



CH 680575 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 680575 A5

51 Int. Cl.⁵: B 27 K 3/52

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 **PATENTSCHRIFT** A5

21 Gesuchsnummer: 1167/90

73 Inhaber:
Acima, Aktiengesellschaft für chemische Industrie,
Buchs SG

22 Anmeldungsdatum: 06.04.1990

24 Patent erteilt: 30.09.1992

45 Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1992

72 Erfinder:
Tscholl, Heinz-Peter, Dr., Werdenberg
Marx, Hans-Norbert, Bühl-Vimbuch (DE)

54 **Holzschutzmittel.**

57 Der Zusatz von 2 - 30 % lösemittellöslicher Metallseifen in holzschützenden Zubereitungen, wie Anstrichstoffen und Grundierungen, bewirkt eine wesentliche Verbesserung der bioziden Tiefenwirkung im Holz und führt gleichzeitig zu einer Stabilisierung der organischen Wirkstoffe gegen die Einwirkung von Licht und Feuchtigkeit. Zudem werden eine Verminderung der Wirkstoffauswaschungen und eine starke Hydrophobierung der Holzoberfläche erreicht.



CH 680575 A5

Beschreibung

Es ist bekannt, dass Metallseifen in Anstrichstoffen zum Zwecke der Trocknungsbeschleunigung und als Dispergierhilfe eingesetzt werden können. Ebenso können Verlauf und andere Oberflächeneigenschaften durch Metallseifen beeinflusst werden. Sinngemäss gilt dies auch für Anstrichstoffe und Grundierungen, die zum Schutze von Holz Zusätze geeigneter Fungizide und Insektizide enthalten. Der Gehalt entsprechender Metallseifen beträgt im allgemeinen 0.1–2%, bezogen auf die anwendungsfertige Zubereitung.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass der Zusatz von 2%–30% Metallseife zu holzschützenden Anstrichstoffen und Grundierungen eine wesentliche und nicht erwartete Verbesserung der Eigenschaften mit sich bringt.

Bei den erfindungsgemässen Metallseifen handelt es sich um Metallcarboxilate aus Carbonsäuren, deren Kettenlänge so bemessen sein muss, dass eine ausreichende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, insbesondere in aliphatischen und aromatischen Benzinfraktionen (Lackbenzine) gegeben ist.

Der Zusatz von Metallseifen in der erfindungsgemässen Grössenordnung von 2%–30% hat folgende herausragende Vorteile.

A) Die Eindringung der Wirkstoffe (Fungizide und Insektizide) in das zu schützende Holz wird um den Faktor 2–5 erhöht.

Damit wird eine Verbesserung der Tiefenwirkung erzielt, so dass später auftretende Trockenrisse keine ungeschützten Holzzonen freilegen. Gleichzeitig werden die Wirksubstanzen soweit im Holz nach innen verlagert, dass der Zugriff von UV-Licht auf die im allgemeinen lichtempfindlichen organischen Wirkstoffe reduziert wird und eine höhere Langzeitwirkung resultiert.

B) Die Feuchtigkeits- bzw. Wasseraufnahme des Holzes wird durch die hydrophobierende Eigenschaften der Metallseifen erheblich reduziert. Dadurch wird eine Dimensionsstabilisierung des behandelten Holzes erreicht, die Quell- und Schwindbewegungen führen nicht oder nur in geringem Masse zur Ausbildung von Rissen in der Oberfläche des Holzes.

Ausserdem werden die im allgemeinen feuchteempfindlichen organischen Wirkstoffe durch den Zusatz der Metallseifen wirksam vor Hydrolyse oder anderer Zersetzung und Auswaschung geschützt.

Beispiele

Beispiel 1 – Bläueschutzgrundierung

0.5%	Dichlofluanid
0.1%	Permethrin
10.0%	Fischölalkydharz (berechnet 100%)
5.0%	Dibutylphthalat
84.4%	Lackbenzin, Siedebereich 180–220°C
100.0%	

Eindringtiefe (biologische Prüfung)

Dichlofluanid	1.1–1.6 mm
Permethrin	1.0–2.1 mm

Beispiel 2 – Bläueschutzgrundierung erfindungsgemäss

0.5%	Dichlofluanid
0.1%	Permethrin
10.0%	Fischölalkydharz (berechnet 100%)
5.0%	Dibutylphthalat
10.0%	Calciummethylhexanoat (berechnet 100%)
74.4%	Lackbenzin, Siedebereich 180–220°C
100.0%	

Eindringtiefe (biologische Prüfung)

	Dichlofluanid	3.2–4.8 mm
5	Permethrin	3.5–5.0 mm

Beispiel 3 – Holzschutzlasur

10	0.5%	Dichlofluanid
	0.3%	Lindan
	20.0%	Leinölkalkydharz (berechnet 100%)
15	5.0%	Eisenoxidpaste
	1.0%	mikronisiertes Wachs
	73.2%	Lackbenzin, Siedebereich 180–220°C
	100.0%	

20 Wasseraufnahme eines zweimal gestrichenen Holzprobekörpers nach dreitägiger Lagerung unter Wasser: 23% (Gewichtszunahme).

25 Beispiel 4 – Holzschutzlasur erfindungsgemäss

	0.5%	Dichlofluanid
	0.3%	Lindan
30	20.0%	Leinölkalkydharz (berechnet 100%)
	5.0%	Eisenoxidpaste
	1.0%	mikronisiertes Wachs
	12.0%	Eisenoktoat (berechnet 100%)
35	3.0%	Zinkoktoat (berechnet 100%)
	58.2%	Lackbenzin, Siedebereich 180–220°C
	100.0%	

40 Wasseraufnahme eines zweimal gestrichenen Holzprobekörpers nach dreitägiger Lagerung unter Wasser: 3,2% (Gewichtszunahme).

Beispiel 5 – Holzschutzgrundierung

45	0.5%	Jodpropinylbutylcarbammat (IPBC)
	0.5%	Tri-n-butylzinnoxid (TBTO)
	5.0%	Kohlenwasserstoffharz
50	12.0%	Aromatenbenzin, Siedebereich 180–220°C
	82.0%	Lackbenzin, Siedebereich 180–220°C
	100.0%	

55 Wasseraufnahme von Holzprobekörpern, die im Doppelvakuumverfahren behandelt wurden, nach dreitägiger Lagerung unter Wasser: 18.3% (Gewichtszunahme).

60

65

Beispiel 6 – Holzschutzgrundierung erfindungsgemäss

	0.5% Jodpropinylbutylcarbammat (IPBC)
5	0.5% Tri-n-butylzinnoxid (TBTO)
	5.0% Kohlenwasserstoffharz
	8.0% Bariumethylhexanoat (berechnet 100%)
	4.0% Calciumethylhexanoat (berechnet 100%)
10	4.0% Zinkethylhexanoat (berechnet 100%)
	12.0% Aromatenbenzin, Siedebereich 180–220°C
	66.0% Lackbenzin, Siedebereich 180–220°C
15	100.0%

Wasseraufnahme von Holzprobekörpern, die im Doppelvakuumverfahren behandelt wurden, nach dreitägiger Lagerung unter Wasser: 1.3% (Gewichtszunahme).

20 Beispiel 7 – Wässrige Holzschutzgrundierung erfindungsgemäss

	7.5% Eisen(III)-octoat (berechnet 100%)
	4.0% Zinknaphthenat (berechnet 100%)
25	7.5% Calciumnaphthenat (berechnet 100%)
	5.0% Alkylphenylethoxilat, EO ca. 20
	5.0% Dialkyldimethylammoniumchlorid
	5.0% Phenylglykol
30	1.0% Fumecyclohex
	1.0% Tetrachlorisophthalsäuredinitril
	64.0% Wasser
35	100.0%

Diese Zubereitung ergibt eine hydrophobierende, bindemittelfreie, wasserverdünnbare Holzschutzgrundierung für den technischen Einsatz im Aussenbereich (Zäune etc.).

Für alle Vergleichsversuche in den beschriebenen Beispielen wurden Kiefernspiltholz-Probekörper (Pinus sylvestris) verwendet. Die biologischen Versuche erfolgten gemäss den einschlägigen Europäischen Normen.

Besondere Bedeutung bei der Formulierung von holzschützenden Anstrichstoffen und Grundierungen ist der Dauerwirksamkeit beizumessen. Nur eine erheblich verlängerte Gebrauchsdauer behandelter Hölzer rechtfertigt den Einsatz von bioziden Wirkstoffen. Durch die Verwendung der beschriebenen Metallseifen wird eine solche Verlängerung der Lebensdauer erreicht, einerseits durch eine hohe Penetration der Wirkstoffe in das Holz, andererseits durch einen herausragenden Schutz gegen Feuchtigkeit und Auswaschung.

Zudem erleichtert der Einsatz der Metallseifen in der erfindungsgemässen Konzentration die Formulierung von schwer- oder nichtlöslichen Wirkstoffen in den üblichen Lösemitteln. Bei geeigneter Auswahl der Metallseifen bzw. Metallseifengemische kann das Brandverhalten und im Brandfalle die Rauchentwicklung des behandelten Holzes beeinflusst werden. Die gezielte Lokalisierung der Wirkstoffe im Holz, deren Verteilung und Stabilisierung gegen Licht, Feuchte und Auswascheinflüsse ermöglicht zudem, die für den Langzeitschutz des Holzes notwendige Biozidmenge bzw. -konzentration zu reduzieren.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Metallseifen kommen folgende Metalle oder deren Mischungen in Frage:

Aluminium, Calcium, Barium, Strontium, Zinn, Eisen, Kupfer, Mangan, Kobalt, Blei, Antimon, Nickel, Zink, Magnesium, Cadmium, Wismut, Zirkonium, Cer sowie die Seltenerdmetalle.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Metallseifen kommen folgende Carbonsäuren oder deren Mischungen in Frage:

60 Gradkettige und verzweigte Carbonsäuren, gesättigte, cyclische Carbonsäuren, z.B. Hexahydrobenzoesäuren, Naphthensäuren synthetischen und natürlichen Ursprungs, Arylalkylcarbonsäuren, z.B. Phenylpropionsäuren oder deren Hydrierungsprodukte, z.B. Cyclohexylpropionsäure. Die Summe der Kohlenstoffatome soll bei 4–30 vorzugsweise bei 6–12 liegen.

65 Als Biozide (Fungizide und Insektizide) in Kombination mit den Metallseifen in den erfindungsgemässen Holzschutzsystemen eignen sich beispielsweise:

- Hexachlorcyclohexan
1,2-Benzisothiazolon-3
Kupfer-8-oxychinolin
2-Jodbenzoesäureanilid
5 Methylenbisthiocyanat
- Synthetische Pyrethroide, z.B.:
- (+)-3-(2,2-Dichlorvinyl-2,2-dimethyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-3-phenoxybenzylester,
10 3-(2,2-Dichlorvinyl-2,2-dimethyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-alpha-cyano-3-3-phenoxybenzylester,
3-(2,2-Dibromvinyl-2,2-dimethyl)-alpha-cyano-m-phenoxybenzyl-1R,3R)-cyclopropan-carboxylat,
alpha-Cyano-3-phenoxybenzyl-isopropyl-2,4-chlorphenylacetat
0,0-Dimethyl-S-(N-phtalimido)-methyldithiophosphat
Chlorierte Phenole, z.B. Tetra- und Pentachlorphenol
15 Norbornen-dimethanohexa-chlorcyclosulfit
2-N-Octyl-4-isothiazolin-3-on
- 0,0-Dimethyl-S-(2-methylamino-2-oxoethyl)-dithiophosphat
1-(4-Chlorphenyl)-3-(2,6-di-fluorbenzoyl)-harnstoff
20 N-Methyl-1-naphthyl-carbamat
Organozinnverbindungen, z.B. Tributylzinnoxid und Tributylzinbenzoat
Tetrachlorisophtalsäure-dinitril
6,7,8,9,10-Hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,3,4-benzodioxothiepien-3-oxid
1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-(1-(4'-chlorphenoxy))-3,3-dimethylbutan-2-on
25 1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-(1-(4'-chlorphenoxy))-3,3-dimethylbutan-2-ol
2-Thiocyanomethyl-thiobenzothiazol
N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin
Dimethylalkylaminsalze
2-sek.-Butyl-phenyl-N-methylcarbamat
30 Pyridin-2-thiol-1-oxid und Salze
Dithiocarbamate, Metall- und Aminsalze
Chlornitrobenzolderivate
Phenylphenole
Salicylanilid sowie halogenierte Derivate
35 8-Hydroxychinolin sowie halogenierte Derivate
3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion-(2)
2-(2-Furnayl)-1H-benzimidazol
Di-(guanidino-octyl)-amin
2-(Thiazol-4-yl)-benzimidazol
40 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on
5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on
Borderivate auf organischer und anorganischer Basis
Halogenessigsäuren sowie deren Amide und Ester
Quartäre Ammoniumverbindungen mit biozider Wirksamkeit
45 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-carbonsäureamid
N,N-Dimethyl-N'-phenyl-(N'-fluormethylthio)-sulfamid
N,N-Dimethyl-N'-tolyl-(N'-fluormethylthio)-sulfamid
Benzimidazol-2-carbaminsäuremethylester
N-Trichlormethylthio-3,6,7,8-tetrahydrophthalimid
50 N-Trichlormethylthiophthalimid
2-iso-Propoxyphenyl-N-methylcarbamat
0,0-Diethyl-0-(alpha-cyanbenzylidenamino)-thiophosphat
0,0-Diethyl-0-3,5,6-trichlor-2-pyridil-thionophosphat
0,0-Diethyldithiophosphoryl-6-chlorbenzoxazolone
55 N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-3,6,7,8-tetrahydrophthalimid
N-(3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl)-cis-2,6-dimethylmorpholin
1-[[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol
1[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol
α-tert-Butyl-α-(p-chlorphenethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
60

Patentansprüche

1. Holzschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Verbesserung der Eindringtiefe der organischen Wirkstoffe in das behandelte Holz und zur Verminderung der Feuchtigkeitsaufnahme des behandelten Holzes 2–30% einer lösungsmittellöslichen Metallseife oder Metallseifenmischung enthält.

2. Holzschutzmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die enthaltene Metallseife ein Carboxilat von 2-, 3- oder 4wertigen Metallen oder deren Gemische darstellt.

3. Holzschutzmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäurekomponenten der enthaltenen Metallseifen lineare, verzweigte oder isocyclische Carbonsäuren mit 4–30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6–12 Kohlenstoffatomen oder deren Gemische darstellen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65