

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

①1 N° de publication : **2 589 776**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **85 14195**

⑤1 Int Cl<sup>a</sup> : B 27 K 3/52.

①2 **DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION**  
**À UN BREVET D'INVENTION**

**A2**

②2 Date de dépôt : 25 septembre 1985.

③0 Priorité : US, 22 mai 1985, n° 736 783.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 20 du 15 mai 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés : 1<sup>re</sup> addition au brevet 85 05058 pris le 3 avril  
1985.

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : *OSMOSE WOOD PRE-  
SERVING CO. OF AMERICA, INC.*, société enregistrée  
conformément aux lois de l'Etat de New York. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Robert M. Leach et Richard J. Ziobro.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Lepudry.

⑤4 Composition et procédé de traitement pour la protection du bois.

⑤7 L'invention concerne une composition apte à protéger le  
bois et autres matières cellulosiques contre les organismes  
responsables de leur dégradation, notamment les champignons  
et les insectes.

La composition comprend une solution ammoniacale d'un  
composé de métal protecteur et d'un acide organique choisi  
parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques contenant 2 à 10  
atomes de carbone par molécule, les hydroxy-acides mono-, di-  
et tricarboxyliques aliphatiques contenant 2 à 6 atomes de  
carbone par molécule, leurs mélanges et leurs sels.

**FR 2 589 776 - A2**

D

La présente invention concerne une composition et un procédé selon le brevet principal n° 8505058 du 3.04.85 pour la protection du bois et autres matières à base de cellulose, par exemple le papier, les panneaux de particules, les matières textiles, les cordes, etc., à l'encontre des organismes destructeurs responsables de la putréfaction et de la décomposition, à savoir les champignons et les insectes. Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition de protection de type organométallique, douée de propriétés insecticides et fongicides, se présentant sous la forme d'une solution aqueuse d'un composé de complexes métalliques d'ammonium de certains acides dicarboxyliques ou hydroxy-acides mono-, di- ou tricarboxyliques spécifiés.

On connaît depuis longtemps les composés métalliques pour leurs propriétés fongicides. Le sulfate de cuivre a été recommandé pour être utilisé dans la protection du bois dès 1767 et il a été breveté pour cet usage en Grande-Bretagne en 1937 par Margary. Depuis son utilisation initiale au début des années 1800, le sulfate de cuivre a joué un rôle important dans l'industrie de la protection du bois. Cependant, l'utilisation du sulfate de cuivre comme agent de protection du bois est assortie de deux inconvénients majeurs. Premièrement, le sulfate de cuivre ne se fixe pas définitivement dans le bois et il est donc susceptible de s'éliminer par lessivage. Deuxièmement, le cuivre seul ne constitue pas un agent efficace de protection contre toutes les variétés d'organismes destructeurs du bois.

Au début des années 1940, une nouvelle génération d'agents de protection à support aqueux doués d'une résistance supérieure au lessivage a été développée. Ces nouveaux systèmes de protection étaient à base de cuivre et comportaient de plus du chrome et/ou de l'arsenic. Ces systèmes de protection sont connus en tant qu'arséniate de cuivre chromé (ACC) et arséniate de cuivre ammoniacal (ACA). Ces systèmes sont des agents de protection efficaces et constituent les

principaux systèmes à support aqueux utilisés à l'heure actuelle dans l'industrie de la protection du bois.

L'utilisation de sels métalliques et d'acides organiques comme agents de protection du bois est connue depuis le début des années 1900. Pendant la pénurie de créosote du milieu des années 1940, des mélanges d'acides naphthéniques, dérivés des sous-produits du pétrole, ont été combinés avec des sels métalliques pour former une série de composés destinés à la protection du bois. L'un de ces composés était le naphthénate de cuivre. Le naphthénate de cuivre était formé par la réaction de sels de cuivre avec une classe d'acides organiques connus en tant qu'acides cyclopentane-carboxyliques. Le naphthénate de cuivre est un système de protection à support huileux et, bien qu'il soit un agent de protection efficace, il dégage une forte odeur et, du fait de sa nature cireuse, le bois traité avec cet agent de protection est difficile à peindre.

D'autres systèmes de protection antifongiques à base de sels métalliques et d'acides gras ont été développés depuis. Le brevet des E.U.A. N° 4 061 500 décrit un agent de protection du bois efficace contre le bleuissement, qui contient un acide gras ayant 6 à 11 atomes de carbone, de l'acide borique et un composé alcalin en excès stoechiométrique sur les acides gras. L'incorporation de sels de cuivre avec des acides gras et des alcools gras à chaîne droite comportant 6 à 12 atomes de carbone par molécule est décrite dans le brevet des E.U.A. N° 4 001 400. Dans ce cas, le cuivre, le zinc, le nickel, le cadmium et le cobalt sont combinés avec un sel d'acide gras ammoniacal pour donner un système de protection aqueux qui est revendiqué comme étant efficace contre les champignons, les moisissures et le bleuissement.

Dans le brevet des E.U.A. N° 4 175 090, il est décrit un procédé de préparation d'une composition liquide homogène comprenant un complexe cuprammonique d'un ou plusieurs acides monocarboxyliques contenant 1 à 4 atomes de

carbone par molécule. Ces compositions particulières sont utilisées comme fongicides pour traiter le bois, peindre des surfaces, des étoffes, et également pour inhiber la croissance des algues. Le brevet des E.U.A. N° 4 220 661  
5 décrit une composition de protection utile pour empêcher la croissance des moisissures, des bactéries et des champignons et qui comprend une solution aqueuse d'un sel complexe d'un ion choisi entre un ion  $\text{NH}_4^+$  et un ion d'un métal du Groupe I ou du Groupe II et d'un ou plusieurs acides  
10 carboxyliques choisis parmi les acides monocarboxyliques aliphatiques saturés et insaturés contenant 2 à 8 atomes de carbone.

Le brevet des E.U.A. N° 4 193 993 décrit un procédé de préparation d'une solution de protection aqueuse  
15 fongicide comprenant un composé d'un métal protection, un acide carboxylique à chaîne ramifiée ayant 6 à 20 atomes de carbone ou un acide dipentène-monocarboxylique ou un acide dipentène-dicarboxylique et de l'ammoniac et/ou un composé d'ammonium. De manière analogue, le brevet des  
20 E.U.A. N° 4 380 561 décrit un système de protection comprenant des acides carboxyliques aliphatiques à chaîne ramifiée contenant 6 à 20 atomes de carbone ou leurs sels alcalins ou d'ammonium. Cette composition convient en particulier pour la protection à court terme du bois contre  
25 les taches de sève et les champignons, mais non contre l'attaque par les insectes.

On souhaite depuis longtemps produire des produits du bois qui soient esthétiquement acceptables pour le public, tout en étant protégés à l'encontre des agents  
30 destructeurs du bois. Le bois protégé est intéressant dans ses usages domestiques, et il est utilisé dans les industries de la construction, du clôturage et du pontage. Malheureusement, nombre des solutions de protection à base d'acide gras décrites ci-dessus ne sont efficaces que contre  
35 une attaque fongique et bactérienne et protègent peu le bois contre une attaque par les insectes, en particulier

les termites. En conséquence, on a maintenant découvert qu'en utilisant comme acide organique substituant, à la place de l'acide gras normal des compositions de protection de l'art antérieur, un acide dicarboxylique ou un hydroxy-acide mono-, di- ou tricarboxylique, la protection résultante est efficace contre une attaque par les champignons et les insectes.

Un but de la présente invention est de fournir une composition convenant pour être utilisée comme agent de protection du bois et qui est capable d'empêcher la détérioration du bois ou autres matières cellulosiques sous l'action de la putréfaction fongique et/ou des insectes.

Un autre but de la présente invention est de fournir une composition de protection du bois douée de propriétés fongicides et insecticides, qui est particulièrement efficace contre des insectes tels que les termites.

Un autre but encore de la présente invention est de fournir un procédé de traitement du bois et autres matières cellulosiques, qui consiste à mettre ces matières en contact avec la solution aqueuse de la présente invention.

Pour qu'un système chimique particulier soit un agent de protection du bois efficace à long terme, il doit satisfaire aux critères suivants :

1) L'un au moins des composants doit être un biocide efficace contre les organismes responsables de la dégradation du bois, y compris les bactéries, les champignons et les insectes.

2) Les composants protecteurs doivent pouvoir pénétrer facilement dans le bois.

3) Les composants doivent se fixer définitivement dans le bois.

Il est également souhaitable que les matières premières soient facilement disponibles et que leur prix ne soit pas prohibitif pour une application industrielle. Il est souhaitable que l'agent protecteur soit un système

à base aqueuse, car l'eau est facilement disponible et est un diluant peu coûteux. Les produits résultants en bois traité doivent également être faciles à peindre et ne doivent pas être à l'origine d'un risque potentiel d'incendie  
5 comme c'est le cas avec certains systèmes à support huileux.

Par conséquent, la présente invention fournit une composition aqueuse de protection destinée à traiter des produits à base de cellulose tels que le bois afin d'empêcher une détérioration de ces produits par les orga-  
10 nismes responsables de la putréfaction et les insectes connus, comprenant :

a) une composition d'un métal protecteur choisi parmi le cuivre, le cobalt, le cadmium, le nickel et le zinc, ou d'un composé d'un tel métal ou d'un  
15 mélange de ceux-ci, en une quantité apte à assurer une protection ;

b) un acide organique, également en une quantité apte à assurer une protection, choisi parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques contenant  
20 2 à 10 atomes de carbone par molécule, les hydroxyacides aliphatiques mono-, di- ou tricarboxyliques contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule, un mélange de ces acides et/ou de leurs sels ;  
et

c) l'ammoniac et/ou un composé d'ammonium tel que le carbonate d'ammonium, l'hydroxyde d'ammonium, le bicarbonate d'ammonium, le sulfate d'ammonium, ou leurs mélanges, en une quantité suffisante  
25 pour solubiliser la composition (a) ci-dessus et neutraliser l'acide organique (b) ci-dessus.

Lorsque de la cellulose ou des produits à base de cellulose tels que le bois sont traités par la composition aqueuse de protection ci-dessus, par exemple par immersion, trempage, pulvérisation, enduction à la brosse, imprégna-  
35 tion, etc., la matière traitée est efficacement protégée contre une attaque par les champignons aussi bien que par les insectes.

Les métaux protecteurs convenant pour être utilisés dans ce système comprennent le cuivre, le cobalt, le cadmium, le nickel et le zinc. Le cuivre est le métal que l'on préfère et il peut être incorporé dans le système sous forme d'un composé tel que l'oxyde de cuivre, le carbonate de cuivre, le sulfate de cuivre, l'hydroxyde de cuivre, ou sous forme de cuivre métallique, pourvu que soit présent un agent oxydant approprié tel que l'air, le peroxyde d'hydrogène ou l'acide nitrique. Lorsqu'on utilise le cobalt, le cadmium, le nickel ou le zinc, on peut les incorporer dans le système sous forme d'un composé métallique ou d'un sel métallique tel qu'un oxyde métallique, un hydroxyde métallique, un carbonate métallique, etc., ou sous forme du métal lui-même, pourvu qu'un agent oxydant approprié soit présent. Ces composés métalliques sont normalement insolubles dans l'eau, mais ils peuvent être solubilisés en présence d'ammoniac et/ou de composés contenant de l'ammoniac.

La quantité et la concentration de la solution de traitement appliquée à un substrat particulier dépendront de plusieurs facteurs tels que la nature du substrat (espèce du bois), l'usage auquel il est destiné, sa situation géographique, le procédé d'application et la nature de l'attaque dont il doit être protégé. On applique habituellement un agent protecteur à un substrat en une quantité suffisante pour obtenir un degré final désiré de protection et ainsi les quantités réelles peuvent varier fortement. En général, une solution de traitement protectrice efficace contiendra environ 0,1 % à environ 15 % de sel métallique protecteur, selon la force du sel choisi. Plus couramment, cette plage s'étendra de 0,5 % à environ 10 % pour la teneur en sel métallique protecteur. Pour préparer ces solutions en vue de leur application à un substrat, on prépare tout d'abord une solution de réserve concentrée ou on se la procure en tant que préparation du commerce, et on la dilue ensuite jusqu'à obtenir une solution finale de traitement ayant la concentration désirée.

Le degré désiré de rétention de l'agent protecteur dépendra de même de plusieurs facteurs tels que le procédé d'application, la situation géographique, l'espèce du bois, etc. Cependant, on recommande en général que le degré de rétention soit maintenu entre environ 1,60 et 112,4 kg de sels protecteurs par mètre cube de bois ( $\text{kg/m}^3$ ). De préférence, cette plage s'étendra d'environ 1,60 à 80,1  $\text{kg/m}^3$ , et mieux encore d'environ 4,01 à 40,05  $\text{kg/m}^3$ .

Le rapport de l'acide organique au composé métallique protecteur utilisé dans ce système dépendra généralement de la simple stoechiométrie, c'est-à-dire un équivalent de métal par équivalent d'acide. Il est préférable de prévoir une quantité suffisante pour réagir stoechiométriquement avec l'acide dicarboxylique ou avec l'hydroxy-acide mono-, di- ou tricarboxylique. Cependant, selon l'effet de protection désiré, on peut faire varier les quantités de l'acide organique et du métal de telle façon que le rapport molaire de l'acide organique au métal soit d'environ 0,1 à 4,0, le rapport molaire que l'on préfère au mieux étant d'environ 0,2 à 1,5.

Des exemples d'acides aliphatiques dicarboxyliques convenant pour être utilisés dans ce système protecteur sont l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque et l'acide sébacique. On préfère les acides dicarboxyliques aliphatiques contenant 2 à 10 atomes de carbone par molécule, pour des considérations de solubilité. Les acides que l'on préfère avant tout sont ceux contenant 2 à 4 atomes de carbone par molécule. On considère que les acides dicarboxyliques à chaîne ramifiée ne conviennent pas pour être utilisés dans le présent système car, théoriquement, ces composés ne présentent pas une mobilité suffisante pour permettre une bonne pénétration dans le bois. On a constaté que seuls les acides dicarboxyliques à chaîne droite combinés à des agents pro-

tecteurs métalliques présentent à la fois des propriétés fongicides et insecticides.

Des exemples d'hydroxy-acides aliphatiques mono-, di- ou tricarboxyliques appropriés sont l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide alpha-hydroxy-butyrique, l'acide glycérique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide mésotartrique et l'acide citrique. Il est préférable que l'hydroxy-acide aliphatique mono-, di- ou tricarboxylique contienne 2 à 6 atomes de carbone par molécule.

On peut utiliser des associations de deux ou plusieurs acides organiques et/ou des sels de ces acides pour mettre en oeuvre la présente invention, et il est admis d'utiliser tout produit connu disponible dans le commerce. Les isomères de ces acides ou des mélanges d'isomères sont également utilisables dans le cadre de la présente invention.

La présence d'ammoniac et/ou d'ammoniac et d'anhydride carbonique dans ce système est nécessaire dans le but de solubiliser les composés métalliques et/ou de neutraliser l'acide organique. L'ammoniac peut être incorporé dans le système sous forme d'ammoniac ou sous forme d'un sel d'ammonium tel que l'hydroxyde d'ammonium, le carbonate d'ammonium, le bicarbonate d'ammonium et/ou une association d'un tel sel et d'ammoniac. Il est avantageux que le poids de l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_3$  à 30 %) soit au moins égal à 1,75 fois le poids du cuivre, exprimé en métal, et que le poids des composés d'ammonium tels que le carbonate d'ammonium et/ou le bicarbonate d'ammonium, s'il en est besoin, soit au moins égal à 0,50 fois le poids du cuivre, exprimé en métal. Ces rapports peuvent varier, mais il doit y avoir suffisamment d'ammoniac pour complexer totalement le métal et neutraliser totalement l'acide organique, de sorte que l'acide organique soit convenablement solubilisé. En outre, il est souhaitable que la quantité d'ammoniac présente dans le système soit en excès de celle qui est nécessaire pour complexer le métal et neutraliser l'acide, afin d'assurer la stabilité du concentré protecteur et de

la solution de traitement. De préférence, le pH de la solution doit être d'environ 9 à 12 et mieux encore d'environ 10,5 à 11,5. Aux pH inférieurs à environ 9,0, le concentré protecteur et la solution de traitement peuvent devenir  
5 instables et précipiter de la solution pendant l'entreposage ou pendant l'opération de traitement.

On peut préparer l'agent protecteur en mélangeant tout d'abord l'acide organique avec de l'eau et en laissant la dissolution s'effectuer dans la mesure du possible sur  
10 la base de la solubilité inhérente de l'acide. On ajoute ensuite le métal ou le composé métallique à cette solution et on le laisse réagir. La réaction peut prendre quelques minutes à plusieurs heures, selon la réactivité de l'acide organique. On ajoute ensuite l'ammoniac et/ou les composés  
15 d'ammonium pour dissoudre le produit résultant de la réaction entre le métal et l'acide organique.

Il est également envisageable de mélanger tout d'abord le composé métallique protecteur avec une solution aqueuse d'ammoniac et/ou de composé d'ammoniac. L'acide  
20 organique peut ensuite être ajouté à la solution à n'importe quel moment avant le traitement. En variante, on peut ajouter initialement l'ammoniac et/ou les composés d'ammoniac à l'acide organique. Ensuite, on mélange cette solution avec le métal protecteur.

25 A titre d'autre variante, il est également possible de mélanger le métal protecteur (ou les composés métalliques), l'acide organique et l'ammoniac et/ou les composés d'ammoniac en une seule opération. Un autre mode encore de préparation permet de substituer de l'anhydride  
30 carbonique au carbonate d'ammonium et/ou au bicarbonate d'ammonium dans l'un quelconque des procédés de préparation décrits ci-dessus. Cependant, une quantité minimale d'ammoniac est encore nécessaire pour assurer une solubilité suffisante.

35 La solution de protection peut être préparée d'après formulation dans une large plage de températures,

bien que la température que l'on préfère se situe entre environ 15°C et 30°C. Les facteurs qui limitent le choix d'une température appropriée sont le point de congélation de l'agent protecteur et la perte d'ammoniac qui se manifeste à haute température sous l'effet de l'évaporation. Cette perte d'ammoniac peut être combattue en maintenant le système sous une pression convenable.

La solution de traitement peut être appliquée au bois par immersion, trempage, pulvérisation, enduction à la brosse, ou par tout autre procédé bien connu. On peut également faire appel à des techniques de mise sous vide et/ou sous pression pour imprégner le bois conformément à la présente invention, y compris aussi bien le procédé à "cellules vides" (procédé Rüping) que le procédé à "cellules pleines" (procédé Bethell) qui sont bien connus des spécialistes en la matière.

Le procédé d'injection à "cellules pleines", ou Bethell, est utilisé pour créosoter les traverses de chemin de fer et le bois marin et c'est le procédé normal de traitement de toute catégorie de bois de construction par des agents de protection à support aqueux, et on peut le mettre en oeuvre avec la solution de traitement de l'invention. Ce procédé a été continuellement en usage depuis 1838 et il consiste à soumettre tout d'abord le bois d'oeuvre placé dans un cylindre à un vide pouvant atteindre 94,8 kPa pendant 0,5 à 1 heure, puis à remplir le cylindre avec la solution de traitement et à appliquer une pression pouvant atteindre 1241,4 à 1379,0 kPa jusqu'à ce que la quantité requise de solution de traitement ait été injectée dans le bois. Le cylindre est ensuite vidé de la solution de traitement et le bois traité est éventuellement soumis à une courte mise sous vide finale pour nettoyer sa surface. Il est de pratique courante de chauffer la solution de traitement durant tout le traitement, par exemple à une température de 65°C à 93°C, car la pénétration est meilleure à chaud. Comme dans tous les procédés utilisant la pression,

la période de mise sous pression est de loin le facteur le plus important affectant la quantité et la profondeur d'imprégnation. En pratique, ce sont le degré et la durée de la pression qui régissent l'absorption de la solution de traitement par le bois. Aux premiers stades de la période de pression, l'absorption par le bois est assez uniforme, mais elle ralentit progressivement jusqu'à devenir trop lente pour pouvoir être facilement observée. Lorsque ce point est atteint, on dit que le bois a été traité jusqu'au refus. La vitesse d'absorption varie fortement pour les différentes espèces, et des bois tels que le hêtre ou le pin noir calabrais sont complètement imprégnés en quelques minutes, tandis que d'autres, comme le sapin de Douglas, le mélèze ou le bois de coeur de chêne, ne sont pas complètement pénétrés même lorsqu'ils sont mis sous pression pendant plusieurs jours.

Le traitement à "cellules vides", utilisant une pression d'air initiale, est également connu comme Procédé Rüping, et c'est le procédé classique pour créosoter les poteaux télégraphiques. Il est également utilisé pour les blocs de pavement en bois, les clôtures et le bois de construction, et il peut être mis en oeuvre avec la solution de traitement de l'invention. Les programmes de traitement visent à obtenir une pénétration totale de tout aubier présent. Le traitement Rüping a été introduit vers 1912 et diffère du procédé à cellules pleines en ce que le bois est initialement soumis à de l'air comprimé au lieu d'un vide. Le cylindre est alors rempli avec la solution de traitement, cette pression étant maintenue, et la pression est ensuite accrue à l'aide d'une pompe hydraulique jusqu'à ce que la quantité désirée de solution de traitement ait été injectée dans le bois. La pression est alors relâchée et l'air comprimé à l'intérieur du bois peut s'échapper et, ce faisant, il expulse l'excès de liquide en laissant les parois des cellules revêtues de la solution de traitement. Ce procédé de traitement permet une impré-

gnation profonde du bois en évitant une absorption lourde. La compression initiale de l'air dans le bois sert à récupérer une petite quantité de la solution de traitement injectée lorsque la pression est relâchée. Pour favoriser  
5 cette action, on utilise également une longue mise sous vide finale.

Avant d'imprégner le bois avec une solution quelconque de traitement du bois, il est essentiel de le sécher tout d'abord jusqu'à ce qu'au moins toute l'eau libre ait  
10 été éliminée des espaces cellulaires. Ce stade de séchage porte sur une teneur en humidité d'environ 25 à 30 %, qui varie légèrement avec les différentes espèces. Il y a deux très bonnes raisons à cela : premièrement, il n'est pas possible d'injecter un autre liquide dans du bois contenant  
15 beaucoup d'eau, et deuxièmement, les fissures qui se forment par suite du séchage ultérieur du bois pourraient presque certainement exposer du bois non traité. Il est également avantageux d'effectuer la coupe, l'usinage, le perçage, etc., du bois avant d'appliquer le traitement,  
20 car toutes ces opérations, si elles sont effectuées après traitement, risquent d'exposer du bois non traité. Lorsque ces opérations ne peuvent être exécutées avant le traitement, la totalité du bois non traité exposé doit recevoir une application abondante de solution de traitement, et  
25 les trous sont de préférence traités avec un appareil de traitement des trous à pression.

Les exemples non limitatifs suivants servent à mieux illustrer l'invention.

#### EXEMPLE 1

30 On prépare une solution de protection en dissolvant 87 g d'acide citrique dans 500 g d'eau. On ajoute à cette solution 100 g de carbonate de cuivre basique et on laisse réagir jusqu'à ce que le dégagement de  $\text{CO}_2$  ait cessé. A la fin de cette réaction, on ajoute 446 g d'hydroxyde  
35 d'ammonium à 30 % pour solubiliser le produit. On dilue la solution résultante, dont le pH est de 12,6, jusqu'à une

concentration de 1,5 % et on l'utiliser pour traiter des baguettes de pitchpin méridional (3,2 mm x 38,1 mm x 254,0 mm) par le procédé à "cellules vides" dans lequel le bois est exposé à la solution de traitement et le système est ensuite mis pendant 30 minutes sous une pression de 758,5 kPa. On fait sécher à l'air les baguettes résultantes et on constate qu'elles résistent à une attaque par les champignons et les insectes.

#### EXEMPLE 2

10 On prépare une solution de protection en dissolvant 114 g d'acide oxalique dans 500 g d'eau. Après dissolution de l'acide oxalique, on ajoute à la solution 100 g de carbonate de cuivre basique. On fait ensuite chauffer la solution à 49°C pour assurer une réaction complète du carbonate de cuivre avec l'acide oxalique. A la fin de la réaction, on ajoute 446 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 % pour solubiliser le produit. On dilue ensuite la solution résultante, dont le pH est de 11,8, jusqu'à obtenir une solution de traitement à 2 % et on l'utilise pour traiter des baguettes de pitchpin méridional (3,2 mm x 38,1 mm x 254,0 mm) en utilisant le procédé à "cellules pleines" dans lequel le bois est initialement placé sous un vide de 101,6 kPa pendant 30 minutes, après quoi on ajoute la solution de traitement. On met ensuite le système sous une pression de 758,5 kPa pendant 30 minutes. On fait sécher à l'air les baguettes résultantes et on constate qu'elles résistent à une attaque par les champignons et les insectes.

#### EXEMPLE 3

30 On prépare une solution de protection en dissolvant 45 g d'acide tartrique dans 150 g d'eau. On ajoute à cette solution 38 g de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , puis on ajoute 37 grammes de carbonate d'ammonium et 75 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 %. On dilue ensuite la solution, dont le pH est de 11,5, jusqu'à une concentration de 1,5 % et on l'utilise pour traiter des baguettes de pitchpin méridional par le procédé

à "cellules pleines". On constate que le bois traité résiste à une attaque par les champignons et les insectes.

EXEMPLE 4

On ajoute 30 g de carbonate de cuivre basique à un mélange de 150 g d'eau et de 150 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 %. On agite la solution jusqu'à ce que le carbonate de cuivre soit dissous, moment auquel on ajoute 44 g d'acide adipique et on agite jusqu'à dissolution. On dilue la solution résultante, dont le pH est de 11,1, jusqu'à une concentration de 2,0 % et on l'utilise pour traiter des baguettes de pitchpin méridional par le procédé à "cellules pleines". On fait sécher à l'air les baguettes résultantes et on constate qu'elles résistent à la putréfaction et à une attaque par les insectes.

15 EXEMPLE 5

On prépare une solution en ajoutant 61 g de cuivre métallique à 150 g d'eau contenant 100 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 % et 70 g de bicarbonate d'ammonium. On agite le mélange et l'aère jusqu'à ce que la totalité du cuivre métallique soit dissoute. On prépare une seconde solution en ajoutant 31 g d'acide malonique à 100 g d'eau. On mélange la seconde solution avec la première et dilue le produit résultant à l'eau jusqu'à 2,5 %. On utilise cette solution, dont le pH est de 11,2, pour traiter des baguettes de pitchpin méridional par le procédé à "cellules pleines". On fait ensuite sécher les baguettes à l'air et on constate qu'elles résistent à la putréfaction et à une attaque par les insectes.

EXEMPLE 6

On ajoute 132 g de carbonate de cuivre basique à 500 g d'eau contenant 450 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 %. Après dissolution du carbonate de cuivre, on ajoute à la solution 59 g d'acide citrique. On agite le produit jusqu'à obtenir une solution limpide. On dilue ensuite cette solution, dont le pH est de 11,2, jusqu'à une concentration de 1,5 % et on l'utilise pour traiter des baguettes

en sapin de Douglas par le procédé à "cellules pleines". On fait sécher les baguettes en étuve et on constate qu'elles résistent à la putréfaction et à une attaque par les insectes.

5 EXEMPLE 7

On prépare une solution en dissolvant 75 g d'acide oxalique dans 250 g d'eau. On ajoute à cette solution 75 g de carbonate de zinc. On laisse ce mélange réagir jusqu'à ce que le dégagement de  $\text{CO}_2$  ait cessé. A la fin de la réaction, on ajoute 200 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 % pour solubiliser le produit. On dilue ensuite cette solution, dont le pH est de 12,1, jusqu'à 2,0 % et on l'utilise pour traiter des baguettes de pitchpin méridional par le procédé à "cellules vides". On fait sécher à l'air les baguettes résultantes et on constate qu'elles résistent à une attaque par les champignons et les insectes.

15 EXEMPLE 8

On prépare une solution de protection en dissolvant 54 g d'oxalate de sodium dans 150 g d'eau. On prépare une seconde solution en ajoutant 100 g de sulfate de cuivre pentahydraté à 150 g d'eau contenant 42 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 % et 29 g de bicarbonate d'ammonium. On mélange les deux solutions et on dilue le produit résultant, dont le pH est de 10,8, avec de l'eau jusqu'à une concentration de 1,5 %. On utilise cette solution pour traiter des baguettes d'essai en pitchpin méridional par le procédé à "cellules pleines". On fait ensuite sécher les baguettes à l'air et on constate qu'elles résistent à la putréfaction et à une attaque par les insectes.

25 EXEMPLE 9

On prépare une solution de protection en dissolvant 696 g d'acide citrique dans 1000 g d'eau. On ajoute à cette solution 100 g de carbonate de cuivre basique et on laisse réagir le tout jusqu'à ce que le dégagement de  $\text{CO}_2$  ait cessé. A la fin de cette réaction, on ajoute 900 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 % pour solubiliser le produit.

On dilue la solution résultante, dont le pH est de 11,5, jusqu'à une concentration de 0,2 % et on l'utilise pour traiter des baguettes de pitchpin méridional par le procédé à "cellules pleines". On fait sécher à l'air les baguettes résultantes, qui présentent une rétention du sel protecteur de  $1,60 \text{ kg/m}^3$ , et qui résistent à une attaque par les champignons et les insectes.

#### EXEMPLE 10

On prépare une solution de protection en dissolvant 11,4 g d'acide oxalique dans 500 g d'eau. Après dissolution de l'acide oxalique, on ajoute 100 g de carbonate de cuivre basique à la solution. On chauffe ensuite la solution à  $50^\circ\text{C}$  pour assurer une réaction complète du carbonate de cuivre avec l'acide oxalique. A la fin de la réaction, on ajoute 446 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 % pour solubiliser le produit. On dilue ensuite la solution résultante, dont le pH est de 10,9, jusqu'à obtenir une solution de traitement à 6 % et on l'utilise pour traiter des baguettes en sapin de Douglas par le procédé à "cellules pleines". On fait sécher à l'air les baguettes résultantes, qui présentent une rétention de l'agent protecteur de  $19,2 \text{ kg/m}^3$ , et qui résistent à une attaque par les champignons et les insectes.

#### EXEMPLE 11

On prépare une solution de protection en dissolvant 135 g d'acide tartrique dans 500 g d'eau. On ajoute 38 g d'hydroxyde de cuivre à cette solution, après quoi on y ajoute 50 g de carbonate d'ammonium et 100 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 %. On dilue ensuite la solution résultante, dont le pH est de 11,1, jusqu'à une concentration de 0,7 % avec de l'eau et on l'utilise pour traiter des baguettes de pitchpin méridional par le procédé à "cellules pleines". Les baguettes résultantes présentent une rétention de l'agent protecteur de  $4,00 \text{ kg/m}^3$  et elles résistent à une attaque par les champignons et les insectes.

EXEMPLE 12

On prépare une solution de protection en dissolvant 40 g d'acide citrique dans 100 g d'eau. On ajoute 100 g de carbonate de cuivre basique à cette solution et on laisse réagir le tout jusqu'à ce que le dégagement de CO<sub>2</sub> ait cessé. A la fin de cette réaction, on ajoute 450 g d'hydroxyde d'ammonium à 30 % pour solubiliser le produit. On dilue la solution résultante, dont le pH est de 11,6, jusqu'à une concentration de 15 % et on l'utilise pour traiter des baguettes de pitchpin méridional par le procédé à "cellules pleines". On fait sécher à l'air les baguettes résultantes, qui contiennent 112 kg/m<sup>3</sup> de sel protecteur, et qui résistent à une attaque par les champignons et les insectes.

EXEMPLE 13Utilité - Résultats d'essais effectués sur des baguettes

On a imprégné des baguettes d'aubier de pitchpin méridional (38, 1 mm x 3,2 mm x 254,0 mm) avec plusieurs solutions de protection en utilisant le procédé à "cellules pleines". Les baguettes d'essai étaient protégées avec du naphatéate de cuivre, du citrate de cuivre et de l'oxalate de cuivre à trois degrés de rétention (concentration) différents, mesurés en kilogrammes par mètre cube (kg/m<sup>3</sup>). On a traité dix baguettes avec chaque agent protecteur à chaque degré de rétention, soit un total de quatre-vingt-dix baguettes traitées. On a également utilisé dix baguettes non traitées comme témoins. L'essai s'est déroulé en Floride dans un environnement assurant des conditions d'essai accélérées. Les baguettes étaient retirées du sol à intervalles de 12 mois pour déterminer leur comportement. Même aux degrés de rétention les plus bas, le système de la présente invention s'est comporté de façon tout à fait satisfaisante au bout de 36 mois d'exposition.

L'échelle des cotations utilisée pour évaluer la putréfaction et l'attaque par les insectes est la suivante : 10 - sain ; 9 - attaque légère ; 7 - attaque modérée ; 4 - attaque sévère ; 0 - disparition.

Comme on peut le voir d'après les résultats d'essai figurant au Tableau 1, le citrate de cuivre et l'oxalate de cuivre se sont bien comportés au bout de 36 mois d'exposition, de même que le naphté-nate de cuivre qui est un agent protecteur bien connu à support huileux. Les témoins non traités présentaient une attaque modérée à sévère au bout de 12 mois d'exposition et une disparition complète due à une attaque par les termites au bout de 24 mois d'exposition.

10

TABLEAU 1

SYSTEME	SEL kg/m <sup>3</sup>	COTATION					
		12 MOIS		24 MOIS		36 MOIS	
		Putré- faction	Termites	Putré- faction	Termites	Putré- faction	Termites
Oxalate de cuivre	17,46	10	10	9,8	10	9,8	10
15 Oxalate de cuivre	11,37	10	10	10	10	9,8	9,8
Oxalate de cuivre	6,89	8,9	10	8,9	9,8	8,7	9,8
Citrate de cuivre	27,71	10	10	9,9	9,9	9,9	10
Citrate de cuivre	18,10	10	10	10	9,9	10	9,9
Citrate de cuivre	9,13	9	10	8,8	9,7	8,5	9,6
20 Naphté-nate de cuivre	24,35	10	10	10	10	10	10
Naphté-nate de cuivre	16,66	10	10	10	10	9,9	10
Naphté-nate de cuivre	8,49	10	10	10	10	9,8	9,9
Ténoin non traité	0,00	6,4	5,5	5,9	0,0	0,0	0,0

En outre, divers additifs connus peuvent être associés aux compositions protectrices formulées selon la présente invention sans affecter nuisiblement le pouvoir protecteur de la présente composition. Par exemple, d'autres composés protecteurs, y compris ceux contenant de l'arsenic, peuvent être ajoutés à cette composition. Des colorants, des cires, des résines, des solutions aqueuses, diverses émulsions et autres ingrédients peuvent être ajoutés à la présente composition lorsque ces propriétés additionnelles sont souhaitables.

5 Une grande diversité de bois peuvent être protégés conformément à la présente invention, y compris les bois durs et/ou les bois mous. De nombreux autres types de matières à base de cellulose, y compris le papier, les panneaux de particules, les matières textiles, les cordes et autres sous-produits cellulosiques bien connus de ce type peuvent également être traités par cette composition de protection, pourvu que la matière soit capable de résister au processus de traitement.

10 En outre, les solutions aqueuses préparées conformément à la présente invention peuvent également être utilisées pour traiter des graines et plantes vivantes pour empêcher une attaque par les champignons et/ou les insectes. Dans ce but, la solution de traitement serait le plus probablement appliquée par pulvérisation, mais ces solutions peuvent être appliquées par tout procédé couramment utilisé pour l'application d'insecticides connus aux plantes ou aux produits de l'agriculture.

20 Il va de soi que la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et est susceptible de diverses variantes qui restent dans son cadre.

REVENDEICATIONS

1. Composition aqueuse de protection destinée au traitement de produits à base de cellulose comprenant le bois afin de protéger ces produits à l'encontre de l'attaque par les insectes en plus de l'attaque fongique, selon la revendication 1 du brevet principal n° 8505058 du 3.04.85, composition caractérisée en ce qu'elle comprend : (a) une composition d'un métal protecteur choisi parmi le cuivre, le cobalt, le cadmium, le nickel et le zinc, ou d'un composé d'un tel métal ou d'un mélange de ceux-ci, en une quantité apte à assurer une protection ; (b) un acide organique, en une quantité apte à assurer une protection, choisi parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques contenant 2 à 10 atomes de carbone par molécule, les hydroxy-acides monocarboxyliques aliphatiques contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule, les hydroxy-acides dicarboxyliques aliphatiques contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule et les hydroxy-acides tricarboxyliques aliphatiques contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule, tous étant à chaîne droite, et parmi les mélanges de ces acides organiques et/ou de sels de ces acides organiques ; et (c) un composé contenant de l'ammoniac capable de fournir suffisamment d'ammoniac pour solubiliser ladite composition (a) ci-dessus et neutraliser ledit acide organique (b) ci-dessus ; et en ce que le rapport molaire de l'acide organique au métal est, selon l'effet de protection désiré, compris entre environ 0,1 et environ 4,0.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide organique est un acide dicarboxylique aliphatique contenant 2 à 4 atomes de carbone par molécule.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide organique est un hydroxy-acide monocarboxylique aliphatique contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide organique est un hydroxy-acide

dicarboxylique aliphatique contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule.

5 5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide organique est un hydroxy-acide tricarboxylique aliphatique contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide organique est l'acide oxalique.

10 7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide organique est l'acide citrique.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé contenant de l'ammoniac est l'ammoniac.

15 9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé contenant de l'ammoniac est un sel d'ammonium.

20 10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé contenant de l'ammoniac est choisi parmi l'ammoniac, le carbonate d'ammonium, le bicarbonate d'ammonium et le sulfate d'ammonium.

11. Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé contenant de l'ammoniac est un mélange d'ammoniac et d'un sel d'ammonium.

25 12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé contenant de l'ammoniac est un mélange d'ammoniac et d'un sel d'ammonium choisi entre le carbonate d'ammonium et le bicarbonate d'ammonium.

13. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le métal protecteur est le cuivre.

30 14. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants suivants, en pourcentage en poids : acide citrique, environ 11,0 ; cuivre, environ 7,0 ; ammoniac, environ 16,3 ; anhydride carbonique, environ 2,5 ; et eau, jusqu'à environ 63,2.

35 15. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants suivants, en

pourcentage en poids : acide oxalique, environ 13,9 ; cuivre, environ 6,7 ; ammoniac, environ 15,8 ; anhydride carbonique, environ 2,4 ; et eau, jusqu'à environ 61,2.

5 16. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit rapport molaire de l'acide au métal est compris entre 0,2 et 1,5.

10 17. Procédé de traitement de produits à base de cellulose comprenant le bois destiné à protéger ces produits à l'encontre de l'attaque par les insectes en plus de l'attaque fongique, selon le brevet principal, procédé caractérisé en ce qu'il consiste à mettre lesdits produits en contact avec une solution aqueuse de protection comprenant : (a) une composition d'un métal protecteur choisi parmi le cuivre, le cobalt, le cadmium, le nickel et le zinc, ou d'un composé d'un tel métal ou d'un  
15 mélange de ceux-ci, en une quantité apte à assurer une protection ; (b) un acide organique, en une quantité apte à assurer une protection, choisi parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques contenant 2 à 10 atomes de carbone par molécule, les hydroxy-acides monocarboxyliques aliphatiques  
20 contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule, les hydroxy-acides dicarboxyliques aliphatiques contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule, les hydroxy-acides tricarboxyliques aliphatiques contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule, tous étant à chaîne droite, et parmi les mélanges de ces  
25 acides organiques et/ou de sels de ces acides organiques ; et (c) un composé contenant de l'ammoniac capable de fournir suffisamment d'ammoniac pour solubiliser ladite composition (a) ci-dessus et neutraliser ledit acide organique (b) ci-dessus ; et en ce que le rapport molaire de l'acide  
30 organique au métal est, selon l'effet de protection désiré, compris entre environ 0,1 et environ 4,0.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'acide organique est un acide dicarboxylique aliphatique contenant 2 à 4 atomes de carbone par molécule.

35 19. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'acide organique est un hydroxy-acide monocarbo-

xylique aliphatique contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule.

20. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'acide organique est un hydroxy-acide dicarboxy-  
5 lique aliphatique contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule.

21. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'acide organique est un hydroxy-acide tricarboxy-  
10 lique aliphatique contenant 2 à 6 atomes de carbone par molécule.

22. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'acide organique est l'acide oxalique.

23. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'acide organique est l'acide citrique.

24. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composé contenant de l'ammoniac est l'ammoniac.

25. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composé contenant de l'ammoniac est un sel d'ammonium.

26. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composé contenant de l'ammoniac est choisi parmi l'ammoniac, le carbonate d'ammonium, le bicarbonate d'ammonium et le sulfate d'ammonium.

27. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composé contenant de l'ammoniac est un mélange d'ammoniac et d'un sel d'ammonium.

28. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composé d'ammonium est un mélange d'ammoniac et d'un sel d'ammonium choisi entre le carbonate d'ammonium et le bicarbonate d'ammonium.

29. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le métal protecteur est le cuivre.

30. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse consiste en la composition  
35 suivante, en pourcentage en poids : acide citrique, environ 11,0 % ; cuivre, environ 7,0 % ; ammoniac, environ 16,3 % ;

anhydride carbonique, environ 2,5 % ; et eau, jusqu'à environ 63,2 %.

5 31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que ladite solution est de plus diluée jusqu'à obtention d'une solution de traitement finale ayant une concentration en citrate de cuivre comprise entre environ 0,1 % et environ 15 % en poids.

10 32. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse consiste en la composition suivante, en pourcentage en poids : acide oxalique, environ 13,9 % ; cuivre, environ 6,7 % ; ammoniac, environ 15,8 % ; anhydride carbonique, environ 2,4 % ; et eau, jusqu'à environ 61,2 %.

15 33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse est de plus diluée jusqu'à obtention d'une solution de traitement finale ayant une concentration en oxalate de cuivre comprise entre environ 0,1 % et environ 15 % en poids.

20 34. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit rapport molaire de l'acide au métal est compris entre 0,2 et 1,5.