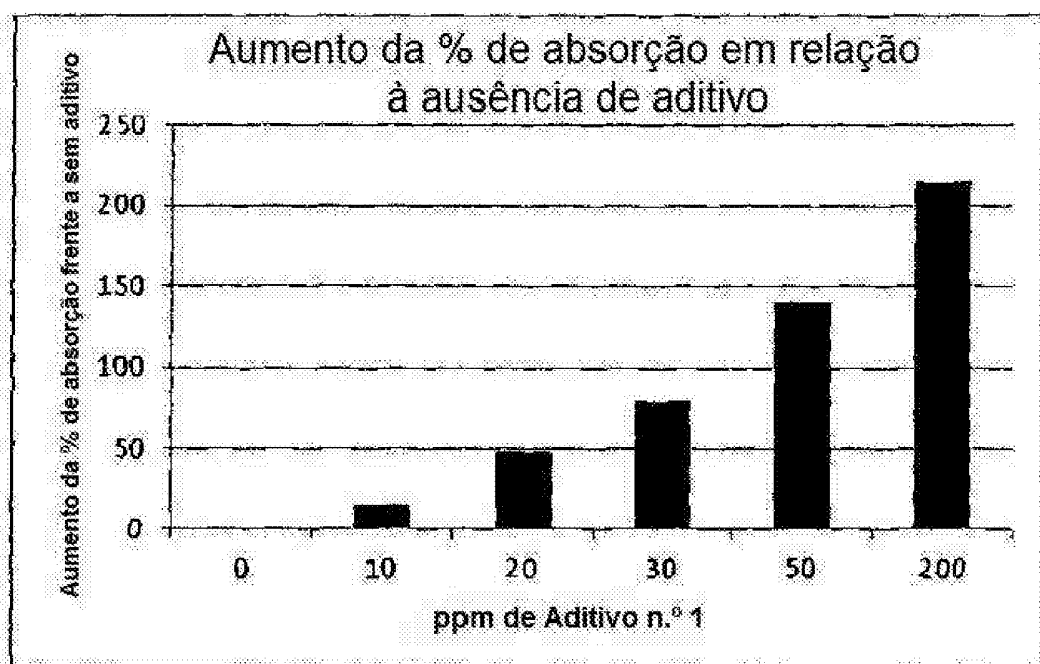


Figura 2

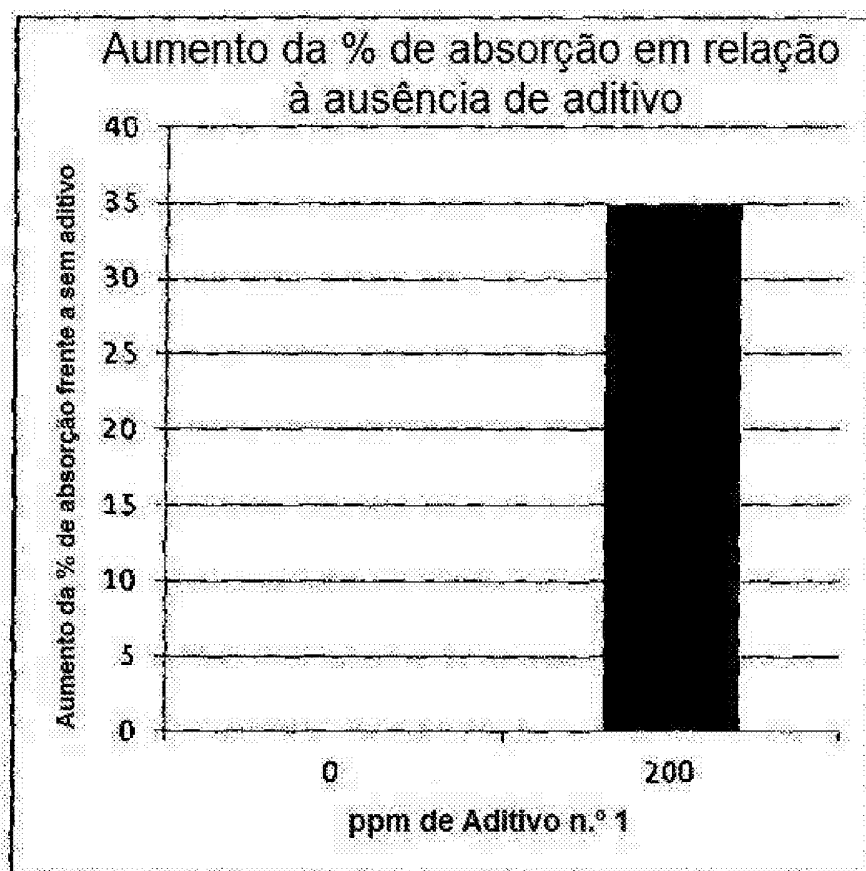


Figura 3