



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **261 918 A3**4(51) **B 27 K 3/30**
B 27 K 3/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP B 27 K / 297 085 1

(22) 05.12.86

(45) 16.11.88

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Möwius, Frank, Dr. rer. nat.; Meisel, Manfred, Dr. rer. nat.; Zeibig, Marina; Oese, Walfried, Dr. rer. nat.; Kirk, Horst, Dr. rer. silv.; Hesse, Reiner, Dr. rer. silv.; Unger, Wibke, Dr. rer. nat., DD

(54) **Holzschutzmittel**

(55) Holzschutzmittel, Moderfäulepilze, Basidiomyceten, Insekten, Pilze, Kupferionen, Zinkionen, Monofluorophosphationen, auslaugstabile Verbindungen, tränkstabile Lösung

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Holzschutzmittel auf der Basis anorganischer, auslaugstabiler Verbindungen gegen Insekten und Pilze. Das neue Holzschutzmittel enthält Kupfer (Cu^{2+})- und Zink- (Zn^{2+})- und Monofluorophosphat-Ionen (PO_3F^{2-}) in einem Verhältnis von $(\text{Cu}^{2+} \text{ plus } \text{Zn}^{2+}) : \text{PO}_3\text{F}^{2-} = 0,5 \text{ bis } 2:1$, vorzugsweise in einem Verhältnis von 1:1, und in einem Verhältnis von $\text{Zn}^{2+} : \text{Cu}^{2+} = 20 \text{ bis } 50:80 \text{ bis } 50$, sowie als zusätzliche Komponente einen oder mehrere Bestandteile der Gruppe Ammoniak, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HF , Alkalihydrogenfluorid und Ammoniumhydrogenfluorid, so daß die wirksamen Komponenten in einer wäßrigen tränkstabilen Lösung vorliegen. Die Kombination der erfindungsgemäßen Bestandteile erbringt eine überraschend gute Wirksamkeit sowohl gegen Moderfäulepilze als auch gegen Basidiomyceten.

Patentansprüche:

1. Holzschutzmittel auf Basis auslaugstabiler Kupfer- und Zinksalze der Monofluorophosphorsäure zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen gegen holzerstörende Insekten und Pilze, einschließlich Moderfäulepilze, unter Zusatz von 0,5 bis 10 Massenanteilen in % eines oder mehrerer Bestandteile der Gruppe Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Flußsäure, Alkalihydrogenfluorid und Ammoniumhydrogenfluorid, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wirksamen Komponenten Kupfer-(Cu^{2+})- und Zink-(Zn^{2+})- und Monofluorophosphat-(PO_3F^{2-})-Ionen in einem Verhältnis von ($\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$) zu $\text{PO}_3\text{F}^{2-} = 0,5$ bis 2 zu 1 und in einem Verhältnis von Zn^{2+} zu $\text{Cu}^{2+} = 20$ bis 50 zu 80 bis 50 als wäßrige tränkstabile Lösung vorliegen, wobei die Konzentration der Lösung zwischen 0,5 und 20 Massenanteilen in % liegt, wenn als wirksame Komponenten ein Kupfer-Kalium- und ein Zink-Salz oder Kupfer-Zink-Kaliumsalz der Monofluorophosphorsäure enthalten sind, und wobei die Konzentration der Lösung zwischen 1 und 30 Masseanteilen in % liegt, wenn als wirksame Komponenten Alkali- und/oder Ammoniumsalz der Monofluorophosphorsäure und Kupfer- und Zinksalz der Salz-, Salpeter- und/oder Schwefelsäure vorliegen.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als wirksame Stoffe die Verbindungen Kalium-dikupfer-hydroxid- bis (monofluorophosphat)-1-Hydrat $\text{Cu}_2\text{K}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Zinkmonofluorophosphat-2,5-Hydrat $\text{ZnPO}_3\text{F} \cdot \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O}$ enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als wirksamen Stoff die Mischkristallverbindung $(\text{Cu}_{2-m}, \text{Zn}_m)\text{K}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in der ausgehend vom Wirtskristallgitter des $\text{Cu}_2\text{K}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kupfer teilweise durch Zink substituiert und wobei 0,2 gleich oder größer als m kleiner als 1 ist, enthält.
4. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als wirksame Stoffe ein Alkali- und/oder Ammoniumsalz der Monofluorophosphorsäure und ein Kupfer- und Zinksalz der Salz-, Salpeter- und/oder Schwefelsäure enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalisalz ein Natrium- oder Kaliumsalz ist.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Vorliegen der wirksamen Komponenten als Kupfer-Kalium- und Zink-Salz oder Kupfer-Zink-Kalium-Salz der Monofluorophosphorsäure die Konzentration der Lösung zwischen 2 bis 15 Massenanteilen in % und insbesondere zwischen 2 bis 8 Masseanteilen in % liegt.
7. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Vorliegen der wirksamen Komponenten als Alkali- und/oder Ammoniumsalz der Monofluorophosphorsäure und Kupfer- und Zinksalz der Salz-, Salpeter- und/oder Schwefelsäure die Konzentration der Lösung zwischen 2 und 15 Massenanteilen in % vorliegt.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Lösung zusätzlich zwischen 1 und 5, insbesondere zwischen 1 und 3 Massenanteilen in % Ammoniak, Salz-, Salpeter-, Schwefel- oder Flußsäure oder Alkali- oder Ammoniumhydrogenfluorid enthält.
9. Mittel nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis ($\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$) zu $\text{PO}_3\text{F}^{2-} = 1:1$ beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Holzschutzmittel auf der Basis anorganischer, auslaugstabiler Verbindungen zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen gegen holzerstörende Insekten und Pilze, einschließlich Moderfäulepilze. Das zu schützende Holz kann sowohl in gedeckten Räumen als auch im Freien, dabei in der Erd-Luft-Zone und/oder ständig Witterungseinflüssen ausgesetzt, verbaut sein.

Bekannte technische Lösungen

Aus der Offenlegungsschrift DE 3336557 A1 ist ein Holzschutzmittel bekannt, das Alkalimonofluorophosphat der allgemeinen Formel $\text{M}_2\text{PO}_3\text{F}$, in der M Natrium, Kalium und/oder Ammonium bedeutet, als Fungizid und/oder Insektizid enthält oder daraus besteht. Das Holzschutzmittel kann zusätzlich biozide und/oder feuerhemmende anorganisch-chemische Verbindungen enthalten, worunter Kupfer- und/oder Zinksilikofluorid und/oder ein wasserlösliches Kupfersalz genannt sind. Die Nachteile dieses Holzschutzmittels bestehen darin, daß es im Holz nicht fixiert wird, damit nur für Holz verwendet werden kann, das keiner Auslaugungsbeanspruchung ausgesetzt ist und somit auch nicht zum Schutz von Holz gegen Moderfäulepilze geeignet ist, oder daß zur auslaugstabilen Fixierung im Holz die zusätzliche, bereits bekannte Komponente Chromat oder Dichromat erforderlich ist, das jedoch Chromallergien verursacht und wegen des Oxydationsvermögens für die Umwelt schädlich ist.

Es wurde weiterhin bereits ein Holzschutzmittel vorgeschlagen, das Kupfer(II)- und/oder Zinksalze der Monofluorophosphorsäure oder Alkali- und/oder Ammoniummonofluorophosphat und ein wasserlösliches Zinksalz oder ein wasserlösliches Kupfersalz, unter Beachtung einer speziellen Rezeptur, enthält. Bedingt durch den Gehalt an Kupfer und/oder Zink steht damit ein Holzschutzmittel auf Basis von Monofluorophosphat zur Verfügung, das auslaugstabil im Holz fixiert wird und zudem eine ausgezeichnete Wirksamkeit gegen Moderfäulepilze aufweist (der Grenzwert der pilzwidrigen Wirksamkeit gegenüber dem Prüfpilz *Chaetomium globosum* nach Auslaugungsbeanspruchung des getränkten Holzes durch Wasser liegt unter 1 kg Holzschutzmittel pro m³ Holz). Nicht zufriedenstellen kann dagegen die Wirksamkeit gegenüber Basidiomyceten (z. B. Prüfpilz *Coniophora puteana*, Grenzwert nach Auslaugungsbeanspruchung für die bevorzugte Ausführungsform liegt zwischen 4 und 8 kg).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, geringere Aufwandmengen bei Holzschutzmitteln zu ermöglichen, wenn Holz sowohl gegen Moderfäulepilze als auch gegen Basidiomyceten zu schützen ist.

Wesen der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, wasserlösliche Holzschutzmittel auf Basis von Zink und Kupfer enthaltenden Monofluorophosphatlösungen zu entwickeln, die sowohl gegen Basidiomyceten als auch gegen Moderfäulepilze hochwirksame auslaugstabile Mittel darstellen.

Es wurde ein Holzschutzmittel auf Basis auslaugstabiler Kupfer- und Zinksalze der Monofluorophosphorsäure zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen gegen holzerstörende Insekten, einschließlich Termiten, und Pilze, einschließlich Moderfäulepilze, gefunden.

Erfindungsgemäß enthält dieses Holzschutzmittel als wirksame Komponenten Kupfer-(Cu²⁺) und Zink-(Zn²⁺) und Monofluorophosphat-Ionen (PO₃F²⁻) in einem Verhältnis von (Cu²⁺ + Zn²⁺):PO₃F²⁻ = 0,5 bis 2:1, vorzugsweise 1:1, und in einem Verhältnis von Zn²⁺:Cu²⁺ = 20 bis 50:80 bis 50 und zusätzlich zur Erhöhung der Löslichkeit der wirksamen Komponenten eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: Ammoniak, Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Flußsäure, Alkali- und Ammoniumhydrogenfluorid, so daß die wirksamen Komponenten stets in einer wäßrigen tränkstabilen Lösung vorliegen. Neben den wirksamen kationischen Komponenten Kupfer (Cu²⁺) und Zink (Zn²⁺) können vorzugsweise auch Alkali- und/oder Ammoniumionen enthalten sein.

Bevorzugt kann das Holzschutzmittel als wirksame Stoffe die Verbindungen Kalium-dikupfer-hydroxid-bis(monofluorophosphat)-1-Hydrat

Cu₂K(OH)(PO₃F)₂ · H₂O und Zinkmonofluorophosphat-2,5-Hydrat

ZnPO₃F · $\frac{5}{2}$ H₂O enthalten.

Erfindungsgemäß kann das Holzschutzmittel als wirksamen Stoff auch die neue Mischkristallverbindung

(Cu_{2-m}, Zn_m)K(OH)(PO₃F)₂ · H₂O

enthalten, in der ausgehend vom Wirkkristallgitter des Cu₂K(OH)(PO₃F)₂ · H₂O Cu²⁺ teilweise durch Zn²⁺ substituiert ist, wobei für m 0,2 ≤ m < 1 gilt.

Weiterhin kann das Holzschutzmittel in einer anderen Variante als wirksame Stoffe ein Alkali- und/oder Ammoniumsalz der Monofluorophosphorsäure und ein Kupfer- und Zinksalz der Salz-, Salpeter- und/oder Schwefelsäure enthalten.

Natürlich kann das erfindungsgemäße Holzschutzmittel auch aus einem Gemisch aus Kupfer- (bzw. Zink-)monofluorophosphat und Alkali- und/oder Ammoniummonofluorophosphat und Zink- (bzw. Kupfer-)chlorid, -nitrat und/oder -sulfat bestehen.

Als Alkalisch kann ein Natrium- oder Kaliumsalz enthalten sein. Der Gehalt der wirksamen Komponenten Kupfer-Kalium- und Zink-Salz oder Kupfer-Zink-Kalium-Salz der Monofluorophosphorsäure kann zwischen 0,5 und 20 Ma.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Ma.-%, insbesondere 2 bis 8 Ma.-%, und der der wirksamen Komponenten Alkali- und/oder Ammoniumsalz der Monofluorophosphorsäure und Kupfer- und Zinksalz der Salz-, Salpeter- und/oder Schwefelsäure zwischen 1 und 30 Ma.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 15 Ma.-%, betragen.

Die wäßrige Lösung kann zusätzlich zwischen 0,5 und 10 Ma.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 5 Ma.-%, insbesondere zwischen 1 und 3 Ma.-%, Ammoniak, Salz-, Salpeter-, Schwefel- oder Flußsäure oder Alkali- oder Ammoniumhydrogenfluorid enthalten.

Gegenüber den bereits vorgeschlagenen Holzschutzmitteln, die Kupfer(II)- und/oder Zinksalze der Monofluorophosphorsäure oder Alkali- und/oder Ammoniummonofluorophosphat und Zink- oder Kupferchlorid, -nitrat und/oder -sulfat enthalten, bei denen der Grenzwert der pilzwidrigen Wirksamkeit gegenüber dem Prüfpilz *Chaetomium globosum* nach Auslaugungsbeanspruchung des getränkten Holzes durch Wasser unter 1 kg Holzschutzmittel pro m³ Holz liegt, aber die Wirksamkeit gegenüber Basidiomyceten mit einem Grenzwert nach Auslaugungsbeanspruchung von 4–8 kg/m³ nicht befriedigen kann, wurde bei den neuen Holzschutzmitteln überraschenderweise gefunden, daß sie unter Beibehalten der ausgezeichneten Moderfäulewirksamkeit (Grenzwert nach Auslaugungsbeanspruchung 1 kg/m³) und der auslaugstabilen Fixierung im Holz eine wesentlich bessere, nicht vorhersehbare, synergistische Wirksamkeit gegen Basidiomyceten zeigen. So beträgt der Grenzwert der pilzwidrigen Wirksamkeit nach Auslaugungsbeanspruchung durch Wasser gegenüber dem Prüfpilz *Coniophora puteana* 3 kg/m³ (Prüfung nach TGL 14140/01-02).

Bevorzugt kann das erfindungsgemäße Holzschutzmittel aus den Wirkstoffen Kupfer-Kalium-Monofluorophosphat

Cu₂K(OH)(PO₃F)₂ · H₂O und Zink- Monofluorophosphat ZnPO₃F · $\frac{5}{2}$ H₂O als wäßrige Lösung hergestellt werden. Es kann auch

unter Verwendung von Alkali- und/oder Ammoniummonofluorophosphat und von Kupfer- und Zink- -chlorid, -nitrat und/oder -sulfat bereitet werden. Weiterhin kann auch die Mischkristallverbindung (Cu_{2-m}, Zn_m)K(OH)(PO₃F)₂ · H₂O (0,2 ≤ m < 1) als Wirkstoff verwendet werden.

Ausführungsbeispiele

Nachfolgend werden Beispiele für erfindungsgemäß zusammengesetzte Holzschutzmittel aufgeführt:

Beispiel 1

In 94,0 g Wasser werden zuerst 6,0 g Ammoniak konz. (25%ig) eingetragen und danach 3,0 g $(\text{Cu}_{1,44}\text{Zn}_{0,57})\text{K}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgelöst. Die Lösung ist danach gebrauchsfertig.

Bei den weiteren Beispielen wird ebenfalls Wasser vorgelegt und nacheinander in der angegebenen Reihenfolge zugegeben:

Beispiel 2

94,0 g Wasser
6,0 g Ammoniak konz.
0,63 g $\text{ZnPO}_3\text{F} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
2,38 g $\text{Cu}_2\text{K}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Beispiel 3

92,0 g Wasser
8,0 g Ammoniak konz.
1,56 g $\text{ZnPO}_3\text{F} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
1,50 g $\text{Cu}_2\text{K}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Beispiel 4

92,0 g Wasser
8,0 g Ammoniak konz.
2,64 g $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$
0,87 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3,00 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Beispiel 7

100,0 g H_2O
1,30 g NH_4HF_2
2,64 g $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$
2,15 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
1,88 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

94,0 g Wasser
6,0 g Ammoniak konz.
0,31 g $\text{ZnPO}_3\text{F} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
2,68 g $\text{Cu}_2\text{K}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

92,0 g Wasser
8,0 g Ammoniak konz.
2,19 g $\text{ZnPO}_3\text{F} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
0,89 g $\text{Cu}_2\text{K}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die fungiziden Grenzwerte für die erfindungsgemäßen Beispiele aufgeführt. Diese Werte machen deutlich, daß bei den Mischungsverhältnissen Zn^{2+} zu Cu^{2+} 25:75 (Beispiel 1), 20:80 (Beispiel 2) und 50:50 (Beispiel 3) die sehr gute Wirksamkeit gegen *Chaetomium globosum*, bei den Vergleichsbeispielen durchschnittlich um 1 kg/m^3 liegend, erhalten bleibt, während die Wirkung gegen *Coniophora puteana* durchschnittlich deutlich unter 3 kg/m^3 liegt, also eine signifikante Wirkungssteigerung darstellt. Als Vergleich dienen dabei die Beispiele 1 (0% Zn^{2+}) und 9 (0% Cu^{2+}) der Patentanmeldung WP B 27 K/294408, wo für *Coniophora puteana* nach Auslaugung durchschnittlich $4\text{--}8\text{ kg/m}^3$ gefunden wurde sowie für *Chaetomium globosum* nach Auslaugung durchschnittlich etwa 1 kg/m^3 . Weiterhin dienen als Vergleich die Beispiele 8 und 9 des vorliegenden Patent.

Tabelle 1

Grenzwerte der pilzwidrigen Wirksamkeit nach Auslaugbeanspruchung durch Wasser in kg Holzschutzmittel pro m^3 Holz (Prüfung nach TGL 14140/01-02)

Prüfpilz				
Holzschutzmittel	Verhältnis Cu:Zn	<i>Coniophora puteana</i>	<i>Chaetomium globosum</i>	Sporen-Suspension ^{a)}
Beispiel: 1	75:25	2,8	0,6	—
2	80:20	0,7–4,0	—	1,7 ^{b)}
3	50:50	1,4	—	2,1 ^{b)}
4	80:20	2,8	0,9	—
7	50:50	3,2	1,3	—
8	90:10	6,2	0,7	—
9	30:70	4,1	0,9	—

Anmerkungen zu Tabelle 1:

a) Die Sporensuspension enthält vier nichtantagonistische Moderfäulepilze:

- *Chaetomium globosum*
- *Doratomyces stemonites*
- *Petriella setifera*
- *Trichurus spiralis*

b) Die Werte für die Sporensuspension liegen tatsächlich doppelt so hoch. Aus dem Prüfprotokoll der ASMW-Prüfstelle geht dazu hervor: Die Prüfpilze der Sporensuspension ergänzen sich optimal. Daraus resultiert ein etwa um das Doppelte höherer Zerstörungsgrad. Die gefundenen Grenzwerte können mit 50 % des gefundenen Wertes angenommen werden.