

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 156752 B

(21) Patentansøgning nr.: 1869/79

(22) Indleveringsdag: 04 maj 1979

(41) Alm. tilgængelig: 06 nov 1979

(44) Fremlagt: 02 okt 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 05 maj 1978 GB 18026/78

(51) Int.Cl.⁴

A 01 N 37/02

B 27 K 3/36

(71) Ansøger: *CUPRINOL LIMITED; Adderwell; Frome; Somerset, BA11 1NL, GB

(72) Opfinder: Edward Austin *Hilditch; GB, Robert Ernest *Hambling; GB, Colin Ralph *Sparks; GB, David Andrew *Walker; GB

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) **Fungicidt præserveringsmiddel samt fremgangsmåde til præservering af nedbrydeligt organisk materiale**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1869-79

Blanding af zink- eller kobbersalte af primære og/eller sekundære mættede, acykliske carboxylsyrer, og zink- eller kobbersalte af en tertiær, mættet, acyklisk carboxylsyre, hvilken blanding har vist sig at være af værdi som præserveringsmiddel for træ og mange andre lignende nedbrydelige, organiske materialer. Blandingen kan fremstilles på simpel måde ved sammenblanding af saltene eller ved at omsætte zink eller kobber eller en passende zink- eller kobberforbindelse med en blanding af de pågældende syrer.

DK 156752 B

Opfindelsen angår et fungicidt præserveringsmiddel indeholdende zink- eller kobbersalte af organiske syrer.

5 Zink- og kobbersalte af højmolekylære, organiske syrer er længe blevet anvendt til at forhindre en biologisk nedbrydning af træ og andre organiske materialer. Eksempler på organiske syrer, som er blevet anvendt til fremstilling af sådanne salte er: de blandinger af syrer, der betegnes naphthensyrer, talloliesyrer, stearinsyre, 10 oliesyre, syrer afledt af hørfrøolie og i den senere tid blandinger af primære og sekundære eller af tertiære forgrenede carboxylsyrer, som på forskellig måde fremstilles ved syntese ud fra jordolie. Ved anvendelse som træpræserveringsmiddel opløses kobber- eller zinksaltet af en sådan syre almindeligvis i et jordolieopløsningsmiddel (såsom paraffin eller mineralsk terpentin) eller i et kultjæreopløsningsmiddel, selv om det dog også kan opløses i vand ved f.eks. den 15 fremgangsmåde, der er beskrevet i britisk patentansøgning nr. 20089/77. Til brug ved påføring på andre organiske materialer end træ (f.eks. hessian, bomuld og andre tekstiler, reb og tovværk) kan disse salte være opløst på samme måde, som når de påføres træ, eller 20 de kan foreligge i en emulsion.

Uanset, hvilke foranstaltninger, der anvendes til at påføre saltene på det materiale, der skal behandles, er det, når saltene først er blevet påført, imidlertid væsentligt, at de ikke let fjernes under 25 den normale brug af materialet, som de er blevet påført.

Det har nu overraskende vist sig, at anvendelsen af en blanding af zink- eller kobbersalte af primære og/eller sekundære mættede, acykliske carboxylsyrer og zink- eller kobbersalte af tertiære 30 mættede, acykliske carboxylsyrer tilvejebringer et præserveringsmiddel med større effektivitet end, hvis den ene af de nævnte typer syrer anvendtes alene.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes der et fungicidt 35 præserveringsmiddel, som er ejendommeligt ved, at det indeholder en blanding af zink- eller kobbersalte af:

- (a) en primær og/eller en sekundær mættet, acyklisk carboxylsyre, og

- (b) en tertiær mættet, acyklisk carboxylsyre, hvorhos vægtforholdet mellem syre (a) og syre (b) ligger på fra 3:1 til 1:3.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til præservering af et nedbrydeligt organisk materiale ved at imprægnere materialet med en opløsning af et præserveringsmiddel indeholdende et zink- eller kobbersalt af en organisk syre og ved derpå at fjerne opløsningsmidlet, idet denne fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der som præserveringsmiddel anvendes et middel ifølge opfindelsen.

10

Midlet ifølge opfindelsen kan indeholde en egentlig blanding af de simple salte eller kan indeholde et blandesalt af en primær og en sekundær mættet, acyklisk carboxylsyre og et salt af en tertiær mættet, acyklisk carboxylsyre eller det kan indeholde et blandesalt af en primær eller sekundær mættet, acyklisk carboxylsyre og en tertiær mættet, acyklisk carboxylsyre. Den nøjagtige karakter af midlet afhænger af den fremgangsmåde, hvorved det er fremstillet.

15

Blandingen af zink- eller kobbersalte (eller "sæber") kan fremstilles ved enhver kendt fremgangsmåde til fremstilling af denne slags forbindelser. Saltene kan f.eks. fremstilles ved direkte sammensmeltning af en passende zink- eller kobberforbindelse og en passende blanding af syrer eller ved at omsætte blandingen af syrer med en vandig opløsning af kalium- eller natriumhydroxid til dannelse af natrium- eller kaliumsaltet af syrerne og ved derpå at tilsætte en vandig opløsning af et vandopløseligt zink- eller kobbersalt til udfældning af zink- eller kobbersaltet af de organiske syrer. En række zink- og kobberforbindelser kan anvendes til den direkte (eller "smelte"-) reaktion, f.eks. zink- eller kobbermetal, eller oxider, hydroxider, carbonater eller acetater af zink eller kobber. En række vandopløselige zink- og kobbersalte står ligeledes til rådighed for den dobbelte dekomponeringsreaktion, og eksempler herpå er acetater, sulfater, nitrater, chlorider og bromider. Fremstillingen af saltene ved en af de ovenfor beskrevne fremgangsmåder vil normalt resultere i en blanding af simple salte af metallet og en enkelt syre og dobbeltsalte af metallet med to af syrerne i blandingen.

20

25

30

35

Selv om det foretrækkes, at metalsaltene fremstilles som ovenfor

beskrevet ud fra en blanding af syrerne, kan de enkelte salte fremstilles på lignende måde, og saltene kan derpå sammenblandes.

5 Molforholdet mellem zink og syrer kan være det støkiometriske forhold på 1 mol zink pr. 2 ækvivalenter syre (det vil, hvor syren, som det er foretrukket, er monobasisk, sige pr. 2 mol syre). Der kan også anvendes mere end 1 mol zink pr. 2 ækvivalenter syre, f.eks. 1,3 eller 1,5 mol zink. For kobbersalte er molforholdet mellem kobber og syre fortrinsvis det støkiometriske.

10 Af hensyn til den kommercielle tilgængelighed er den primære og/eller sekundære mættede, acykliske carboxylsyre (komponent (a) i ovennævnte middel) fortrinsvis en blanding af isomere og homologe primære og/eller sekundære mættede, acykliske carboxylsyrer, hvoraf
15 en hovedmængde indeholder forgrenede kæder. De primære syrer har formlen RCH_2COOH , og de sekundære syrer har formlen

20
$$\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ CHCOOH \\ \diagup \\ R^2 \end{array}$$
, hvori R, R^1 og R^2 hver betegner en alkylgruppe,

f.eks. en methyl-, ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, n-butyl-, isobutyl-, sec-butyl-, t-butyl-, n-pentyl-, isopentyl- eller neopentylgruppe, og hvor R^1 og R^2 kan være ens eller forskellige.
25

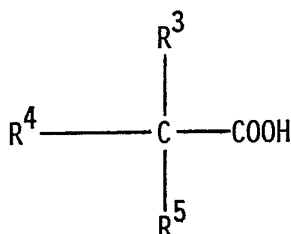
For at zink- og kobbersaltene skal få den ønskede uopløselighed i vand, opløselighed i olie og andre værdifulde egenskaber til træpræservering, indeholder syrerne fortrinsvis fra 6 til 20 og endnu mere hensigtsmæssigt fra 8 til 13 carbonatomer. Som følge deraf betegner
30 R fortrinsvis en alkylgruppe indeholdende fra 4 til 18 carbonatomer, og R^1 og R^2 , som kan være ens eller forskellige, betegner fortrinsvis alkylgrupper, der ialt indeholder fra 4 til 18 carbonatomer. Eksempler på sådanne acykliske carboxylsyrer er 2-ethylhexansyre og 3,3,5-trimethylhexansyre. Industrielt fremstilles sådanne syrer
35 almindeligvis ud fra aldehyder, enten ved direkte oxidation eller ved en indledende reduktion til en alkohol og en efterfølgende oxidation af alkoholen. Aldehyderne fremstilles almindeligvis ved reaktion mellem en olefin, carbonmonoxid og hydrogen i nærvær af en katalysator ved høje temperaturer og tryk ved, hvad der betegnes som

en "oxo"- eller "hydroformylerings"-reaktion. Sammensætningen af de således fremstillede syrer afhænger primært af sammensætningen af olefinen, som almindeligvis er en i handelen værende blanding af nært beslægtede homologer og isomerer. Oxo-reaktionen frembringer almindeligvis såvel primære som sekundære aldehyder, og som følge deraf dannes der både primære og sekundære syrer ud fra hver forekommende olefin.

Der findes således tekniske blandinger indeholdende alle de forskellige primære og sekundære syrer, som kan dannes ud fra forskellige olefinblandinger. Eksempler på sådanne syrer er "Acid 810" fremstillet af AKZO, hvilket produkt består af en blanding af C₈-, C₉- og C₁₀-syre af den beskrevne type, og "isononansyre" fremstillet af Hoechst (Ruhrchemie), hvilket produkt er en blanding af C₉-syre med en hovedmængde af den primære syre, 3,3,5-trimethylhexansyre.

Forskellige variationer af denne og beslægtede fremstillingsprocesser er velkendte. Blandt disse er de processer, som betegnes "aldol"- eller "aldox"-processerne, særligt anvendelige til fremstilling af sådanne syrer som den sekundære syre, 2-ethylhexansyre. Alle sådanne syrer kan anvendes, og syrer af denne art betegnes undertiden som "oxosyrer" eller "isosyrer".

Den tertiære mættede, acykliske carboxylsyre (som er bestanddel (b) i ovennævnte middel) er af hensyn til kommerciel tilgængelighed fortrinsvis en blanding af isomere og homologe tertiære syrer. Sådanne syrer har formlen:



hvor R^3 , R^4 og R^5 er samme eller forskellige, og hver betegner en alkylgruppe, f.eks. en methyl-, ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, n-butyl-, isobutyl- eller t-butylgruppe. Sådanne syrer indeholder fortrinsvis fra 6 til 20 og endnu mere foretrukket fra 7 til 13

carbonatomer, og som følge deraf indeholder R^3 , R^4 og R^5 fortrinsvis ialt fra 4 til 18 carbonatomer. Eksempler på sådanne tertiære syrer er 2-ethyl-2-methylhexansyre og 4-ethyl-2,2-dimethyloctansyre.

5 I industriel målestok fremstilles sådanne tertiære syrer almindeligvis ved en totrinsreaktion mellem olefiner af typen $R^3R^4C = CH_2$ (hvor R^3 og R^4 betegner alkylgrupper) og carbonmonoxid og vand ved højt tryk og ved en fremgangsmåde, som betegnes "Koch"-processen. Sammensætningen af syrerne, som fremstilles ved denne fremgangsmåde,
10 afhænger af sammensætningen af olefinudgangsmaterialet, men produktet vil normalt være en blanding af nært beslægtede homologer og isomerer. Eksempler på blandinger af syrer af denne art er:

Versatic® 10 (Shell), som er en blanding af isomere tertiære syrer
15 med ovennævnte formel, idet R^3 , R^4 og R^5 tilsammen indeholder ca. 8 carbonatomer,

Versatic® 911, hvori R^3 , R^4 og R^5 tilsammen indeholder fra 7 til 9
20 carbonatomer, d.v.s. at hele molekylet indeholder fra 9 til 11 carbonatomer,

neodecansyre fremstillet af Exxon Chemical Company, og

"AGS-VA 340"-syre, som forhandles af AGS Chemicals, og som er en
25 blanding af mættede tertiære monocarboxylsyre, som typisk indeholder 92 vægtprocent tertiære isomerer af nonansyre, 3 vægtprocent tertiære isomerer af tridecansyre og 1% af hver af de tertiære isomerer af C_5 -, C_6 - og C_7 -syre, hvor de resterende 2% er ikke-analyserede stoffer.

30 Tertiære syrer af den ovenfor beskrevne art omtales undertiden som "neosyre" eller "trialkyleddikesyre".

I handelen værende primære, sekundære og tertiære syrer af den
35 ovenfor beskrevne art er ofte en blanding af syrer, hvis sammensætning kan være meget vanskelig at analysere. Det er endog muligt, at nogle i handelen værende primære og/eller sekundære syrer kan indeholde mindre mængder af tertiære syrer, og at i handelen værende tertiære syrer kan indeholde mindre mængder af primære og/eller

sekundære syrer. Som følge heraf er det vanskeligt at give en præcis angivelse af det forhold mellem primære og/eller sekundære syrer på den ene side og tertiære syrer på den anden side, men vægtforholdet mellem primær(e) og/eller sekundær(e) syre(r) og tertiær(e) syre(r) i saltene, der indeholdes i midlet ifølge opfindelsen, skal ligge på 5 fra 75:25 til 25:75 og særligt hensigtsmæssigt på fra 60:40 til 40:60. I praksis er et hensigtsmæssigt vægtforhold mellem syrerne ca. 50:50. Disse forhold er beregnet på basis af de i handelen 10 værende syreblandinger. Hvis der anvendes rene syrer (selv om dette af økonomiske grunde ikke foretrækkes), kan de optimale forhold være de samme som ovenfor angivet eller kan variere lidt herfra.

For at være af værdi ved præserveringen af træ over en længere periode skal et træpræserveringsmiddel være effektivt med hensyn til 15 både at forhindre væksten af trædelæggende svampe og med hensyn til at forblive i træet i et længere tidsrum. Derfor må præserveringsmidlet ikke fordampe fra træet og må ikke let kunne udvaskes af vand. Det har vist sig, at når der anvendes en blanding af de ovenfor beskrevne zink- eller kobbersalte af primære og/eller sekundære 20 syrer og tertiære syrer, er den fungicide aktivitet, som bliver tilbage, efter at der er gjort forsøg på at fordampe det træpræserverende middel, meget større end, såfremt et salt af den ene eller den anden af de nævnte syrer anvendes alene.

25 Midlet ifølge den foreliggende opfindelse anvendes fortrinsvis i form af en opløsning i et passende organisk opløsningsmiddel. Eksempler på sådanne opløsningsmidler er opløsningsmidler afledt af jordolie og kul, såsom mineralsk terpentiner, paraffin, gasolie, xylen eller naphtha. Midlerne kan imidlertid også være emulgeret eller 30 opløst i vand ved hjælp af ammoniakforbindelser eller kan være dannet direkte i materialet, der skal behandles ved en "to-bads"-proces.

Den aktive bestanddel i midlerne ifølge opfindelsen kan alene bestå 35 af zink- eller kobbersalte af primære og/eller sekundære mættede acykliske carboxylsyre og af tertiære mættede acykliske carboxylsyre, men midlerne kan også yderligere indeholde et andet kendt præserveringsmiddel, specielt et træpræserveringsmiddel, såsom kobber- og zinknaphthenat, creosot eller andre tjæreolier,

pentachlorophenol, tributyltinoxid, dichlofluanid, lindan eller dieldrin. Formstoffer, vokser og andre vandskyende materialer, farvestoffer, pigmenter og sporstoffer kan også indføres i midlet.

- 5 Ved anvendelse af midlerne ifølge opfindelsen som træpræserveringsmidler kan påføringen udføres ved kendte metoder, f.eks. ved påstrygning, påsprøjtning, overskylning, lang eller kort nedsænkning, dobbeltvakuumprocesser, dobbeltvakuum-trykprocesser eller trykprocesser, såsom de processer, der betegnes "Lowry"-, "Bethel"-
10 og "Reuping"-processer. Koncentrationen af zink- eller kobbersaltet i midlet kan variere afhængigt af påføringsmetoden, men almindeligvis foretrækkes det, at midlet indeholder fra 0,5 til 4 vægtprocent zink eller kobber.
- 15 Udover, at midlerne ifølge opfindelsen kan anvendes til præservering af træ, kan de også bruges til at forhindre biologisk nedbrydning frembragt af svampe eller insekter i en række andre nedbrydelige organiske materialer, f.eks. tekstilstoffer, reb, tovværk, net, papir og pap samt læder, i hvilke tilfælde de kan påføres ved hjælp
20 af kendte metoder til behandling af sådanne materialer.

Opfindelsen skal beskrives nærmere ved hjælp af følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

- 25 100 g Versatic® 10 (Shell) blandedes med 100 g "Acid 810" (AKZO) og 210 g jordoliedestillat. 64 g Pulverformig zinkoxid tilsattes, og den dannede blanding omrørtes og opvarmedes til 90°C, indtil zinkoxidet var opløst. Derpå forøgedes temperaturen til 140°C til
30 fjernelse af vand. Det dannede produkt var en klar væske indeholdende 11,1% zink. Yderligere mængder jordoliedestillat tilsattes til fortynding af opløsningen til opnåelse af et zinkindhold på 2,98 vægtprocent. Den således opnåede blanding er i det efterfølgende betegnet "Opløsning 1".

- 35 Med henblik på at foretage sammenligninger fremstilledes lignende opløsninger under anvendelse af enten Versatic® 10 eller "Acid 810" alene. "Opløsning 2" fremstilledes ud fra 162 g zinkoxid og 476 g "Acid 810" og fortyndedes til opnåelse af et zinkindhold på 2,99

vægtprocent. "Opløsning 3" fremstilledes ud fra 202 g zinkoxid og 672 g Versatic® 10 og fortyndedes til opnåelse af et zinkindhold på 2,98 vægtprocent.

- 5 Opløsningerne 1, 2 og 3 fortyndedes med mineralsk terpentin (kogepunktsområde 60-80°C) til dannelsen af en række fortyndede opløsninger indeholdende 60, 45, 25, 15, 10 og 5% af opløsningerne 1, 2 og 3. Hver af disse fortyndede opløsninger anvendtes til behandling af 12 blokke af splintved af skotsk fyrretræ (Pinus sylvestris) med
- 10 dimensionerne 5,0 x 2,5 x 1,5 cm under anvendelse af den teknik, der er foreskrevet i British Standard 838:1961. Seks af blokkene, hver behandlet med en fortyndet opløsning, underkastedes derpå en simuleret ældningsproces, hvorved de først i én uge og ved omgivelsernes temperatur nedsænkedes i vand, der strømmede med en hastighed på 2
- 15 liter pr. minut gennem en 225 liters beholder, hvorefter de anbragtes langs omkredsen af en tromle, som havde en diameter på 1,2 meter, og som roterede 3 gange pr. time og på ét punkt under rotationen passerende tæt forbi en opstilling af tre 2 kilowatt ventilationsvarmere, som blæste direkte ind på blokkene på en sådan måde,
- 20 at lufttemperaturen omkring blokkene, der befandt sig i nærheden af ventilationsvarmerne, var 66°C, og temperaturen på det sted, der lå længst borte fra varmerne, var 32°C. Behandlingen på den roterende tromle fortsatte i 150 timer.
- 25 Alle tolv blokke fra hver behandling anbragtes derpå i kontakt med et aktivt voksende mycelium af Coniphora cerebella og inkuberedes ved 22°C i 3 måneder i henhold til den teknik, der er beskrevet i British Standard nr. 838:1961. Ved slutningen af denne periode fjernedes blokkene, og de rensedes, tørredes og vejedes til bestemmelse
- 30 af det omfang, hvori de var blevet angrebet af svampen, ved de metoder, der er beskrevet i British Standard nr. 838:1961.

På basis heraf bestemtes det højeste niveau for den indledende behandling, hvorved svampen var i stand til at angribe træet (udtrykt i mængden af præserveringsmiddel i træet for hver af opløsningerne 1, 2 og 3), og det laveste niveau for den indledende behandling, som forhindrede angreb. Disse resultater, der er omtalt som "toksiske grænser", er anført i følgende tabel 1.

35

Tabel 1

Opløsning	Toksisk grænse (kg/m ³)	
	Ikke-ældet	Ældet
5		
1	59 - 101	59 - 103
10		
2	60 - 101	190 - 262
3	19 - 40	101 - 190

15 Det fremgår af disse resultater, at med Opløsning 1 (fremstillet ud
fra en blanding af syrer) er det niveau for den indledende behand-
ling, som er nødvendigt for at modvirke svampeangreb, efter at træ
er blevet underkastet en simuleret ældningsproces, væsentligt
lavere, end når de indgående syrer anvendes alene. Det fremgår
20 endvidere, at ændringen i toksiske grænser fremkaldt ved ældnings-
processen er mindre, hvilket indicerer en større modstandsdygtighed
overfor ældningstab.

EKSEMPEL 2

25 Eksemplet følger proceduren, der er beskrevet i eksempel 1 med
undtagelse af, at der anvendtes en blanding af isononansyre
(Hoechst) - en isosyre - og Versatic® 10 (Shell) - en neosyre.

30 129,7 g Isononansyre blandedes med 129,7 g Versatic® 10 i opløsning
i et jordoliedestillat, og opløsningen omsattes med 82 g zinkoxid
som beskrevet i eksempel 1 til dannelsen af et første produkt in-
deholdende 11,4 vægtprocent zink. Yderligere jordoliedestillat
tilsattes materialet til dannelsen af en opløsning, Opløsning 4, som
35 indeholdt 3,02 vægtprocent zink.

Ved at følge fremgangsmåden, der er beskrevet i eksempel 1, sammen-
lignedes denne opløsning med Opløsning 3 og med en opløsning 5, der
var fremstillet ud fra 81 g zinkoxid og 245 g isononansyre, og hvis

koncentration var indstillet på 3,02 vægtprocent zink.

De opnåede resultater fremgår af tabel 2.

5

Tabel 2

	Opløsning	Toksisk grænse (kg/cm ³)	
		Ikke-ældet	Ældet
10			
	4	18 - 40	39 - 60
15	5	59 - 100	98 - 190
	3	19 - 40	101 - 190
20			

Det fremgår af disse resultater, at de toksiske grænser for Opløsning 4, som er et middel ifølge opfindelsen, efter ældning er lavere og har ændret sig mindre end opløsningerne 5 og 3, som indeholder de omhandlede syrer alene.

25

EKSEMPEL 3

Til en blanding af 28,44 g 2-ethylhexansyre og 18,96 g "Acid AGS-VA 340" (syretal 343,7) sættes 220 g Shellsol® E (en blanding af aromatiske opløsningsmidler). 12,45 g Zinkoxid irørtes derpå, og blandingen opvarmedes til 80-90°C og fik derpå lov til at reagere i 1 time ved 80-90°C. Der opnåedes et klart, gult, stabilt produkt, som efter yderligere tilsætning af 220 g Shellsol® E indeholdt 2 vægtprocent zink. Molforholdet mellem zink og samlede mængde organiske syrer var 1:2. Vægtforholdet mellem 2-ethylhexansyre (en sekundær syre) og "Acid AGS-VA 340" (en tertiær syre) var 3:2.

35

EKSEMPEL 4

Til en blanding af 30,45 g 2-ethylhexansyre og 45,67 g Versatic® 10-syre sættes 399 g Shellsol® E. 24,90 g Zinkoxid irørtes derpå, og blandingen opvarmedes til 80-90°C og fik lov til at henstå til reaktion i 1 time ved denne temperatur. Der opnåedes et klart, gult, stabilt produkt indeholdende 4 vægtprocent zink. Molforholdet mellem zink og organiske syrer i produktet var 1,3:2, og vægtforholdet mellem 2-ethylhexansyre (en sekundær syre) og Versatic® 10-syre (en tertiær syre) var 2:3.

10 EKSEMPLER 5-10

Under anvendelse af i det væsentlige de samme procedurer som de, der er beskrevet i de foregående eksempler, fremstilledes følgende opløsninger, der hver indeholdt ca. 3 vægtprocent zink (beregnet som metal):

Eksempel 5

Opløsning 6 indeholdende zink i form af et 100% Versatic® 10-syresalt fremstillet ud fra:

	ZnO (Red Seal)	112 g
	Versatic® 10-syre (syretal 321)	370 g
25	Jordoliedestillat	418 g
	Metaleffektivitet	92,0%

Fortyndet og med et ved analyse bestemt indhold på 2,99 vægtprocent zink.

30

Eksempel 6

Opløsning 7 indeholdende zink i form af et salt af 75 vægtprocent Versatic® 10-syre og 25 vægtprocent isononansyre fremstillet ud fra:

35

	ZnO	75,7 g
	Versatic® 10-syre (syretal 321)	180,6 g
	Isononansyre (syretal 352)	60,2 g
	Jordoliedestillat	292,0 g

Metaleffektivitet 97,9%

Fortyndet og med et ved analyse bestemt zinkindhold på 2,99 vægtprocent.

5

Eksempel 7

Opløsning 8 indeholdende zinksalte af 50 vægtprocent Versatic® 10-syre og 50 vægtprocent isononansyre og fremstillet ud fra:

10

ZnO 75,7 g

Versatic® 10-syre 117,7 g

Isononansyre 117,7 g

Jordoliedestillat 289,0 g

15

Metaleffektivitet 96,0%

Fortyndet og med et ved analyse bestemt zinkindhold på 3,02 vægtprocent.

20

Eksempel 8

Opløsning 9 indeholdende et zinksalt af 25 vægtprocent Versatic® 10-syre og 75 vægtprocent isononansyre og fremstillet ud fra:

25

ZnO 75,7 g

Versatic® 10-syre 57,5 g

Isononansyre 172,5 g

Jordoliedestillat 294,0 g

30

Metaleffektivitet 96,1%

Fortyndet og med et ved analyse bestemt zinkindhold på 2,98 vægtprocent.

35

Eksempel 9

Opløsning 10 indeholdende zinksaltet af 100% isononansyre og fremstillet ud fra:

ZnO	112,0 g
Isononansyre	337,5 g
Jordoliedestillat	450,0 g

5

Metaleffektivitet 99,1%

Fortyndet og med et ved analyse bestemt zinkindhold på 2,97 vægtprocent.

10

Eksempel 10

Opløsning 11 fremstilles ved at sammenblande 951,5 g af Opløsning 6 og 1057,5 g af Opløsning 10.

15

MYKOLOGISKE UNDERSØGELSER

20

Hver af de nævnte opløsninger fortyndedes separat med mineralsk terpentin til dannelse af behandlingsopløsninger indeholdende 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 eller 80 vægtprocent af den oprindelige opløsning. 12 Blokke (30 x 10 x 5 mm) af splintved af skotsk fyr (Pinus Sylvestris) behandledes med hver af de fortyndede behandlingsopløsninger ved nedsækning i opløsningen, idet de i 15 minutter underkastedes indvirkning af et vakuum på 380 mm Hg og derpå gennemblødtes i 2 timer ved atmosfærisk tryk. Optagelsen i gram af præserveringsmidlet noteredes for hver træblok, og den gennemsnitlige indføring af de præserverende opløsninger beregnedes og udtryktes i kg præserverende opløsning pr. kubikmeter træ.

25

30

Efter tørring blev halvdelen af hver gruppe af træblokke udsat for kunstige ældningsbetingelser, hvilke bestod i at nedsænke hver gruppe af 6 blokke i 200 ml deioniseret vand, idet vandet skiftedes to gange om dagen i 3 dage (ialt seks gange), og idet blokkene fik lov til at tørre i 30 timer og derpå blev anbragt i en vakuumovn ved 30°C under et vakuum på 720 mm Hg i 72 timer.

35

Såvel ældede som ikke-ældede prøvestykker indpakkedes i polyethylenposer, som blev varmesvejsede, og som derpå steriliseredes med gammastråling i en dosis på 2,5 Mrad.

Kulturer af den trænedbrydende svamp Poria monticola Murr. FPRL Stamme 304D podedes på 100 mm² petriskåle med agar indeholdende 3 vægtprocent maltekstrakt, og hvor hver skål indeholdt 3 inerte nylonriste. Efter, at svampen havde dækket agaren, anbragtes de
5 steriliserede prøveemner på en nylonrist, 3 emner behandlet med samme præserveringsmiddel og koncentration pr. petriskål. Petri-skålene inkuberedes derpå ved 22⁰C og ved en relativ fugtighed på 70%.

10 Efter inkubering i 21 dage foretoges en visuel bedømmelse af svampevæksten på hvert prøveemne under anvendelse af følgende normer (konditionsindeks):

- 15 0 - Ingen svampevækst i kontakt med prøveemnet.
- 1 1 - Svampevækst på en eller flere sider, men ikke på oversiden af prøveemnet.
- 2 2 - Svampevækst på en eller flere sider og ikke dækkende
20 mere end halvdelen af oversiden.
- 3 3 - Svampevækst dækkende mere end halvdelen af oversiden.

25 Der blev udregnet middeltal for dette konditionsindeks (I/C) for hver gruppe af seks identisk behandlede blokke, og der blev optegnet kurver, der viser forholdet mellem middel-I/C og belastningen (kg/m³) af de zinksaltholdige præserverende opløsninger. Ud fra disse resultater bestemtes den minimale præserverende belastning, som er nødvendig til at opnå en I/C-værdi på 2, og resultaterne er
30 anført i følgende tabel 3.

Tabel 3

5	Præserverings- opløsning	Minimal belastning kg/m^3 , som giver en I/C-værdi på 2	
		Ikke-ældet	Ældet
	6	72	204
10	7	67	190
	8	72	145
	9	70	164
	10	67	261
15	11	74	170

20 Som det fremgår af tabellen er zinksæberne af blandingerne af syntetiske syrer, som anvendes i midlerne ifølge den foreliggende opfindelse (opløsninger 7, 8 og 9), selv om de fungicide virkninger af opløsningerne på de ikke-ældede træblokke er af samme størrelsesorden, efter ældning betydeligt mere effektive, hvilket kommer til udtryk i, at der kræves en mindre indledende behandling for at

25 modvirke vækst end zinksæber af enkelte syntetiske syrer alene (opløsningerne 6 og 10).

30 Opløsning 11, der er fremstillet ved at sammenblende opløsningerne 6 og 10 i et forhold på ca. 50:50, viser også den forbedrede virkning af blandingerne i midlerne ifølge opfindelsen sammenlignet med sæber af en enkelt syntetisk syre.

EKSEMPEL 11-16

35 Fremstilling af kobbersæber

Kaustisk soda opløstes i vand til dannelse af en opløsningsstyrke på ca. 30 vægtprocent. Denne blanding sættes derpå til den valgte syre

- eller blanding af syrer under fortsat omrøring. På dette tidspunkt bør opløsningen indeholde et lille overskud af syrer. I nogle tilfælde gav det således fremstillede natriumsæbe en klar viskøs opløsning, og yderligere vand tilsattes til dannelse af en anvendelig væske. I hvert tilfælde blev mængden af tilsat vand imidlertid holdt på et minimum. Det jordoliedestillat, der skal anvendes som opløsningsmiddel, tilsattes derpå i den mængde, der er angivet i nedenstående tabel 4, og temperaturen forøgedes til 70-80°C.
- 10 I mellemtiden blev kobbersulfatpentahydrat opløst i vand til dannelse af en opløsningsstyrke på ca. 40 vægtprocent kobbersulfatpentahydrat. Denne opløsning sattes til natriumsæben fremstillet som ovenfor beskrevet, og temperaturen holdtes på 70-80°C i 2-3 timer. De to faser fik derpå lov til at skilles, og det vandige lag fjernedes fra bunden. Tilbage blev en opløsning af kobbersæben i opløsningsmidlet og med et kobberindhold på ca. 5 vægtprocent. Denne opløsning analyseredes, og kobberindholdet justeredes derpå til ca. 2,7 vægtprocent ved fortynding med opløsningsmidlet.
- 15
- 20 Nærmere enkeltheder ved fremstillingen og koncentrationen af de omhandlede opløsninger fremgår af omstående tabel 4.

25

30

35

Tabel 4

	Eks. nr.	Opløs- ning	Forhold mellem Versa- tic® 10 og isono- nansyre	Versatic® 10-syre (g)	Isononan- syre (g)	Natrium- hydroxid (g)
5						
10	11	12	1 : 0	350	0	80
	12	13	3 : 1	224,5	81,5	80
	13	14	1 : 1	159,3	159,3	80
	14	15	1 : 3	77,9	233,6	80
	15	16	0 : 1	0	318	80
15						
	16	17	1 : 1	Opløsning 12: 770 g + Opløsning 16: 860 g		

20

Tabel 4 (fortsat)

	Eks. nr.	Opløsning	Jordoliedestillat (g)	CuSO ₄ , 5H ₂ O (g)	Endeligt kobber- indhold, vægtpro- cent Cu
25					
30	11	12	714	224	2,70
	12	13	738	224	2,75
	13	14	745	224	2,69
	14	15	752	224	2,71
	15	16	746	224	2,65
35					
	16	17			2.67

Mykologiske undersøgelser

Hver af de ovenfor beskrevne opløsninger fortyndedes separat med mineralsk terpentin til dannelse af behandlingsopløsninger, der hver indeholdt 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 eller 70 vægtprocent af den oprindelige opløsning.

Disse behandlingsopløsninger anvendtes dernæst til at behandle træ, og træprøverne blev behandlet præcis som beskrevet i eksemplerne 5-10. Efter 21 dages inkubering blev prøverne af træblokke bedømt visuelt for svampevækst på basis af den 0-3 skala, der er beskrevet i ovenstående eksempler, og I/C-værdien bestemtes for hver gruppe af seks træblokke. Ud fra disse værdier foretoges en grafisk bestemmelse af den minimale præserveringsmiddelbelastning, som krævedes for at opnå en I/C-værdi på 2, og de opnåede resultater er angivet i omstående tabel 5.

20

25

30

35

Tabel 5

5	Præserverende saltopløsning	Minimal belastning, kg/cm^3 , som giver en I/C-værdi på 2	
		Ikke-ældet	Ældet
10	12. Cu fra 100% Versatic® 10-syre	52	82
	13. Cu fra 75/25 Versatic® 10-/ isononansyre	96	75
	14. Cu fra 50/50 Versatic® 10-/ isononansyre	65	86
15	15. Cu fra 25/75 Versatic® 10-/ isononansyre	82	99
	16. Cu fra 100% isononansyre	80	107
20	17. Cu fra 50/50 Versatic® 10-/ isononansyre dannet ved sammenblanding af opløsninger 12 og 16 i et forhold på 50/50	64	78
25			

For ældede prøveemner er den minimale belastning af præserveringsmiddel, som er nødvendig for at opnå en I/C-værdi på 2, som det fremgår af tabellen, 82 kg/m^3 for Opløsning 12 og 107 kg/m^3 for Opløsning 16. Baseret på disse værdier og, såfremt den minimale belastningsværdi for blandingerne var direkte proportional med indholdet af hver af syrerne, ville den minimale belastning for opløsningerne 13, 14 og 15 være 88,25, 96,5 henholdsvis $100,75 \text{ kg/m}^3$. I alle tilfælde var de faktiske værdier imidlertid mindre. På tilsvarende måde er den værdi, som måtte forventes for opløsning 17, $96,5 \text{ kg/m}^3$, men den opnåede værdi er 78 kg/m^3 . Disse resultater illustrerer den forbedrede effektivitet af blandinger af salte af syrerne i forhold til sæber af de enkelte syntetiske syrer.

P a t e n t k r a v

1. Fungicidt præserveringsmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en blanding af zink- eller kobbersalte af:

5

(a) en primær og/eller en sekundær mættet, acyklisk carboxylsyre, og

(b) en tertiær mættet, acyklisk carboxylsyre,

10

hvorhos vægtforholdet mellem syre (a) og syre (b) ligger på fra 3:1 til 1:3.

2. Præserveringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen er en blanding af simple salte af (a) og (b).

15

3. Præserveringsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen er fremstillet ved at omsætte zink- eller kobbermetal eller en forbindelse heraf med en blanding af syrerne (a) og (b).

20

4. Præserveringsmiddel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at metallet er zink, og at der anvendes fra 1 til 1,5 mol zink pr. 2 ækvivalenter syre.

25

5. Præserveringsmiddel ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den primære eller sekundære syre (a) indeholder fra 8 til 13 carbonatomer.

30

6. Præserveringsmiddel ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den tertiære syre (b) indeholder fra 7 til 13 carbonatomer.

35

7. Fremgangsmåde til præservering af nedbrydeligt organisk materiale ved at imprægnere materialet med en opløsning af et præserveringsmiddel indeholdende et zink- eller kobbersalt af en organisk syre og derpå fjerne opløsningsmidlet, k e n d e t e g n e t ved, at der som præserveringsmiddel anvendes et middel ifølge et af kravene 1-6.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at det nedbrydelige organiske materiale er træ.