

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162147 B

(21) Patentansøgning nr.: 2645/85
(22) Indleveringsdag: 12 jun 1985
(41) Alm. tilgængelig: 21 dec 1985
(44) Fremlagt: 23 sep 1991
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 20 jun 1984 FI 842509

(51) Int.Cl.⁵

B 27 K 3/52
A 01 N 59/16
C 09 D 5/14

(71) Ansøger: *Laporte S.A.; 18 Chemin des Bochattes; P.O. Box 18; CH- 1296 Coppet, CH

(72) Opfinder: Sirkka Liisa *Leppävuori; FI, Lars Harald *Petander; FI

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau A/S

(54) Træbeskyttelsesmiddel og anvendelse heraf

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2645-85

Træbeskyttelsesmiddel, der indeholder vand, i vand opløste kobber- og/eller zinkkomplekser eller kobber- og/eller zinkkomplekser sammen med zirkoniumkomplekser samt en syre, der stabiliserer de nævnte metaller i træ. Som syre, der stabiliserer metaller i træ, anvendes en vandopløselig eller i vand micellerende organisk polymer, som i det mindste delvis trænger ind i træ, og som indeholder syregrupper. Der kan desuden anvendes florglycinderivater fra bregneekstrakt.

UK 162147 B

Den foreliggende opfindelse angår et træbeskyttelsesmiddel, der indeholder vand, et i vandet opløst kobber- eller zinkcomplex eller et kobber- eller zinkcomplex sammen med et zirconiumcomplex, samt en syre, der stabiliserer kobber eller zink i træ.

Der kendes træbeskyttelsesmidler, der indeholder amincomplexdannende metaller, sædvanligvis kobber eller zink, samt ammoniak og kulsyre. En sådan træbeskyttelsesopløsning kan fx fremstilles på en sådan måde, at ammoniakken får lov at reagere med kobbercarbonat, hvorefter den vundne opløsning stabiliseres med ammoniumcarbonat samt med kulsyre efter behov.

Endvidere kendes som træbeskyttelsesmidler således forskellige stofblandinger, der er baseret på fx kobber eller zink. Kobber kan endvidere bindes i træ på en anden måde end ved udfældning i form af carbonat. De såkaldte CCA-salte blev udviklet i 1930'erne og er siden da blevet almindeligt anvendt til beskyttelse af træ mod råd. Sådanne CCA-salte indeholder kobber, chrom og arsen. Kobber anvendes for dets fungicide egenskaber, medens arsen hovedsagelig anvendes for at frembringe en insekticid virkning. Chrom anvendes igen for at binde kobber i træ. CCA-saltene giver en god beskyttelse mod råd men er skadelige for miljøet.

Ulempen ved disse tidligere kendte træbeskyttelsesmidler er, at de ikke giver træet tilstrækkelig dimensionsstabilitet. Denne ulempe har man forsøgt at eliminere ved at anvende i vand uopløselige træbeskyttelsesmidler, som opløses i en organisk opløsning før imprægneringen. Sådanne organiske opløsninger trænger ikke lige så godt ind i træet som vandige opløsninger, og organiske opløsninger forhøjer desuden træbeskyttelsesmidlets pris og gør det meget brandfarligt. Ved at anvende mikroemulsioner kan mængden af organisk opløsningsmiddel formindskes, men en sådan mikro-

mulSION er trods alt betydeligt dyrere end en vandig opløsning.

Den foreliggende opfindelse har derfor som formål at tilvejebringe et vandbaseret træbeskyttelsesmiddel, som er
5 billigt, giftfrit og trænger godt ind i træet, som ikke let vaskes ud af træet, og som har til følge, at træets vandabsorbering mindskes.

Den foreliggende opfindelse har desuden til formål at tilvejebringe et træbeskyttelsesmiddel, i hvilket kobberets
10 og zinkets virkning er mere effektiv end tidligere.

Nævnte formål opnås med et middel, der er ejendommeligt ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

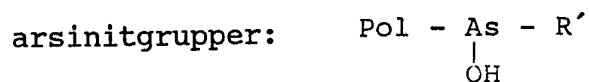
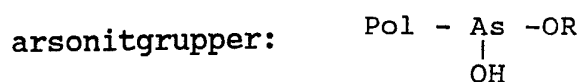
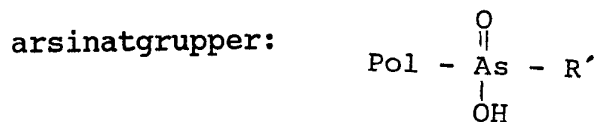
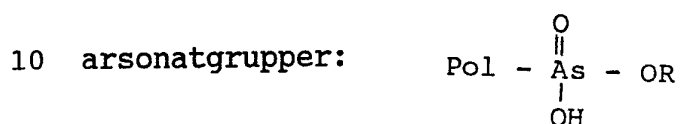
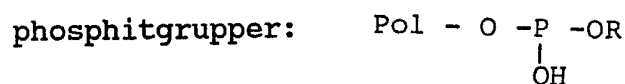
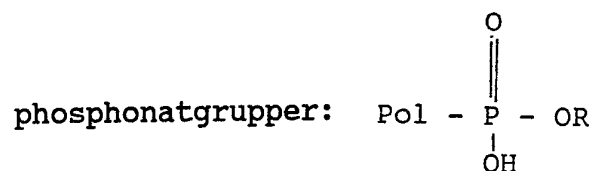
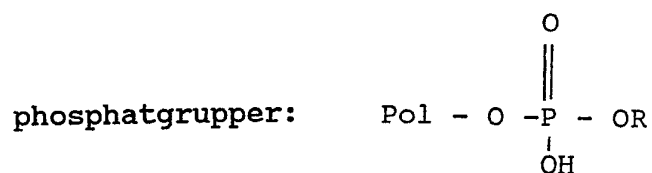
Midler ifølge opfindelsen kan også anvendes som overfladebehandlingsmiddel, enten alene eller under tilsætning af
15 andre bindemidler, pigmenter og andre tilsætningsstoffer, eller som fungicidt middel, fx i malerfarver og dyrkningspotter.

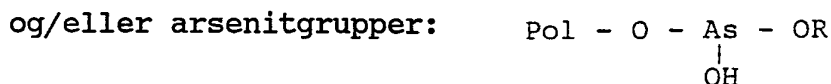
Der kan endog anvendes zirkoniumcomplexer sammen med Cu- og/eller Zn-complexer, eftersom zirkoniumcomplexerne øger
20 polymerens vandmodstandsdygtighed samt forstærker Cu's og/eller Zn's virkning mod mikroorganismer. Zr-complexer kan tilsættes som et separat salt, fx som ammoniumzirkoniumcarbonat, eller også fremstilles på en måde svarende til Cu- og Zn-amin-polymer-syrecomplexer.

25 Som en forbindelse, der complexer kobber eller zink, anvendes hensigtsmæssigt ammoniak, men der kan også anvendes en med lavere alkyl, fx methyl, ethyl eller propyl substitueret primær, sekundær eller tertiær amin eller en cyclisk amin såsom piperidin, morpholin etc., som det er
30 beskrevet i patentkrav 5, idet dannelsen i træet af kobber- eller zinkpolymerer, der opløses dårligt i vand eller er uopløselige i vand, er baseret på, at complexdanneren

fordamper under tørringsfasen eller, at træets sure omgivelser neutraliserer den anvendte complexdanner.

Som organisk polymer kan der anvendes en hvilken som helst polymer, der helt eller delvis trænger ind i træ, som er
 5 vandopløselig eller micellerer i vand, og som indeholder carboxylgrupper, phenolgrupper og/eller





Pol = polymergruppe (bindingsatom carbon)

R' = aliphatisk, alicyclisk eller aromatisk radikal eller
 5 et derivat, der indeholder disses funktionelle grupper,
 eller en polymer

R = som R', samt H.

Polymerens indtrængning i træet kan reguleres ved dens
 molekylvægt. Hvis polymerens molekylvægt ikke overstiger
 10 ca. 2000 trænger den helt ind i træet, og hvis molekylvæg-
 ten ligger over denne værdi, sker der kun en delvis ind-
 trængning, hvorved der opstår overfladeimprægnering. Denne
 molekylvægtsgrænse varierer for forskellige polymerer alt
 efter deres konfiguration. For fx polyethylenglycol er
 15 molekylvægtsgrænsen ca. 2000.

Polymerens vandopløselighed reguleres gennem dens hydrofi-
 litetsgrad, dvs. ved hvor mange syregrupper eller andre
 hydrofile grupper, fx hydroxy-, amid- eller aminergrupper,
 den indeholder.

20 Polymeren behøver ikke at være helt vandopløselig, idet det
 er tilstrækkeligt, hvis den er delvist vandopløselig,
 hvorved den kan emulgeres i vand til miceller. Polymerer,
 der indeholder hydrofobe grupper, mindsker desuden træets
 kvældning.

25 Polymeren kan være syntetisk eller en naturlig polymer. Som
 syntetiske polymerer kan der anvendes radikalpolymerer,
 kondensationspolymerer eller additionspolymerer.

Som eksempler på radikalpolymerer kan nævnes polymeriserede (meth)acryl-, itakon-, malein-, vinyl- og (meth)allyl-phosphonat-, phosphorsyrer og forskellige -arsensyrer.

- Disse syregrupper kan også dannes eller bindes ved hjælp af
5 en for en færdig radikalpolymer hensigtsmæssig efterbehandlingsreaktion, især i de tilfælde, hvor passende syremonomerer ikke er kommercielt tilgængelige.

- Som comonomer kan der fx anvendes andre (meth)allyl- og (meth)acrylforbindelser, både hydrofobe (fx vinylalkylet-
10 here eller (meth)acrylestere) og hydrofile samt monomerer, der indeholder andet end hydrofile funktionelle grupper, fx amido-, amino-, OH-, halogen- og nitrilgrupper.

- Blandt anvendelige kondensationspolymerer kan nævnes polyesterer, fx phosphorsyrediolester eller derivater deraf,
15 polyamider, aminoharpikser såsom urea-, melanin-, cyanamid-, dicyanamid-, guanidin-, benzoguanaminharpikser osv., hvilke aminoharpikser fremstilles ved kondensering med et aldehyd eller en keton eller med alkoholetherificerede aldehydkondensater, phenolharpikser, især resoler, samt
20 eventuelt blandingspolymerer, forudsat, at disse indeholder én eller flere af ovennævnte syregrupper.

Som eksempel på additionspolymerer kan nævnes polyethyleniminderivater, polyurethan og polyethylenoxidderivater.

- Blandt naturlige polymerer kan nævnes lignosulfonatderivater, stivelsesderivater, fx phosphatiseret stivelse,
25 alginat, carboxymethylcellulose, pectin og carragen.

Ækvivalentforholdet mellem syregrupperne i polymeren og kobberet eller zinket i complexet er 1:10-10:1, hensigtsmæssigt 1:2.

- 30 Træbeskyttelsesmidlet ifølge opfindelsen indeholder hensigtsmæssigt 0,05-0,08 mol kobber eller zink, 0,1-0,2 mol

monovalente syregrupper i polymeren og 0,2-0,4 mol NH_3 i 1 liter imprægneringsopløsning.

Et særlig fordelagtigt træbeskyttelsesmiddel er en vandig opløsning af zink-tetraammoniumpolyacrylat.

- 5 Opfindelsen illustreres ved nedenstående eksempler:

EKSEMPEL 1

Imprægneringsopløsningen blev fremstillet ved at neutralisere polyacrylsyre (molekylvægt 1600), der var fremstillet ud fra 2 mol acrylsyre (144 g), ved hjælp af NaOH og til-

10 føre den neutraliserede opløsning 1 mol (250 g) kobbersulfat. Det udfældede kobberpolyacrylat blev skilt fra ved filtrering, og der blev tilsat 4 mol (272 g, 25%) ammoniak. Den fremkomne opløsning blev fortyndet således, at den indeholdt 0,052 mol (3,3 g) Cu^{2+} /liter. Denne opløsnings

15 fungicide virkning blev afprøvet ved muldkassemetoden ifølge NWPC's (Nordisk Wood Preservation Council) standard 1.4.1.2./70, hvilket gav følgende resultater.

Klodser af ydertræ, med dimensionerne 2 x 2 x 1,5 cm, blev imprægneret med den ovenfor beskrevne opløsning. De impræg-

20 nerede klodser fik lov at løbe af, blev vejjet, tørret og igen vejjet. Klodserne blev begravet i mulden, og efter 24 uger blev de undersøgt.

Vægttabene fremgår af nedenstående tabel:

Virkningsstof		Virkningsstoffets retention (kg/m ³)	Vægttab %
5	Kobberpolyacrylat	1,54 Cu	6,57
		1,63	6,14
		1,54	5,97
		1,59	6,89
10	Kemira "K 33" (CCA-Salt)	2,29 (Cu)	6,86
		2,32	7,48
		2,54	7,71
		2,25	7,47
15	Cu-naphthenat	2,70 (Cu)	18,50
		3,07	15,60
		3,09	17,43
		3,41	17,03
20	Borax	8,34 (B)	47,18
		8,90	49,07
		8,66	46,56
		8,74	47,44

Vægttabene for de klodser, der var behandlet med Cu-polyacrylat, var lidt mindre end for de klodser, der var behandlet med Kemira "K 33", og betydeligt mindre end for dem, der var behandlet med Cu-naphthenat på trods af, at Cu-retentionen var lavere for acrylat. Dette viser kobberets og polyacrylatets synergistiske virkning.

Ved udvaskningsprøven blev 12% af Cu-polyacrylatets kobber vasket ud i vandet.

EKSEMPEL 2

Imprægneringsopløsningen blev fremstillet analogt med eksempel 1 ud fra en copolymer, der var fremstillet af en acrylsyre-methylmethacrylatblanding, idet copolymeren
5 indeholdt 72 molprocent methylmethacrylat.

Vandabsorptionen og dimensionsændringerne for de prøvestykker, der blev imprægneret med opløsningen, udgjorde 60% af absorptionen og dimensionsændringerne for de ubehandlede prøvestykker.

- 10 Ved udvaskningsprøven blev 9% af kobberet vasket ud i vandet.

I muldkasseprøven var de med opløsningen imprægnerede klodsers vægttab det samme som for de klodser, der var imprægneret med opløsningen ifølge eksempel 1.

15 EKSEMPEL 3

I en opløsning fremstillet i overensstemmelse med eksempel 1 blev der tilsat 0,014 mol alkylammoniumchlorid. Imprægneringens retention var 2 kg kobber/m³ ydertræ.

- 20 De imprægnerede klodsers vægttab i muldkasseprøven var 21% mindre end de ubehandlede klodsers vægttab. Ved udvaskningsprøven blev 12% af kobberet vasket ud i vandet.

EKSEMPEL 4

- 25 Der blev fremstillet en opløsning, som pr. liter indeholdt 0,076 mol zink, polymer fremstillet af 0,152 mol acrylsyre og 0,304 mol ammoniak. Imprægneringens retention var 3 kg zink/m³ ydertræ. De imprægnerede klodsers vægttab ved

muldkasseprøven var 30% mindre end de ubehandlede klodders vægttab.

EKSEMPEL 5

Der blev fremstillet en opløsning, som pr. liter indeholdt
5 0,052 mol kobber, copolymer fremstillet af 0,052 mol malei-
nanhydrid og 0,052 mol styren samt 0,208 mol ammoniak.
Imprægneringens retention var 2 kg kobber/m³ ydertræ.

EKSEMPEL 6

Der blev fremstillet en opløsning, som pr. liter indeholdt
10 0,052 mol kobber, polymer fremstillet af 0,104 mol vinyl-
phosphonat samt 0,208 mol ammoniak. Imprægneringens reten-
tion var 2 kg kobber/m³ ydertræ.

PATENTKRAV

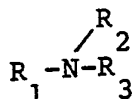
1. Træbeskyttelsesmiddel, der indeholder vand, et i vand
15 opløst kobber- og/eller zinkcomplex eller et kobber- eller
zinkcomplex sammen med et zirkoniumcomplex, samt en syre,
der stabiliserer de nævnte metaller i træ,
k e n d e t e g n e t ved, at syren, der stabiliserer de
nævnte metaller i træ, er en vandopløselig eller i vand
20 micellerende organisk polymer, som i det mindste delvis
trænger ind i træ og som indeholder syregrupper.

2. Træbeskyttelsesmiddel ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at polymeren indeholder car-
boxylgrupper, phenolgrupper, phosphitgrupper, phosphat-
25 grupper, phosphonatgrupper og/eller grupper af forskellige
arsensyrer og/eller derivater af phosphorsyrer og arsen-
syrer, der indeholder mindst én syregruppe (OH).

3. Træbeskyttelsesmiddel ifølge krav 2,
k e n d e t e g n e t ved, at ækvivalentforholdet mellem
syregrupperne i polymeren og kobberet og/eller zinken i
complexet er 1:10-10:1, fortrinsvis 1:2-3:1.

5 4. Træbeskyttelsesmiddel ifølge et hvilket som helst af
kravene 1-3,
k e n d e t e g n e t ved, at polymerens molekylvægt er
mindre end 2000, hvis der ønskes totalimprægnering.

10 5. Træbeskyttelsesmiddel ifølge et hvilket som helst af
kravene 1-4,
k e n d e t e g n e t ved, at det complexdannende stof er
en letflygtig forbindelse



15 hvor R_1 , R_2 og R_3 betegner hydrogen eller lavere alkyl,
eller $\text{R}_1 + \text{R}_2$ betegner $-(\text{CH}_{2m})-$ eller $-(\text{CH}_{2n})-\text{X}-(\text{CH}_{2n})-$,
hvor $\text{X}=\text{O}$ eller NR_3 , $n=2$ eller 3 og $m=5$ eller 6.

6. Træbeskyttelsesmiddel ifølge et hvilket som helst af
kravene 1-5,
k e n d e t e g n e t ved, at det er en vandig opløsning
af kobber- og/eller zinktetraammoniumpolyacrylat.

20 7. Træbeskyttelsesmiddel ifølge et hvilket som helst af
kravene 1-6,
k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 0,05-0,08 mol
kobber og/eller zink, 0,1-0,2 mol polymer og 0,2-0,4 mol
ammoniak pr. liter opløsning.

25 8. Anvendelse af et træbeskyttelsesmiddel som overfladebe-
handlingsmiddel, enten alene eller under tilsætning af
andre bindemidler, pigmenter og andre tilsætningsstoffer,
eller som fungicid middel, fx i malerfarver og dyrknings-

potter, hvilket træbeskyttelsesmiddel indeholder vand, i vand opløste kobber- og/eller zinkcomplexer eller kobber- og/eller zinkcomplexer sammen med zirkoniumcomplexer samt en syre, der stabiliserer de nævnte metaller i træ, hvilken
5 syre er en vandopløselig eller i vand micellerende organisk polymer, som i det mindste delvis trænger ind i træ, og som indeholder syregrupper.