(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3642795号
(P3642795)
(45)発行日　平成17年4月27日(2005.4.27)　(24)登録日　平成17年2月4日(2005.2.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I
A01N 33/12	A01N 33/12 101
A01N 55/08	A01N 55/08
B27K 3/15	B27K 3/15 Z

請求項の数 6　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平5-29420
(22)出願日　平成5年2月18日(1993.2.18)
(65)公開番号　特開平6-8210
(43)公開日　平成6年1月18日(1994.1.18)
審査請求日　平成12年2月17日(2000.2.17)
(31)優先権主張番号　P 42 04 940:7
(32)優先日　平成4年2月19日(1992.2.19)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

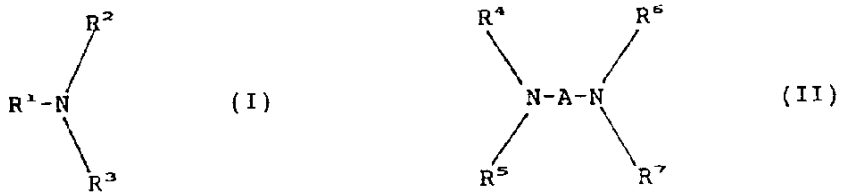
前置審査

(73)特許権者　596023050
ヴアイル・ゲゼルシヤフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、６８３０５　マンハイム、ザントホーフアー・ストラーセ、９６
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100092244
弁理士　三原　恒男
(74)代理人　100093919
弁理士　奥村　義道
(72)発明者　フオルケル・バルト
ドイツ連邦共和国、ルートウイッヒスハーフエン２９、アン・デル・ブライヒエ、１

最終頁に続く

(54)【発明の名称】クロム不含木材保護剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルカノールアミンと銅塩を基体とするクロム不含木材保護剤において、付加的に、一般式Ｉ又はＩＩ
【化１】



(I)　(II)

（式中R^1はC_8～C_{22}-アルキル又はC_8～C_{22}-アルケニルを意味するか、又はR^2及びR^3が式-$(C_2H_4O)_xH$又は-$(C_3H_6O)_xH$で示される基である場合には、R^1はC_1～C_4-アルキルを意味し、
R^2は水素、C_1～C_{22}-アルキル又は式-$(C_2H_4O)_xH$、-$(C_3H_6O)_xH$又は$-CH_2CH_2CH_2NH_2$で示される基を意味し、
R^3は水素、又は式-$(C_2H_4O)_xH$、-$(C_3H_6O)_xH$又は$-CH_2CH_2CH_2NH_2$で示される基を意味し、

R^4 及びR^6 はC_1 ～C_4 - アルキル又は式-(C_2 H_4 O）xH又は-(C_2 H_6 O）$_x$ Hで示される基を意味し、
R^5 及びR^7 は式-(C_2 H_4 O）$_x$ H又は-(C_3 H_6 O）$_x$ Hで示される基を 意味し、
Aは式-(CH_2 ）$_n$ 、-(CH_2 CH_2 OCH_2 CH_2 ）$_n$ 又は-(CH_2 CH_2 NHCH_2 CH_2 ）$_n$ で示される基を意味し、
xは１～５５の数を意味しそしてnは１～２０の数を意味する）
で示されるアミンまたはトリオクチルアミンをそれぞれ窒素１モル当量当たり２～２０モルのエチレン- 又はプロピレンオキシド及び０．６～１．５モルのホウ酸、ホウ酸エステル又はホウ酸塩と同時に反応させて得られる、重合体の第四アンモニウムホウ酸エステルを含有することを特徴とする剤。
【請求項２】
剤が使用前水により１～２０％の濃度に稀釈されている濃縮物であることを特徴とする請求項１記載の剤。
【請求項３】
剤が重合体の第四アンモニウムホウ酸エステルを濃縮物に対し５～５０重量％の量で含有することを特徴とする請求項２記載の剤。
【請求項４】
剤が付加的にホウ酸又は１又はそれ以上の水溶性ホウ酸塩を含有することを特徴とする請求項１～３のいずれか一つに記載の剤。
【請求項５】
剤が付加的に１又はそれ以上の殺菌性及び／又は殺虫性作用物質を含有することを特徴とする請求項１～４のいずれか一つに記載の剤。
【請求項６】
剤が白ありに対し有効であることを特徴とする請求項１～５のいずれか一つに記載の剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明の対象は、作用物質として銅塩を含有する、塩含有水溶性木材保護剤である。
【０００２】
【従来の技術】
特に露候されているか又は地面と接触する特に木材の含浸に使用されるこの種の木材保護剤には、木材中に固定させるためにクロム酸塩が添加される。
【０００３】
毒物学的理由及び環境保護の見地から適切なクロム酸塩不含木材保護剤を開発することが求められている。
ドイツ特許第３４４７０２７号明細書から、銅- 及びホウ素化合物を含有し、その際それぞれ銅１ｇ原子、ホウ素０．５～２．５ｇ原子及びアルカノールアミン２～１０モルを含有している木材保護が公知である。
【０００４】
ドイツ特許出願公開第３５２０３９４号公報により、銅塩溶液は、アルカノールアミン及び場合によりアルカリにより少なくとも８のｐＨ- 値に調整される。
この様な剤は、付加的にホウ酸塩及び他の水溶性殺菌剤、特に第四アンモニウム塩（完成した剤の２５重量％まで）を含有することができる。この様な毒物学的に心配のない剤を含浸した木材からのアルカノールアミンを徐々に蒸発することにより又は木材内成分による中和により銅塩が固定される。しかしこの剤の作用、特に長時間作用は、第四アンモニウム塩を追加的に使用するにもかかわらず、消費者から望まれている保護作用を達成させるために十分でない。
【０００５】
別の殺菌剤のそれ自体当然の添加も著しい改善をもたらさない。特に広い地域に生存し

ている、銅耐性のポレア(Porea) 属の真菌類による問題が残っている。これら真菌類は、特に銅- アルカノールアミン- 系を含浸させた木材において、銅を再び溶解した状態にしそして洗脱させてしまう。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

それゆえ本発明の課題は、真菌類の作用により著しく危険にさらされる木材を保護するのに適し、クロムを含まず、銅- アルカノールアミンを基体とする公知の剤の様に、毒物学的に心配のない、しかし著しく改善された作用、特に銅耐性の真菌類により害されない長時間作用を示す、塩の様な水溶性剤を提供することである。

【０００７】

【課題を解決しようとする手段】

本課題の解決は、請求項１～５記載の木材保護剤によって行われる。本発明者は、銅塩及びアルカノールアミンを含有する木材保護剤に重合体の第四アンモニウムホウ酸エステルを添加することにより、得られる剤の導入量を劇的に低下させることができることを見出した。例えば木材阻害性担子菌類(Basidiomyceten)に対する限界値を銅- アルカノールアミンを基体とする剤に６．５重量％の重合体第四アンモニウムホウ酸エステルを添加することによって１０倍だけ低下させている。

【０００８】

重合体の第四アンモニウムホウ酸エステルが木材の保存用の剤として適することが、欧州特許出願公開第０３５５３１６号公報から公知であるという事実のもとでも、この結果は使用される作用物質の驚くべき相乗効果と認められるべきである。特に、本発明による作用物質の組み合わせが銅耐性真菌類に対しても有効であり、同時に重合体の第四アンモニウムホウ酸エステルを含有する配合物より殺虫作用がすぐれており、さらに高められること及び本発明による組み合わせが固定された銅塩の分解を阻止しそしてそれゆえ木材の長時間保護を可能にすることは予測できなかった。

【０００９】

本発明の剤は、

５～５０重量％の銅塩

５～５０重量％のアルカノールアミン

２～５０重量％の重合体の第四アンモニウムホウ酸エステル

及び場合により５重量％までのアルカリ及び

５０重量％までの別の無機又は有機殺菌剤及び／又は殺虫性作用物質又はそれらの混合物、特にホウ酸又は１又はそれ以上の水溶性ホウ酸塩並びに場合により小量の助剤及び水を含有する。ただしこれらの合計はそれぞれ１００重量％である。

【００１０】

この剤は好ましくは濃縮物として製造され、これは使用前に水で１～２０％（全ての上記作用物質の合計を基準とする）の濃度に稀釈される。

これの稀釈した水性剤は、全ての常法、例えば塗布、噴霧、浸漬又は加圧浸漬により木材を処理するために使用することができる。

【００１１】

銅塩として市販の銅塩、例えば硫酸銅、フッ化ホウ酸銅、銅水酸化物、ホウ酸銅、フッ化銅、炭酸銅、オキシ塩化銅、ギ酸銅又は酢酸銅を使用することができる。

【００１２】

好ましい銅塩は、簡略式$Cu(OH)_2 - CuCO_3$に相当する塩基性炭酸銅である。

アルカノールアミンの例には、イソプロパノールアミン、１，２- ジアミノエタノール、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン及びトリエタノールアミンがある。好ましいアルカノールアミンはエタノールアミンである。

【００１３】

添加されるアルカノールアミンの量は、殊に一方では銅の錯塩形成に十分であり（銅１ｇ原子は一般にアミン４モル当量を必要とする）そして他方では場合によりアルカノールア

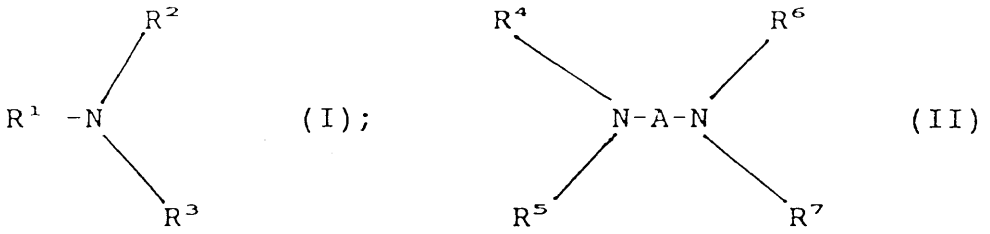
ミン- 塩、場合により付加的に使用される殺菌性陰イオン（フッ化物、ホウ酸塩、フッ化ホウ酸塩及びフッ化リン酸塩）又は酸エステルが生じる様に決められる。

【００１４】

重合体の第四アンモニウムホウ酸エステルは、一般式Ｉ又はＩＩ

【００１５】

【化２】



【００１６】

（式中R^1はC_8～C_{22}- アルキル又はC_8～C_{22}- アルケニルを意味するか、 又はR^2及びR^3が式-$(C_2H_4O)_xH$又は-$(C_3H_6O)_xH$で示される 基である場合には、R^1はC_1～C_4-アルキルを意味し、R^2は水素、C_1～ C_{22}- アルキル又は式-$(C_2H_4O)_xH$、-$(C_3H_6O)_xH$又は -CH_2 $CH_2CH_2NH_2$で示される基を意味し、R^3は水素、式-$(C_2H_4O)_xH$、-$(C_3H_6O)_xH$又は -$CH_2CH_2CH_2NH_2$で示される基を意味 し、R^4及びR^6はC_1～C_4 - アルキル又は式-$(C_2H_4O)_xH$又は-$(C_2H_6O)_xH$で示される基を意味し、R^5及びR^7は式-$(C_2H_4O)_xH$ 又は-$(C_3H_6O)_xH$で示される基を意味し、Ａは式-$(CH_2)_n$、-$(CH_2CH_2OCH_2CH_2)_n$又は-$(CH_2CH_2NHCH_2CH_2)_n$で示される基を意味し、ｘは１～５５の数を意味しそしてｎは１乃至２０の数を意味 する）で示されるアミンまたはトリオクチルアミンをそれぞれ窒素１モル当量当たり２～２０、好ましくは３～１０モルのエチレン- 又はプロピレンオキシド及び０．６～１．５、好ましくは１モルのホウ酸、ホウ酸エステル又はホウ酸塩と同時に反応させて得られる物質である。

【００１７】

上記一般式のアミンとして次のものが好ましい：

１．R^1がC_8-C_{22}- アルキルを、R^2がC_8-C_{22}- アルキル又はC_1-C_4-アルキルをそしてR_3が水素、式-$(C_2H_4O)_xH$又は-$(C_3H_6O)_xH$で示される基を意味する一般式Ｉのアミン。

２．R^1がC_8-C_{22}- アルキルをそしてR^2及びR^3が水素を意味する一般式Ｉ のアミン。

３．R^1がC_1-C_4-アルキル又はC_8-C_{22}- アルキルをそしてR^2及びR^3が式-$(C_2H_4O)_xH$又は-$(C_3H_6O)_xH$で示される基を意味し、その際両残基R^2及びR^3におけるエチレンオキシド- 基の合計が２～２０である一般式Ｉのアミン。

４．R^1がC_8-C_{22}- アルキルを、R^2が水素又は式 -$CH_2CH_2CH_2NH_2$で示される基をそしてR^3が式 -$CH_2CH_2CH_2NH_2$で示される基を 意味する一般式Ｉのアミン。

５．Ａ、R^4、R^5、R^6及びR^7が上記の意味を有しそしてその際全エチレン オキシド基の合計が４～３０個である一般式ＩＩのアミン。

【００１８】

式-$(C_2H_4O)_xH$及び-$(C_3H_6O)_xH$のアルキレンオキシド基の場合、式-$(C_2H_4O)_xH$で示される基が好ましい。純ポリオキシエチレン- 及びポリオキシプロピレン- 基の代わりに、エチレンオキシド- 並びにプロピレンオキシド- 単位からできている様な残基も存在していることができる。

【００１９】

アミンとホウ酸及びアルキレンオキシドとの反応は、オートクレーブにおいてそれぞれのアミン及びホ酸を仕込みそしてアルキレンオキシドを計量供給する様にして行われる。反応温度は、一般に６０～１３０℃、好ましくは６０～１２５℃、特に６０～１００℃である。反応圧は、５０～６００ｋＰａである。これら反応条件下のアルキレンオキシドの計量供給は、１～５時間の時間にわたって行われる。後反応させるために混合物を上記の圧力において３～１２時間７０～１２０℃、好ましくは７０～１００℃の温度に保つ。

【００２０】

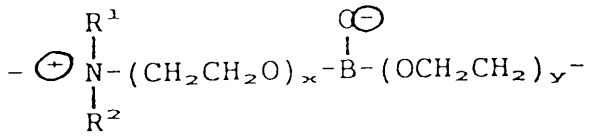
ホウ酸の代わりにそのエステル、例えばトリメチルホウ酸エステル又はそれの塩、例えばホウ酸ナトリウムを使用することもできる。反応の際副生成物として水及びポリグリコールが生成する。

【００２１】

得られる、重合体の第四アンモニウム化合物は、反応がエチレンオキシドとなされた場合に、実質的に構造特徴として一般式

【００２２】

【化３】

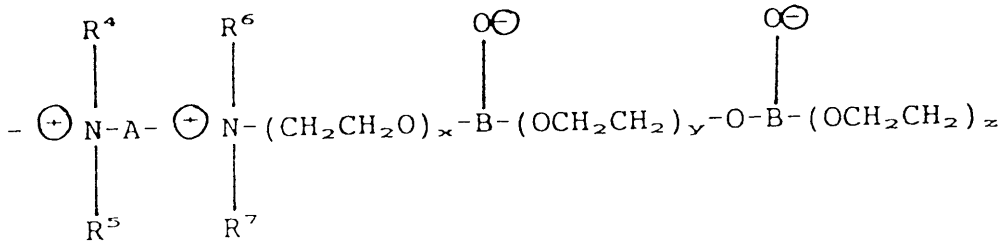


【００２３】

で示される基又は一般式

【００２４】

【化４】



【００２５】

で示される基を含有する。これら化合物は重合体のベタインと認められるべきである。

【００２６】

【実施例】

例　１

１リットル容ガラスオートクレーブ中でオクチルアミン９．６％（ｎ／ｎ）、ジオクチルアミン８９％（ｎ／ｎ）及びトリオクチルアミン（アミン価：２３０．９）１．４％（ｎ／ｎ）及び無水ホウ酸４９．４ｇ（０．８０モル）からなる混合物１９４．４ｇ（０．８０モル）を仕込みそして攪拌下に８０℃に加温する。その時に液状の反応混合物に８０～１００℃の温度において２．５時間以内に液状エチレンオキシド１５８ｍｌ（３．２０モル）を、内圧が４６０ｋＰａの値を越えずそして添加終了後なお６時間反応させる様に計量供給する。この時間後圧力は４０ｋＰａに低下する。

【００２７】

２５℃で液状の均質な反応生成物は、次の分析値を示す：

粘度（Ｈａａｋｅ　ＲＶ　１２、２５℃、２５℃、Ｄ＝２１ｓ$^{-1}$）：３９Ｐａｓ、水（Ｋ．Ｆｉｓｃｈｅｒ）：１０％（ｍ／ｍ）、エチレングリコール：７．４％（ｍ／ｍ）、ジエチレングリコール：３．３％（ｍ／ｍ）、トリエチレングリコール：１．７％（ｍ／ｍ）、ｐＨ－値：９．８。

【００２８】
エチレンオキシド- 平衡から、窒素１当量当たり３モルの結合したエチレンオキシドの統計学的値が算出される。生成物を水で６５％の作用物質含有率に調整する。
例　２
次の組成の木材保護剤濃縮物を製造する（重量部で記載）：

剤		A	B	C	D	E
作用物質	エタノールアミン	38.55	38.55	38.55	-	-
	塩基性炭酸銅	20.53	20.53	20.53	-	
	硫酸銅					20.53
	ホウ酸	8.00	8.00	8.00	-	8.00
	N- アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド	-	-	10.00	-	-
	重合体の第四アンモニウムホウ酸エステル（例１による）	10.00	-	-	100	10.00
	水	22.92	32.92	22.92	-	62.47

濃縮物を水でそれぞれ３％の作用物質の濃度に調整する。
【００２９】
この剤を乾燥した松材試料に含浸させる。木材阻害性担子菌類に対する限界値を洗脱（ＤＩＮ　ＥＮ第１１３号及びＤＩＮ　ＥＮ第８４号による）後に測定する。
【００３０】
結果／限界値（濃縮物の導入量〔Ｋｇ／m^3〕）：

剤	A	B	C	D	E
	4.5	45.0	39.0	9.5	＞30.0

湿った大地に１２ケ月貯蔵後、試料Ｂ、Ｃ及びＥでは殺菌に有効な銅がもはやほとんど存在しないのに、試料Ａではなおほとんど変わらない。
例　３
松白材からなる試験体にＥＮ第１１７号に従って例２の組成物Ａの溶液――これは水の添加により５、３．５及び２重量％の濃度に調整されている――を浸透させそして乾燥させる。次に試験木材をＥ第１１７号、ＥＮ第８４号に従いシロアリＲｅｔｉｃｕｌｉｔｅｒ

ｍｅｓ　ｓａｎｔｏｎｅｎｓｉｓに対するその有効性（調合物当たり２５０のハタラキアリ、１のヘイタイアリ、１の幼虫）に関して試験する。

試験木材 種類	番号	試験した濃度重量(%)	試験木材当たりの溶液吸収量(g)	保護剤吸収量 それぞれ試験木材(kg/m^3)	保護剤吸収量 平均(kg/m^3)	8週間後生き残っている生物 端数を切り捨てたハタラキアリ（%）	8週間後生き残っている生物 ヘイタイアリ(S) 幼虫(N)	評価*
未処理の対照試料	1	0	0	0	0	79	S/N	4
	2		0	0		73	S/N	4
	3		0	0		71	S/N	4
溶剤又は稀釈剤で処理した対照試料	4	0	13.5	0	0	76	S/N	4
	5		13.5	0		61	S/N	4
	6		13.5	0		77	S/N	4
	7	2	13.6	14.5	14.3	0	0	1
	8		13.5	14.4		0	0	1
	9		13.3	14.1		0	0	1

処理	１０		12.4	23.1		0	0	1
	１１	3.5	12.6	23.5	23.2	0	0	1
済み	１２		12.3	23.0		0	0	1
	１３		13.6	36.3		0	0	1
	１４	5	12.8	34.1	34.5	0	0	1
	１５		12.4	33.0		0	0	1

＊　評価等級：
０＝浸食なし
１＝かじりあと
２＝わずかな浸食
３＝中程度の浸食
４＝著しい浸食
保護剤を浸透させる場合
２　　％　（平均的吸収量　１４．４Ｋｇ／m^3 ）
３．５％　（平均的吸収量　２３．２Ｋｇ／m^3 ）及び
５　　％　（平均的吸収量　３４．５Ｋｇ／m^3 ）
の試験濃度において、
処理した材料はわずかなかじりあとを示したが、しかし生物は生き残ってなかった。

【００３１】
【発明の効果】
以上説明したように、本発明による木材保護剤は、真菌類作用により著しく危険にさらされた木材の保護に適し、クロムを含まず、同様に、銅アルカノールアミンを基体とする公知の剤の様に、毒物学的に心配のない、しかし劇的に改善された作用、特に銅耐性真菌類により害されない長時間作用を示すという長所を有し、さらに本発明による木材保護剤は、使用される作用物質の驚くべき相乗効果を有し、特に、本発明による作用物質組み合わせは銅耐性真菌類に対しても有効であり、同時に重合体の第四アンモニウムホウ酸エステルを含有する配合物より殺虫作用がすぐれており、さらに高められること及び本発明による組み合わせが固定した銅塩の分解を阻止しそしてそれゆえ木材の長時間保護を可能にする。

フロントページの続き

(72)発明者　ヘルムート・ヘルトナー
ドイツ連邦共和国、ウアインハイム、ウエーバーストラーセ、３

審査官　吉住　和之

(56)参考文献　特開平４－２１９２０１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－１１４００３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
A01N 33/12　101
A01N 55/08
B27K　3/15