

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **023359**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.05.31

(21) Номер заявки
201291375

(22) Дата подачи заявки
2011.06.21

(51) Int. Cl. *A01N 33/12* (2006.01)
A01N 43/653 (2006.01)
B27K 3/52 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)
A01N 59/20 (2006.01)

(54) КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДРЕВЕСИНЫ, ПРИГОДНЫЕ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ГРИБОВ, УСТОЙЧИВЫХ К МЕДИ

(31) 1010439.6

(32) 2010.06.21

(33) GB

(43) 2013.06.28

(86) PCT/GB2011/000930

(87) WO 2011/161404 2011.12.29

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АРЧ ТИМБЕР ПРОТЕКШН
ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:
**Марс Крейг Эндрю, Кантрелл Дэвид
Гриндон, Хьюс Кевин, Хьюс Эндрю
Стюарт (GB)**

(74) Представитель:
**Дощечкина В.В., Липатова И.И.,
Рыбаков В.М., Хмара М.В.,
Новоселова С.В. (RU)**

(56) EP-A1-2036435
WO-A1-9718713
WO-A1-9302557

(57) Изобретение раскрывает способ защиты древесины или другого целлюлозного материала от разрушения под действием грибов, устойчивых к меди, и композиции для защиты древесины для использования в этом способе. Композиции для защиты древесины включают биоцидное соединение меди, производное 1,2,4-триазола и катион четвертичного дидециламмония. Соединения четвертичного дидецилдиметиламмония являются особенно предпочтительными.

B1**023359****023359****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к способам обработки грибов, устойчивых к меди, встречающихся в природе, таких как *Serpula himantoides*, *Antrodia* spp. и *Fomitopsis palustris*, для ограничения их способности вызывать разрушение древесины и других целлюлозных материалов. Настоящее изобретение также относится к композициям, в отношении которых установлено, что они особенно эффективны для обработки таких грибов.

Предшествующий уровень техники

Биоцидные соединения меди используют в качестве средств для защиты древесины в течение многих лет. Медь, как известно, обладает низкой растворимостью в водных системах, при этом существует множество методик, обеспечивающих введение биоцидной меди в древесину при использовании ее для защиты древесины. В первом поколении таких композиций использовались растворимые соли меди, такие как сульфат меди и тому подобное, например бордосская жидкость. Однако, системы такого типа могут иметь высокие скорости выщелачивания (то есть активные ионы меди после применения вымываются водой). Выщелачивание является нежелательным процессом, поскольку приводит к биоцидным ионам, потенциально выступающим в роли загрязнителей водотоков, а также влечет за собой дополнительные затраты. Для уменьшения выщелачивания соли меди могут вводиться в комбинации с фиксирующим веществом, таким как хром, как например, в хромированном арсенате меди (ССА). В последнее время использование меди в комбинации с хромом и арсенатом во многих странах ограничено из-за токсичности хрома/арсената.

Альтернативы ССА включают основной карбонат меди, вводимый вместе с другими биоцидными ингредиентами, такими как четвертичные аммониевые соединения или биоцидные азолы. Как сообщалось в патентном документе WO 93/02557, некоторые из таких композиций проявляют синергический эффект, возникающий между медью и азолом, и потому находят широкое применение в качестве средств для защиты древесины. Коммерчески доступные антисептики, содержащие смеси меди-азола, включают Tanalith E, доступный из компании Arch Timber Protection, Ltd.

В последнее время биоцидную медь вводят в виде тонкодисперсных (микронизированных) солей меди, таких как гидроксид меди или карбонат меди, использующихся для древесных изделий в виде суспензии наночастиц. Поскольку микронизированные частицы медленно растворяются в течение длительного времени, использование солей меди в такой форме обеспечивает постоянную доставку биоцидной меди в изделие из древесины.

Для обработки древесины также могут использоваться и другие типы биоцидных металлов, такие как цинк. Имеется целый ряд коммерчески доступных средств для защиты древесины, хотя, возможно, и не столь широко используемых как медь, включающих цинк в качестве иона биоцидного металла. Например, нафтенат цинка широко доступен в качестве "внебиржевого" средства для защиты древесины, предназначенного для нанесения на поверхность кистью. В промышленных масштабах в течение многих лет используют аммонийный арсенат меди и цинка (ACZA). Древесина, защищенная с помощью ACZA, выпускается под торговым наименованием Chemonite. Цинк достаточно удобен в некоторых отношениях, поскольку является нетоксичным (по крайней мере, по сравнению с другими биоцидными металлами, такими как хром и олово) и часто образует бесцветные комплексные соединения.

Медьорганические средства для защиты древесины с успехом используются по всему миру в качестве антисептиков в условиях контакта с землей. Однако, заявители признают, что в некоторых специфических условиях окружающей среды существуют определенные виды грибов, обладающие доказанной устойчивостью к таким композициям. Хотя проблемы, вызываемые такими грибами, встречаются редко, они, тем не менее, при определенных обстоятельствах могут создавать сложности. Одним из таких видов грибов является *Serpula himantoides*.

Serpula himantoides, как правило, встречается на открытом воздухе обычно на древесине хвойных пород, хотя изредка этот вид грибов может поражать и древесину лиственных пород. Такие грибы *Serpula himantioide* встречаются в теплом сухом климате и, как установлено, вызывают особую проблему в районах произрастания винограда, таких как Португалия, Испания и Южная Франция. Если для обработки, например, столбов, используемых для поддержки виноградной лозы, в таких регионах используют стандартные защитные системы на основе меди, обработанная древесина может быть подвержена также разрушению под действием *Serpula himantoides*.

Другим типом грибов, которые оказались стойкими к стандартным обработкам на основе меди, оказались *Antrodia* spp., такие как *Antrodia vaillantii*, *Antrodia sinuosa* и *Antrodia radiculosa*. Установлено, что *A. vaillantii* встречается в умеренном климате, таком как климат Германии или Австрии. Например, телеграфные столбы, обработанные композициями для защиты древесины на основе хромата меди, оказались подверженными разрушению под действием *Antrodia vaillantii*. Одна из теорий, выдвигаемых для объяснения устойчивости *Antrodia vaillantii*, заключается в том, что данный вид грибов продуцирует избыточное количество оксалиновой кислоты, которая взаимодействует с медью, препятствуя ее эффективному биоцидному действию. Исследования также указывают на то, что если кусок древесины, находящийся в земле, заражен *Antrodia vaillantii*, он не может быть просто заменен на новый кусок древесины, поскольку используемая для замены древесина также будет подвержена разрушению под действием

грибов *Antrodia vaillantii*.

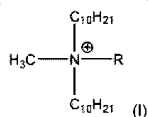
Таким образом, по-прежнему сохраняется потребность в разработке новых эффективных способов защиты древесины от таких грибов. Авторы настоящего изобретения установили, что при добавлении в биоцидную металлосодержащую композицию (такую как медно/азольная композиция) производного четвертичного дидециламмония композиция будет защищать от разрушения под действием грибов, устойчивых к меди, таких как *Serpula himantoides* and *Antrodia* spp. Это является достаточно неожиданным, поскольку такие четвертичные аммониевые соединения сами по себе обеспечивают ограниченную защиту от этих видов грибов. Таким образом, наблюдается неожиданный синергический эффект, возникающий между производным четвертичного дидециламмония и исходными компонентами средства для защиты древесины.

Таким образом, согласно одному из аспектов настоящее изобретение предлагает способ защиты древесины или другого целлюлозного материала от разрушения под действием грибов, устойчивых к меди, включающий нанесение на такой материал биоцидного соединения меди, производного 1,2,4-триазола и соли, содержащей катион четвертичного дидециламмония. Предпочтительно, чтобы эти три компонента использовались в составе единой композиции, однако это не является обязательным при условии, что их используют способом, позволяющим обеспечить комплексную обработку, то есть при условии, что эти три активных ингредиента одновременно присутствуют в древесине или другом субстрате.

Настоящее изобретение также предлагает композицию для защиты древесины, включающую биоцидное соединение меди, производное 1,2,4-триазола и карбонат/бикарбонат дидецилдиметиламмония, предпочтительно карбонат дидецилдиметиламмония. В таких композициях предпочтительно, чтобы количество карбоната в композиции в целом составляло по меньшей мере 50% от количества катиона дидецилдиметиламмония.

Настоящее изобретение также предлагает композицию для защиты древесины, включающую биоцидное соединение меди, производное 1,2,4-триазола, соль, содержащую катион дидецилдиметиламмония, и изотиазолон. В таких композициях соль, содержащая катион дидецилдиметиламмония, предпочтительно является карбонатом/бикарбонатом дидецилдиметиламмония.

Настоящее изобретение также предлагает композицию для защиты древесины, включающую биоцидное соединение меди, производное 1,2,4-триазола и соединение формулы (I)



где R означает $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, где m представляет собой целое число от 1 до 20, как правило, от 1 до 8, предпочтительно от 1 до 5 и более предпочтительно от 3 до 5. В таких композициях предпочтительным противоионом для соединения формулы (I) является пропионат ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$) или лактат ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$), при этом наиболее предпочтителен пропионат.

Под "разрушением" подразумевается процесс, приводящий к уменьшению массы и структурной целостности древесины или другого целлюлозного материала. Таким образом, способ согласно настоящему изобретению стремится обеспечить долговременную защиту древесины и других целлюлозных материалов от уменьшения массы и структурной целостности, вызываемой грибами, устойчивыми к меди. Защита древесины или другого целлюлозного материала от разрушения отличается от защиты от окрашивания поверхности и других форм поверхностного образования плесени, не приводящих к существенному уменьшению массы или снижению структурной целостности древесины или другого целлюлозного материала. Таким образом, способ согласно настоящему изобретению заведомо не направлен на предотвращение или снижение проблем, возникающих в результате появления заболонной синевы или другого окрашивания поверхности, которое может иногда происходить из-за использования композиций для защиты древесины, содержащих медь. Напротив, способ согласно настоящему изобретению стремится улучшить эффективность средств для защиты древесины, содержащих медь, в отношении некоторых проблемных грибов, вызывающих структурное разрушение древесины или других целлюлозных материалов.

Под "грибами, устойчивыми к меди" подразумеваются грибы, устойчивые к композициям для защиты древесины на основе меди. Грибы, устойчивые к меди, приводят более чем к 3% потери массы заболонной древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), нагруженной $1,5 \text{ кг/м}^3$ меди, в отсутствие других биоцидов при испытании в соответствии со стандартом EN113. Предпочтительно, чтобы грибы, устойчивые к меди, приводили более чем к 3% потери массы заболонной древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), нагруженной 1 кг/м^3 меди и $0,04 \text{ кг/м}^3$ тебуконазола, в отсутствие каких-либо других биоцидов при испытании в соответствии с стандартом EN113. Предпочтительные грибы, устойчивые к меди, для обработки в соответствии с настоящим изобретением включают *Serpula himantoides*, *Antrodia* spp., такие как *Antrodia vaillantii*, *Antrodia sinuosa* и *Antrodia radiculosa*, *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes*, *Stereum hirsutum* и *Fomitopsis palustris*.

Особенно предпочтительные грибы, устойчивые к меди, для обработки в соответствии с настоящим

изобретением включают *Serpula himantioides*, *Antrodia* spp., такие как *Antrodia vaillantii*, *Antrodia sinuosa* и *Antrodia radiculosa*, *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes* и *Stereum hirsutum*. Другие виды грибов, включая чувствительные к меди виды, могут одновременно обрабатываться с помощью способов в соответствии с настоящим изобретением, однако экологические обстоятельства и/или история места будут, как правило, такими, которые укажут на проблемы или потенциальные проблемы разрушения, вызываемого устойчивыми к меди видами, такими как упоминались в данном контексте.

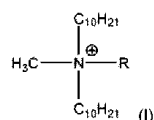
Как "защита", так и "обработка" при использовании в данном контексте являются широкими терминами и охватывают предотвращение или уменьшение появления грибной популяции на древесине или другом целлюлозном материале, а также ингибирование роста существующих популяций, включая их уничтожение.

Настоящее изобретение предпочтительно предлагает способ защиты древесины или другого целлюлозного материала от разрушения *Serpula himantioides*, *Antrodia* spp. и *Fomitopsis palustris*, предпочтительно от разрушения *Serpula himantioides* и *Antrodia* spp., более предпочтительно от разрушения *Serpula himantioides*, *Antrodia vaillantii*, *Antrodia sinuosa* или *Antrodia radiculosa*. Наиболее предпочтительно настоящее изобретение предлагает способ защиты древесины или другого целлюлозного материала от разрушения *Serpula himantioides*.

"Катион четвертичного дидециламмония" означает катион четвертичного аммония, в котором два из четырех заместителей на четвертичном атоме азота представляют собой *n*-децильные группы.

Предпочтительные катионы четвертичного дидециламмония для использования в способах изобретения включают катионы четвертичного дидецилметиламмония, имеющие на четвертичном атоме азота две *n*-децильные группы и метильную группу.

Особенно предпочтительные катионы четвертичного дидециламмония представлены соединением формулы (I)



где R означает метил или $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, где *m* представляет собой целое число от 1 до 20, как правило, от 1 до 8, предпочтительно от 1 до 5 и более предпочтительно от 3 до 5.

Катион четвертичного дидециламмония предпочтительно представляет собой катион дидецилдиметиламмония.

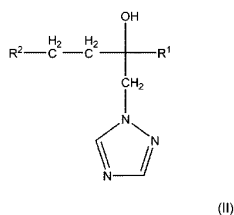
В способах согласно изобретению катион четвертичного дидециламмония (катион DQA) может происходить из любой подходящей соли четвертичного дидециламмония. Подходящие противоионы включают хлорид, карбонат, бикарбонат, метилсульфат, формиат, ацетат, лактат, пропионат и тому подобное.

Особенно предпочтительным катионом DQA, который может быть использован в способе согласно настоящему изобретению, является катион дидецилдиметиламмония (DDA). Предпочтительные противоионы для катиона DDA выбирают из хлорида, карбоната и бикарбоната. Наиболее предпочтительными являются карбонат, бикарбонат и их смеси, при этом наиболее предпочтителен карбонат.

Еще одной предпочтительной солью DQA, которая может быть использована в способе согласно изобретения, является пропионат N,N-дидецил-*n*-метилполиоксиэтиламмония (Bardap-26) или лактат N,N-дидецил-*n*-метилполиоксиэтиламмония, при этом особенно предпочтителен Bardap-26. Bardap-26 соответствует смеси соединений формулы (I), как определено выше, в которой R означает $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, а *m* представляет собой целое число от 1 до 5. Другими словами, Bardap-26 соответствует соединению формулы (I), как определено выше, где R означает $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, а *m* представляет собой целое число от 1 до 5.

Производное 1,2,4-триазола включает пятичленное диненасыщенное кольцо, состоящее из трех атомов азота и двух атомов углерода в несопряженных положениях.

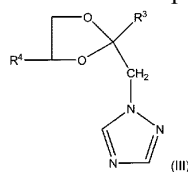
Предпочтительные триазольные соединения включают производное триазола, выбранное из соединений формулы (II)



где R¹ представляет собой разветвленную или прямоцепочечную C₁₋₅-алкильную группу, а R² представляет собой фенильную группу, необязательно замещенную одним или более заместителями, выбранными из атомов галогена (например, хлор, фтор или бром) или C₁₋₃-алкила (например, метил), C₁₋₃-

алкокси (например, метокси), фенильной или нитрогрупп.

Или же, производное триазола предпочитают выбирать из соединений формулы (III)



где R^3 такой, как определен для R^2 выше, а R^4 представляет собой атом галогена или разветвленную либо прямоцепочечную C_{1-5} -алкильную группу (например, *n*-пропил).

Особенно предпочтительные триазолы включают, не ограничиваясь перечнем, триадимефон, триадименол, триазбутил, пропиконазол, ципроконазол, дифеноконазол, флухиконазол, тебуконазол, флу-силазол, униконазол, диниконазол, битертанол, гексаконазол, азаконазол, флутриафол, эпоксиконазол, тетраконазол, пенконазол, ипконазол, протиоконазол, метконазол (иногда именуемый метаконазолом) и их смеси.

Еще более предпочтительными триазилами являются пропиконазол, азаконазол, гексаконазол, тебуконазол, ципроконазол, триадимефон, ипконазол, протиоконазол, метконазол и их смеси, предпочтительно пропиконазол, тебуконазол, ципроконазол и их смеси, более предпочтительно пропиконазол, тебуконазол и их смеси, при этом наиболее предпочтительны смеси пропиконазола и тебуконазола. Согласно наиболее предпочтительному варианту осуществления пропиконазол и тебуконазол используют в виде смеси с соотношением пропиконазол тебуконазол от 1:10 до 10:1, предпочтительно от 1:5 до 5:1 по весу.

Согласно некоторым вариантам осуществления особенно предпочтительно, когда используют в комбинации с *N,N*-дидецил-*n*-метилполиоксиэтиламмонием такие катионы, как Bardap-26 и тому подобное, особенно предпочтительные триазолы выбирают из дифеноконазола, триадимефона, метконазола, ципроконазола, пропиконазола и тебуконазола. Предпочтительные производные 1,2,4-триазола выбирают из ципроконазола, пропиконазола и тебуконазола, при этом ципроконазол является наиболее предпочтительным производным 1,2,4-триазола. Биоцидное соединение меди может быть представлено в форме, при которой ионы металлов будут присутствовать в растворе в свободном виде либо могут образовывать часть комплексного соединения. Аналогично, производное 1,2,4-триазола может присутствовать в растворе в свободном виде либо может быть представлено в форме соли или комплексного соединения. Например, производное 1,2,4-триазола может быть представлено в форме комплекса с ионом биоцидного соединения меди.

Биоцидное соединение меди может быть предпочтительно включено в состав композиции в форме неорганических солей меди, таких как карбонат, бикарбонат, сульфат, нитрат, хлорид, гидроксид, борат, фторид или оксид. Или же, медь может быть в форме простой органической соли, такой как формиат или ацетат, или в виде комплексного соединения, такого как *N*-нитрозо-*n*-циклогексилгидроксиламин-медь (медь-HDO) или пиритион меди (1,1'-диоксид бис(2-пиридилтио)меди, CAS номер 14915-37-8).

Предпочтительно чтобы ионом биоцидного соединения меди был ион меди (II). Предпочтительные формы меди (II) включают основной карбонат меди ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), ацетат меди (II), гидроксид меди (II), оксид меди (II) и пентагидрат сульфата меди (II), при этом наиболее предпочтителен основной карбонат меди.

Особенно предпочтительные биоцидные соединения меди выбирают из основного карбоната меди, ацетата меди (II), пентагидрата сульфата меди (II), гидроксида меди (II), оксида меди (II) и пиритиона меди.

Биоцидное соединение меди может иметь форму дисперсных частиц, таких как микронизированные частицы. В таких дисперсных (например, микронизированных) частицах предпочтительно 95 мас.% соли меди имеет размер частиц менее 1 мкм, более предпочтительно 99 мас.% соли меди имеет размер частиц менее 1 мкм. Еще более предпочтительно 95 мас.% соли меди имеет размер частиц менее 0,5 мкм, более предпочтительно 99 мас.% соли меди имеет размер частиц менее 0,5 мкм. Размер частиц может быть измерен с помощью осаждения в соответствии с законом Стокса (которое может быть осуществлено путем центрифугирования) для частиц приблизительно 0,2 мкм и с помощью динамического рассеяния света (рентгеновских лучей) либо путем доплеровского рассеяния света для меньших размеров частиц.

Дисперсные частицы могут быть образованы с помощью различных методов, как, например, с помощью метода осаждения или путем размола. Предпочтительно дисперсные (или микронизированные) частицы получают с помощью мокрого размола, например с помощью мокрого размола в ротационном песочном измельчителе с шариками из частично стабилизированного диоксида циркония, имеющими диаметр 0,5 мм при скорости вращения, например, 1000 об/мин.

В качестве альтернативы, медь может быть включена в композицию согласно изобретению в виде растворимого иона меди. Приемлемые способы повышения растворимости ионов меди известны в данной области техники, например, из патентного документа WO 93/02557. Приемлемые комплексобразующие агенты для иона меди включают, например, полифосфорные кислоты, такие как триполифосфорная кислота; аммиак; водорастворимые амины и алканамины, способные образовывать комплексы

ная кислота; аммиак; водорастворимые амины и алканол амины, способные образовывать комплексы с катионами меди; аминокислоты, такие как глицин, глутаминовую кислоту, этилендиамин-тетрауксусную кислоту (EDTA), гидроксипиперидин-триуксусную кислоту, нитрилотриуксусную кислоту и N-дигидроксипиперидин; полимерные соединения, содержащие группы, способные образовывать комплексы с катионами меди, такие как полиакриловые кислоты; оксикарбоновые кислоты, такие как винная кислота, лимонная кислота, яблочная кислота, молочная, гидроксимасляная кислота, гликолевая кислота, глюконовая кислота и глюконовая кислота; длинноцепочечные или "жирные" карбоновые кислоты, такие как октановая кислота, декановая кислота и недекановая кислота (кислота "версатик"); и фосфоновые кислоты, такие как нитрилотриметиленфосфоновая кислота, этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота и гидроксипиперидиндифосфоновая кислота. Если комплексообразующие агенты имеют кислую природу, они могут использоваться в виде свободных кислот либо в виде их солей со щелочными металлами или аммонием. Такие комплексообразующие агенты могут использоваться по отдельности или в комбинации друг с другом. Предпочтительные комплексообразующие агенты выбирают из алканол аминов, таких как моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, монопропаноламин, дипропаноламин и трипропаноламин. Этанол амины являются предпочтительными, при этом особенно предпочтителен моноэтаноламин.

Согласно некоторым вариантам осуществления настоящего изобретения предпочтительно использовать раствор, не содержащий аммиак или алканол амины (то есть алканы, содержащие как гидроксильные (OH), так и аминогруппы (NH₂, NHR, NR₂)). Это особенно имеет место в случае использования дисперсионных (или микронизированных) биоцидных соединений меди.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления композиции, используемые в способе согласно изобретению (и композиции изобретения), дополнительно включают изотиазолон. Предпочтительные изотиазолонны включают, не ограничиваясь перечнем, метилизотиазол-3-он (MIT), 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-он (CMIT), 4,5-дихлор-2-н-октил-4-изотиазолин-3-он (DCOIT), октилизотиазол-3-он (OIT), 1,2-бензизотиазол-3(2H)-он (BIT), N-метил-1,2-бензизотиазол-3-он (MBIT) и N-(н-бутил)-1,2-бензизотиазол-3-он (BBIT). Предпочтительными изотиазолоннами являются CMIT, OIT, BIT и BBIT, при этом наиболее предпочтителен OIT. Приемлемо, что композиции, используемые в способе согласно изобретению, могут быть получены добавлением эмульгированной композиции производного 1,2,4-триазола в водный раствор биоцидного соединения меди и соли DQA. Или же композиции могут быть получены с использованием только органических растворителей. Для приготовления таких композиций готовят медную соль карбоновой кислоты (такой как декановая или октановая кислота) и растворяют ее в приемлемом органическом растворителе с получением концентрата. Производное 1,2,4-триазола и соль DQA могут быть потом добавлены в концентрат с приемлемым растворителем, который может быть ароматическим или алифатическим углеводородным растворителем, таким как уайт-спирит, нефтяной дистиллят, керосин, дизельные масла, нефть, гликолевые эфиры, бензиловый спирт, 2-феноксиэтанол, метилкарбонат, пропиленкарбонат, бензилбензоат, этиллактат и 2-этилгексиллактат.

Очевидно, что в некоторых случаях предпочтительно готовить композицию из двух или даже трех отдельных концентрированных композиций непосредственно перед применением. Так, композиция может быть получена смешением композиции, включающей, например, производное 1,2,4-триазола и биоцидную соль меди, с композицией, включающей соль DQA, с последующим разбавлением полученной смеси перед использованием для субстрата. Предпочтительно композиция изобретения может быть приготовлена смешением композиции, содержащей соль DQA, с композицией для защиты древесины, включающей производное 1,2,4-триазола и биоцидную соль меди.

Предпочтительно массовое соотношение иона биоцидного соединения меди и производного 1,2,4-триазола в композиции изобретения составляет от 1:1 до 250:1; более предпочтительно от 2.5:1 до 100:1; еще более предпочтительно от 10:1 до 50:1. Массовое соотношение иона биоцидного соединения меди и DQA (в виде карбоната DDA) предпочтительно лежит в диапазоне от 0,01:1 до 100:1; более предпочтительно от 0,05:1 до 50:1.

В целях удобства композиции настоящего изобретения наносят в виде жидкой композиции. Они также могут быть нанесены в виде твердого имплантата, пасты или дисперсии, содержащей микронизированные биоцидные частицы. Предпочтительно композиции наносят в виде жидкой композиции, например в форме эмульсии, приготовленной из растворимых жидких капель, не содержащих никаких биоцидов в форме твердых частиц. Предпочтительно эмульсии имеют форму микроэмульсии. Специалист в области приготовления эмульсий знает, каким образом приготовить эмульсию согласно изобретению, используя приемлемые растворители и эмульгирующие агенты.

Нанесение таких композиций может осуществляться с помощью одного или нескольких погружений, затоплений, распылений, нанесений кистью или с помощью других средств для нанесения поверхностных покрытий либо путем пропитки, например пропитки под высоким давлением или пропитки в двойном вакууме, внутрь древесины или другого материала, все эти способы хорошо известны специалисту в данной области техники. Пропитка под давлением особенно предпочтительна в случае, когда субстрат является древесиной или древесным композиционным материалом, изготавливаемым с расчетом на эксплуатацию во влажных условиях, например в случае древесины для оконных рам, лесомате-

риала, используемого для наземных сооружений, подвергающихся воздействиям окружающей среды, таких как опалубка, и лесоматериала, используемого в контакте с землей, пресной водой или в условиях воздействия соленой воды.

Композицию предпочтительно наносят на древесину (или другой целлюлозный материал) таким образом, чтобы уровень удерживания биоцидной меди в древесине составлял предпочтительно до 10 кг/м^3 , более предпочтительно от 1 до 5 кг/м^3 . Аналогичным образом, количество катиона четвертичного дидециламмония, удержанного в древесине согласно способу изобретения, выраженное в килограммах карбоната четвертичного дидециламмония на кубический метр древесины составляет по меньшей мере $0,1 \text{ кг/м}^3$, предпочтительно по меньшей мере $0,5 \text{ кг/м}^3$, например от $0,5$ до 10 кг/м^3 , более предпочтительно от $0,5$ до 5 кг/м^3 .

Продукты из древесины или других целлюлозных материалов, обработанные композицией или с помощью способа в соответствии с изобретением, как описано здесь, включают дополнительные аспекты настоящего изобретения. Кроме того, древесина или другие целлюлозные материалы, включающие или пропитанные композицией согласно изобретению, включают еще один аспект настоящего изобретения.

Типы древесины или других целлюлозных материалов, для которых может использоваться обработка с помощью композиции изобретения, включают пиломатериалы, бревна, клеёную древесину, слоистую фанеру, профилированный клеёный брус, композиционные продукты на основе древесины, такие как древесно-стружечная плита с ориентированным расположением стружки, древесно-волокнистая плита средней плотности, фибровый картон, твердый картон и древесно-стружечная плита, хлопок, мешковина, канаты и веревки. Предпочтительными являются пиломатериалы, бревна, клеёная древесина, слоистая фанера, профилированный клеёный брус, композиционные продукты на основе древесины, такие как древесно-стружечная плита с ориентированным расположением стружки, древесно-волокнистая плита средней плотности, фибровый картон, твердый картон и древесно-стружечная плита, при этом пиломатериалы, бревна и слоистая фанера являются особенно предпочтительными, при этом наиболее предпочтительны пиломатериалы и бревна.

Особенно предпочтительные типы лесоматериала, обрабатываемые согласно способу изобретения, включают деревянные телеграфные столбы, деревянные стойки, деревянные стойки ограждения и деревянные ограждения.

Настоящее изобретение также предлагает способ предотвращения роста грибов, устойчивых к меди, таких как *Serpula himantoides*, *Antrodia* spp., *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes*, *Stereum hirsutum* и *Fomitopsis palustris* (предпочтительно *Serpula himantoides*, *Antrodia* spp., *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes* and *Stereum hirsutum*), на древесине или другом целлюлозном материале, включающий нанесение на древесину или другой целлюлозный материал биоцидного соединения меди, производного 1,2,4-триазола и соли, содержащей катион четвертичного дидециламмония.

Настоящее изобретение также предлагает способ предотвращения роста *Serpula himantoides* на древесине или другом целлюлозном материале, включающий нанесение на древесину или другой целлюлозный материал биоцидного соединения меди, производного 1,2,4-триазола и соли, содержащей катион четвертичного дидециламмония.

Настоящее изобретение также предлагает способ предотвращения роста *Antrodia* spp., таких как *Antrodia vaillantii*, *Antrodia sinuosa* или *Antrodia radiculosa*, на древесине или другом целлюлозном материале, включающий нанесение на древесину или другой целлюлозный материал биоцидного соединения меди, производного 1,2,4-триазола и соли, содержащей катион четвертичного дидециламмония.

Настоящее изобретение также предлагает применение соли, содержащей катион четвертичного дидециламмония, для улучшения эффективности композиции для защиты древесины, содержащей биоцидное соединение меди и производное 1,2,4-триазола, против грибов, устойчивых к меди, таких как *Serpula himantoides*, *Antrodia* spp., *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes*, *Stereum hirsutum* и *Fomitopsis palustris* (предпочтительно *Serpula himantoides*, *Antrodia* spp., *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes* и *Stereum hirsutum*).

Настоящее изобретение также предлагает применение соли, содержащей катион четвертичного дидециламмония, для улучшения эффективности композиции для защиты древесины, содержащей биоцидное соединение меди и производное 1,2,4-триазола, против *Serpula himantoides* и/или *Antrodia* spp., таких как *Antrodia vaillantii*, *Antrodia sinuosa* или *Antrodia radiculosa*.

Способ согласно настоящему изобретению предпочтительно включает дополнительную стадию помещения обработанной древесины или другого целлюлозного материала в место, где имеются споры грибов, устойчивых к меди (например, *Antrodia* spp., такие как *Antrodia vaillantii*). Другими словами, способ согласно настоящему изобретению предпочтительно включает в качестве последующей стадии после стадии нанесения биоцидных компонентов на древесину или другой целлюлозный материал стадию установки или помещения обработанной древесины или другого целлюлозного материала в землю в месте, где в прошлом имел место рост грибов, устойчивых к меди (например, *Antrodia* spp., таких как *Antrodia vaillantii*), или где могут присутствовать споры таких грибов.

Далее изобретение будет дополнительно описано с помощью следующих неограничивающих при-

меров.

Описание примеров осуществления изобретения

Пример 1.

В соответствии с протоколом EN 113 образцы заболонной древесины сосны (*Pinus sylvestris*) (размеры 50×25×15 мм) высушивали в печи и регистрировали их точную массу. Затем бруски пропитывали различными композициями для защиты древесины с помощью цикла в вакууме для обеспечения полной пропитки, повторно взвешивали для определения поглощения жидкости, после чего сушили при комнатной температуре в соответствии с EN 113. После сушки бруски выщелачивали водой в соответствии с протоколом EN 84.

Проводили испытание на разрушение, используя *Serpula himantoides*, штамм ATCC 64894. Выбранная методика состояла в следующем: в качестве сосуда для культивирования использовали Magenta® GA-7. Каждую емкость заполняли 130 см³ 2% раствора MEA с добавкой 0,05% CaNO₃ и стерилизовали в автоклаве. После того как содержимое емкостей затвердевало 20 см³ 2% раствора MEA с добавкой 0,1% CaHPO₄ добавляли поверх твердого агара в каждую емкость в вытяжном шкафу с ламинарным потоком. После добавления грибной затравки емкости помещали в инкубатор (25°C, 75% RH (относительная влажность)). Когда нити грибницы покрывали поверхность агара, в каждую емкость помещали по два обработанных бруска. Для каждой обработки было сделано по пять реплик. Образцы собирали после 16 недель выдержки и рассчитывали потерю массы.

Различные композиции, которыми была пропитана древесина, были следующими:

Раствор меди	Активный ингредиент, %	Масс. %
Основной карбонат меди	46	19,57
Моноэтаноламин	90	33,64
Вода		46,79
Раствор азота	Активный ингредиент, %	Масс. %
Тебуконазол	93	10,75
Поверхностно-активное вещество на основе этоксилированного кокосового амина	100	89,25
Смешанный раствор азота	Активный ингредиент, %	Масс. %
Пропиконазол	50	10,00
Тебуконазол	93	5,38
Поверхностно-активное вещество на основе этоксилированного кокосового амина	100	84,62

Как показано в приведенных выше таблицах, композиция меди содержит приблизительно 9 мас.% меди, тогда как обе азольные композиции включают приблизительно по 10 мас.% азота. Катион DQA применяли для древесины в виде раствора 50 мас.% карбоната дидецилдиметиламмония (карбонат DDAC). Фактическое удерживание активных ингредиентов в каждом из образцов вместе со средней потерей массы после выдержки в течение 16 недель описано в приведенной ниже таблице.

Продукт	Удерживание Cu (кг/м ³)	Удерживание карбоната DDAC (кг/м ³)	Выдержка 16 недель
			Средняя потеря массы (%)
Cu:тебуконазол, 25:1	1,03		15,43 (3,14)
	2,64		11,89 (1,87)
	3,33		5,33 (3,49)
	4,25		8,14 (1,83)
Cu:тебуконазол/пропиконазол, 25:1	0,92		16,30 (3,65)
	2,29		9,92 (1,86)
	3,04		8,17 (2,40)
	4,03		2,86 (1,90)
Cu:тебуконазол, 25:1 + карбонат DDAC	2,6	1,9	0,28 (0,30)
Cu:тебуконазол, 25:1 + карбонат DDAC	2,6	3,79	0,10 (0,21)
Cu:тебуконазол/пропиконазол, 25:1 + карбонат DDAC	2,62	1,91	0,04 (0,08)
Cu:тебуконазол/пропиконазол, 25:1 + карбонат DDAC	2,64	3,86	0,06 (0,11)
CCA	15,76 как CCA		3,05 (0,33)

Данные, приведенные в таблице, отчетливо показывают, что даже при высоких уровнях удерживания меди древесина, обработанная смесями медь/азол, подвержена разрушению под действием *Serpula himantoides*. Однако использование смеси медь/азол в комбинации карбонатом DDAC значительно улучшает устойчивость древесины к разрушению этими грибами.

Пример 2.

Используя методику, аналогичную методике примера 1, деревянные бруски пропитывали композициями для защиты древесины и подвергали воздействию различных устойчивых к меди штаммов грибов, используя испытание на разрушение, описанное выше. Образцы древесины подвергали воздействию в течение 13 недель.

Фактическое удерживание активных ингредиентов в каждом из образцов вместе со средней потерей массы после выдержки в течение 13 недель описаны в представленной ниже таблице.

Продукт	Удерживание Cu (Кг/м³)	Удерживание карбоната DDAC (Кг/м³)	Выдержка в течение 13 недель		
			Средняя потеря массы, %		
			<i>Antrodia sinuosa</i>	<i>Antrodia vaillantii</i>	<i>Fomitopsis palustris</i>
Си:теб./проп. 25:1	1,5	0	24,07	14,87	13,94
Си:теб./проп. 25:1 + карбонат DDAC	1,5	1	8,25	5,50	6,04

Данные, приведенные в таблице, показывают, что добавление карбоната DDAC в смеси медь/азол в значительной степени улучшает защиту против грибов, устойчивых к меди.

Пример 3.

Используя методику, аналогичную методике примера 1, деревянные бруски пропитывали различными композициями для защиты древесины и подвергали воздействию *Serpula himantoides*, используя испытание на разрушение, описанное выше. Деревянные образцы подвергали воздействию в течение 16 недель.

Фактическое удерживание активных ингредиентов в каждом из образцов вместе со средней потерей массы относительно необработанных контрольных образцов после выдержки в течение 16 недель описано в приведенной ниже таблице.

Продукт	Удерживание Cu (Кг/м³)	Удерживание карбоната DDAC (Кг/м³)	Выдержка 16 недель	
			Средняя потеря массы, % от необработанной потери массы	
Необработанный	0	0	100	
Карбонат DDAC	0	0,25	84	
Си:теб./проп. 25:1 + карбонат DDAC	1	0,25	50	
Си:теб./проп. 25:1 + карбонат DDAC	1,5	0,25	48	
Си:теб./проп. 25:1 + карбонат DDAC	2	0,25	22	
Необработанный	0	0	100	
Карбонат DDAC	0	0,5	67	
Си:теб./проп. 25:1 + карбонат DDAC	1	0,5	9	
Си:теб./проп. 25:1 + карбонат DDAC	1,5	0,5	10	
Си:теб./проп. 25:1 + карбонат DDAC	2	0,5	0	
Необработанный	0	0	100	
Карбонат DDAC	0	0,5	67	
Си:теб. 25:1 + карбонат DDAC	1	0,5	12	
Си:теб. 25:1 + карбонат DDAC	1,5	0,5	6	
Си:теб. 25:1 + карбонат DDAC	2	0,5	0	
Необработанный	0	0	100	
Карбонат DDAC	0	0,5	67	
Си:проп. 25:1 + карбонат DDAC	1	0,5	26	
Си:проп. 25:1 + карбонат DDAC	1,5	0,5	12	
Си:проп. 25:1 + карбонат DDAC	2	0,5	11	

Во всех этих испытаниях комбинация карбоната DDAC и медно/азольной композиции обеспечивала очень высокую защиту от *Serpula himantoides*, даже несмотря на то, что при использовании отдельно карбонат DDAC обеспечивал относительно слабую защиту против этих грибов.

Пример 4.

Используя методику, аналогичную методике примера 1, деревянные бруски размером 20×20×19 мм пропитывали различными композициями для защиты древесины и подвергали воздействию *Antrodia sinuosa*, используя испытание на разрушение, описанное выше. Деревянные образцы подвергали воздействию в течение 6 недель.

Фактическое удерживание активных ингредиентов в каждом из образцов вместе со средней потерей массы относительно необработанных контрольных образцов после выдержки в течение 6 недель описано в приведенной ниже таблице.

Композиция	Медь кг/м ³	Соотноше- ние Cu:азол	Bardap 26 кг/м ³	DDAC кг/м ³	Потеря массы, % от необработанной потери массы
Необработанный	0	0	0	0	100
Cu & Дифеноконазол	1,5	25:1	0	0	93
			0	1	0
Cu & Метконазол	1,5	50:1	0	0	85
			0	1	0
Cu & Ципроконазол	1,5	50:1	0	0	54
		50:1	1	0	0
		50:1	0	1	0

Данные, приведенные в таблице, показывают, что все комбинации изобретения эффективны против *Antrodia sinuosa*.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ защиты древесины или другого целлюлозного материала от разрушения под действием грибов, устойчивых к меди, включающий нанесение на древесину или целлюлозный материал биоцидного соединения меди, производного 1,2,4-триазола и соли, содержащей катион четвертичного дидециламмония.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что древесину или другой целлюлозный материал защищают от разрушения грибами *Serpula himantoides*, *Antrodia* spp., *Gloeophyllum abietinum*, *Gloeophyllum sepiarium*, *Paxillus panuodes*, *Stereum hirsutum* и/или *Fomitopsis palustris*.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что древесину или другой целлюлозный материал защищают от разрушения грибами *Serpula himantoides* и/или *Antrodia* spp.

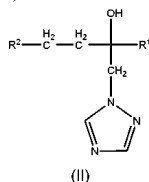
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что древесину или другой целлюлозный материал защищают от разрушения грибами *Serpula himantoides*.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что древесину или другой целлюлозный материал защищают от разрушения грибами *Antrodia vaillantii*, *Antrodia sinuosa* или *Antrodia radiculosa*.

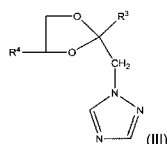
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что биоцидное соединение меди, производное 1,2,4-триазола и соль, содержащая катион дидецилдиметиламмония, содержатся в одной композиции.

7. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что соль, содержащую катион дидецилдиметиламмония, наносят на продукт, содержащий древесину, отдельно от биоцидного соединения меди и производного 1,2,4-триазола.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что производное 1,2,4-триазола выбирают из соединений формулы (II)



где R¹ представляет собой разветвленную или прямоцепочечную C₁₋₅-алкильную группу, а R² представляет собой фенильную группу, необязательно замещенную одним или более заместителями, выбранными из атомов галогена, C₁₋₃-алкила, C₁₋₃-алкокси, фенильной или нитрогрупп; соединений формулы (III)



где R^3 такой, как определен для R^2 выше, а R^4 представляет собой атом галогена или разветвленную либо прямоцепочечную C_{1-5} -алкильную группу;

или выбирают из группы, включающей триадимефон, триадименол, триазбутил, ципроконазол, дифеноконазол, флуксиназол, флусилазол, униконазол, диниконазол, битертанол, гексаконазол, флутриафол, эпосиконазол, тетраконазол, пенконазол, ипконазол, протиоконазол, метконазол и их смеси.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что производное 1,2,4-триазола выбирают из триадимефона, триадименола, триазбутила, пропиконазола, ципроконазола, дифеноконазола, флуксиназола, тебуконазола, флусилазола, униконазола, диниконазола, битертанола, гексаконазола, азаконазола, флутриафола, эпосиконазола, тетраконазола, пенконазола, ипконазола, протиоконазола, метконазола и их смесей.

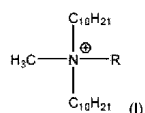
10. Способ по п.8, отличающийся тем, что производное 1,2,4-триазола выбирают из пропиконазола, тебуконазола и их смесей.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что биоцидное соединение меди содержит медь (II).

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что биоцидное соединение меди выбирают из основного карбоната меди, ацетата меди (II), пентагидрата сульфата меди (II), гидроксида меди (II), оксида меди (II) и пиритиона меди.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что биоцидное соединение меди представляет собой основной карбонат меди.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что катион четвертичного дидециламмония имеет формулу (I)



где R означает метил или $(CH_2CH_2O)_mH$, где m представляет собой целое число от 1 до 20.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что m представляет собой целое число от 1 до 8.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что m представляет собой целое число от 1 до 5.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что m представляет собой целое число от 3 до 5.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что соль, содержащая катион четвертичного дидециламмония, представляет собой пропионатную соль соединения формулы (I) по п.14, где R означает $(CH_2CH_2O)_mH$, а m представляет собой целое число от 1 до 5.

19. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что катион четвертичного дидециламмония представляет собой катион дидецилдиметиламмония.

20. Способ по п.19, отличающийся тем, что соль, содержащая катион дидецилдиметиламмония, представляет собой хлорид дидецилдиметиламмония или карбонат/бикарбонат дидецилдиметиламмония.

21. Способ по п.19, отличающийся тем, что соль, содержащая катион дидецилдиметиламмония, представляет собой карбонат дидецилдиметиламмония, бикарбонат дидецилдиметиламмония и их смеси.

22. Способ по п.21, отличающийся тем, что соль, содержащая катион дидецилдиметиламмония, представляет собой карбонат дидецилдиметиламмония.

23. Применение соли, содержащей катион четвертичного дидециламмония, для улучшения эффективности композиции для защиты древесины, содержащей биоцидное соединение меди и производное 1,2,4-триазола, от грибов, устойчивых к меди.

24. Применение по п.23, отличающееся тем, что катион четвертичного дидециламмония представляет собой катион дидецилдиметиламмония.

25. Применение по п.23, отличающееся тем, что катион четвертичного дидециламмония представляет собой соединение формулы (I) по п.14, где R означает $(CH_2CH_2O)_mH$, а m представляет собой целое число от 1 до 5.

26. Композиция для защиты древесины, включающая биоцидное соединение меди, производное 1,2,4-триазола и пропионатную соль соединения формулы (I) по п.14, где R означает $(CH_2CH_2O)_mH$, а m представляет собой целое число от 1 до 5.

27. Композиция для защиты древесины, включающая биоцидное соединение меди, производное 1,2,4-триазола и карбонат/бикарбонат дидецилдиметиламмония, отличающаяся тем, что композиция не содержит ни аммиака, ни алканоламин.

28. Композиция для защиты древесины, включающая биоцидное соединение меди, производное 1,2,4-триазола, соль, содержащую катион дидецилдиметиламмония, и изотиазолон.

29. Композиция для защиты древесины по п.28, отличающаяся тем, что соль, содержащая катион дидецилдиметиламмония, представляет собой карбонат/бикарбонат дидецилдиметиламмония.

30. Композиция для защиты древесины по любому из пп.26-29, отличающаяся тем, что биоцидное соединение меди является таким, как определено в любом из пп.11-13.

31. Композиция для защиты древесины по любому из пп.26-30, отличающаяся тем, что производное 1,2,4-триазола является таким, как определено в любом из пп.8-10.

32. Композиция для защиты древесины по любому из пп.26-30, отличающаяся тем, что производное

1,2,4-триазола выбрано из дифеноконазола, триадимефона, метконазола, ципроконазола, пропиконазола и тебуконазола.

33. Композиция для защиты древесины по любому из пп.26-30, отличающаяся тем, что производное 1,2,4-триазола представляет собой ципроконазол.

34. Древесина или другой целлюлозный материал, пропитанный композицией по любому из пп.26-33.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
