



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207354

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
B 27 K 3/22

(22) Přihlášeno 24 03 76
(21) (PV 1896-76)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 25 03 75 (P 25 13 076.1)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 07 83

(72)
Autor vynálezu

MARX HANS-NORBERT, BÜHL-WEITENUNG, SCHULZ WOLFGANG,
SINZHEIM BEI BADEN-BADEN a POPPEN HEINRICH, LÖNINGEN (NSR)

(73) Majitel patentu

Dr. WOLMAN GmbH SINZHEIM (NSR)

(54) Prostředek k ochraně dřeva

1

Předložený vynález se týká emulzí připravených z roztoků organických, ve vodě nerozpustných barviv, v organickém rozpouštědle nemísitelném s vodou a vodných roztoků, prostředků k ochraně dřeva, obsahujících měď nebo zinek.

Je známo, že impregnace dřeva bezbarvými ochrannými prostředky se musí tak zajistit, že k těmto prostředkům pro ochranu dřeva se musí přidávat ve vodě rozpustná organická barviva. Tato barviva přicházející v úvahu jsou rozpustná ve vodě a nejsou stálá na světle. Zbarvení slouží jen pro kontrolu ošetření dřeva zabudovaného pod střechou.

Aby se spolu s impregnací dosáhlo více či méně stálé zbarvení dřeva, je známo, že se do vodných roztoků prostředků pro ochranu dřeva, sestávajících z chromanů, dvojchromanů, fluoridů, respektive bifluoridů a arseničnanů, jakož i sloučenin boru, dispergují nerozpustné organické pigmenty spolu s elektrolyticky stálou dispersí umělé hmoty (DAS 1 642 171). Pro získání olejovité lesklého povrchu dřeva, mohou se kromě toho použít parafinické, voskové a olejové emulze, a také změkčovačla.

Povětrnostně stálé zbarvení dřeva vzniká tím, že organické nerozpustné částičky barviva se obalí částičkami vysokopolymerní umělé hmoty a tak pevně ulpí na povrchu dřeva. Tento návrh se provádí tak, že se nerozpustné pevné částičky pigmentu dispergují ve vodném roztoku určitého anorganického prostředku pro ochranu dřeva spolu s umělými hmotami nerozpustnými ve vodě. Tyto disperse mají ale značné nevýhody.

Dispergované částičky barviva a umělé hmoty se postupně usazují, přičemž se sblužují. Proto musí být nádoba, ve které se disperse skladuje, být opatřena alespoň cirkulačním čerpadlem nebo míchadlem. Protože pro impregnace ve velkém technickém měřítku se musí

skladovat velké objemy roztoku, způsobuje účinné míchání značné náklady. Zejména rychle probíhá usazení a sbalení částecek, jestliže barvivo a umělá hmota jsou dispergovány v relativně zředěných roztocích prostředku pro ochranu dřeva (asi 2 až 4% roztoky), kterými se provádí impregnace dřeva vakuovým a tlakovým způsobem. Velmi nestabilní jsou disperse v nízko koncentrovaných roztocích prostředků pro ochranu dřeva obsahujících měď a zinek.

Dále se při impregnaci vakuovým a tlakovým postupem dispergované nerozpustné pigmenty a částecčky umělé hmoty odfiltrávají na povrchu buněk dřeva, přičemž zejména radiální kanálky dřeva se ucpávají. Tím se sníží objem prostředku pro ochranu dřeva, který dřevo nasákne a ochranný účinek impregnace proti plísni a hmyzu se také sníží.

Další nevýhoda spočívá v tom, že vysoká stálost barevných pigmentů na světle a za povětrnostních podmínek není úplně využita. Částecčky barviva obalené umělou hmotou jsou fixovány na povrchu dřeva a stálost zbarvení závisí na stálosti umělé hmoty za povětrnostních podmínek. Z dispersí vzniklé vysušené filmy umělých hmot, například polyvinylacetátu a polyvinylpropionátu jsou vůči světlu a vlhkosti podstatně citlivější než jím obalené pigmenty. Tím se pigmentová barviva z povrchu volně zabudovaného dřeva deštěm, běžně odplaví a povrch dřeva získá nehezky skvrnitý vzhled.

Účelem předloženého vynálezu je tedy připravit koncentrát barviva, který by se mísil s vodnými roztoky v dřevě fixovatelných prostředků pro ochranu dřeva, obsahujících měď a/nebo zinek, zejména také v přítomnosti chromanů, dvojjchromanů nebo kyseliny chromové tak, že dřevo by se impregnovalo a barvilo v jednom pracovním stupni za současného odstranění uvedených nevýhod. Prostředky pro ochranu dřeva obsahující měď a/nebo zinek jsou známe (britský patentní spis č. 546 256).

Nyní bylo nalezeno, že vodný roztok ve dřevě se fixujícího prostředku pro ochranu dřeva, obsahující měď a/nebo zinek a barvivo, má tyto výhody, jestliže obsahuje emulgovaný koncentrát barviva, který sestává z roztoku 0,3 až 5 váhových dílů organického barviva nerozpustného ve vodě a alespoň 3 váhových dílů neionogenního emulgátoru v organickém rozpouštědle, které je ve vodě nemísitelné nebo pouze omezeně mísitelné, přičemž obsah barviva je 0,03 až 0,5 váhových procent, vztaženo na celkovou váhu roztoku prostředku pro ochranu dřeva.

Vhodnými barvivy jsou barviva dobře rozpustná v organických rozpouštědlech, jejichž stálost na světle podle DIN 54 003 respektive 54 004 leží mezi 5 a 8, s výhodou mezi 6 a 8 například v organických rozpouštědlech rozpustná barviva, jako jsou metalokomplexní barviva a azobarviva.

Obsah barviva v prostředku pro ochranu dřeva obarveném podle předloženého vynálezu je mezi 0,03 a 0,5 váhovými procenty, s výhodou mezi 0,05 a 0,2 váhovými procenty, vztaženo na váhu obarveného roztoku pro ochranu dřeva.

Obsah barviva, při kterém je intenzita vybarvení impregnovaného dřeva optimální, závisí kromě toho na barvivosti barviva a na tom, zda dřevo se obarveným roztokem pro ochranu dřeva impregnuje za tlaku v kotli, vakuovým a tlakovým postupem nebo namáčením. Intenzita vybarvení běžně dosahuje optima, jestliže obsah barviva se pohybuje mezi 0,05 až 0,5 %, vztaženo na váhu obarveného roztoku prostředku pro ochranu dřeva. Použitím většího množství barviva se vybarvení impregnovaného dřeva obecně podstatně nezlepší. Nedalo se předpokládat, že barvivost roztoků prostředků pro ochranu dřeva obarvených postupem podle předloženého vynálezu je tak vysoká, že již při obsahu barviva 0,05 váhových procent se dosáhne intenzivní a trvanlivé vybarvení dřeva.

Aby se zabránilo odpaření organického rozpouštědla z emulze sestávající z organického koncentráту barviva a vodného prostředku pro ochranu dřeva, používají se pro rozpouštění organických barviv s výhodou rozpouštědla, jejichž teplota varu je alespoň 110 °C a jejichž

odpařivost je alespoň 40. Odpařivost je číslo těkavosti kapalin, které má význam pro určení odpařovacího koeficientu rozpouštědel a ředidel a znamená kvocient odpařovací doby zkoušené kapaliny vůči diethyletheru, který slouží jako srovnávací kapalina. Měření se provádí při teplotě 293 ± 2 K a relativní vlhkosti vzduchu $65 \% \pm 5 \%$. Vůči diethyletheru, který má odpařivost 1 mají různé kapaliny následující odpařivosti: aceton 2, 1, dichlormethan 1,8, methylacetát 2,2, chloroform 2,5, ethylacetát 2,9, benzen 3, trichlorethylen 3,8, tetrachlormethan 4, 2-butanon 6, methanol 6,3, dioxan 7,3, ethanol 8,3, 2-propanol 11, perchlorethylen 11, xylén 13,5, kyselina octová 24, butanol 33, pyridin 36, ethylglykol 43, pentanol 65, voda ~ 80, dekalín 95, butylglykol 163, tetralín 190, 2-ethylhexanol ~ 600, ethylenglykol ~ 600, dimethylsulfoxid ~ 700, benzylalkohol ~ 1 800.

Paralela mezi teplotou varu a odpařivostí není zřejmá. K těmto vhodným rozpouštědlům patří například výše vroucí ketony, estery, alkoholy, zejména vícesytné alkoholy s esterifikovanými resp. etherifikovanými hydroxylovými skupinami, jako je například ethylglykolacetát, butylester kyseliny glykolové a n-butylglykolacetát. Čistá rozpouštědla se mohou také nahradit směsmi rozpouštědel, přičemž například se může ovlivnit hustota koncentráту barviva. Množství rozpouštědla nutné pro rozpuštění organického barviva může být různé, neboť rozpustnost barviva je závislá na příslušném rozpouštědle. Například se může použít na 1 hmotnostní díl barviva 0,5 až 50, zejména 3 až 10 hmotnostních dílů rozpouštědla.

Hustota koncentráту barviva se může také ovlivnit tím, že do organického rozpouštědla se mohou kromě barviva rozpustit ještě jiné organické sloučeniny, s výhodou s fungicidním nebo insekticidním účinkem. Přitom je nutno dávat pozor, aby tyto přísady ani v organické fázi ani ve vodné fázi nezpůsobovaly vysrážení emulze.

Jako emulgátory se zejména hodí ty emulgátory nebo usnadňovače rozpouštění, které jsou jak v oleji, tak ve vodě rozpustné. Sem přísluší neionogenní emulgátory z vysokoethoxylovaných organických hydroxysloučenin a to alkylfenolpolyglykolether a polyglykolether mastného alkoholu a mastné kyseliny nebo polyethylenglykoly s molekulární vahou větší než 300 a jejich směsi.

Ukázalo se, že z koncentráту barviva a vodného roztoku prostředku pro ochranu dřeva obsahujícího měď nebo zinek se tvoří stálé emulze, jestliže stupeň ethoxylace neionogenního emulgátoru je alespoň 5 molů ethylenoxidu na mol hydroxysloučeniny a že hloubka vniknutí barviva do dřeva zejména při impregnaci vakuovým a tlakovým postupem je závislá na obsahu emulgátoru v koncentráту barviva. Koncentrát barviva podle předloženého vynálezu má vedle 0,3 až 5 váhových dílů barviva obsahovat alespoň asi 3 váhové díly emulgátoru. A y se snížila pěnivost, mohou se používat činidla proti pění, například na bázi minerálních olejů nebo silikonových olejů nebo zejména ve vodě nerozpustných neionogenních emulgátorů (stupeň oxethylace < 5), která jsou známá vysoce účinná činidla proti pění, například se může použít p-nonylfenolpolyethylenglykolether se stupněm oxethylace asi 1,5.

Dále se ukázalo, že koncentrát barviva tvoří snadno emulsi s roztokem prostředku pro ochranu dřeva obsahujícím měď a/nebo zinek, která po krátkém promíchání nebo po přelévání (mezi zásobní a impregnační nádobou) je připravena pro použití a že rychlost emulgace se může ještě zlepšit, jestliže se ke koncentráту barviva přimíchá ještě voda. Přísada vody způsobuje zvýšení viskozity koncentráту barviva tak, že původně tekutý roztok je pastovitý. Při dalším přidání vody viskozita ale rychle slábne. Obsah vody se s výhodou upravuje tak, že viskozní koncentrát barviva je tekutý. Obsah vody v koncentráту barviva může být například až 75 váhových procent.

Stálost koncentráту barviva se přidáním vody neovlivňuje.

S překvapením bylo nalezeno, že koncentrát barviva neztratí emulgovatelnost ani tehdy, jestliže se emulze oddělí. To se může stát, jestliže hustá organická fáze koncentráту barviva se v podstatě oddělí od vodného roztoku prostředku pro ochranu dřeva, ve kterém byla emulgována a emulze se několik měsíců nepoužívá, například v zimních měsících, kdy se dřevo málokdy impregnuje. V těchto případech stačí, jestliže se roztok přelévá mezi zásobní nádrží a impregnační nádrží a emulze se znovu obnoví.

Nedalo se předpokládat, že z koncentráту barviva podle předloženého vynálezu s vodného roztoku jmenovaného prostředku pro ochranu dřeva, nehledě na to, že obsahují těžké kovy a tento roztok má oxidační vlastnosti, se připraví jednoduchým mícháním stabilní emulze a že emulgovatelnost koncentráту barviva zůstane zachována.

Při přípravě koncentráту barviva podle předloženého vynálezu se rozpustí 0,3 až 5 váhových dílů barviva nebo směsi barviva, případně za zahřívání a míchání v organickém rozpouštědle. Jakmile se barvivo rozpustí, přidají se alespoň 3 váhové díly emulgátoru resp. směsi emulgátoru a směs se míchá až se získá homogenní roztok. Reakční směs se pak ochladí na teplotu místnosti. Může se také postupovat tak, že se v rozpouštědle nejprve rozpustí emulgátor a pak barvivo, nebo že se obě látky rozpustí v rozpouštědle současně. Do ochlazeného roztoku se může při teplotě místnosti přimíchávat voda, až se získá požadovaná konsistence. Místo vody se může také ale použít vodný roztok prostředku pro ochranu dřeva, ve kterém se pak koncentrát barviva emulguje. Přísada vody, resp. prostředku pro ochranu dřeva není, ale nicméně nutná. Zamícháním koncentráту barviva do roztoku pro ochranu dřeva se připraví vodný roztok podle předloženého vynálezu.

Jako rozpouštědlo pro barvivo nerozpustné ve vodě se může použít neionogenní emulgátor s ethoxylačním stupněm menším než 5 molů ethylenoxidu na mol hydroxysloučeniny. V těchto speciálních případech není nutné použití dalšího organického rozpouštědla. Barvivo emulze připravené za použití emulgátoru tohoto typu proniká do dřeva, zejména při vakuovém a tlakovém postupu, velmi dobře a zůstává, ale po vysušení impregnovaného dřeva dlouhou dobu reemulgovatelné. Při použití organických rozpouštědel, které nejsou emulgátory se barvivo v dřevě, ale lépe a rychleji fixuje.

Jako prostředky pro ochranu dřeva se v následujících příkladech používají:

CK-sůl na bázi chromu a mědi sestávající z

- 49 váh. % krystalického síranu měďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- 48 váh. % dvojchromanu draselného ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a
- 3 váh. % kysličníku chromového (CrO_3)

CKB-sůl na bázi chromu, mědi a boru sestávající z

- 34 váh. % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 38 váh. % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 26 váh. % H_3BO_3
- 2 váh. % kyselého síranu sodného

CKF-sůl na bázi chromu, mědi a fluoru sestávající z

- 33 váh. % hexahydrátu fluorokřemičitanu měďnatého ($\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- 65 váh. % dvojchromanu amonného ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

CZ-sůl na bázi chromu a zinku sestávající z

- 62,1 váh. % dvojchromanu draselného ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
- 37,9 váh. % monohydrátu síranu zinečnatého ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Pro ve vodě rozpustný komplex ethylendiaminu soli mědi N-nitroso-N-cyklohexylhydroxylaminu se používá zkratka Cu-NCH.

Zkratky:

OE = stupeň oxethylace

CJ = Colour Index, díl I.

P ř í k l a d 1

Do 1 000 váhových dílů 4 % CK- nebo CKB- nebo CKF- nebo CZ-roztoku se přimíchá koncentrát barviva sestávající z

- 1,0 váhového dílu amoniové sole hnědého barviva, CJ Solvent Brown 37
- 7,0 váhových dílů 3-methoxy-n-butylesteru kyseliny octové
- 3,5 váhových dílů alkylfenolpolyethylenglykoletheru OE 9
- 3,5 váhových dílů alkylfenolpolyethylenglykoletheru OE 7
- 20,0 váhových dílů vody.

Vznikne stabilní hnědě zbarvená emulze, která se dobře hodí pro impregnaci dřeva.

P ř í k l a d 2

V koncentrátu barviva podle příkladu 1 se 3-methoxy-n-butylester kyseliny octové nahradí za 7 váhových dílů n-butylesteru glykolové kyseliny. Ostatní v příkladu 1 jmenované součásti zůstanou nezměněné a jsou ve směsi obsaženy ve stejných poměrech.

S 4% roztokem prostředku pro ochranu dřeva jmenovaným v příkladu 1 poskytuje koncentrát barviva prakticky spontánně stabilní emulsi, která je po krátkém rozmíchání použitelná.

P ř í k l a d 3

V koncentrátu barviva podle příkladu 1 se 3-methoxy-n-butylester kyseliny octové nahradí za stejné váhové množství n-butylesteru máselné kyseliny. Ostatní v příkladu 1 jmenované podíly zůstanou nezměněny a použijí se ve stejných poměrech ve směsi.

Pro stanovení vlivu koncentrací solí prostředku pro ochranu dřeva se přimísí koncentrát barviva do

- 1 000 váhových dílů 10% CK- nebo CKB- nebo CKF- nebo CZ-roztoku
- 1 000 váhových dílů 6% CK- nebo CKB- nebo CKF- nebo CZ-roztoku
- 1 000 váhových dílů 4% CK- nebo CKB- nebo CKF- nebo CZ-roztoku
- 1 000 váhových dílů 3% CK- nebo CKB- nebo CKF- nebo CZ-roztoku

Tyto emulze byly ponechány stát v klidu. Po 5 až 8 týdnech bylo možno v 10% roztoku pozorovat ve vrchní části oddělení koncentrátu barviva. Emulze se jednoduchým způsobem obnoví tak, že se jednoduše přelévají mezi dvěma nádobami a barví pak dřevo nezměněné na hnědo.

Ostatní roztoky obsahující emulze zůstanou nezměněné stabilní.

P ř í k l a d 4

V 1 000 váhových dílech 4% CK- nebo CKB- nebo CKF- nebo CZ-roztoku se rozmíchá koncentrát barviva sestávající z

- 5 váhových dílů červeného barviva CJ solvent Red 91
- 15 váhových dílů n-butylesteru kyseliny máselné
- 5 váhových dílů cyklohexanonu

- 10 váhových dílů alkylfenolpolyethylenglykoetheru OE 10
- 10 váhových dílů alkylfenolpolyethylenglykoetheru OE 7
- 20 váhových dílů vody.

P ř í k l a d 5

Ve 1 000 váhových dílech 4% CK- nebo CKB- nebo CKF- nebo CZ-roztoku se rozmíchá koncentrát sestávající z

- 1 váhového dílu červeného barviva CJ Solvent Red 160
- 8 váhových dílů cyklohexanonu
- 8 váhových dílů polyethylenglykoetheru mastného alkoholu OE 10
- 20 váhových dílů vody.

P ř í k l a d 6

Jako rozpouštědlo se použije nízkoethoxylovaný, ve vodě nerozpustný, alkylfenolpolyethylenglykoether a jako emulgátor vysokoethoxylovaný alkylfenolpolyethylenglykoether. V 1 000 váhových dílech se rozmíchá 4% CK- nebo CKB- nebo CKF- nebo CZ-roztoku koncentrátu barviva sestávající z

- 1 váhový díl amoniové sole hnědého barviva CJ Solvent Brown 37
- 1 váhový díl p-nonylphenolpolyethylenglykoetheru OE 4
- 8 váhových dílů p-nonylphenolpolyethylenglykoetheru OE 9
- 20 váhových dílů vody.

P ř í k l a d 7

V 1 000 váhových dílech 4% CK- nebo CKB- nebo CKF- nebo CZ-roztoku se rozmíchá koncentrát barviva sestávající z

- 0,500 váhových dílů oranžového barviva CJ Solvent Orange 56
- 0,125 váhových dílů červeného barviva CJ Solvent Red 119
- 0,125 váhových dílů zeleného barviva CJ Solvent Yellow 79 a CJ Solvent Blue 70
- 0,250 váhových dílů černého barviva CJ Solvent Black 27
- 5,0 váhových dílů n-butylesteru máselné kyseliny
- 2,0 váhových dílů alkylfenolpolyglykoetheru OE 9
- 2,0 váhových dílů alkylfenolpolyglykoetheru OE 7.

P ř í k l a d 8

V 1 000 váhových dílech 4% CK- nebo CKB- nebo CKF- nebo CZ-roztoku se rozmíchá koncentrát barviva sestávající z

- 0,33 váhových dílů žlutého barviva CJ Solvent Yellow 83
- 0,10 váhových dílů červeného barviva CJ Solvent Red 91
- 0,07 váhových dílů modrého barviva CJ Solvent Blue 44
- 5,0 váhových dílů n-butylesteru máselné kyseliny
- 10,0 váhových dílů alkylfenolpolyethylenglykoetheru OE 9.

P ř í k l a d 9

V 1 000 váhových dílech roztoku 1,67 % ethylendiaminového komplexu Cu-NCH se rozmíchá koncentrát barviva sestávající z

- 1 váhového dílu modrého barviva CJ Solvent Blue 70
- 8 váhových dílů alkylfenolpolyglykoletheru OE 9
- 8 váhových dílů n-butylesteru máselné kyseliny.

Předložené příklady ukazují, že koncentráty barviva podle předloženého vynálezu velmi rozdílného složení se mohou emulgovat do vodných roztoků různých prostředků pro ochranu dřeva.

Ve srovnání se známými dispersemi barviv vykazují emulse podle předloženého vynálezu značné výhody. Protože emulse podle předloženého vynálezu neobsahují žádné pevné částičky, jsou stabilnější a jsou jednodušeji připravitelné než známé disperse. Dále se při impregnaci zejména při vakuovém a tlakovém postupu neucpávají kanálky dřeva pevnými částičkami.

Zejména je výhodné, že barviva obsažená v emulsích připravených podle předloženého vynálezu se na dřevo nefixují pomocí více nebo méně povětrnostně stálých umělých pryskyřic. Pronikají více do buněk dřeva a do buněčných stěn a nemohou se tedy z nich deštěm vyplavit. Stálost vybarvení dřeva za povětrnostních podmínek nezávisí tedy ani na tom, zda umělá pryskyřice je více nebo méně povětrnostně stálá ale na stálosti použitého ve vodě rozpustného barviva vůči světlu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředek k ochraně dřeva, fixovatelný ve dřevě, obsahující vodný roztok mědi a/nebo zinku a barvivo, vyznačený tím, že obsahuje emulgovaný koncentrát barviva, který je roztokem 0,3 až 5 hmotnostních dílů ve vodě rozpustného barviva a alespoň 3 hmotnostních dílů neionogenního emulgátoru v organickém rozpouštědle nemísitelném nebo pouze omezeně mísitelném vodou, přičemž obsah barviva je 0,03 až 0,5 hmotnostních procent, vztaženo na celkový obsah roztoku prostředku pro ochranu dřeva.

2. Prostředek k ochraně dřeva podle bodu 1, vyznačený tím, že organickým rozpouštědlem je rozpouštědlo teploty varu alespoň 110 °C a jehož odpařivost je alespoň 40, přičemž odpařivost je definována jako kvocient odpařovací doby dané kapaliny vůči diethyletheru, jeho odpařivost je 1.

3. Prostředek k ochraně dřeva podle bodu 1, vyznačený tím že organickým barvivem je metalokomplexní barvivo nebo azobarvivo rozpustné v organickém rozpouštědle.

4. Prostředek k ochraně dřeva podle bodu 1, vyznačený tím, že neionogenním emulgátorem je alkylfenolpolyglykolether nebo polyglykolether mastné kyseliny nebo mastného alkoholu, přičemž stupeň ethoxylace je alespoň 5 molů ethylenoxidu na mol hydroxysloučeniny.