



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106457600 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580030350.5

(22)申请日 2015.04.30

(30)优先权数据

61/987,592 2014.05.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/028616 2015.04.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/168456 EN 2015.11.05

(71)申请人 奥麟木材保护有限公司

地址 美国佐治亚州

(72)发明人 K·汤普森 S·托马森

A·瓦尔克 D·坎特雷尔

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 张平元

(51)Int.Cl.

B27K 3/22(2006.01)

C08L 79/02(2006.01)

权利要求书4页 说明书16页

(54)发明名称

木材防腐剂组合物

(57)摘要

本发明提供木材防腐剂组合物,其包含:包括木材防腐剂组分的分散相和/或乳化相;和稳定剂。稳定剂是阳离子聚合物,酶,有机聚合物,季铵化合物和/或其混合物。本发明也提供了防腐处理木材或其它纤维素材料的方法,其包括向所述木材或其它纤维素材料施用。

1. 一种木材防腐剂组合物,其包含

a) 包括木材防腐剂组分的分散相和/或乳化相;和

b) 稳定剂,所述稳定剂选自阳离子聚合物,酶,有机聚合物,季铵化合物,及其混合物;

其中所述稳定剂的存在量可有效使所述木材防腐剂组分的分散相和/或乳化相稳定,这将允许所述木材防腐剂组分有效渗入打算用所述木材防腐剂组合物保护的木材基板。

2. 根据权利要求1的木材防腐剂组合物,其中所述分散相和/或乳化相包含生物灭杀剂,着色剂,憎水剂,阻燃剂,粘着剂,乳化剂,助溶剂,分散剂,紫外抑制剂,抗氧化剂,或其组合。

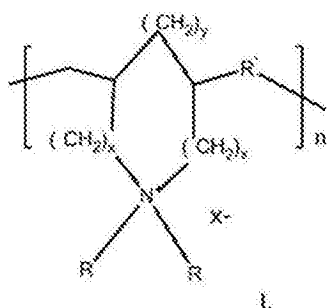
3. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物,其中所述分散相和/或乳化相包含生物灭杀组分,所述生物灭杀组分包含生物灭杀金属化合物;含硼的生物灭杀剂;选自以下的有机杀真菌剂:酰胺类;酰基苯胺类;苯胺代嘧啶;芳族化合物;杀真菌杂环化合物;甲氧基丙烯酸酯类;唑类;异噻唑酮类;环己基羟基二氮烯1-氧化物钾盐,吡硫类(pyrron)化合物;季铵化合物及其混合物。

4. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物,其中所述生物灭杀剂包括分散的锌和/或分散的铜。

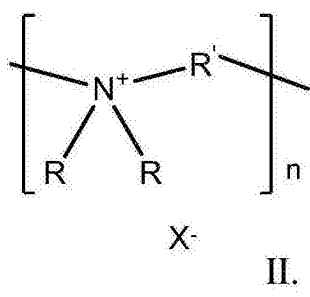
5. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物,其中所述分散的锌或铜包括分散在溶剂中的微粒化的锌或微粒化的铜。

6. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物,其中所述阳离子聚合物包括壳聚糖,选自瓜尔胶、淀粉、纤维素或羟基纤维素的天然聚合物的阳离子衍生物,具有一个或多个以下式(I)、(II)或(III)的重复单元的聚合物或共聚物,或所述阳离子聚合物的混合物:

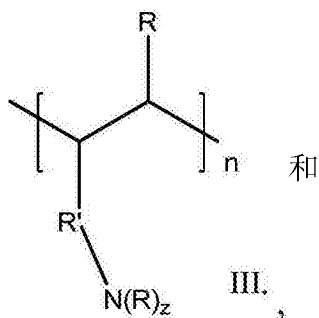
a. 式(I)的重复单元



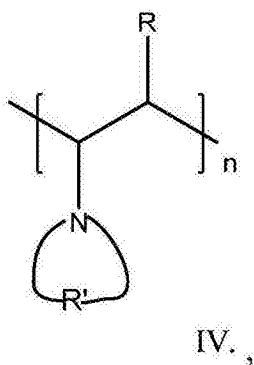
b. 式(II)的重复单元



c. 式(III)的重复单元



d. 式 (IV) 的重复单元



其中

n为1至5000;

x是等于0、1或2的整数;

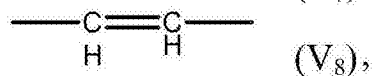
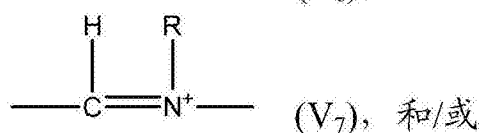
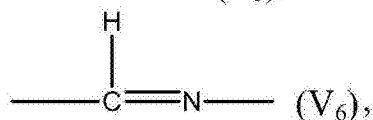
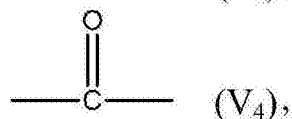
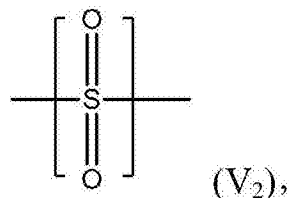
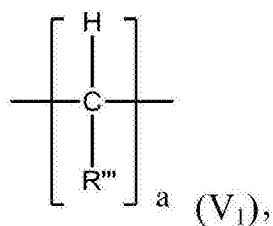
y是等于0或1的整数;

z是等于2或3的整数,且当z是3时,式III的氮原子带有正电荷,且存在反离子 X^- ;

可以相同或不同的R基团各自独立地为氢或直链、支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳基、 $-(C=O)H$ 、 $-(C=O)R''$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2R''$ 、 $-CH_2CO_2H$ 、 $-CH_2CO_2R''$ 、 $CH_2NR''R''$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2Cl$ 、 $-(C=O)NR''R''$ 、 $-CN$ 、 $-(CH_2)_w-O-R''$,其中;可以相同或不同的 R'' 基团是氢或直链、支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基;

w是2或3;

R' 是具有一个或多个以下基团 V_1-V_8 的二价基团:



其中;

R''' 是H,OH,或N(R)_x;

a是0至20;以及

X⁻是选自以下的任何阴离子:氯离子,溴离子,碘离子,氟离子,硫酸根,磷酸根,羧酸根特别是丙酸根和乳酸根,碳酸根、碳酸氢根,硝酸根,亚硝酸根,氢氧根,和氰根。

7. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物,其中所述阳离子聚合物的分子量为1,000至100,000。

8. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物,其中所述阳离子聚合物的分子量为1,000至100,000。

9. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物,其中所述组合物包含约0.001至10重量%的所述阳离子聚合物。

10. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物,其中所述组合物包含0.01重量%至4重量%的所述阳离子聚合物。

11. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物,其中所述季铵化合物选自三甲基烷基季铵化合物;二烷基二甲基季铵化合物;烷基二甲基苄基铵化合物或烷基二乙基苄基铵化合物;聚乙氧基化季铵;N-取代的吡啶鎓化合物,单烷基甲基双烷氧基化季铵化合物,二烷基双烷氧基化季铵化合物,质子化的胺,质子化的二烷基胺或质子化的三烷基胺,质子化的单烷基双烷氧基化胺,一种或多种前述季铵化合物与络合剂的络合物,或其混合物。

12. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物, 其中所述季铵化合物是选自以下的二烷基二甲基季铵化合物: 二癸基二甲基氯化铵, 二癸基二甲基碳酸铵, 二癸基二甲基碳酸氢铵, 二辛基二甲基氯化铵和辛基癸基二甲基氯化铵, 或其混合物。

13. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物, 其中所述季铵化合物包括二癸基二甲基碳酸铵。

14. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物, 其中所述季铵化合物选自三甲基烷基季铵化合物; 二烷基二甲基季铵化合物; 烷基二甲基苄基铵化合物或烷基二乙基苄基铵化合物; 聚乙氧基化季铵; N-取代的吡啶鎓化合物, 单烷基甲基双烷氧基化季铵化合物, 二烷基双烷氧基化季铵化合物, 质子化的胺, 质子化的二烷基胺或质子化的三烷基胺, 质子化的单烷基双烷氧基化胺, 一种或多种前述季铵化合物与络合剂的络合物, 或其混合物。

15. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物, 其中所述季铵化合物是选自以下的二烷基二甲基季铵化合物: 二癸基二甲基氯化铵, 二癸基二甲基碳酸铵, 二癸基二甲基碳酸氢铵, 二辛基二甲基氯化铵和辛基癸基二甲基氯化铵, 或其混合物。

16. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物, 其中所述季铵化合物包括二癸基二甲基碳酸铵。

17. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物, 其中所述酶包括脂肪酶, 脂肪氧合酶, 酯酶, 漆酶, 过氧化物酶, 果胶酶, 蛋白酶, 淀粉酶, 纤维素酶和/或木聚糖酶。

18. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物, 其中所述有机聚合物包括丙烯酸酰胺聚合物或共聚物, 聚环氧乙烷或共聚物, 烷基多聚葡萄糖苷, 或其混合物。

19. 根据前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物, 其中所述分散相和/或乳化相包括分散的锌或铜, 且所述组合物进一步包含铜或锌与氨基化合物的络合物。

20. 防腐处理木材或其它纤维素材料的方法, 其包括向所述木材或其它纤维素材料施用前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物。

21. 防腐处理木材或其它纤维素材料的方法, 其包括向所述木材或其它纤维素材料施用前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物。

22. 一种木材处理系统, 其包括适于接收待处理木材的储存罐和在所述罐中的一定体积的处理溶液, 所述处理溶液包含前述权利要求任一项的木材防腐剂组合物。

木材防腐剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及木材防腐剂组合物、以及用所述木材防腐剂组合物处理木材和其它纤维素材料的方法。

背景技术

[0002] 目前市场上存在多种类型的木材防腐剂处理物。可以将这些处理物通过喷雾或浸蘸来进行表面施用,或通过真空压力沉浸处理而浸渍到木材中。在防腐剂的工业施用过程中,通常用包含木材防腐剂组合物的处理组合物浸渍木材,以实现壳式或全细胞式渗透进木材基板。根据待处理的木材种类以及最终用途,处理组合物渗透进木材的深度可能与处理的木材的有效使用寿命有很大关系。

[0003] 典型的工业处理设备将由盛放处理组合物的储存罐和高压釜组成。将木材或其它纤维素材料装进高压釜,然后用处理组合物淹没高压釜。真空和压力的组合用于实现所需的处理组合物渗透进木材或其它纤维素材料。在处理工艺过程中,一定量的处理组合物以吸收进木材或其它纤维素材料的形式而被消耗。吸收的处理组合物的量通常占用于淹没高压釜的处理组合物的总体积的相对较小量。这会产生以下情况,即,处理组合物重复暴露于木材或纤维素材料,而由于重复使用会变“老化”。处理组合物的平均年龄随着溶液更新速率增加而增大。这可从几天延长至数月。因此,处理组合物重复暴露于待处理木材会增大组合物的平均年龄。

[0004] 已经观察到,当处理组合物重复暴露于木材或纤维素材料时,防腐剂渗透进木材基板或纤维素基板的能力可能在每一次处理后都非常严重地恶化。这可能会对处理的木材或纤维素制品的有效使用寿命产生非常严重的后果。尽管不希望受理论限制,但是认为在每一次处理之后防腐剂组合物中的来自木材或纤维素提取物的破坏性物质增多。这削减了在之后处理中以及随着组合物重复使用的时间推移之后,防腐剂渗透木材或纤维素基板的能力。对该问题的补救方法教导于归属于Arch Timber Protection的WO 2013/064798。但是,WO 2013/064798中描述的方法并未涉及分散相和/或乳化相,所述分散相和/或乳化相通常包含阴离子的、非离子的分散剂和乳化剂或分散剂和乳化剂的阴离子/非离子共混物。

[0005] 含有分散剂和乳化剂的系统的稳定性是位阻机制和静电作用机理的微妙平衡。pH和/或溶液电荷的任何显著变化可以不可逆地破坏这种稳定性。例如添加酸性化合物到阴离子分散体中可以使组合物不稳定并导致分散的化合物结块和沉降或者乳化的物质成乳状。这通常可在包含分散的生物灭杀剂、乳化的憎水剂、分散的颜料等的木材防腐剂系统中观察到。在本发明中,公开了各种稳定化合物,其保护分散相和/或乳化相免于在木材处理过程中产生的破坏性物质的影响。已经出乎意料地发现,阳离子聚合物、酶、有机聚合物和季铵化合物不仅与阴离子分散体相和/或乳液相相容,而且可非常有效地使这些相稳定以对抗之后处理循环过程中的电荷波动以及改善分散相和/或乳化相的渗透。

[0006] 因此,本领域需要改善生物灭杀制剂中的分散相和/或乳化相的稳定性以及渗透进木材的性能。本发明提供了对该需求的解决方案。

发明内容

[0007] 一方面,本发明提供木材防腐剂组合物,其包含:包括木材防腐剂组分的分散相和/或乳化相;和稳定剂。稳定剂是阳离子聚合物,酶,有机聚合物,季铵化合物和/或其混合物。稳定剂的存在量可有效使防腐剂组合物的分散相和/或乳化相稳定,这将允许所述木材防腐剂组分有效渗入打算用所述木材防腐剂组合物保护的木材基板。

[0008] 在本发明进一步的方面中,分散相和/或乳化相包含生物灭杀剂,着色剂,憎水剂,阻燃剂,粘着剂,乳化剂,助溶剂,分散剂,紫外抑制剂,抗氧化剂,或其组合。生物灭杀组分包含生物灭杀金属化合物;含硼的生物灭杀剂,有机杀真菌剂,例如酰胺类;酰基苯胺类;苯胺代嘧啶;芳族化合物;杀真菌杂环化合物;甲氧基丙烯酸酯类;唑类;异噻唑酮类;环己基氨基二氮烯1-氧化物钾盐,吡硫类(pyrion)化合物;季铵化合物或其混合物。

[0009] 在特定的实施方式中,生物灭杀剂包括分散的锌和/或分散的铜。分散的锌或铜可以是分散在溶剂中的微粒化的锌或微粒化的铜。

[0010] 在另一种实施方式中,阳离子聚合物是壳聚糖,选自瓜尔胶、淀粉、纤维素或羟基纤维素的天然聚合物的阳离子衍生物,具有一个或多个下述式(I)、(II)或(III)的重复单元的聚合物或共聚物,或阳离子聚合物的混合物。阳离子共聚物的分子量可以为1,000至100,000。组合物可以包含约0.001至10重量%的阳离子聚合物,更特别是0.01重量%至4重量%的阳离子聚合物。

[0011] 再在本发明进一步的实施方式中,木材防腐剂组合物包含季铵化合物,其中季铵化合物是三甲基烷基季铵化合物;二烷基二甲基季铵化合物;烷基二甲基苄基铵化合物或烷基二乙基苄基铵化合物;聚乙氧基化季铵;N-取代的吡啶鎓化合物,单烷基甲基双烷氧基化季铵化合物,二烷基双烷氧基化季铵化合物,质子化的胺,质子化的二烷基胺或质子化的三烷基胺,质子化的单烷基双烷氧基化胺,一种或多种前述季铵化合物与络合剂的络合物,或其混合物。

[0012] 在本发明的另一种实施方式中,季铵化合物是选自以下的二烷基二甲基季铵化合物:二癸基二甲基氯化铵,二癸基二甲基碳酸铵,二癸基二甲基碳酸氢铵,二辛基二甲基氯化铵和辛基癸基二甲基氯化铵,或其混合物。

[0013] 在进一步的实施方式中,稳定剂可以是酶,其中酶包括脂肪酶,脂肪氧合酶,酯酶,漆酶,过氧化物酶,果胶酶,蛋白酶,淀粉酶,纤维素酶和/或木聚糖酶。

[0014] 再在进一步的实施方式中,稳定剂可以是有机聚合物,其中有机聚合物是丙烯酰胺聚合物或共聚物,聚环氧乙烷或共聚物,烷基多聚葡萄糖苷,或其混合物。

[0015] 在本发明的另一方面中,提供了防腐处理木材或其它纤维素材料的方法,其包括向所述木材或其它纤维素材料施用本发明前述实施方式任一项的木材防腐剂组合物。

[0016] 在本发明进一步的方面中,提供了木材处理系统,其包括适于接收待处理木材的储存罐和在所述罐中的一定体积的处理溶液,所述处理溶液包含本发明前述实施方式任一项的木材防腐剂组合物。

[0017] 当参阅了本发明的具体实施方式时,将容易理解这些和其它方面。

具体实施方式

[0018] 已经出乎意料地发现,本申请所述的木材防腐剂组合物可有效处理木材和其它纤维素基板,甚至是在多次施用木材处理组合物到不同的木材或纤维素基板上之后也是如此。本申请使用的术语“防腐剂”表示下述组合物,该组合物使其所施用于的材料与未施用该组合物的相同材料相比对昆虫、真菌和微生物的侵袭的抵抗力更强。

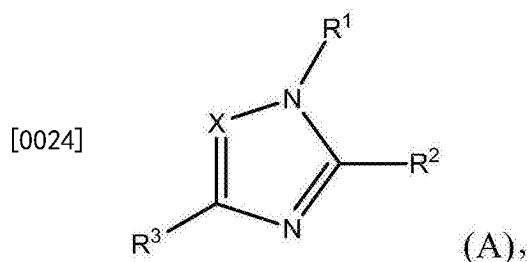
[0019] 木材防腐剂包含分散相和/或乳化相和稳定剂。分散相和/或乳化相选自生物灭杀剂,着色剂,憎水剂,阻燃剂,粘着剂,乳化剂,助溶剂,分散剂,紫外抑制剂,或其混合物或组合。稳定剂选自阳离子聚合物,酶,有机聚合物,季铵化合物及其混合物。

[0020] 已经发现,这样的稳定剂允许包含分散相和/或乳化相的木材防腐剂组合物可用于处理木材或纤维素基板,同时保持分散相和/或乳化相的稳定性。生物灭杀剂能够有效渗入木材或纤维素基板,甚至是在防腐剂组合物用于处理几批木材或纤维素基板之后也是如此。也就是说,本发明的防腐剂组合物随时间流逝不会结块、沉降或分离,且保留其渗入木材或纤维素基板的能力,甚至是在木材防腐剂已经用于处理几批木材或纤维素基板之后也是如此。

[0021] 木材防腐剂组合物包含生物灭杀剂和稳定剂。稳定剂允许木材防腐剂组合物可用于处理多个木材或纤维素基板,同时允许生物灭杀剂有效渗入木材或纤维素基板,甚至是在防腐剂组合物用于处理几个木材或纤维素基板之后也是如此。也就是说,本发明的防腐剂组合物不会显著损失其渗入木材或纤维素基板的能力、甚至是在木材防腐剂已经用于处理几批木材或纤维素基板之后的该能力。

[0022] 木材防腐剂组合物可以包含作为生物灭杀剂的一种或多种以下活性剂,尤其是;生物灭杀金属化合物(其中金属离子是活性生物灭杀剂);含硼的生物灭杀剂例如硼酸、硼氧化物及其盐;和有机杀真菌剂,包括:杀真菌酰胺类,例如咪鲜胺(prochloraz),吡噻菌胺(penthiopyrad),抑菌灵(dichlofluanid)和对甲抑菌灵(tolyfluanid);酰基苯胺类杀真菌剂,例如氟唑环菌胺(sedaxane)和氟唑菌苯胺(penflufen);苯胺代嘧啶杀真菌剂,例如嘧霉胺(pyrimethanil),嘧菌环胺(cyprodinil)或嘧菌胺(mepanipyrim);杀真菌芳族化合物,例如百菌清(chlorthalonil),甲酚,氯硝胺(dicloran),五氯苯酚,五氯苯酚钠,2-(硫氰基甲基)-1,3-苯并噻唑(TCMBC),双氯酚(dichlorophen),咯菌腈(fludioxonil)和8-羟基喹啉;杀真菌杂环化合物,例如棉隆(dazomet),丁苯吗啉(fenpropimorph),bethoxazin和脱氢乙酸;甲氧基丙烯酸酯类,例如嘧菌酯(azoxystrobin);唑类;异噻唑酮类;Potassium HDO(环己基羟基二氮烯1-氧化物钾盐),吡硫类(pyron)化合物,例如吡硫钠,吡硫锌,吡硫铜,1-羟基-2-吡啶酮和吡硫类二硫化物;季铵化合物;及其混合物。

[0023] 唑类化合物,即,包含唑基团的化合物,可以是咪唑或1,2,4-三唑,并且优选由通式(A)表示



[0025] 其中

[0026] X表示CR⁴或N;

[0027] R¹表示氢,或直链、支链、环状、芳族或其任何组合的、饱和或不饱和的、取代或未取代的C₁至C₄₀基团;其中除结合于式(A)中所示氮原子的那些碳原子之外的任何碳原子可以替换为任选取代的杂原子;

[0028] R²表示氢,C₁-C₈烷基,C₂-C₈烯基,C₆-C₁₀芳基,C₅-C₁₀杂芳基或氨基甲酸C₁-C₄烷基酯;和

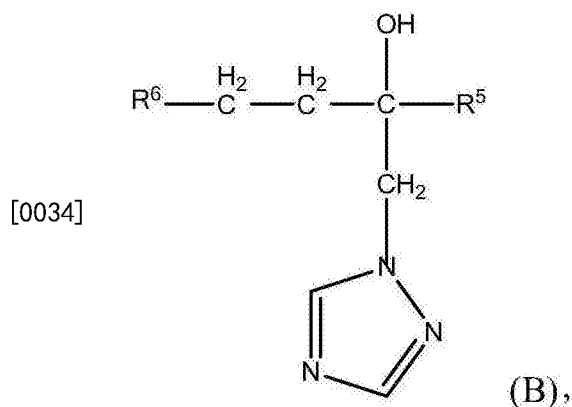
[0029] R³和R⁴表示氢;或者R³和R⁴可以共同提供苯并咪唑基团(即,R³和R⁴可以组合形成-(CH)₄-连接基)。

[0030] 本发明的制剂可以包含一种或多种唑类化合物,例如咪唑和1,2,4-三唑的混合物,或两种或更多种1,2,4-三唑的混合物。但是,在本发明的制剂中使用1,2,4-三唑是特别有用的。

[0031] 咪唑化合物包含由三个碳原子和两个非邻位氮原子组成的两个不饱和五元环。咪唑化合物可以是苯并咪唑。优选的化合物包括噻菌灵(thiabendazole),抑霉唑(imazalil),多菌灵(carbendazim)和咪鲜胺(prochloraz)。

[0032] 1,2,4-三唑化合物包含由三个氮原子和两个非邻位碳原子组成的两个不饱和五元环。

[0033] 示例性的三唑化合物包括选自式(B)的化合物的三唑化合物:

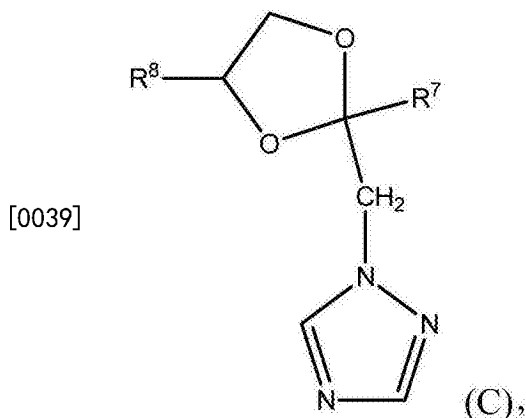


[0035] 其中

[0036] R⁵表示支链或直链的C₁₋₅烷基(例如,叔丁基),和

[0037] R⁶表示任选由一个或多个选自以下的取代基取代的苯基:卤素(例如,氯,氟或溴)原子或C₁₋₃烷基(例如甲基),C₁₋₃烷氧基(例如甲氧基),苯基或硝基。

[0038] 或者,三唑化合物有利地选自式(C)的化合物:



[0040] 其中

[0041] R^7 如以上针对 R^6 所限定,和

[0042] R^8 表示氢原子或支链或直链的 C_{1-5} 烷基(例如,甲基,乙基,丙基等)。

[0043] 特定的三唑包括但不限于,三唑酮(triadimefon),三唑醇(triadimenol),丁基三唑(triazbutil),丙环唑(propiconazole),环丙唑醇(cyproconazole),苯醚甲环唑(difenoconazole),氟唑唑(fluquinconazole),戊唑醇(tebuconazole),氟硅唑(flusilazole),烯效唑(uniconazole),烯唑醇(diniconazole),联苯三唑醇(bitertanol),己唑醇(hexaconazole),氧环唑(azaconazole),粉唑醇(flutriafol),epoxyconazole,四氟醚唑(tetraconazole),戊菌唑(penconazole),种菌唑(ipconazole),丙硫菌唑(prothioconazole)及其混合物。

[0044] 在一种特定的实施方式中,生物灭杀金属是铜金属或锌金属。生物灭杀金属可以是分散的或不溶的金属材料。不溶性铜的实例例如亚微粒子或微粒化粒子形式在美国专利申请号2006/0062926和2005/0255251以及美国申请号8,409,627中说明,它们的公开内容完全通过参考并入本申请。这些申请描述了制备亚微米级生物灭杀颗粒浆例如铜颗粒浆的方法以及它们用作木材防腐剂的用途。基于微粒化铜的组合物适宜通过使用常规研磨法、或小颗粒生产行业已知的其它方法制备。组合物包含微粒化单质铜或含铜化合物中的一种或多种以及液体载体介质,所述液体载体介质例如为水或微粒化铜在其中不溶的有机溶剂。示例性的含铜化合物包括碳酸铜,氧化铜,氢氧化铜,氯化铜,芳族羧酸铜或脂族羧酸铜,氨基羧酸铜,及其组合。含铜化合物也可以是本领域技术人员已知的任何其它适宜的铜化合物。

[0045] 本申请使用的术语“微粒化的”表示粒度为0.001至25微米。术语“粒度”是指粒子的最大轴,并且在通常为球形的粒子的情况下,最大轴为直径。典型地,基于铜的组合物中不溶性微粒化铜粒子具有的尺寸通常使得其中至少95%的所述粒子具有的粒径为约0.05至约1.5微米,优选为约0.05至约1微米,最优选为约0.05至约0.7微米。该类型的不溶性金属材料在本申请称为分散的金属。

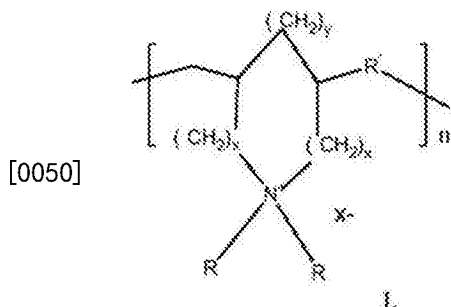
[0046] 生物灭杀金属离子可以是生物灭杀锌离子。生物灭杀锌可以有利地以下述形式结合进制剂中:无机锌盐,例如碳酸盐,碳酸氢盐,氯化物,氢氧化物,硼酸盐,氧化物或磷酸盐。或者,锌的形式可以是有机锌化合物,例如简单的有机盐如甲酸盐或乙酸盐,或者作为络合物如N-亚硝基-N-环己基-羟胺-锌(锌-HDO),环烷酸锌或吡硫锌(二(2-吡啶基硫基)锌1,1'-二氧化物,CAS号13463-41-7)。其它示例性的锌化合物包括氧化锌,碳酸锌,氯化锌,

硼酸锌和吡硫锌。

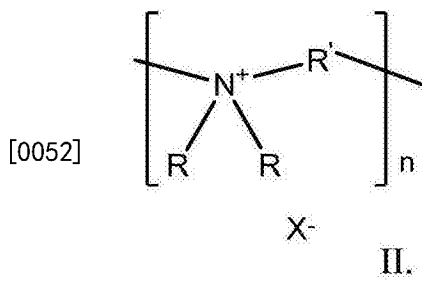
[0047] 在另一种实施方式中,除了分散的或乳化的金属离子之外,金属还可以作为溶解的金属离子包含在本发明的制剂中。使金属离子例如铜或锌溶解的适宜方法是本领域已知的,例如参见W093/02557。铜或锌离子的适宜的络合剂包括,例如,多聚磷酸如三聚磷酸;氨;能够与铜或锌阳离子络合的水溶性胺和烷醇胺;氨基酸,如甘氨酸,谷氨酸,乙二胺四乙酸(EDTA),羟乙基二胺三乙酸,氨三乙酸和N-二羟基乙基甘氨酸。当络合剂的性质是酸性时,它们可以作为游离酸或作为它们的碱金属盐或铵盐使用。这些络合剂可以单独使用或彼此组合使用。示例性的络合剂选自烷醇胺,例如单乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺,单丙醇胺,二丙醇胺,和三丙醇胺。通常使用乙醇胺,其中单乙醇胺是特别有用的。

[0048] 用于防腐剂组合物的阳离子聚合物包括壳聚糖;天然聚合物例如瓜尔胶、淀粉、纤维素和羟基纤维素的阳离子衍生物;具有一个或多个以下式(I)、(II)、(III)或(IV)的重复单元的聚合物或共聚物;或所述阳离子聚合物的混合物:

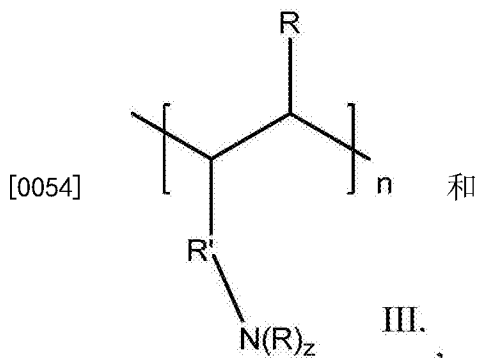
[0049] a. 式(I)的重复单元



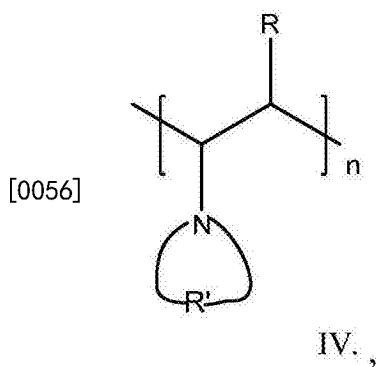
[0051] b. 式(II)的重复单元



[0053] c. 式(III)的重复单元



[0055] d. 式(IV)的重复单元



[0057] 其中

[0058] n为1至5000;

[0059] x是等于0、1或2的整数;

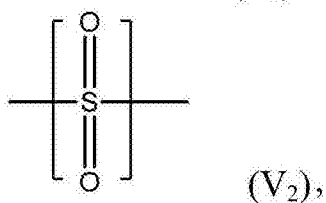
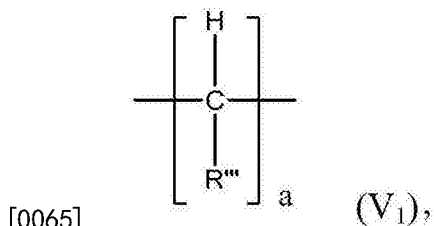
[0060] y是等于0或1的整数;

[0061] z是等于2或3的整数,且当z是3时,式III的氮原子带有正电荷,且存在反离子 X^- ;

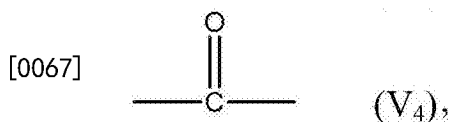
[0062] 可以相同或不同的R基团各自独立地为氢或直链、支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳基、 $-(C=O)H$ 、 $-(C=O)R''$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2R''$ 、 $-CH_2CO_2H$ 、 $-CH_2CO_2R''$ 、 $CH_2NR''R''$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2Cl$ 、 $-(C=O)NR''R''$ 、 $-CN$ 、 $-(CH_2)_w-O-R''$,其中;可以相同或不同的 R'' 基团是氢或直链、支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基;

[0063] w是2或3;

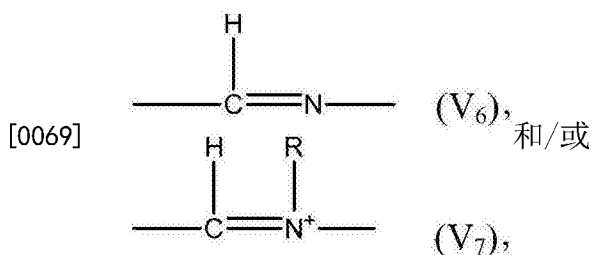
[0064] R' 是具有一个或多个以下基团 V_1-V_8 的二价基团:

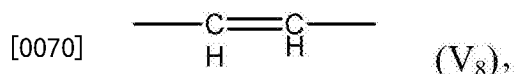


[0066] $-NH-$ (V₃),



[0068] $-O-$ (V₅),





[0071] 其中;

[0072] R'' 是H, OH, 或N(R)_x;

[0073] a是0至20; 以及

[0074] X⁻是选自以下的任何阴离子: 氯离子, 溴离子, 碘离子, 氟离子, 硫酸根, 磷酸根, 羧酸根特别是丙酸根和乳酸根, 碳酸根, 碳酸氢根, 硝酸根, 亚硝酸根, 氢氧根, 和氰根。

[0075] 用于本发明制剂的示例性阳离子聚合物包括: 壳聚糖, 天然聚合物的阳离子衍生物, 所述天然聚合物包括瓜尔胶、淀粉、纤维素和羟基纤维素; 聚二烯丙基二甲基氯化铵 (聚DADMAC), 包括聚DADMAC-共聚-砒 (DADMAC-共聚-SO₂), 聚DADMAC-共聚-羟乙基纤维素 (DADMAC-共聚-HEC), 聚DADMAC-共聚-丙烯酰胺 (DADMAC-共聚-AM), 聚DADMAC-共聚-丙烯酸 (DADMAC-共聚-AA), 和丙烯酸-DADMAC-丙烯酰胺三元共聚物 (AA-共聚-DADMAC-AM); 聚二烯丙基甲基胺氯化物 (聚DAMAmC), 包括表氯醇衍生物; 聚二烯丙基胺氯化物 (聚DAAmC), 包括聚DAAmC-共聚-砒 (DAAmC-共聚-SO₂), 聚DAAmC-共聚-马来酸 (DAAmC-共聚-MA); 聚烯丙基胺 (聚AAm), 包括聚DAAmC-共聚-AAm; 多胺, 包括支链或直链的多胺或多酰胺基胺的表卤醇衍生物, 支链或直链的聚乙烯亚胺 (PEI), 和聚紫罗烯; 聚乙烯基胺 (PVAm), 包括乙烯基胺/乙烯基甲酰胺共聚物, 聚乙烯基咪唑, 和季铵化的聚乙烯基咪唑; 聚酰胺; 聚乙烯基酰胺, 包括聚乙烯基吡咯烷酮和聚乙烯基己内酰胺; 聚乙烯基甲酰胺; 聚(丙烯酰氧基三甲基铵) (聚AcETA) 盐或聚(甲基丙烯酰氧基三甲基铵) (聚MacETA) 盐, 包括聚MacETA-共聚-丙烯酰胺 (MacETA-共聚-Am), 和聚MacETA-共聚-乙烯基吡咯烷酮 (MacETA-共聚-VP); 聚(丙烯酰胺基丙基三甲基铵) (聚AmPTA) 盐或聚(甲基丙烯酰胺基丙基三甲基铵) (聚MamPTA) 盐, 包括聚MamPTA-共聚-乙烯基吡咯烷酮 (MamPTA-共聚-VP) 和聚(丙烯酸-共聚-MamPTA-共聚-丙烯酸甲酯) (AA-共聚-MamPTA-共聚-Mac)。

[0076] 特别有用的是聚乙烯基胺, 聚DADMAC, 多胺 (高分子量多胺和低分子量多胺两者), 和聚紫罗烯。

[0077] 通常, 阳离子聚合物的分子量为约1,000至约10,000, 典型为约2,000至约5,000。防腐剂组合物通常包含约0.001重量%至约10重量%的阳离子聚合物; 典型为约0.01重量%至约4.0重量%。特别有用的阳离子聚合物的该范围为0.01至1.0%。

[0078] 示例性的阳离子天然聚合物包括, 例如, 瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵 (瓜尔胶2-羟基-3-(三甲基铵基)丙基醚氯化物CAS#65497-29-2); 羟丙基瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵 (瓜尔胶, 2-羟丙基2-羟基-3-(三甲基铵基)丙基醚, 氯化物, CAS#71329-50-5); 淀粉羟丙基三甲基氯化铵 (淀粉, 2-羟基-3-(三甲基铵基)丙基醚, 氯化物, CAS#56780-58-6); 纤维素ω-醚与α-2-羟基-3-(三甲基铵基)丙基-ω-羟基聚(氧基-1,2-乙二基)氯化物 (聚季铵盐-10, CAS#68610-92-4); 羟乙基纤维素二甲基二烯丙基氯化铵共聚物 (聚季铵盐-4, CAS#92183-41-0); 和壳聚糖 (CAS#9012-76-4)。

[0079] 示例性的聚紫罗烯包括, 例如, 聚[(二甲基亚铵基)-1,3-丙二基(二甲基亚铵基)-1,6-己二基溴化物(1:2)] (海地美溴铵, 紫罗烯-6,3溴化物; CAS#28728-55-4), 聚[(二甲基亚铵基)-1,3-丙二基(二甲基亚铵基)-1,6-己二基氯化物(1:2)] (海地美氯铵, 紫罗烯-6,3氯化物; CAS#68393-49-7), 聚[氧乙烯(二甲基亚铵基)乙烯(二甲基亚铵基)乙烯二氯化物]

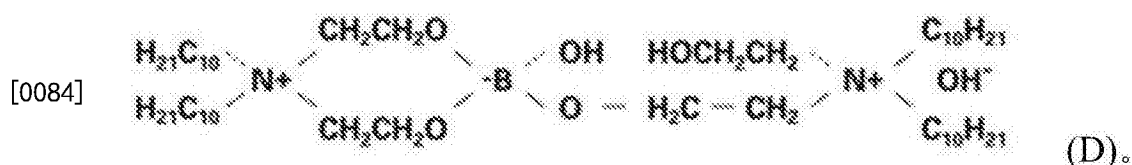
(聚塞氯铵,聚季铵盐42;CAS#31512-74-0),聚[(二甲基亚铵基)-1,3-丙二基溴化物(1:1)](紫罗烯-3,3;CAS#31622-87-4),聚[(二甲基亚铵基)-1,6-己二基溴化物(1:1)](紫罗烯-6,6;CAS#31622-88-5),聚[(二甲基亚铵基)-1,6-己二基(二甲基亚铵基)-1,10-癸二基二溴化物(1:2)](紫罗烯-6,10;CAS#28728-57-6),聚[(二甲基亚铵基)-1,2-乙二基(二甲基亚铵基)-1,5-戊二基溴化物(1:2)](紫罗烯-2,5;CAS#51325-19-0), $[\alpha$ -[4-[三(2-羟乙基)铵基]-2-丁烯-1-基]- ω -[三(2-羟乙基)铵基]聚[(二甲基亚铵基)-2-丁烯-1,4-二基氯化物]氯化物;泊利氯铵;聚季铵盐1;CAS#75345-27-6),和季铵化的聚[二(2-氯乙基)醚1,3-二[3-(二甲基亚铵基)丙基]脲](聚季铵盐2;CAS#68555-36-2)。

[0080] 其它稳定剂可以代替或组合阳离子聚合物和/或季铵化合物来使用。这样的稳定剂包括酶、有机聚合物及其混合物,其中稳定剂的存在量将允许防腐剂组合物有效渗入待保护的木材。

[0081] 特别的酶包括,例如,脂肪酶,脂肪氧合酶,酯酶,漆酶,过氧化物酶,果胶酶,蛋白酶,淀粉酶,纤维素酶和/或木聚糖酶。

[0082] 特别的有机聚合物包括,例如,丙烯酰胺聚合物或共聚物,和/或聚环氧乙烷或共聚物。有机聚合物的其它实例包括烷基多聚葡萄糖苷,例如C₆-C₁₀烷基多聚葡萄糖苷。

[0083] 特别的季铵化合物包括:三甲基烷基季铵化合物,例如椰油基三甲基氯化铵;二烷基二甲基季铵化合物,例如二癸基二甲基氯化铵,二癸基二甲基碳酸铵,二癸基二甲基碳酸氢铵,二辛基二甲基氯化铵和辛基癸基二甲基氯化铵,或其混合物;烷基二甲基苄基铵化合物或烷基二乙基苄基铵化合物,例如苄烷氯化铵和苄烷氢氧化铵;聚乙氧基化季铵化合物,例如N,N-二癸基-N-甲基-聚(氧乙基)丙酸铵(Bardap 26)或N,N-二癸基-N-甲基-聚(氧乙基)乳酸铵;和N-取代的吡啶𬝓化合物,例如十六烷基吡啶𬝓氯化物。季铵化合物的其它实例可以包括单烷基甲基双烷氧基化季铵盐,例如乙氧基化的椰油烷基甲基二(羟乙基)氯化铵;二烷基双烷氧基化季铵盐,例如乙氧基化的二癸基二(羟乙基)氢氧化铵。其它季铵化合物可以包括与另外的化合物络合的本申请所述的季铵化合物,所述另外的化合物例如为含硼化合物,例如硼酸。这样的季铵络合物的实例是二癸基二(羟乙基)硼酸铵,也称为聚合的甜菜碱,其具有通式D



[0085] 该特别的化合物具有CAS#21470-34-6。在这种情况下,络合物是二烷基双烷氧基化季铵盐与硼酸的络合物。其它季铵化合物也可以包括将单烷基胺、二烷基胺、三烷基胺和单双烷氧基化的胺在低于它们pKa的pH值进行质子化形成的季铵盐。

[0086] 在这些季铵化合物中特别有用的是苄烷氯化铵,二癸基二甲基氯化铵和二癸基二甲基碳酸铵。已经发现在这些季铵化合物中,二癸基二甲基碳酸铵是特别有效的。

[0087] 可受益于用本发明制剂进行处理的木材类型包括锯材,原木,胶合层木(胶合层积材),胶合板,旋切板胶合木(LVL),基于木材的复合材料产品例如定向刨花板(OSB),中密度纤维板(MDF),纤维板,硬纸板和刨花板。应该理解,本发明上下文的“木材”不包括活着的树或其它植物。可受益于用本发明制剂进行处理的其它纤维素材料是木质纤维素基板,木材

塑料复合材料,纸板和纸板饰面的建筑产品例如石膏板,以及纤维素材料例如棉。另外有,皮革,纺织材料,甚至是合成纤维,粗麻布,粗绳和细绳以及复合木质材料。为了方便,本发明的描述涉及处理木材,但是应知道也可以类似地处理其它纤维素材料。通常但并不排他地,将制剂施用于锯材,原木或旋切板胶合木,OSB或MDF。

[0088] 为了方便,本发明的防腐剂组合物作液体组合物施用。它们也可以作固体植入物或糊剂施用。

[0089] 这些制剂可以通过浸涂、淹没涂布、喷涂、刷涂或其它表面涂布方法中的一种或多种或通过浸渍方法(例如高压浸渍或双真空浸渍)施用于木材或其它材料的本体,所有这些技术都是本领域技术人员熟知的。在下述情况下在压力下浸渍是特别有利的:当基板是木材或木质复合材料时,其在使用过程中变湿,例如,用于窗框的木材,在暴露环境地面以上使用的木料例如装饰物和接触新鲜水或盐水环境的地面使用的木料。

[0090] 本发明的防腐剂组合物优选用于木材的浸没处理,特别是利用真空和/或压力的浸没处理。因此,在进一步的方面中,本发明提供木材处理系统,其包括适于接收待处理木材的储存罐和在所述罐中的一部分体积的处理溶液,所述处理溶液包含本申请限定的分散相和/或乳化相和稳定剂。任选地,该系统进一步包括高压釜。任选地,该系统包括施用真空或压力的装置,例如25-95%的全真空和8-12巴压力。

[0091] 已经用根据本申请所述的发明的制剂或产品处理的或通过根据本申请所述的发明的方法处理的由木材或纤维素材料制成的基板构成本发明的其它方面。另外,包含根据本发明的分散相和/或乳化相和稳定剂(例如制剂)的由木材或其它纤维素材料制成的基板构成本发明的其它方面。

[0092] 通过以下实施例进一步详细描述本发明。除非明确另有规定,否则所有份和百分比均基于重量,所有温度均为摄氏度。

[0093] 实施例

[0094] 基于微粒化的铜的分散体如下制备:使用商业研磨设备将来自单一来源的碱式碳酸铜(BCC)微粒化,以及添加分散剂以防止微粒化的粒子聚集。

[0095] 包含约60%固体的微粒化的铜浓缩物如下制备:将碱式碳酸铜分别与水、多羧酸盐分散剂、和木质素磺酸盐分散剂混合,其中分散剂按10:1混合物使用。使用高速混合机将混合物机械搅拌30分钟。然后将混合物转移至Netzsch Laboratories提供的LabStar砂磨机中,并以1200rpm研磨90分钟。

[0096] 可乳化的唑浓缩物按10重量%的唑以及1:1重量比的戊唑醇和丙环唑在表面活性剂和/或溶剂中进行制备。可乳化的唑/吡虫啉(imidacloprid)浓缩物按10.5重量%的活性物以及1:1:0.1重量比的戊唑醇、丙环唑和吡虫啉在表面活性剂和/或溶剂中进行制备。

[0097] 铜/唑组合物如下制备:将272.7克微粒化铜浓缩物和36.6克唑浓缩物添加到水中。使木材处理溶液的最终重量达到100磅。计算组合物包含0.2重量%的铜和0.008重量%的唑。

[0098] 唑/吡虫啉乳液对照如下制备:将217.7克唑/吡虫啉浓缩物添加到水中。使木材处理溶液的最终重量达到100磅。计算乳液包含0.005重量%的唑和0.0025重量%的吡虫啉。制备四次乳液,将其混合在一起,然后分成4等分的样品。

[0099] 当在以下实施例中标示时,如下将防腐剂处理溶液老化以复制商业处理植物溶

液:按3.5%w/w添加南方松木锯屑并搅拌1小时。然后将溶液过滤以除去锯屑,之后进行木材处理。

[0100] 对于实施例1,制备以下处理溶液。

[0101] 实施例1

[0102] 对照(新鲜)-不含添加剂的铜/唑组合物。

[0103] 对照(老化)-不含添加剂的铜/唑组合物。

[0104] 样品1(老化)-含有500ppm二癸基二甲基碳酸铵的铜/唑组合物。

[0105] 样品2(老化)-含有500ppm二癸基二甲基碳酸铵和250ppm阳离子聚合物聚二甲基胺-共聚-表氯醇的铜/唑组合物。

[0106] 每种处理溶液用于处理六个南方黄松板(2英寸x6英寸x24英寸)。将这些板放进高压釜,使其经历24英寸Hg的真空达5分钟。然后,将处理溶液添加到高压釜中,使其经历150psi的压力达20分钟的时间段。将处理溶液从高压釜中取出,然后使板经历24英寸Hg真空达30分钟。将板从高压釜中取出。确定每种溶液的溶液吸收量,将其报告于表1。可以看出,当存在稳定化添加剂时,获得了1.8至8.3%的防腐剂溶液吸收率。

[0107] 表1

[0108]

样品	吸 收 量 (lbs/cu ft.)	相对于对照(老化)的增加%
对照(新鲜)	30.5	---
对照(老化)	27.6	---
样品 1 (老化)	28.1	1.8
样品 2 (老化)	29.9	8.3

[0109] 实施例2

[0110] 对照(新鲜)-不含添加剂的铜/唑组合物。

[0111] 对照(老化)-不含添加剂的老化的铜组合物。

[0112] 样品1(老化)-含有500ppm二癸基二甲基碳酸铵的铜/唑组合物。

[0113] 样品2(老化)-含有250ppm阳离子聚合物聚二甲基胺-共聚-表氯醇的铜/唑组合物。

[0114] 样品3(老化)-含有500ppm二癸基二甲基碳酸铵和250ppm阳离子聚合物聚二甲基胺-共聚-表氯醇的铜/唑组合物。

[0115] 每种处理溶液用于处理六个南方黄松板(2英寸x6英寸x24英寸)。将这些板放进高压釜,使其经历24英寸Hg的真空达5分钟。然后,将处理溶液添加到高压釜中,使其经历150psi的压力达10分钟的时间段。将处理溶液从高压釜中取出,然后使板经历24英寸Hg真空达30分钟。将板从高压釜中取出。确定每种溶液的溶液吸收量,将其报告于表2。稳定化添加剂使溶液吸收量提高23-36%。

[0116] 表2

[0117]

样品	吸 收 量 (lbs/cu ft.)	相对于对照(老化)的增加%
对照(新鲜)	27.7	---
对照(老化)	17.5	---
样品 1 (老化)	21.6	23.4
样品 2 (老化)	23.8	36.0
样品 3(老化)	23.9	36.6

[0118] 实施例3

[0119] 对照(老化)-不含添加剂的铜/唑组合物。

[0120] 样品1(老化)-含有200ppm聚乙烯基胺的铜/唑组合物。

[0121] 样品2(老化)-含有200ppm多胺低分子量的铜/唑组合物。

[0122] 样品3(老化)-含有200ppm多胺高分子量的铜/唑组合物。

[0123] 样品4(老化)-含有200ppm聚(二烯丙基二甲基氯化铵)的铜/唑组合物。

[0124] 样品5(老化)-含有200ppm聚紫罗烯的铜/唑组合物。

[0125] 每种处理溶液用于处理一个南方黄松板(2英寸x6英寸x24英寸)。将这些板放进高压釜,使其经历24英寸Hg的真空达5分钟。然后,将处理溶液添加到高压釜中,使其经历150psi的压力达25分钟的时间段。将处理溶液从高压釜中取出,然后使板经历24英寸Hg真空达30分钟。将板从高压釜中取出。确定每种溶液的溶液吸收量,将其报告于表3。可以看出,当稳定化添加剂包含在处理物中时,获得至多50%的溶液吸收率。

[0126] 表3

[0127]

样品	吸 收 量 (lbs/cu ft.)	相对于对照(老化)的增加%
对照(老化)	22	---
样品 1	26	18
样品 2	30	39
样品 3	31	43
样品 4	31	44
样品 5	33	52

[0128] 实施例4

[0129] 对照-不含添加剂的铜/唑(25/1w/w)组合物。

[0130] 样品1-铜/唑/C₈烷基糖苷(44ppm)组合物。

[0131] 样品2-铜/唑/C₈烷基糖苷(88ppm)组合物。

[0132] 样品3-铜/唑/C₈烷基糖苷(176ppm)组合物。

[0133] 样品4-铜/唑/C₆烷基糖苷(44ppm)组合物。

[0134] 样品5-铜/唑/C₆烷基糖苷(88ppm)组合物。

[0135] 样品6-铜/唑/C₆烷基糖苷(176ppm)组合物。

[0136] 每种处理溶液用于处理六个端部密封的南方黄松板(2英寸x6英寸x8英寸)。将这些板放进高压釜,使其经历24英寸Hg的真空达5分钟。然后,将处理溶液添加到高压釜中,使其经历150psi的压力达10分钟的时间段。将处理溶液从高压釜中取出,然后使板经历24英寸Hg真空达30分钟。将板从高压釜中取出。确定每种溶液的溶液吸收量,将其报告于表4。每种样品相对于对照都具有提高的溶液吸收量。

[0137] 表4

[0138]

样品	吸 收 量 (lbs/cu ft.)	相对于对照 的增加%
对照	28.2	---
样品 1	28.8	2.3
样品 2	28.8	2.0
样品 3	29.7	5.3
样品 4	29.1	3.0
样品 5	30.0	6.2
样品 6	31.2	10.5

[0139] 从每个板取下薄片(2英寸x6英寸x0.5英寸),将其切成3个区域:区域1(外部1/4”),区域2(第二个1/4”),和区域3(中心)。将每个区域磨成锯屑,并分析铜和唑。每个区域中铜和唑的相对重量%显示于表5和6。在区域2和/或区域3中,对于所有样品都观察到其改善的铜和唑防腐剂的渗透梯度。

[0140] 表5

[0141]

样品	Cu, 作为区域 1 的%			区域 2	区域 3
	区域 1	区域 2	区域 3	相对于对照的变化%	相对于对照的变化%
对照	100	76.7	69.9	---	---
样品 1	100	82.1	81.1	7.1	16.0
样品 2	100	74.0	71.0	-3.5	1.6
样品 3	100	84.2	88.4	9.8	26.5
样品 4	100	85.2	89.1	11.0	27.5
样品 5	100	76.8	77.8	0.2	11.3
样品 6	100	73.9	76.6	-3.7	9.6

[0142] 表6

[0143]

样品	唑, 作为区域 1 的%			区域 2	区域 3
	区域 1	区域 2	区域 3	相对于对照的变化%	相对于对照的变化%
对照	100	43.6	29.0	---	---
样品 1	100	45.6	33.3	4.7	14.8
样品 2	100	43.9	31.6	0.7	8.8
样品 3	100	45.8	37.3	5.1	28.4
样品 4	100	50.8	41.0	16.7	41.2
样品 5	100	46.2	33.8	6.0	16.6
样品 6	100	45.4	31.8	4.4	9.6

[0144] 实施例5

[0145] 对照-不含添加剂的唑/吡虫啉乳液。

[0146] 样品1-唑/吡虫啉/多胺低分子量 (50ppm) 乳液。

[0147] 样品2-唑/吡虫啉/多胺低分子量 (100ppm) 乳液。

[0148] 样品3-唑/吡虫啉/多胺低分子量 (150ppm) 乳液。

[0149] 样品4-唑/吡虫啉/多胺低分子量 (200ppm) 乳液。

[0150] 每种处理溶液用于处理六个南方黄松板 (2英寸x6英寸x24英寸)。将这些板放进高

压釜,使其经历24英寸Hg的真空达5分钟。然后,将处理溶液添加到高压釜中,使其经历150psi的压力达10分钟的时间段。将处理溶液从高压釜中取出,然后使板经历24英寸Hg真空达30分钟。将板从高压釜中取出。确定每种溶液的溶液吸收量,将其报告于表7。

[0151] 表7

样品	吸 收 量 (lbs/cu ft.)	相对于对照 的增加%
对照	26.0	---
样品 1	35.5	36.7
样品 2	36.4	40.0
样品 3	34.4	32.2
样品 4	35.5	36.7

[0153] 从每个板取下薄片(2英寸x6英寸x0.5英寸),将其切成3个区域:区域1(外部1/4”),区域2(第二个1/4”),和区域3(中心)。将每个区域磨成锯屑,并分析唑和吡虫啉浓缩物。每个区域中唑和吡虫啉的相对浓度显示于表8和9。在区域2和/或区域3中,对于所有样品都观察到其相对于对照改善的唑和吡虫啉防腐剂的渗透梯度。

[0154] 表8

样品	唑类, 作为区域 1 的%			区域 2	区域 3
	区域 1	区域 2	区域 3	相对于对照 的变化%	相对于对照 的变化%
对照	100	33.9	16.6	---	---
样品 1	100	48.4	29.5	0.0	0.0
样品 2	100	48.0	30.6	-0.8	3.7
样品 3	100	55.0	35.1	13.6	18.8
样品 4	100	53.9	34.6	11.4	17.0

[0156] 表9

[0157]

样品	吡虫啉, 作为区域 1 的%			区域 2	区域 3
	区域 1	区域 2	区域 3	相对于对照的变化%	相对于对照的变化%
对照	100	43.8	31.3	---	---
样品 1	100	61.1	50.0	39.7	60.0
样品 2	100	55.6	50.0	27.0	60.0
样品 3	100	61.1	55.6	39.7	77.8
样品 4	100	68.8	56.3	57.1	80.0

[0158] 尽管上文已经就本发明具体实施方式描述了本发明,但是显然在不背离本申请公开的发明概念的情况下可以进行很多变化、修改和变型。因此,其意在包括落入所附权利要求精神和广义范围内的所有这样的变化、修改和变型。