(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

FI000117859B

(10) **FI 117859 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **30.03.2007**

(51) Kv.lk. - Int.kl.

B27K 3/52 (2006.01)
B27K 3/50 (2006.01)
A01N 37/06 (2006.01)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **961802**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **26.04.1996**

(24) Alkupäivä - Löpdag **26.04.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **29.10.1996**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

28.04.1995 DE 19515211 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •Weyl GmbH, Sandhofer Strasse 96, 68305 Mannheim, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Barth,Volker, An der Bleiche 1, 67071 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)
2 •Härtner,Helmut, Weberstrasse 3, 69469 Weinheim, SAKSA, (DE)
3 •Beez,Volker, Ober-Schultheiss-Schremser-Strasse 90, 68642 Bürstadt, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Borenius & Co Oy Ab
Tallberginkatu 2 A, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Puunsuoja-aine
Träskyddsmedel

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE 3742627 A1, US 5276029 A, US 5186947 A, US 4001400 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena ovat uloshuuhtoutumista vastustavat, vesiliukoiset puunsuoja-aineet, jotka sisältävät rasva-amiinietoksilaatin ja tyydyttymättömän rasvahapon tai sen kupari- ja/tai sinkkisuolojen välistä tuotetta. Muina vaikuttavina aineina käytetään edullisesti kupari-, sinkki- ja boorisuoloja, erityisesti polymeerisia, kvaternäärisiä ammoniumboraatteja.

Uppfinningen avser urlakningsbeständiga, vattenlösliga träskyddsmedel, vilka utgör en produkt av fett-aminetoxisilat och omättad fettsyra eller dess koppar- och/eller zinksalter. Som övriga verksamma medel användes förmånligt koppar-, zink- och borsalter, speciellt polymera, kvaternära ammoniumborater.

117859

Puunsuoja-aine
Träskyddsmedel

Keksinnön kohteena ovat kromia sisältämättömät puunsuoja-aineet.

Patenttijulkaisun DE-C 34 47 027 perusteella tunnetaan puunsuoja-aineet, jotka sisältävät kupari- ja booriyhdisteitä siten, että kuparin kutakin gramma-atomia kohden on läsnä 0,5-2,5 gramma-atomia booria ja 2-10 moolia alkanoliamiinia.

Patenttijulkaisun DE-A 35 20 394 mukaan kuparisuolaliuoksen pH asetetaan alkanoliamiinilla ja mahdollisesti alkalilla vähintään 8 olevaan arvoon. Tällainen aine voi sisältää lisäksi boorisuolaa ja muita vesiliukoisia fungisideja, erityisesti kvaternäärisiä ammoniumsuoloja (korkeintaan 25 paino-% valmiista aineesta). Neutraloituminen puun komponenttien tai ilman CO_2:n vaikutuksesta kiinnittää kuparisuolat. Näiden aineiden vaikutus, erityisesti niiden pitkäaikainen vaikutus on kuitenkin riittämätön käyttäjän toivoman suojaavan vaikutuksen saavuttamista ajatellen huolimatta siitä, että näissä aineissa käytetään lisäksi kvaternäärisiä ammoniumsuoloja.

Muiden fungisidisten aineiden sinänsä järkevältä vaikuttava lisääminen ei myöskään johda olennaiseen parannukseen. Ongelmaksi jäävät edelleen erityisesti kaikkialla esiintyvät, Poreasukuun kuuluvat, kuparille vastustuskykyiset sienet. Nämä sienet aiheuttavat erityisesti tällaisella kupari-alkanoliamiini-järjestelmällä kyllästetyssä puussa sen, että kupari muuttuu jälleen liukoiseen muotoon ja huuhtoutuu pois puusta.

Tämä ongelma kyetään ratkaisemaan ainoastaan patenttijulkaisun DE-A 42 28 352 perusteella tunnetulla aineella, joka koostuu kuparisuolasta, alkanoliaminista sekä polymeerisesta, kvaternäärisestä ammoniumboraatista. Kuitenkin myös tähän aineeseen liittyy haittoja. Tähän liittyen voidaan mainita toisaalta se

kaikille kupariin ja booriin perustuville puunsuoja-aineille yhteinen haitta, että boorisuolat huuhtoutuvat pois puusta ajan mittaan, jolloin niiden vaikutus menetetään, sekä toisaalta se kyseiselle polymeeriselle, kvaternääriselle ammoniumboraatille ominainen piirre, että sen käyttö kyllästyslaitoksessa edellyttää hartsien poisuuttamista puusta, jolloin hartsista johtuva, puuta suojaava vaaikutus menetetään, ja jolloin nämä poisuutetut hartsit likaavat laitoksen sen toimintakykyä heikentäen.

Näin ollen keksinnön tehtävänä on saada käyttöön kromia sisältämätön puunsuoja-aine, jolla ei ole edellä kuvattuja haittoja.

Keksinnön muuna tehtävänä on saada aikaan toinen, kuparisuoloihin perustuva puunsuoja-aine, jonka pitkäaikaista vaikutusta kuparille vastustuskykyiset sienet eivät heikennä.

Keksinnön tehtävänä on edelleen saada aikaan kupari- ja boorisuoloihin perustuvat puunsuoja-aineet, joiden tapauksessa boorisuolojen uloshuuhtoutumiskäyttäytyminen on pienentynyt olennaisesti. Tämän lisäksi keksinnön tehtävänä on parantaa patenttijulkaisun DE-A 42 28 352 mukaisia aineita siten, että päästään eroon hartsiuutosta johtuvasta haitasta.

Nämä tehtävät ratkaistaan patenttivaatimusten 1-5 mukaisilla puunsuoja-aineilla.

Todettiin, että kuparille vastustuskykyiset sienet eivät enää heikennä kuparisuoloihin perustuvien puunsuoja-aineiden vaikutusta, kun nämä puunsuoja-aineet sisältävät 2-35 paino-% sellaista tuotetta, joka muodostuu 25-75 paino-osasta rasva-amiinietoksilaattia ja 75-25 paino-osasta tyydyttymätöntä rasvahappoa, jossa on 3-25, edullisesti 9-15 C-atomia. Tämän lisäaineen vaikutuksesta kuparisuolat tunkeutuvat syvälle puuhun, ne ikään kuin kiinnittyvät puuhun, eivätkä ne enää hajoa sienten vaikutuksesta eivätkä ne osallistu sienten metaboliaan.

Samoin boorisuolojen uloshuuhtoutumiskäyttäytäminen heikkenee olennaisesti, jolloin päästään puun pitkäaikaiseen suojaukseen.

Lisäksi todettiin, että jo sellaiset tuotteet, jotka muodostuvat 25-75 paino-osasta rasva-amiinietoksilaattia ja 75-25 paino-osasta tyydyttymättömiä rasvahappoja, joissa on 3-25, edullisesti 9-15 C-atomia, soveltuvat kiinnittäviksi, sieniä ja hyönteisiä torjuvasti vaikuttaviksi puunsuoja-aineiksi. Vaikka alalla tunnetaankin jo eräiden tyydyttymättömien karboksyylihappojen kuten akryyli- tai undekyleenihapon fungisidinen vaikutus, niin kuitenkin on yllättävää, että näiden happojen ja rasva-amiinietoksilaattien välisillä additiotuotteilla on sekä sieniä että myöskin hyönteisiä torjuvaa vaikutusta, ja että ne kiinnittyvät puuhun.

Edelleen on todettu, etteivät nämä rasva-amiinietoksilaatin ja tyydyttymättömien rasvahappojen väliset tuotteet johda parantuneeseen sieniä torjuvaan vaikutukseen vain kuparisuolojen, vaan myös sinkkisuolojen kanssa käytettäessä.

Niinpä yksinkertaisimmassa tapauksessa nämä keksinnön mukaiset puunsuoja-aineet koostuvat erään sellaisen tuotteen tai tuoteseoksen 1-35-prosenttisesta vesiliuoksesta, joka tuote muodostuu 25-75 paino-osasta rasva-amiinietoksilaattia ja 75-25 paino-osasta tyydyttymättömiä rasvahappoja, joissa on 3-25, edullisesti 9-15 C-atomia.

Eräässä parannetussa muodossa nämä keksinnön mukaiset puunsuoja-aineet koostuvat kupari- ja/tai sinkkisuolojen 1-35-prosenttisesta vesiliuoksesta, joka sisältää 2-35 % rasva-amiinietoksilaatin ja tyydyttymättömän rasva-hapon välistä tuotetta. Samanlaiseen vaikutusprofiiliin päästään, kun tyydyttymättömien rasvahappojen sijasta käytetään niiden kupari- ja/tai sinkkisuoloja.

Kuparin ja sinkin tunkeutumiskäyttäytyminen paranee, kun se kompleksoidaan ammoniakin, amiinien tai alkanoliamiinien avulla. Tämä vaikutus ilmenee erityisen selvästi, kun puunsuoja-aineet sisältävät vielä boorisuoloja ylimääräisinä fungisidisina aineina. Näissä aineissa kompleksien muodostamiseksi käytetään edullisesti monoetanoliamiinia.

Keksinnön mukaisiin puunsuoja-aineisiin voidaan yleisesti lisätä myös muita, sinänsä tunnettuja, sieniä ja/tai hyönteisiä torjuvia aineita. Epätoivottua vuorovaikutusta tällaisten aineiden ja käytettyjen, rasva-amiinietoksilaatista ja tyydyttymättömästä rasvahaposta muodostuvien tuotteiden välillä ei ole toistaiseksi voitu todeta epäorgaanisten eikä orgaanisten fungisidien tai bakterisidien tapauksessa.

Fungisidisesti vaikuttavina lisäkomponentteina käytetään tällä hetkellä ympäristötekijöistä johtuen booriyhdisteitä, erityisesti boorisoloja.

Niinpä edulliset puunsuoja-aineet sisältävät vähintään yhtä kupari- ja/tai sinkkisuolaa, yhtä tai useampaa booriyhdistettä, mahdollisesti muita hyönteisiä torjuvia aineita ja/tai sieniä torjuvia aineita, monoetanoliamiinia, näitä kaikkia komponentteja sinänsä tunnettuna määränä, sekä 2-35 paino-% rasva-amiinietoksilaatista ja tyydyttymättömästä rasvahaposta muodostunutta tuotetta.

Edullinen booriyhdiste on polymeerinen, kvaternäärinen ammoniumboraatti, jollainen tunnetaan patenttijulkaisujen EP-A 0 355 316 ja DE-A 42 28 352 perusteella. Niinpä erityisen edulliset puunsuoja-aineet ovat pysyviä vesipohjaisia emulsioita, joilla on seuraava koostumus:

kuparisuola	10-25 p-%
etanoliamiini	30-40 p-%
boorihappo, Na-boraatti	0-8 p-%
polymeerinen, kvaternäärinen ammoniumboraatti	5-40 p-%

rasva-amiinietoksilaatin ja tyydyttymättömän rasvahapon välinen tuote	2-35 p-%
vesi	10-50 p-%.

Nämä aineet ovat tiivisteitä, jotka laimennetaan ennen käyttöä vedellä siten, että vesipohjaisen tiivisteen pitoisuudeksi saadaan 1-20 %, edullisesti 1-4 %, kun käytetään tyhjöpainemenetelmää, ja 3-15 %, kun käytetään paineetonta menetelmää.

Näillä aineilla on muita odottamattomia ominaisuuksia: koneellisessa kyllästysmenetelmässä puusta ei uutu hartseja tai vaihtoehtoisesti puusta uuttuneet ja ulkopinnasta irronneet hartsit emulgoituvat niin hyvin, että ne kulkeutuvat takaisin puuhun siihen tunkeutuvan puunsuoja-aineen mukana. Niinpä kyllästyslaitteisiin ei kohdistu minkäänlaista hartsikuormitusta.

Rasva-amiinietoksilaatista ja tyydyttymättömistä rasvahapoista muodostuvien tuotteiden lisääminen parantaa yllättävällä tavalla puunsuoja-aineen värjäyskykyä. Erityisesti kvaternäärisiä ammoniumsuoloja sisältävät aineet ovat olleet tähän saakka huonosti värjäytyviä. Ruskeaksi värjääminen oli valitettavasti mahdotonta, sillä tällaiset seokset erottuivat useiksi faaseiksi. Kun puunsuoja-aineisiin lisätään mainittuja tuotteita 2-35 %, niin aikaan saadaan pysyviä, homogeenisesti värillisiä emulsioita, jotka johtavat myös niitä käytettäessä kyllästetyn puun tasaiseen värjäytymiseen.

Keksinnön mukaisissa puunsuoja-aineissa käytetyt, rasva-amiinietoksilaatin ja rasvahapon väliset tuotteet valmistetaan sekoittamalla rasva-amiinietoksilaatteihin etyleenisesti tyydyttymättömiä rasvahappoja painosuhteessa 75:25 - 25:75, edullisesti suhteessa 50:50, eli karboksyyliryhmiä ja aminoryhmiä tulee olla läsnä suurin piirtein stökiometrisessä suhteessa kuitenkin siten, että korkeintaan 20 %:n poikkeamat voidaan hyväksyä.

Rasva-amiinietoksilaatit ovat rasva-amiinien, erityisesti stearyyli-, kookosrasva- tai taliamiinien ja etyleenioksidin välisen reaktion tuotteita, jossa reaktiossa syntyvissä etoksilaateissa etyleenioksidi- (EO-) pitoisuus on 5-35 yksikköä molekyyliä kohden. Tavallisesti käytetyt etoksilaatit ovat eri tavoin etoksiloituneiden rasva-amiinien tai rasva-amiiniseosten seoksia.

Käyttökelpoisia, etyleenisesti tyydyttymättömiä rasvahappoja ovat 3-30, erityisesti 9-15 C-atomia käsittävät rasvahapot, jotka ovat yksin- tai moninkertaisesti tyydyttymättömiä. Esimerkkeinä tällaisista hapoista voidaan mainita akryyli-, metakryyli-, buteenikarbonyyli-, sitronelli-, sorbiini-, linoli-, linoleeni- tai öljyhappo. Edullisia tyydyttymättömiä rasvahappoja ovat alifaattiset vinyylikarboksyylihapot, erityisesti undekyleenihappo.

Esimerkki 1

Kookosrasva-amiinietoksilaatteja, joista kulloinkin yhdessä kolmasosassa EO-pitoisuus on 10, 15 ja 20 etyleenioksidiyksikköä molekyyliä kohden, sekä undekyleenihappoa sekoitetaan yhtä suurina paino-osuuksina samalla hämmentäen. Tuotteena saadaan vesiliukoista nestettä, jolla on pieni viskositeetti, ja jonka pH on 7.

Esimerkki 2

Analogisesti esimerkissä 1 kuvatulla tavalla seuraavat komponentit sekoitetaan kulloinkin yhtä suurina paino-osuuksina:

a. stearyyliamiinietoksilaatti, josta kulloinkin yhdessä neljäsosassa EO-pitoisuus on 10, 15, 20 ja 25 etyleenioksidiyksikköä,
b. undekyleenihappo.

Tuotteena saadaan vesiliukoista nestettä, jolla on pieni viskositeetti, ja jonka pH on 7.

Esimerkki 3

Analogisesti esimerkissä 1 kuvatulla tavalla seuraavat komponentit sekoitetaan kulloinkin yhtä suurina paino-osuuksina:

a. kookosrasva-amiinietoksilaatti, josta kulloinkin yhdessä kolmasosassa EO-pitoisuus on 10, 15 ja 20 etyleenioksidiyksikköä,
b. öljyhappo.

Tuotteena saadaan vesiliukoista nestettä, jolla on pieni viskositeetti, ja jonka pH on 7.

Esimerkki 4

Analogisesti esimerkissä 1 kuvatulla tavalla seuraavat komponentit sekoitetaan kulloinkin yhtä suurina paino-osuuksina:

a. kookosrasva-amiinietoksilaattia, josta kulloinkin yhdessä kolmasosassa EO-pitoisuus on 10, 15 ja 20 etyleenioksidiyksikköä,
b. steariinihappo.

Tuote on veteen huonosti liukenevaa ja siinä todetaan sakkaa.

Esimerkki 5

Mäntypuuta olevat koepölkyt käsitellään pitoisuudeltaan erilaisina vesiliuoksina olevalla, esimerkin 1 mukaisella tuotteella ja puuta tuhoavien sienten vaikutus selvitetään analogisesti normin EN 113 mukaisesti. Tällä tavalla määritetään vaikutustehon rajat (painohäviö 0 %) ennen normin EN 84 mukaisesti toteutettua huuhtelukäsittelyä ja sen jälkeen.

Koesieni: Coniophora puteana (käsittelemättömien vertailunäytteiden painohäviö: 20,5 %).

Tulokset:

Vaikutustehon rajat ennen huuhtelukäsittelyä:	
Kyllästävän liuoksen pitoisuus (%):	1,0-1,25
Suoja-aineen imeytynyt määrä (kg/m^3)	6,9-8,8
Vaikutustehon rajat huuhtelukäsittelyn jälkeen:	
Kyllästävän liuoksen pitoisuus (%):	0,63-1,0
Suoja-aineen imeytynyt määrä (kg/m^3)	4,5-7,1

Patenttivaatimukset

1. Puunsuoja-aineet, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät 1-35 % sellaista tuotetta, joka muodostuu 25-75 paino-osasta rasva-amiinietoksilaattia ja 75-25 paino-osasta tyydyttymätöntä rasvahappoa, joissa on 3-25 C-atomia, tai sen kupari- ja/tai sinkkisuoloja.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset puunsuoja-aineet, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät lisäksi 1-35 paino-% kupari- ja/tai sinkkisuolaa.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukaiset puunsuoja-aineet, t u n n e t t u siitä, että kupari ja/tai sinkki on kompleksoitu ammoniakilla, amiineilla tai alkanoliamiineilla.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen puunsuoja-aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää ylimääräisiä, sieniä ja/tai hyönteisiä torjuvia aineita.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen puunsuoja-aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yhtä tai useampaa booriyhdistettä.

Patentkraver

1. Träimpregningsmedel, **kännetecknade av** att de innehåller 1 till 35 % av en produkt som består av 25 - 75 viktdelar fettaminetoxylat och 75 - 25 viktdelar omättad fettsyra med 3 - 25 kolatomer eller dess koppar- och/eller zinksalter.

2. Träimpregningsmedel enligt patentkrav 1, **kännetecknade av** att de dessutom innehåller 1 - 35 vikt-% av ett koppar- och/eller zinksalt.

3. Träimpregningsmedel enligt patentkrav 2, **kännetecknade av** att kopparn och/eller zinken överförts i komplex form med hjälp av ammoniak, aminer eller alkanolaminer.

4. Träimpregningsmedel enligt något av patentkraven 1 - 3, **kännetecknat av** att det innehåller ytterligare fungisider och/eller insektider.

5. Träimpregningsmedel enligt patentkrav 4, **kännetecknat av** att det innehåller en eller flera borföreningar.