



(11) FREMLÆGGESESSKRIFT 141237

DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(51) Int. Cl.³ B 27 K 3/22

(21) Ansøgning nr. 1295/76 (22) Indleveret den 24. mar. 1976

(23) Løbedag 24. mar. 1976

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggeskriftet offentliggjort den 11. feb. 1980

(30) Prioritet begæret fra den
25. mar. 1975, 2513076, DE

-
- (71) DR. WOLMAN GMBH, Dr. Wolman-Strasse 31-33, 7573 Sinzheim, DE.
- (72) Opfinder: Hans-Norbert Marx, Mozartweg 8, 7580 Buehl-Weitenung, DE:
Wolfgang Schulz, Finkenweg 40, 7573 Sinzheim (Baden-Baden), DE: Hein-
rich Poppén, Weldemannsweg 16, 4573 Loeningen, DE.

- (74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.
-

- (54) Træbeskyttelsesmiddel på basis af en vandig opløsning.

Opfindelsen angår et træbeskyttelsesmiddel af den i indledningen til krav 1 angivne art. Dette foreligger i form af emulsioner af opløsninger af ikke vandopløselige, organiske farvestoffer i med vand ikke blandbare organiske opløsningsmidler og vandige opløsninger af kobber- og/eller zinkholdige træbeskyttelsesmidler.

Det er kendt at gøre imprægneringen af træ med farveløse træbeskyttelsesmidler synlig på den måde, at man til disse træbeskyttelsesmidler tilsætter vandopløselige, organiske farvestoffer. De i denne forbindelse anvendelige farvestoffer er vandopløselige og ikke lysbestandige. Farvningen tjener udelukkende det formål, at man skal kunne

kontrollere behandlingen af træ, der anvendes til indendørs formål.

For sammen med imprægneringen også at opnå en mere eller mindre vejrbestandig farvning af træet er det kendt, at man i vandige opløsninger af træbeskyttelsesmidler af chromater eller bichromater, fluorider eller bifluorider og arsenater samt borforbindelser kan dispergere uopløselige organiske pigmentfarvestoffer sammen med en elektrolytbestandig formstofdisspersion (tysk fremlæggeskrift nr. 1,642,171). For at opnå en olieskinnende træoverflade kan man desuden samtidigt anvende paraffin-, voks- og olieemulsioner samt blødgøringsmidler.

Den vejrbestandige farvning af træet føres tilbage til den kendsgerning, at de organiske, uopløselige farvepartikler omhylleres af de højpolymere formstofpartikler og fastholdes på træfibrene. Dette forslag går som anført ud på, at man dispergerer uopløselige, faste pigmentfarvestoffer i de vandige opløsninger af bestemte uorganiske træbeskyttelsesmidler sammen med vanduopløselige formstoffer. Sådanne dispersioner har dog tungtvejende ulemper.

De dispergerede farvestof- og formstofpartikler sedimenterer efterhånden, hvorved de bager sammen. Som følge heraf må i det mindste den beholder, hvori dispersionen opbevares, være forsynet med en cirkulationspumpe eller en omrører. Da store opløsningsvolumina må holdes på lager til stortekniske imprægneringer, er fremgangsmåden vanskelig at gennemføre i praksis.

Partiklerne udsættes for en særlig hurtig sedimentering og sammenblanding, når farvestoffet og formstoffet dispergeres i de relativt fortyndede træbeskyttelsesmiddelopløsninger (ca. 2 til 4 vægt-% opløsninger), hvormed træ imprægneres ved vakuumtrykmetode. Dispersioner i lavkoncentrerede opløsninger af zink- eller kobberholdige træbeskyttelsesmidler er meget instabile.

Derpå frafiltreres ved imprægneringen ved vakuumtrykmetoden de dispergerede, uopløselige farvepigmenter og formstofpartikler i de træceller, der ligger nær ved overfladen, hvorved især de radiale ledningsbaner af træet bliver forstoppet. Derved bliver det af træet

optagne volumen af træbeskyttelsesmiddelopløsning stærkt formindsket, og beskyttelsesvirkningen af imprægneringen mod svampe og insekter bliver også reduceret.

Det er en yderligere ulempe, at den høje lys- og vejrbestandighed af farvepigmenterne ikke udnyttes fuldtud. Da farvestofpartiklerne i deres formstofomhylling bliver fixeret på træfiberen, afhænger vejrbestandigheden af farvningen af vejrbestandigheden af formstoffet.

Formstoffilm, der er fremkommet ved udtørring af dispersioner, f. eks. polyvinylacetat- og polyvinylpropionatfilm, er væsentligt følsommere mod lys og fugtighed end de pigmentfarvestoffer, der er omhyllet dermed. På grund af dette forhold bliver pigmentfarvestoffer i almindelighed udvasket fra overfladen på grund af regnen, når det drejer sig om trækonstruktioner, der er opført i det fri, hvorved træoverfladen får et uæstetisk, plettet udseende.

Kobber- og/eller zinkholdige træbeskyttelsesmidler er kendt (GB-PS 546 256).

Det er opfindelsens formål at angive et træbeskyttelsesmiddel på basis af en vandig opløsning af den i indledningen til krav 1 angivne art, som ikke indeholder nogen faste partikler, som derfor ikke indeholder nogen partikler, der kan bage sammen, og som ikke indeholder nogen partikler, der kan forstoppe træoverfladen, og som derfor - også i nærværelse af chromater, bichromater eller chromsyre - muliggør, at træ kan farves og imprægneres vedvarende i een arbejdsgang.

Træbeskyttelsesmidlet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Det har overraskende vist sig, at træbeskyttelsesmidlet ifølge opfindelsen opfylder opfindelsens formål.

Velegnede farvestoffer er sådanne, der er godt opløselige i organiske opløsningsmidler, og hvis lysægtedstype bestemt i henhold til DIN 54 003 eller 54 004 ligger mellem 5 og 8, fortrinsvis mellem 6 og 8, f. eks. metalkomplex- og azofarvestoffer.

Farvestofindholdet i træbeskyttelsesmiddelopløsningen ifølge opfindelsen ligger mellem 0,03 og 0,5 vægt-%, fortrinsvis mellem 0,05 og 0,2 vægt-%, beregnet i forhold til vægten af den farvede træbeskyttelsesmiddelopløsning.

Det farvestofindhold, ved hvilket intensiteten af farvningen af det imprægnerede træ bliver optimal, er foruden af farvekraften af farvestoffet afhængigt af, om træet imprægneres med den farvede træbeskyttelsesmiddelopløsning under anvendelse af kedeltryk- eller vakuumtrykmeteren eller ved neddybningsmetoden. Farveintensiteten opnår i almindelighed sit optimum ved farvestofindhold mellem ca. 0.05 og 0.5 %, beregnet på vægten af den farvede træbeskyttelsesmiddelopløsning. Ved højere farvetilsætninger forbedrer man i almindelighed ikke farvningen af det imprægnerede træ væsentligt.

Det kunne ikke forudses, at farvekraften af træbeskyttelsesmiddelopløsningen ifølge opfindelsen er så stor, at et farvestofindhold på kun 0,05 vægt-% er tilstrækkeligt til at opnå en intensiv og vedvarende træfarvning.

For at undgå, at det organiske opløsningsmiddel fordamper før tiden fra den emulsion, der består af organisk farvestofkoncentrat og vandig træbeskyttelsesmiddelopløsning, anvender man til opløsning af det organiske farvestof fortrinsvis opløsningsmidler, hvis kogepunkt er mindst 110° C, og hvis afdampningstal er mindst 40 (afdampningstal af diethylether er sat lig 1). Til de velegnede opløsningsmidler hører f.eks. højere kogende ketoner, estere, alkoholer, især polyvalente alkoholer med forestrede eller forethrede hydroxygrupper, f.eks. ethylglycolacetat, glycolsyrebutylester og n-butylglycolacetat. Rene opløsningsmidler kan også erstattes af blandinger af opløsningsmidler, hvorved f.eks. massefylden af farvestofkoncentratet kan påvirkes. Den til opløsning af det organiske farvestof nødvendige opløsningsmiddel mængde er varierende, fordi den er afhængig af opløseligheden af farvestoffet i det pågældende opløsningsmiddel. F.eks. anvender man per vægt del farvestof 0,5 til 50, især mellem 3 og 10 vægtdele, opløsningsmiddel.

Massefylden af træbeskyttelsesmiddelopløsningen ifølge opfindelsen kan også påvirkes på den måde, at der i det organiske opløsningsmiddel ved siden af farvestoffet også er opløst andre orga-

niske forbindelser, hensigtsmæssigt med fungicid eller insekticid virkning. Derved må man tage hensyn til, at disse additiver hverken forårsager udfældninger i den vandige eller i den organiske fase af emulsionen.

Som ikke-ioniske emulgatorer anvendes alkylphenolpolyglycolethere, fedtsyre- og fedtalkoholpolyglycolethere eller polyethylenglycoler med molekylvægte, der er større end 300, og blandinger deraf. Disse emulgatorer eller opløsningsformidlere er både olie- og vandopløselige og er ikke-ionogene emulgatorer af højethoxylerede organiske hydroxyforbindelser.

Det har vist sig, at man på basis af træbeskyttelsesmiddelopløsningen ifølge opfindelsen kan danne stabile emulsioner, når ethoxyleringsgraden af den ikke-ionogene emulgator mindst andrager ca. 5 mol ethylenoxid pr. mol hydroxyforbindelse, og at indtrængningsdybden af farvestoffet i træet, især ved imprægneringer ved vakuumtrykmotoden, afhænger af indholdet af emulgator i farvestofkoncentratet. Træbeskyttelsesmiddelopløsningen ifølge opfindelsen skal ved siden af 0,3 til 5 vægtdele farvestof mindst indeholde 3 vægtdele emulgator. For at undertrykke skummeevnen kan man tilsætte antiskummidler, f.eks. på basis af mineralolier eller siliconeolier eller især vandopløselige, ikke-ionogene antiskummidler (oxethyleringsgrad ≥ 5), der som bekendt er højaktive antiskummidler, f.eks. p-nonyl-phenolpolyethylenglycolether med en oxethyleringsgrad på ca. 1,5.

Det har desuden vist sig, at træbeskyttelsesmiddelopløsningen ifølge opfindelsen let danner en emulsion, der efter en kort omrøring eller efter en frem- og tilbagegående, strømmende bevægelse (mellem forråds- og imprægneringsbeholder) er brugsfærdig, og at hastigheden af emulgeringen yderligere kan forbedres, når der til farvestofkoncentratet tilblandes vand. Tilsætning af vand frembringer en viskositetsforøgelse af træbeskyttelsesmiddelopløsningen, og denne kan gå så vidt, at den oprindeligt tyndt-flydende opløsning stivner som en pastalignende masse. Ved yderligere vandomsætning aftager viskositeten dog hurtigt. Vandindholdet indstilles hensigtsmæssigt på en sådan måde, at den viskose træbeskyttelsesmiddelopløsning er flydedygtig. Vandindholdet i træbeskyttelsesmiddelopløsningen kan f. eks. andrage indtil 75 vægt-%.

Overraskende taber træbeskyttelsesmidlet heller ikke sin emulgerbarhed, når emulsionen har separeret sig. Dette kan forekomme i det tilfælde, at massefylden af den organiske fase af træbeskyttelsesmidlet adskiller sig væsentligt fra massefylden af den vandige fase af træbeskyttelsesmidlet, hvori den er emulgeret, og at emulsionen er opbevaret i månedlange tidsrum uden bevægelse, f. eks. i vintermånederne, i hvilke man sjældent imprægnerer. I disse tilfælde er det tilstrækkeligt at lade opløsningen flyde frem og tilbage mellem forrådsbeholder og imprægneringsbeholder for igen at fremstille emulsionen.

Det kunne ikke forudses, at der på basis af farvestofkoncentratet og den vandige opløsning indeholdende kobber og/eller zink kan fremstilles stabile emulsioner ved simpel omrøring på trods af indholdet af tungt metal og den oxiderende virkning af denne opløsning, og at emulgerbarheden af træbeskyttelsesmidlet bibeholdes.

Til fremstilling af træbeskyttelsesmidlet ifølge opfindelsen opløser man mellem 0,3 og 5 vægtdele farvestof eller farvestofblanding, eventuelt under opvarmning og omrøring i det organiske opløsningsmiddel. Når farvestoffet er gået i opløsning, indrører man mindst 3 vægtdele emulgator eller emulgatorblanding, indtil opløsningen er blevet homogen. Den afkøles derpå til stuetemperatur. Man kan også først opløse emulgatoren og derpå farvestoffet eller begge disse samtidigt i det organiske opløsningsmiddel. Vand af stuetemperatur kan indrøres i den afkølede opløsning, indtil den ønskede konsistens er opnået. I stedet for vand kan man også anvende den vandige træbeskyttelsesmiddelopløsning, hvori farvestofkoncentratet skal emulgeres. Tilsætningen af vand eller træbeskyttelsesmiddelopløsning er dog ikke nødvendig. Ved indrøring af farvestofkoncentratet i træbeskyttelsesmiddelopløsningen fremstiller man træbeskyttelsesmidlet på basis af den vandige opløsning ifølge opfindelsen.

Som opløsningsmiddel for det vanduopløselige farvestof kan man også anvende en ikke-ionogen emulgator med en ethoxyleringsgrad på under 5 mol ethylenoxid pr. mol hydroxyforbindelse. I dette specielle tilfælde er et yderligere organisk opløsnings-

middel ikke nødvendigt (anvendelseseksempel 6). Farvestoffet i en ved hjælp af en sådan emulgator, der tjener som opløsningsmiddel, fremstillet emulsion trænger, især ved imprægneringer i kedel-vakuums-tryk-metoden, ganske vist godt ind i træet, men det forbliver også efter tørringen af det imprægnerede træ re-emulgerbart i lang tid. Ved anvendelse af organiske opløsemidler, der ikke er emulgatorer, fixeres dog farvestoffet bedre og hurtigere i træ.

Som vandopløselige træbeskyttelsesmidler anvendte man i de følgende eksempler:

et CK-salt på basis af chrom og kobber, bestående af

49	vægt-%	krystalliseret kobbersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
48	"	kaliumbichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) og
3	"	chromsyreanhydrid (CrO_3)

et CKB-salt på basis af chrom, kobber og bor, bestående af

34	vægt-%	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
38	"	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
26	"	H_3BO_3
2	"	natriumhydrogensulfat

et CKF-salt på basis af chrom, kobber og fluor, bestående af

35	vægt-%	kobbersilicofluoridhexahydrat ($\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
65	"	ammoniumbichromat ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

et CZ-salt på basis af chrom og zink, bestående af

62,1	vægt-%	kaliumbichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
37,9	"	zinksulfatmonohydrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Vandopløseligt ethylendiaminkomplex af kobbersaltet af N-nitroso-N-cyclohexylhydroxylaminet (forkortet: Cu-NCH).

OA = mol ethylenoxid pr. mol hydroxyforbindelse.

EKSEMPEL 1

I 1000 vægtdele af en 4% CK- eller CKB- eller CKF- eller CZ-opløsning

indrørte man et farvestofkoncentrat, der består af:

1,0 vægtdele brunfarvestof aminsalt af "CJ Solvent Brown 37"
7,0 vægtdele eddikesyre-(3-methoxy-n-butyl)-ester
3,5 vægtdele alkylphenolpolyethylenglycolether, OA 9
3,5 vægtdele alkylphenolpolyethylenglycolether, OA 7
20,0 vægtdele vand

Der fremkom en stabil, bruntfarvet emulsion, der er velegnet til imprægnering af træ.

EKSEMPEL 2

I farvestofkoncentratet i henhold til eksempel 1 erstattes eddikesyre-(3-methoxy-n-butyl)-ester med 7 vægtdele glycolsyre-n-butylester. De øvrige, i eksempel 1 angivne bestanddele blev bibeholdt uændret og i det samme blandingsforhold.

Med de 4 % opløsninger af de i eksempel 1 angivne træbeskyttelsesmidler giver dette farvestofkoncentrat også anledning til fremkomsten af praktisk talt spontant stabile emulsioner, der er anvendelige efter kort omrøring.

EKSEMPEL 3

I farvestofkoncentratet i henhold til eksempel 1 erstatter man eddikesyre-(3-methoxy-n-butyl)-ester med den samme vægtmængde n-smørsyre-n-butylester. De øvrige i eksempel 1 angivne bestanddele bibeholdtes uændret og i det samme blandingsforhold.

For at fastslå indflydelsen af beskyttelsessaltkoncentrationen blev farvestofkoncentratet indrørt i

1000 vægtdele af en 10 % CK- eller CKB- eller CKF- eller CZ-opløsning
1000 vægtdele af en 6 % CK- eller CKB- eller CKF- eller CZ-opløsning
1000 vægtdele af en 4 % CK- eller CKB- eller CKF- eller CZ-opløsning
1000 vægtdele af en 3 % CK- eller CKB- eller CKF- eller CZ-opløsning

Disse emulsioner blev opbevaret uden bevægelse, Efter 5 til 8 ugers forløb kunne man konstatere en berigelse af farvestofkoncentratet i de dele, der ligger tæt ved overfladen i den 10 % opløsning. Emulsionerne lod sig homogenisere ved simpel frem- og tilbagegående strømming mellem to beholdere og farvede derpå træ i en uændret, brun farve.

De med de andre opløsninger fremkomne emulsioner var forblevet uforandret stabile.

EKSEMPEL 4

I 1000 vægtdele af en 4 % CK- eller CKB- eller CKF- eller CZ-opløsning indrørte man et farvestofkoncentrat, der bestod af

5 vægtdele rødfarvestof "CJ Solvent Red 91"
15 vægtdele n-smørsyre-n-butylester
5 vægtdele cyclohexanon
10 vægtdele alkylphenolpolyethylenglycolether, OA 10
10 vægtdele alkylphenolpolyethylenglycolether, OA 7
20 vægtdele vand

EKSEMPEL 5

I 1000 vægtdele af en 4 % CK- eller CKB- eller CKF- eller CZ-opløsning indrørte man et farvestofkoncentrat, der bestod af

1 vægtdele rødfarvestof CJ Solvent Red 160
8 vægtdele cyclohexanon
8 vægtdele fedtalkoholpolyethylenglycolether, OA 10
20 vægtdele vand

EKSEMPEL 6

Som opløsningsmiddel anvendes en lavethoxyleret, vanduopløselig alkylphenolpolyethylenglycolether og som emulgator en højethoxyleret alkylphenolpolyethylenglycolether.

I 1000 vægtdele af en 4 % CK- eller CKB- eller CKF- eller CZ-opløsning indrørte man et farvestofkoncentrat, der bestod af

1 vægtedel brunfarvestof, aminsalt af "CJ Solvent Brown 37"
1 vægtedel p-nonylphenolpolyethylenglycolether, OA 4
8 vægtdele p-nonylphenolpolyethylenglycolether, OA 9
20 vægtdele vand

EKSEMPEL 7

I 1000 vægtdele af en 4 % CK- eller CKB- eller CKF- eller CZ-opløsning indrørte man et farvestofkoncentrat, der bestod af

0,5000 vægtdele orangefarvestof "CJ Solvent Orange 56"
0,125 vægtdele rødfarvestof "CJ Solvent Red 119 "
0,125 vægtdele grønfarvestof "CJ Solvent Yellow 79 "
"CJ Solvent Blue 70"
0,250 vægtdele sortfarvestof "CJ Solvent Black 27"
5,0 vægtdele n-smørsyre-n-butylester
2,0 vægtdele alkylphenolpolyglycolether, OA 9
2,0 vægtdele alkylphenolpolyglycolether, OA 7

EKSEMPEL 8

I 1000 vægtdele af en 4 % CK- eller CKB- eller CKF- eller CZ-opløsning indrørte man et farvestofkoncentrat, der bestod af

0,33 vægtdele gulfarvestof "CJ Solvent Yellow 83"
0,10 vægtdele rødfarvestof "CJ Solvent Red 91"
0,07 vægtdele blåfarvestof "CJ Solvent Blue 44"
5,0 vægtdele n-smørsyre-n-butylester
10,0 vægtdele alkylphenolpolyethylenglycolether, OA 9

EKSEMPEL 9

I 1000 vægtdele af en opløsning af 1.67 % ethylendiaminkomplex af Cu-NCH indrørte man et farvestofkoncentrat, der bestod af

1 vægtedel blåfarvestof "CJ Solvent Blue 70"
8 vægtdele alkylphenolpolyglycolether, OA 9
8 vægtdele n-smørsyre-n-butylester

De foregående eksempler viser, at træbeskyttelsesmidlet ifølge opfindelsen er sammensat på meget forskellig måde, og at de kan emulgeres i vandige opløsninger af forskelligartede træbeskyttelsesmidler.

I sammenligning med de kendte farvestofdispersioner udviser træbeskyttelsesmidlet ifølge opfindelsen betydelige fordele. Da træbeskyttelsesmidlet ifølge opfindelsen ikke indeholder nogen faste partikler, er det stabilere og simplere fremstilleligt end de kendte dispersioner. Desuden bliver ledningsbanerne af træet ved imprægneringer ikke forstoppet med faste partikler, især ved vakuum-tryk-metoden.

Det er særligt fordelagtigt, at de farvestoffer, der foreligger i træbeskyttelsesmidlet ifølge opfindelsen, ikke fixeres på træfiberen ved hjælp af en mere eller mindre vejrbestandig kunstharpiks. De trænger tværtimod ind i træets celler og i cellevæggene og kan som følge deraf ikke mere afskylles af regn. Vejrbestandigheden af den træfarvning, der er frembragt ved imprægnering med træbeskyttelsesmidlet ifølge opfindelsen, afhænger altså ikke af den mere eller mindre udprægede vejrbestandighed af en kunstharpiks, men kun endnu af lysægtigheden af det anvendte, vanduopløselige farvestof.

P a t e n t k r a v:

1. Træbeskyttelsemiddel på basis af en vandig opløsning, der indeholder kobber og/eller zink og et farvestof, og som fixerer sig i træet, k e n d e t e g n e t ved, at det i emulgeret form indeholder et farvestofkoncentrat, der en opløsning af 0,3 til 5 vægtdele vanduopløseligt farvestof og mindst 3 vægtdele ikke-ionogen emulgator i et med vand ikke eller kun i begrænset omfang blandbart opløsningsmiddel, hvorved farvestofindholdet andrager mellem 0,03 og 0,5 vægt-%, beregnet i forhold til den totale vægt af træbeskyttelsesmidlet, og at den ikke-ionogene emulgator er en alkylphenolpolyglycolether eller en fedtsyre- eller fedtalkoholpolyglycolether eller polyethylenglycol, hvorved ethoxyleringen mindst andrager ca. 5 mol ethylenoxid pr. mol hydroxyforbindelse.

2. Træbeskyttelsesmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske opløsningsmiddel har et kogepunkt på mindst 110° C og et afdampningstal på mindst 40.

Frømdragne publikationer: