

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 159645 B



(21) Patentansøgning nr.: 0022/83

(51) Int.Cl.⁵ B 27 K 3/52

(22) Indleveringsdag: 05 jan 1983

(24) Løbedag: 27 apr 1982

(41) Alm. tilgængelig: 05 jan 1983

(44) Fremlagt: 12 nov 1990

(86) International ansøgning nr.: PCT/SE82/00141

(86) International indleveringsdag: 27 apr 1982

(85) Videreførelsesdag: 05 jan 1983

(30) Prioritet: 08 maj 1981 SE 8102915

(71) Ansøger: *Kemira Kemwood AB; Haestholmsvaegen 32; S-131 30 Nacka, SE

(72) Opfinder: Carl-Erik *Sundman; SE, Cecilia *Bengtsson; SE, Goeran *Haegglund; SE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Trækonserveringsmiddel

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

22-83

Midler indeholdende de tre hovedkomponenter metal, en organisk nitrogenholdig forbindelse valgt af grupperne aminer, aminsalte og kvaternære ammoniumforbindelser indeholdende mindst én organisk hydrofob gruppe og ammoniak, ammoniumsalt eller en kortkædet amin har meget tilfredsstillende egenskaber over for trædelæggende svampe. Trækonserveringsmidlerne er særligt tilfredsstillende midler til beskyttelse af træ mod forrådnelse. Metallet i midlet er et såkaldt konserverende metal, hensigtsmæssigt kobber, tin eller zink og er fortrinsvis kobber.

DK 159645 B

Den foreliggende opfindelse angår trækonserveringsmidler på basis af metaller og visse organiske nitrogenholdige forbindelser. Midlerne er særligt gode som konserveringsmidler for tømmer og andet træ og produkter på basis af træ mod forrådnelse.

Midler på basis af metaller såsom f.eks. kobber er velkendt som trækonserveringsmidler. Der kendes forskellige måder til at opnå fiksering af metallet i træet, når der anvendes sådanne midler. Sådanne CCA-salte blev udviklet i 1930'erne og har siden da været de helt dominerende kemiske midler til beskyttelse af træ mod forrådnelse. Kobber er det væsentlige fungicide stof i saltene, medens arsen hovedsagelig anvendes for at give en insekticid virkning. Chrom findes som fikseringsmiddel for kobber i træet. CCA-salte og lignende salte giver meget god beskyttelse mod forrådnelse, men er helt utilfredsstillende af miljøgrunde. Af de forskellige komponenter skal chrom først og fremmest undgås, da det har både en mutagen og en carcinogen virkning. Salte af CCA-typen er også ufordelagtige derved, at de, omend de giver meget tilfredsstillende beskyttelse mod almindelig forrådnelse, ikke giver træ tilstrækkelig beskyttelse mod angreb af såkaldt blød forrådnelse. Denne type forrådnelse stammer ikke som almindelig forrådnelse fra svampe af familien Basidiomycetes, men i stedet for fra svampe af familierne Ascomycetes eller Fungi imperfecti. Løvtræ er mere udsat for angreb af blød forrådnelse end nåletræ, og træ med højt vandindhold er særligt udsat. Blød forrådnelse udvikles lettere på imprægneret træ end almindelig forrådnelse.

Der har været nogle forsøg på at erstatte CCA-saltene med midler, der er mere acceptable for miljøet. Det meste af dette arbejde er blevet baseret på forskellige kombinationer af fedtsyrer og kobber i ammoniakalsk opløsning. Disse midler er f.eks. beskrevet i de amerikanske patenter nr. 4.001.400 og 4.193.993. Ingen af disse midler har dog været i stand til virkeligt at konkurrere med CCA-saltene, som stadig er de do-

minerende midler til beskyttelse mod forrådnelse. Ligesom CCA-saltene giver midlerne på basis af fedtsyrer ikke tilfredsstillende beskyttelse mod blød forrådnelse.

5 Det er også kendt at anvende organiske nitrogenholdige forbindelser som trækonserveringsmidler, og aminer, aminsalte samt kvaternære ammoniumforbindelser har været anvendt til dette formål.

10 Ifølge den foreliggende opfindelse har det vist sig, at midler på basis af tre hovedkomponenter, nemlig såkaldte konserverende metaller, f.eks. kobber, en organisk nitrogenholdig forbindelse valgt blandt aminer og kvaternære ammoniumforbindelser og en ammoniakalsk forbindelse eller en kortkædet amin giver meget god beskyttelse af træ og lignende materialer mod angreb af trædelæggende svampe. Midlerne er gun-
15 stige ud fra et miljøsynspunkt, og de organiske forbindelser, der indeholder nitrogen og en organisk hydrofob gruppe, giver god tilbageholdelse og fiksering af metallet i træet. Midlerne giver en væsentligt forbedret beskyttelse mod angreb af blød forrådnelse.

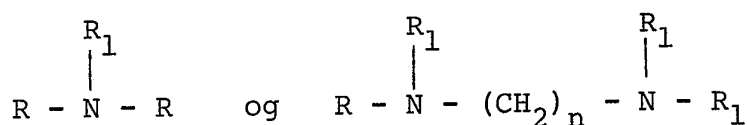
20 Opfindelsen angår således et trækonserveringsmiddel, hvilket middel omfatter

- 1) en forbindelse af et konserverende metal,
- 2) en organisk nitrogenholdig forbindelse valgt blandt
 - a) aminer indeholdende mindst én organisk hydrofob gruppe
25 med 6 carbonatomer eller mere eller salte af disse og
 - b) kvaternære ammoniumforbindelser indeholdende mindst én organisk hydrofob gruppe, der har 6 carbonatomer eller mere, og
- 3) en forbindelse valgt blandt ammoniak, ammoniumsalte og
30 kortkædede aminer indeholdende alkyl eller hydroxyalkylgrupper med 1-4 carbonatomer.

Det konserverende metal i midlerne vælges blandt kendte metaller og kan f.eks. være kobber, zink, tin, kobolt, jern, magnium, aluminium eller nikkel. Det konserverende metal vælges hensigtsmæssigt af grupperne kobber, tin og zink, og fortrinsvis er metallet kobber. Metallet inkorporeres i midlerne i form af en egnet forbindelse, det kan f.eks. tilsettes som oxid, hydroxid, carbonat, arsenat, sulfat, chlorid og acetat.

Den organiske nitrogenholdige forbindelse er en amin eller et aminsalt eller en kvaternær ammoniumforbindelse. Den organiske forbindelse skal indeholde mindst én organisk hydrofob gruppe. Denne gruppe kan være en ligekædet eller forgrenet, mættet eller umættet alifatisk gruppe med mindst 6 carbonatomer. Gruppen indeholder hensigtsmæssigt 6-18 carbonatomer og fortrinsvis 8-16. Etherbroer kan findes i gruppen. Den hydrofobe gruppe kan også være en alkylarylgruppe, hvori alkylsubstituenten indeholder 6-18 carbonatomer, fortrinsvis 8-16. Den hydrofobe gruppe er fortrinsvis en alkylgruppe.

Ved fede aminer menes her mono- og diaminer, som kan være primære, sekundære eller tertiære, og som, som tidligere nævnt, indeholder mindst én hydrofob gruppe med mindst 6 carbonatomer. Disse aminer kan repræsenteres ved de almene formler

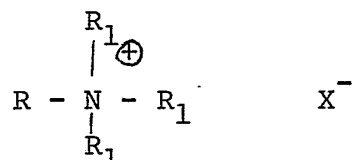


hvor R er den ovenfor definerede hydrofobe gruppe, og substituenterne R_1 uafhængigt af hinanden er hydrogen, en lavere alkyl- eller hydroxyalkylgruppe med 1-4 carbonatomer eller benzylgrupper eller kan have samme betydning som R. I diaminerne af ovenstående formel er n et tal mellem 2 og 10, fortrinsvis er n 2 eller 3. Aminerne anvendes fortrinsvis som salte. Disse salte kan være uorganiske, f.eks. hydro-

chlorider. De organiske salte foretrækkes, og disse kan være salte af carboxylsyrer med 2-10 carbonatomer. Som eksempler på egnede salte kan nævnes acetat, butyrat, caprylat og 2-ethylhexanoat.

- 5 Som eksempler på nogle egnede fede aminer, der som tidligere nævnt fortrinsvis anvendes som salte, kan nævnes octylamin, dodecylamin, octadecylamin, oleylamin, dioctylamin, didecylamin, dimethyloctylamin, dimethyldodecylamin, dimethyloctadecylamin, dimethyloctadecylamin, dimethyloleylamin, methyl-
 10 dioctylamin, methyldidecylamin, octyldiethanolamin, didodecyl-1,3-propylendiamin, olein-1,3-propylendiamin, octyl-3-oxypropylamin, N-(3-octoxypropyl)propylendiamin, N-(decoxypropyl)-propylendiamin. Særligt egnede er de tertiære aminer indeholdende en eller to højere grupper, fortrinsvis en højere
 15 alifatisk gruppe.

De kvaternære ammoniumforbindelser kan repræsenteres ved den almene formel



- 20 hvor R er den ovennævnte hydrofobe gruppe, og substituenterne R_1 uafhængigt af hinanden er lavere alkyl- eller hydroxyalkylgrupper med 1-4 carbonatomer, benzylgrupper eller har samme betydning som R. X er en anion, fortrinsvis en chloridion.

- Som eksempler på egnede kvaternære ammoniumforbindelser i de foreliggende midler kan nævnes didecyldimethylammoniumchlorid, octyldecyldimethylammoniumchlorid, cetyltrimethylammoniumchlorid, (dodecylbenzyl)trimethylammoniumchlorid, alkylbenzyldimethylammoniumchlorid, hvori fordelingen af carbonkædelængden i alkylgruppen svarer til den i kokosfedtsyre. Det foretrækkes, at de kvaternære ammoniumforbindelser indeholder to højere alifatiske grupper eller én højere alifatisk gruppe og en benzylgruppe eller en alkylarylgruppe.

Kvaternære ammoniumforbindelser er de foretrukne organiske nitrogenholdige forbindelser.

Den tredje komponent i midlet er ammoniak, et ammoniumsalt eller en kortkædet flygtig amin. Ammoniumsalte foretrækkes
5 som den tredje komponent, og det foretrækkes endvidere, at det er et ammoniumcarbonat eller ammoniumbicarbonat. Ved kortkædede aminer forstås her aminer indeholdende alkyl eller hydroxyalkylgrupper med 1-4 carbonatomer. Som eksempler på egnede aminer kan nævnes ethanolamin og isopropanolamin.
10 Det ligger naturligvis også inden for opfindelsens rammer at anvende blandinger af ammoniak og ammoniumsalte, ammoniak og kortkædede aminer o.s.v. Den tredje komponent er meget vigtig, da den forhælder fikseringen af metallet, hvilket giver en mere jævn mikrofordeling af metallet i træet og derfor en
15 forbedret fungicid virkning.

I midlerne kan metallet findes i overskud i forhold til den fede amin eller de kvaternære ammoniumforbindelser, eller der kan være mindre af metallet i forhold til disse. I almindelighed skal molforholdet mellem metal og disse forbindelser
20 være i intervallet 10:1 til 1:10 og hensigtsmæssigt i intervallet 2:1 til 1:10. Fortrinsvis er molforholdet mellem metal og organisk nitrogenholdig forbindelse i intervallet 2:1 til 1:4 og fortrinsvis 1:1 til 1:4.

Den tredje komponent, ammoniak, ammoniumsalt eller kortkædet
25 amin skal hensigtsmæssigt findes i en mængde på mindst 1 mol pr. mol metal. Molforholdet mellem denne forbindelse og metallet kan variere inden for ret vide grænser og skal i almindelighed være i intervallet 1:1 til 20:1, fortrinsvis i intervallet 4:1 til 10:1.

30 De foreliggende midler kan, hvis det ønskes, anvendes i form af opløsninger i organiske opløsningsmidler. Det foretrækkes dog, at midlerne anvendes som vandige opløsninger eller vandige dispersioner. Midler på basis af vand kan f.eks. frem-

stilles ved at blande metalforbindelsen og ammoniak, ammoniumsalt eller kortkædet amin og opløse dem i vand, hvorefter den fungicide organiske forbindelse, det fede aminsalt eller den kvaternære ammoniumforbindelse tilsættes.

- 5 Særligt foretrukne midler ifølge opfindelsen omfatter et konserverende metal, fortrinsvis kobber, en forbindelse valgt blandt ammoniak, ammoniumsalte og kortkædede aminer og en kvaternær ammoniumforbindelse indeholdende enten to højere alifatiske grupper eller en højere alifatisk gruppe og en benzylgruppe eller en alkylarylgruppe. Disse midler har vist sig at give en yderst tilfredsstillende beskyttelse mod blødd
- 10 forrådnelse, og de kan give bøg, som er meget vanskelig at beskytte, en meget tilfredsstillende modstandsevne mod angreb af denne svamp.
- 15 De foreliggende midler kan naturligvis indeholde andre forbindelser og additiver til specielle ønskede egenskaber af det behandlede materiale eller til modifikation af behandlingsopløsningerne. Behandlingsopløsningerne kan f.eks. indeholde emulgeringsmidler og antiskummemidler, og voksemul-
- 20 sioner kan være til stede for at gøre overfladen af de behandlede materialer hydrofobe. Insekticide forbindelser, såsom arsen eller organiske insekticider og også andre fungicider kan inkluderes i midlerne.

- Trækonserveringsmidlerne kan anvendes til behandling af
- 25 tømmer, træ og produkter på basis af træ. De kan f.eks. anvendes til behandling af pæle, savet tømmer, færdige træprodukter, såsom snedkerarbejder, og produkter på basis af træ, såsom spånplader og brædder. Midlerne anvendes fortrinsvis i form af vandige opløsninger eller dispersioner til
- 30 træbehandling.

Midlerne kan påføres på materialerne, som skal behandles, ved enhver teknik, f.eks. ved dypning, sprøjtning, pensling

og vakuum/trykimprægnering. Da midlerne især er beregnet til beskyttelse mod forrådnelse, er kendt trykimprægneringsteknik egnet, f.eks. ifølge Bethell, Lowry eller Rueping. Koncentrationen af midlet i behandlingsopløsningen skal indstilles med henblik på den ønskede tilbageholdelse, trætype eller andet materiale, den ønskede beskyttelse, behandlingsmetoden o.s.v. Koncentrationen i behandlingsopløsningen ved imprægnering er i almindelighed i intervallet fra ca. 0,5 til ca. 5 vægt%.

- 10 Opfindelsen illustreres nærmere i følgende eksempler. Dele og procenter er efter vægt, medmindre andet er anført.

Eksempel 1

Der blev fremstillet et middel ifølge opfindelsen som følger. 43,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ og 16,6 g ammoniumbicarbonat blev opløst i 52,5 g 25% ammoniak. Til denne blanding blev sat 55,7 g 50% benzalkoniumchlorid. Det fremkomne produkt var en klar mørkeblå opløsning.

Eksempel 2

Stykker af bøgetræ (*Fagus sylvatica*) med dimensionerne 200 . 20 . 20 mm blev trykimprægneret efter Bethell metoden med forskellige fungicide midler. Forsøgsstykkerne blev lagret i 2 uger for at tillade fiksering af produkterne. De blev så anbragt i strømmende vand i en uge for at muliggøre udludning. Derefter blev stykkerne savet på langs for at blotlægge de centrale dele. De derved fremkomne prøvestykker (dimensioner 200 . 20 . 10 mm) blev stukket i naturlig inficeret jord. Temperaturen i prøvelokalet blev holdt på ca. 30°C og den relative fugtighed på ca. 95%.

Der blev inspiceret for forrådnelse efter 3 måneders lagring. Angrebet, som hovedsagelig skyldtes blød forrådnelse, blev

bedømt ved visuel inspektion efter en skala fra 0 til 5, hvor 0 står for intet angreb overhovedet og 5 for fuldstændigt angrebet. Værdierne, der er vist i nedenstående tabel, er middelværdier for fem prøvestykker.

5	Fungicidt produkt	Tilbageholdt mængde aktiv komponent kg/m ³	Beregnet Cu- indhold i træ % w/w	Bedøm- melse
	Benzalkoniumchlorid	8	-	3,9
	(sammenligning)	16	-	3,4
	Didecyldimethyl- ammoniumchlorid	8	-	4,2
	(sammenligning)	16	-	3,4
10	CuSO ₄ ·5H ₂ O (sammenligning)	5,5	0,24	2,1
	Dodecylbenzyltrime- thylammoniumchlorid:	8	0,12	3,3
	CuSO ₄ ·5H ₂ O (molfor- hold 2:1) ² (sammenligning)	16	0,22	1,7
	Benzalkoniumchlorid:	8	0,53	0,2
	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ (molfor-	12	0,8	0
15	hold 1:2) (ifølge op- findelsen)	16	1,1	0
	Kontrol, ubehandlet	-	-	5,0
	Boliden K33 [®] , CCA-salt	8,6	0,17	3,8
	(sammenligning)	12,0	0,27	3,4
		16,8	0,36	3,2
20	Celcure O [®] , kobber-chrom- salt (sammenligning)	12,9	0,43	2,9

Eksempel 3

En jordblokprøve blev udført med fyr (*Pinus sylvestris*) over for forrådnelsesvampen *Coniophora puteana*.

Imprægnerede prøveblokke med dimensionerne 15 · 10 · 7 mm blev inkuberet med den aktivt voksende svampekultur i 6 uger, og vægttabet blev så bestemt for hver blok.

Den giftige grænseværdi for det fungicide produkt blev defineret som den koncentration af produktet, som kræves for at give et vægttab mindre end 3% (middelværdi for fire blokke) og ikke give et vægttab på mere end 5% for nogen blok.

5	Produkt	Giftig grænseværdi (kg aktiv bestanddel/m ³ træ)
	Benzalkoniumchlorid (sammenligning)	3,8-5,7
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (sammenligning)	$> 5,9$ kg kobber/m ³
	Benzalkoniumchlorid:	{ 1,1-1,7 kg kobber/m ³
10	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, molforhold 1:2 (ifølge opfindelsen)	
		{ 2,9-4,5 kg ammoniumforbindelse/m ³

P a t e n t k r a v .

1. Trækonserveringsmiddel, kendet ved, at det omfatter

- 15 1) en forbindelse af et konserverende metal,
- 2) en organisk nitrogenholdig forbindelse valgt blandt
- a) aminer indeholdende mindst én organisk hydrofob gruppe med 6 carbonatomer eller mere eller salte af disse og
- b) kvaternære ammoniumforbindelser indeholdende mindst én
- 20 organisk hydrofob gruppe med 6 carbonatomer eller mere og
- 3) en forbindelse valgt blandt ammoniak, ammoniumsalte og kortkædede aminer indeholdende alkyl eller hydroxyalkylgrupper med 1-4 carbonatomer.

25 2. Middel ifølge krav 1, kendet ved, at det konserverende metal er kobber, tin eller zink.

3. Middel ifølge krav 2, kendet ved, at det konserverende metal er kobber.

4. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den organiske nitrogenholdige forbindelse er en monoamin indeholdende en alifatisk gruppe med 6-18 carbonatomer eller et salt deraf.
- 5 5. Middel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at aminen er en tertiær amin eller et salt deraf.
6. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den organiske nitrogenholdige forbindelse er en kvaternær ammoniumforbindelse indeholdende mindst én organisk hydrofob gruppe,
10 som er en alifatisk gruppe eller en alkylarylgruppe med mindst 6 carbonatomer.
7. Middel ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at den kvaternære ammoniumforbindelse indeholder to hydrofobe grupper, som er alifatiske grupper med 6-18 carbonatomer.
- 15 8. Middel ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at den kvaternære ammoniumforbindelse indeholder en organisk hydrofob gruppe, en benzylgruppe og to alkyl- eller hydroxyalkylgrupper med 1-4 carbonatomer.
9. Middel ifølge et af de foregående krav, k e n d e -
20 t e g n e t ved, at molforholdet mellem metal og organisk nitrogenholdig forbindelse er i intervallet 10:1 til 1:10.
10. Middel ifølge et af de foregående krav, k e n d e -
t e g n e t ved, at det indeholder mindst 1 mol ammoniak, ammoniumsalt eller kortkædet amin for hvert mol metal.