



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47583

Kl. 38 h, 2/01
Kl. internat. B 27 k

F. W. Berk and Company Limited *)

Londyn, Wielka Brytania

Sposób konserwacji drewna, zwłaszcza jego części bielastej przed działaniem grzybka plamiącego oraz środek do stosowania tego sposobu

Patent trwa od dnia 17 lipca 1962 r.

Pierwszeństwo: 20 lipca 1961 r. dla zastrz. 1 — 4, 6 — 15; (Wielka Brytania)

14 listopada 1961 r. dla zastrz. 5 (Wielka Brytania)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu konserwacji, zwłaszcza świeżego drewna w celu zabezpieczenia przed działaniem grzybka, powodującego plamienie jego części bielastej (sapstain).

Wiadome jest, że niektóre grzybki wywołują wyraźną zmianę koloru świeżego drewna bez wyraźnego naruszania jego struktury.

Z ekonomicznego punktu widzenia większe znaczenie mają te grzybki, które wywołują niepożądane plamienie, znane jako „sap-stain”, bielastych części drewna drzew iglastych i liściastych; plamy te mają zazwyczaj kolor błę-

kitny i w tych przypadkach mówi się o tzw. „błękitnych plamach” („blue-stain”). Należy przypuszczać, że grzybkami powodującymi plamienie bielastej części drewna są: *Ceratocystis piceae*, *Ceratocystis coerulescens*, *Ceratocystis pilifera*, *Leptographium lundbergii*, *Pullularia pullulans* i *Lasiodiplodia theobromae*, i że plamy w drewnie wywołane przez te organizmy są spowodowane makroskopowym wyglądem zabarwionych włókien grzybni (hyphae) tych grzybków.

Ustalenia i opracowania dotyczące spowodowanych grzybkami plam bielastej części drewna pozostają w związku z warunkami klimatycznymi. A zatem zawartość wilgoci co najmniej 20% (w odniesieniu do ciężaru wysuszonego w suszarni drewna) jest najodpowied-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest ZVI Enrico Jolles.

niejszą dla rozwoju tego grzybka, przy tym potrzebne jest do tego nieco powietrza. Optymalny zakres temperatur potrzebnych dla dobrego rozwoju grzybka powodującego plamienie bielastej części drewna wydaje się obejmować granice od 25 do 35°C, przy czym mniej więcej poniżej 7°C i powyżej 38°C rozwój grzybka zostaje praktycznie przerywany.

Sposoby jakie już zostały zaproponowane w celu zapobiegania rozwojowi grzybka powodującego plamienie bielu drewna mogą być z grubsza podzielone na dwa rodzaje: sposoby mechaniczne polegające na stwarzaniu warunków, które utrudniają (jeżeli nie uniemożliwiają) rozprzestrzenianie się grzybka, do których należy na przykład suszenie drewna, oraz sposoby chemiczne, które obejmują działanie na drewno budowlane chlorkiem rtęciowym (sublimatem), wodorowęglanem sodowym pięciochlorofenolanem sodowym (z boraksem lub bez boraksu), czterochlorofenolanem sodowym oraz fenylortęciowym oleinianem; z tych środków pięciochlorofenolan sodowy jest prawdopodobnie najbardziej skutecznym i był najbardziej szeroko dotychczas stosowany.

Zostało obecnie stwierdzone, że porażenia świeżego drewna grzybkiem, który powoduje plamy jego bielu mogą być osłabione lub uniemożliwione za pomocą działania na takie drewno trójbromofenolem; wyniki uzyskane za pomocą użycia trójbromofenolu są lepsze od wyników uzyskanych z wieloma innymi związkami, proponowanymi dotychczas w celu zabezpieczenia przed plamieniem bielu świeżego drewna. Zostało również nieoczekiwanie stwierdzone, że środki zawierające trójbromofenol są zdolne do przenikania w pewnym stopniu do drewna budowlanego (a co będzie wynikało z podanych dalej przykładów ilustrujących wynalazek).

Szczególną zaletą stosowania trójbromofenolu jest jego mała toksyczność doustna i skórna w porównaniu z pięciochlorofenolanem sodowym, przy czym doustna LD₅₀ (śmiertelna dawka dla 50% potraktowanych zwierząt) dla 2,4,6, trójbromofenolanów sodowych wynosi dla szczurów około 4000 mg/kg, podczas gdy dawka ta dla pięciochlorofenolanu sodowego wynosi około 100 mg/kg. Ponadto próby pokazały, że — 2:4:6 — trójbromofenol jak również 2:4:6: — trójbromofenolan z zastosowaniem boraksu jako czynnika buforowego nie powodują podrażnienia skóry, tak jak to czyni pięciochlorofenolan sodowy.

A zatem według niniejszego wynalazku został stworzony sposób zabezpieczenia drewna, zwłaszcza jego bielu przed działaniem grzybka plamiącego, który to sposób polega na działaniu na drewno środkami zawierającymi trójbromofenol.

Termin trójbromofenol został tu użyty w rozumieniu, że dotyczy on izomerów 2:3:4 — 2:3:5 — 2:4:5,2:4:6 — i 3:4:5 trójbromofenolu, jak również odpowiednich jego soli metali, takich jak metal alkaliczny, sole miedzi i cynku.

Drewno może być poddawane działaniu środka konserwującego według wynalazku w dowolny sposób, jak na przykład za pomocą natryskiwania, zanurzania i malowania. Środek ten będzie normalnie miał postać wodnego roztworu, emulsji lub zawiesiny, lub też postać roztworu albo zawiesiny w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym.

Zazwyczaj bardzo wygodne w praktyce jest stosowanie środków opartych na bazie wody i dlatego czynniki działające według niniejszego wynalazku najkorzystniej zawierają sole metali alkalicznych trójbromofenoli jako związki czynne. Trójbromofenolany potasowe okazały się specjalnie udane, ale odpowiadające sole sodu wykazują nawet większą jeszcze rozpuszczalność w wodzie; trójbromofenolany litowe mogą również być stosowane z powodzeniem. Wodne roztwory powinny najkorzystniej mieć wskaźnik kwasowości pH < 8. Gdy sporządza się zestaw środka konserwującego, w którym związek czynny jest trudno rozpuszczalny w wodzie (na przykład wolne trójbromofenole lub ich sole miedzi i cynku), to wskazane jest rozpuszczanie lub rozpraszanie związków czynnych w rozpuszczalniku organicznym. Ponadto jeżeli do tego środka konserwującego jest dodany środek owadobójczy, to często trzeba stosować rozpuszczalnik organiczny. Specjalnie odpowiednim rozpuszczalnikiem organicznym jest ciężka benzyna (destylat ropy naftowej o granicach temperatur wrzenia od 152 do 204°C).

Inne odpowiednie rozpuszczalniki organiczne zawierają aromatyczne frakcje ropy naftowej o nie mniejszej niż 80% zawartości związków aromatycznych i o granicach temperatur wrzenia od 190 do 270°C.

Środek konserwujący według wynalazku może zawierać jeden trójbromofenol (tzn. sól lub nie tworzący soli związek), lub też może zawierać dwa lub więcej związków trójbromo-

fenolu, tzn. dwa lub więcej różnych izomerów lub też dwa lub więcej postaci tego samego izomeru. Na przykład może być stosowana z powodzeniem mieszanina nie tworząca soli 2:4:6 trójbromofenolu i 2:4:6 trójbromofenolanu sodowego.

Zamiast stosowania soli miedzi lub cynku trójbromofenoli jako takich, można używać środek, który zawiera nie tworzący soli trójbromofenol oraz sól miedzi lub cynku, która jest rozpuszczalna w organicznym rozpuszczalniku dającym się pogodzić z nie tworzącym soli trójbromofenolem, takim jak naftalen, oleinian itp. miedzi lub cynku, lub też mogą być zastosowane dwa środki, jeden zawierający nie tworzący soli trójbromofenol oraz drugi — odpowiednia sól ograniczona miedzi lub cynku albo jeden zawierający trójbromofenolan metalu alkalicznego, a drugi — rozpuszczalną w wodzie sól miedzi lub cynku, na przykład siarczan. Gdy zostaną zastosowane takie środki konserwujące, to należy przyjąć, że trójbromofenolan miedzi lub cynku zostaje utworzony w swej czystej postaci w drewnie.

W jednoetapowej operacji konserwacji drewna jest na ogół konieczne działanie na drewno za pomocą środka konserwującego zawierającego nie więcej niż 0,2% wagowo trójbromofenolu. Najkorzystniej jest gdy stężenie trójbromofenolu w środku konserwującym zależy od panujących warunków klimatycznych, tak samo jak szybkość rozwoju grzybka, wywołującego plamy bieli drewna, jest zależna od tych warunków oraz, gdy przy wyznaczaniu minimalnego i najkorzystniejszego stężenia trójbromofenolu, są brane pod uwagę te warunki. Można przeprowadzać proste próby używanych środków konserwujących o różnych stężeniach trójbromofenolu w lokalnych warunkach klimatycznych, a to w celu określenia minimalnych i najkorzystniejszych stężeń tego trójbromofenolu.

Zazwyczaj odpowiednią jest zawartość od 0,5 do 1,5% wagowo trójbromofenolu w środku konserwującym.

Według wynalazku środki konserwujące na bazie wody, poza trójbromofenolanem i wodą, najkorzystniej zawierają czynnik buforowy i czynnik zwilżający. Najkorzystniejszym czynnikiem buforowym jest boraks i może być zastosowany anionowy czynnik zwilżający, taki jak wyższy siarczan alkylu, znany pod marką handlową "Teepol". Zawartość procentowa trójbromofenolanu wymagana

w środku konserwującym może być mniejsza, gdy zawarty jest w nim boraks.

Środek konserwujący oparty na bazie wody, jaki może być z powodzeniem stosowany ma następujący skład, przy czym wszystkie składniki i procenty są wagowe.

Dwie części mieszaniny, 50% 2:4:6 trójbromofenolanu sodowego, 49% boraksu i 1% anionowego środka zwilżającego pod nazwą handlową „Teepol”, rozpuszczone w 100 częściach wody.

Zawierające wolny trójbromofenol (lub jego sole cynku lub miedzi) oraz organiczny rozpuszczalnik, środki konserwujące mogą mieć postać roztworu materiału czynnego w organicznym rozpuszczalniku, lub jeszcze korzystniej emulsji takiego roztworu z wodą; zawartości procentowe roztworu organicznego i wody są takie, że emulsja jest typu olej w wodzie lub woda w oleju. W każdym przypadku tzn. w obydwóch sposobach przygotowywania roztworu i emulsji, środek konserwujący najkorzystniej zawiera emulgatory. Niejonowe czynne powierzchniowo czynniki, takie jak kondensaty tlenku etylenu i fenolu alkylu sprzedawane są pod marką handlową „Lissapol”, a również specjalne odpowiednie są mieszanki anionowych lub niejonowych powierzchniowo czynnych czynników, takich jak materiał sprzedawany pod marką handlową „Tensiofix” (mieszanka alkylbenzenowych sulfonianów i kondensatów tlenku etylenu i fenolu alkylu).

W razie życzenia środek konserwujący może również zawierać środek owadobójczy, taki jak sześcioklorocyklohexan ($C_6H_6Cl_6$), sześcioklorosześciowodorodwumetanonaftalen (sprzedawany pod marką handlową „Aldrin”) oraz ich epoksyalkany (sprzedawane pod marką handlową „Dieldrin”). Mogą być również dodawane środki klejące, które nadają się do przyklejania środka konserwującego do drewna, i które znane są w tej branży jako „lepiki” (strickers) takie jak krochmal, dekstryna, karboksymetyloceluloza, kalafonia, guma arabska, alkohol poliwinylowy i kwas humusowy, oraz wodne repellanty, takie jak polizobutylen.

W dalszym ciągu następują przykłady tego rodzaju środków konserwujących, przy czym wszystkie części i ilości procentowe są wagowe (jeżeli nie będzie podane inaczej).

Recepta 1. Środek konserwujący został sporządzony przez zmieszanie wody z zestawem zawierającym:

10% 2:4:6 trójbromofenolu,

80% frakcji ropy naftowej o granicach temperatur wrzenia od 190 do 270°C i o zawartości 80% związków aromatycznych,

10% produktu kondensacji tlenu etylenu alkiłofenolu pod nazwą handlową „Lisapolu” będącego niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym lub mieszanki alkiłobenzenosulfonianów i produktów kondensacji tlenu alkiłofenolu pod nazwą handlową „Tensiofixu”, przy czym zawartość procentowa użytej wody jest wyznaczana przez stężenie 2:4:6 trójbromofenolu, koniecznego w czynniku traktującym.

Recepta 2. Środek konserwujący został sporządzony przez zmieszanie wody z zestawem zawierającym:

10% 2:4:6 trójbromofenolu,
8% sześciochlorocykloheksanu gamma,
12% innych izomerów sześciochlorocykloheksanonu i spokrewnionych związków,

58% frakcji ropy naftowej o granicach temperatur wrzenia od 190 do 270°C i o zawartości 80% związków aromatycznych,

12% „Lisapolu” lub „Tensiofixu”,
przy czym zawartość procentowa użytej wody jest wyznaczana przez stężenie 2:4:6-trójbromofenolu koniecznego w środku konserwującym.

Recepta 3. Środek konserwujący został sporządzony przez zmieszanie wody z zestawem zawierającym:

10% 2:4:6-trójbromofenolanu cynkowego,
80% frakcji ropy naftowej o granicach temperatur wrzenia od 190 — 270°C i o zawartości 80% związków aromatycznych,

10% „Lisapolu” lub „Tensiofixu”,
przy czym zawartość procentowa użytej wody jest wyznaczana przez stężenie 2:4:6 trójbromofenolanu cynkowego koniecznego w środku konserwującym.

Recepta 4. Środek konserwujący został sporządzony przez zmieszanie wody z zestawem zawierającym:

10% 2:4:6-trójbromofenolanu cynkowego,
5% epoksydu sześciochlorosześciohydrodumetanonaftalenu pod nazwą handlową „Dieldrin” (lub sześciochlorosześciohydrodumetanonaftalenu pod nazwą handlową „Aldrin”).

75% frakcji ropy naftowej o granicach temperatur wrzenia od 190 do 270°C i o zawartości 80% związków aromatycznych,

10% „Lisapolu” lub „Tensiofixu”,
przy czym zawartość procentowa użytej wody jest wyznaczana przez stężenie 2:4:6-trójbro-

mofenolanu cynkowego koniecznego w czynniku traktującym.

Trójbromofenole przeznaczone do stosowania w sposób według niniejszego wynalazku mogą być sporządzane w dowolny odpowiedni sposób, na przykład 2:4:5-trójbromofenol może być przygotowany przez odpowiednią reakcję 1:2:4:5-tetrabromobenzenu z odpowiednią ilością sody kaustycznej.

Dalsze przykłady i doświadczenia porównawcze zostaną teraz podane w celu zilustrowania wynalazku. W przykładach i doświadczeniach porównawczych pod terminem „bez plam” należy rozumieć, że nie było plam lub że plamy zajmowały powierzchnię nie przekraczającą 5%, pod terminem „umiarkowane plamy” należy rozumieć, że plamy zajmują od 5 do 50% powierzchni oraz pod terminem „dużo plam” należy rozumieć, że plamy zajmują od 50 do 100% powierzchni.

Przykład 1. Klocki kwadratowe o boku 44 mm i grubości 19 mm zostały odcięte od świeżej bieli sosny szkockiej i natychmiast zostały umieszczone w polietylenowych torbach w celu zapobieżenia wysychaniu bieli.

Każdy z sześciu klocków został zanurzony na 10 sek. do kąpeli o zawartości 1,0% wagiowo 2:4:6-trójbromofenolanu sodowego. Następnie klocki zostały umieszczone na szklanych podstawkach i poddane były suszeniu w ciągu godziny.

Sześć innych klocków wybranych jako kontrolne zostały wyjęte ze swych polietylenowych toreb i umieszczone na szklanych podstawkach na przeciąg godziny. Klocki kontrolne nie stykały się z klockami potraktowanymi chemicznie.

Wszystkie dwanaście klocków zostały z kolei spryskane zawiesiną zarodników grzybów zmieszanych z wyjałowioną cieczą rozpylaną, przy czym zawiesina ta zawierała: *Ceratocystis piceae*, *Ceratocystis coerulescens*, *Ceratocystis piliifera*, *Leptographium lundbergii* oraz *Pulularia pullulans*.

W ten sposób zakażone klocki zostały umieszczone w dużych rurach szklanych i każdy klocek został oddzielony od swego sąsiada za pomocą szklanej rozpórki, przy czym układ był taki, że potraktowane chemicznie klocki umieszczone były na przemian z klockami kontrolnymi. Rury szklane zostały zatkałe watą i poddane inkubacji w temperaturze 20°C w ciągu dwóch tygodni.

Żaden z tych sześciu potraktowanych chemicznie klocków nie wykazywał płam na powierzchni, a ponadto nie wykazywały one wewnętrznego poplamienia, jak to można było zaobserwować po rozcięciu klocków.

Natomiast każdy z klocków kontrolnych wykazywał dużo płam, zarówno na powierzchni jak i wewnątrz.

Przykład 2. Proces podany w przykładzie 1 został powtórzony przy zastosowaniu jako środka konserwującego wodnego roztworu 2% wagowo 2:4:6-trójbromofenolanu sodowego.

Wyniki były podobne do wyników uzyskanych w procesie z przykładu 1.

Przykład 3. Proces podany w przykładzie 1 został powtórzony przy zastosowaniu jako środka konserwującego wodnego roztworu 1% wagowo 2:4:5 trójbromofenolanu sodowego.

Trzy z potraktowanych chemicznie klocków nie wykazały żadnych płam na powierzchni, a drugie trzy wykazały pewne zewnętrzne poplamienia; pięć z potraktowanych klocków wykazało pewien stopień wewnętrznego poplamienia. Wszystkie klocki kontrolne wykazały dużo płam, zarówno na powierzchni jak i wewnątrz nich.

Przykład 4. Przykład 3 został powtórzony przy zastosowaniu wodnego roztworu 1,5% wagowo 2:4:5 trójbromofenolanu sodowego.

Żaden z potraktowanych chemicznie klocków nie wykazał zewnętrznego poplamienia chociaż pięć z tych klocków wykazało pewien stopień wewnętrznego poplamienia; wszystkie klocki kontrolne wykazały dużo płam, zarówno na powierzchni jak i wewnątrz nich.

Przykład 5. Proces zastosowany w przykładzie 1 został powtórzony przy zastosowaniu jako środka konserwującego wodnego roztworu zawierającego 1% mieszaninę 50:50-2:4:6-trójbromofenolanu sodowego i boraksu.

Żaden z potraktowanych chemicznie klocków nie wykazał wewnętrznego lub zewnętrznego poplamienia, a wszystkie klocki kontrolne wykazały dużo płam zarówno na powierzchni jak i wewnątrz nich.

Przykład 6. Proces zastosowany w przykładzie 1 został powtórzony przy użyciu jako środka konserwującego związku 2:4:6-trójbromofenolanu cynkowego, podanego wyżej w receptie 3, w ilości 0,75% wagowo tego 2:4:6-trójbromofenolanu cynkowego.

Pięć z potraktowanych klocków nie wykazało zewnętrznego poplamienia, jeden miał plamy na powierzchni i pięć klocków nie wy-

kazało płam wewnętrznych. Wszystkie klocki kontrolne wykazały dużo płam, zarówno wewnątrz jak i zewnątrz.

Sposób podany w przykładzie 1 został powtórzony z tym wyjątkiem, że środkiem konserwującym był 1% wagowo wodny roztwór stearoilu trójmetyloamonopięciobromofenolanu.

Potraktowane chemicznie klocki i klocki kontrolne miały wszystkie dużo płam zewnętrznych i wewnętrznych. Zostało ponadto stwierdzone, że klocki kontrolne były intensywniej poplamione niż klocki kontrolne z przykładu 1.

Doświadczenie porównawcze 2. Proces zastosowany w przykładzie 1 został powtórzony z tym wyjątkiem, że użytym środkiem konserwującym był 1% wagowo wodny roztwór pięciochlorofenolanu sodowego.

Dwa z potraktowanych chemicznie klocków nie wykazały zewnętrznych płam, ale cztery pozostałe chemicznie potraktowane klocki wykazały umiarkowane plamy zewnętrzne. Wszystkie sześć z potraktowanych chemicznie klocków wykazały w pewnym stopniu wewnętrzne poplamienia w zakresie od braku tych płam do płam umiarkowanych. I tym razem stwierdzono, że klocki kontrolne były bardziej intensywnie poplamione, niż klocki kontrolne z przykładu 1.

Doświadczenie porównawcze 3. Proces z doświadczenia porównawczego 1 został powtórzony z tym wyjątkiem, że środkiem konserwującym był 3% wagowo roztwór stearoilu trójmetyloaminopięciobromofenolanu. Wyniki były podobne do wyników uzyskanych z doświadczenia porównawczego 1.

Doświadczenie porównawcze 4. Proces podany w przykładzie 1 został powtórzony z środkiem konserwującym stanowiącym wodny roztwór zawierający 1% wagowo pięciobromofenolu sodowego.

Wszystkie dwanaście klocków wykazały dużo płam, a również intensywność płam na klockach kontrolnych była taka jak w przykładzie 1 i 2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób konserwacji drewna, zwłaszcza jego części bielastej przed działaniem grzybka plamącego, znamienny tym, że traktuje się to drewno środkiem zawierającym trójbromofenol.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się środek zawierający od 0,5 do 1,5% wagowo trójbromofenolu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienne tym, że stosuje się środek, który jest wodnym roztworem soli metalu alkalicznego trójbromofenolu, zawierającego boraks jako czynnik buforowy.
4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienne tym, że stosuje się środek, który jest roztworem lub zawiesiną w rozpuszczalniku organicznym nietworzącym soli trójbromofenolu.
5. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienne tym, że stosuje się środek, który jest roztworem lub zawiesiną w rozpuszczalniku organicznym soli miedzi albo cynku trójbromofenolu.
6. Sposób według zastrz. 3 lub 4, znamienne tym, że stosuje się trójbromofenol, którym jest 2:4:6 — trójbromofenolem.
7. Środek przeznaczony do stosowania sposobu według zastrz. 1 — 5, znamienne tym, że jest roztworem, emulsją lub zawiesiną trójbromofenolu w ośrodku ciekłym.
8. Środek według zastrz. 7, znamienne tym, że jest roztworem nietworzącego soli trójbromofenolu lub soli miedzi albo cynku trójbromofenolu w niemieszącym się z wodą rozpuszczalniku organicznym, przy czym roztwór ten znajduje się w wodzie w postaci emulsji.
9. Środek według zastrz. 7,8, znamienne tym, że organicznym rozpuszczalnikiem jest frakcja ropy naftowej o granicach temperatur wrzenia od 152 do 204°C.
10. Środek według zastrz. 7, znamienne tym, że organicznym rozpuszczalnikiem jest frakcja ropy naftowej o granicach temperatur wrzenia od 190 do 270°C i zawartości co najmniej 80% związków aromatycznych.
11. Środek według zastrz. 6 — 10, znamienne tym, że zawiera również jeden lub więcej czynników powierzchniowo czynnych.
12. Środek według zastrz. 7 — 10, znamienne tym, że zawiera również mieszaninę niejonizowanego czynnika powierzchniowo czynnego i anionowego czynnika powierzchniowo czynnego.
13. Środek według zastrz. 7 — 12, znamienne tym, że trójbromofenol jest 2:4:6 — trójbromofenolem.
14. Środek według zastrz. 6 — 13, znamienne tym, że zawiera jeden lub więcej środków owadobójczych.
15. Środek według zastrz. 6 — 14, znamienne tym, że zawiera również środek klejący, nadający się do przylepiania czynnika traktującego do drewna.
16. Środek według zastrz. 6 — 15, znamienne tym, że zawiera również środek odpychający wodę.

F. W. Berk and Company Limited

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy