

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 157594 B

(21) Patentansøgning nr.: 3617/81

(22) Indleveringsdag: 14 aug 1981

(41) Alm. tilgængelig: 19 feb 1982

(44) Fremlagt: 29 jan 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 aug 1980 GB 8026815

(51) Int.Cl.⁵

A 01 N 59/14

A 01 N 25/02

B 27 K 3/52

(71) Ansøger: *Wood-Slimp G.m.b.H.; Graubunden; 7000 Chur, CH

(72) Opfinder: Carl Christian *Bechgaard; DK

(74) Fuldmægtig: Larsen & Birkeholm A/S Skandinavisk Patentbureau

(54) **Flydende fungicid og insekticid middel indeholdende ethylenglycol som bærestof og en borholdig aktiv bestanddel til påføring på et porøst substrat, især træ, samt en fremgangsmåde til behandling af tømmer for at beskytte det mod trædelæggende insekter og råddannende svampe**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3617-81

BESKYTTELSESMIDDEL MED ET PENETRERENDE BÆRESTOF.

Ethylenglykol, eller et andet hygroskopisk glykol eller en anden hygroskopisk væske, er bærestof for et beskyttelsesmiddel, der skal føres ind i et porøst substrat, især for en bor-rig forbindelse (mindst 2% vægt% B_2O_3 , fortrinsvis mindst 35 vægt% B_2O_3), der skal indføres i træ som et beskyttelsesmiddel til bekæmpelse eller forhindring af insekt- eller svampeangreb.

Glykol-bærestoffet gennemtrænger træets ydre flade hurtigere end et vandholdigt bærestof.

DK 157594 B

5 Denne opfindelse vedrører et middel til påføring på
et porøst substrat, såsom tømmer og træbaserede byg-
gematerialer, såsom savsmuldsplader og spånplader,
eller murværk, beton og mørtel, hvilket substrat er
10 udsat for at kunne huse infektioner, såsom svampein-
fektioner, eller er udsat for angreb af ødelæggende
insekter, hvilket middel omfatter et væskeformigt bæ-
restof og en borholdig aktiv bestanddel.

15 Midlet ifølge opfindelsen er af særlig vigtighed for
transporten af borholdige biologisk aktive, navnlig
insekticide og fungicide midler ind i træ enten som
en helbredende behandling mod eksisterende insektang-
reb eller svampenedbrydning eller som en forebyggende
behandling mod kommende infektioner. En særlig side
20 af opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til
behandling af et porøst substrat, såsom træ eller
lignende materialer, med et flydende middel for at
reducere dets modtagelighed for træødelæggende insek-
ter og nedbrydende svampe.

25 Insekticider, herbicider, fungicider og lignende bio-
logisk aktive midler tilføres ofte til materialer,
som de skal beskytte mod insekt-, plante- eller svam-
peinfektioner i form af en opløsning af nævnte aktive
30 stof i en væske. Eksempler på væsker, der hyppigt an-
vendes som bærestoffer og biologisk aktive midler er
vand, mineralsk terpentin eller andre råolieforbin-
delser, og alkoholer med tre eller flere carbonatomer
(se for eksempel US patentskrift nr. 3.305.298). De

bærestoffer, der sædvanligvis anvendes til dette formål, har visse ulemper, idet nogle ikke trækker hurtigt ind i substratet, medens andre medfører brandrisiko eller er på anden måde uacceptable på grund af de skadelige påvirkninger af omgivelserne.

Engelsk patentskrift nr. 937.766 anviser et middel til påføring på tømmer for at gøre det brandhæmmende og i øvrigt også immunt over for insekt- og svampeangreb. Den aktive bestanddel i midlet er natriumoc-taborat, og bærestoffet, det vil sige det fremherskende opløsningsmiddel, er vand. Midlet kan også omfatte en lille mængde, 1-5%, ethylenglycol som befugtningsmiddel. Det nævnte middel anbefales kun til påføring på friskfældet tømmer, sædvanligvis som en vandig pasta, der indeholder op til 40% af den aktive bestanddel. Bor-rige forbindelser difunderer imidlertid, når de påføres tømmer, fra opløsning i vand kun langsomt ind i tømmeret, det vil sige i løbet af nogle uger, til opnåelse af den høje fyldningsgrad, der anses for nødvendig for en fuldstændig beskyttelse af tømmeret, og kan meget let udvaskes, hvis de ikke beskyttes mod kontakt med vand efter påføring. De anbefales til behandling af nysavet tømmer, før det anvendes til byggeri, men anbefales ikke til behandlingen af træ i en bygning og frarådes specielt, hvor der er jordkontakt, og til udvendigt brug, med mindre de er beskyttede af maling.

Ifølge nærværende opfindelse foreligger der et flydende middel til påføring på et porøst substrat, såsom tømmer, der er udsat for at kunne huse infektioner, hvilket flydende middel omfatter

a) som aktiv bestanddel, et stof, der indeholder bundet bor i en mængde svarende til mere end 20 vægtprocent B_2O_3 af stoffet, idet mængden af den aktive bestanddel er tilstrækkelig til at give mindst 10
5 vægtprocent bundet bor, udregnet som B_2O_3 i forhold til midlets vægt.

b) ethylenglycol som væskeformigt bærestof for den aktive bestanddel i en mængde på mindst 50 vægtprocent af midlet og eventuelt
10

c) vand i en mængde på højst 20 vægtprocent af midlet.

15 Det synes muligt, at ethylenglycolen, der benyttes som bærestof i midlet ifølge opfindelsen, idet den er hygroskopisk, trækkes ind i det porøse substrat på grund af dens affinitet til tilstedeværende restfugt, hvadenten fugten findes i fugtigt træ, i murværk, i
20 mørtel, eller i vand bundet til cellulosen i tilsyneladende tørt træ. Det flydende middel ifølge opfindelsen penetrerer porøse substrater hurtigere end vand.

25 Den aktive bestanddel i det flydende middel ifølge opfindelsen er et stof, der indeholder bundet bor i en mængde svarende til mere end 20%, fortrinsvis mere end 25%, navnlig mere end 35% B_2O_3 efter vægt. Eksempler på sådanne forbindelser er boroxid selv, borsyre, boraks (natriumtetraborat decahydrat), boraks
30 pentahydrat, vandfri boraks og forskellige calcium- og ammoniumborater. En anden forbindelse af denne type, som har været meget anvendt til beskyttelse af tømmer, og som er den foretrukne aktive bestanddel i

midlet ifølge den foreliggende opfindelse, er dinatriumoctaborat, et vandopløseligt pulver med den omtrentlige sammensætning $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dette fås i England under det registrerede varemærke "Timbor" og
5 i USA under varemærket "Polybor". Fremstillingen af dinatriumoctaborathydrat er beskrevet i USA patentskrift nr. 2.998.310.

Med et flydende middel indeholdende ethylenglycol som
10 bærestof ifølge den foreliggende opfindelse opnås en hurtig penetration af borrige forbindelser ind i træ og andre porøse substrater ved simple påstrygnings- eller neddykningsteknikker selv uden brug af vacuum eller tryk til at fremme penetreringen, og store
15 mængder af borrige forbindelser kan indføres på denne måde. Midler ifølge den foreliggende opfindelse kan med held påføres træ ud over nysavet tømmer, for eksempel som en helbredende behandling mod infektion.

20 Det har vist sig, at en opløsning bestående af 60 vægtprocent ethylenglycol og 40 vægtprocent natriumoctaborat er uventet stabil ved temperaturer så lave som -20°C , selv om det er nødvendigt at opvarme blandingen til 60°C for at få stoffet opløst. En sådan
25 opløsning kan være lovlig viskøs til at blive påført tømmer ved strygning eller sprøjtning, og den kan så fortyndes med en fortynder, især med vand. Hvis imidlertid vand eller en anden fortynder er til stede i midlet ifølge opfindelsen, bør dets mængde ikke o-
30 verstige 20 vægtprocent af midlet. Det har vist sig, at tilsætning af så lidt som 25 vægtprocent vand til den relativt koncentrerede glycolopløsning kan få den aktive bestanddel til at fælde ud, og selv om bundfaldet kan opløses igen ved opvarmning af blandingen,

- er dette ubekvemt. Den ethylenglycol, der er bærestof for den aktive bestanddel af midlet ifølge den foreliggende opfindelse, synes hurtigt at bane sig vej ind i overfladen af det træ, hvorpå den påføres, medens en vandig opløsning af den aktive bestanddel diffunderer langsommere. Fortynding af ethylenglycolopløsningen med vand bør derfor reduceres til et niveau, som er nødvendigt for at opnå en viskositet, der er til at arbejde med.
- Fortynding af ethylenglycolopløsningen med ethanol, for eksempel 5% ethanol, kan reducere penetringstiden marginalt, men ethanol udgør en brandfare.
- Imprægnering af træ og træprodukter med polyethylenglycol for at gøre dem formstabile (det vil sige forhindre krympning, når træet tørrer ind) har tidligere været foreslået, og med i forslagene har været samtidig at inkorporere et insekticidt, fungicidt eller flammehæmmende middel, hvorpå boraks er et eksempel. I det tilfælde var formålet imidlertid at stabilisere tømmeret, og tilstedeværelsen af insekticidet eller et andet middel i lille mængde har blot været en biomstændighed. I midlet ifølge den foreliggende opfindelse tjener væsken, det vil sige monoethylenglycol, udelukkende som bærer for den aktive bestanddel, som derfor må være til stede i en betydelig mængde - mindst 10 vægtprocent bundet bor, udtrykt som B_2O_3 i forhold til midlets vægt.
- Et typisk middel ifølge den foreliggende opfindelse består efter vægt af:

dinatriumoctaborat

40%

ethylenglycol 60%

Et foretrukket middel ifølge den foreliggende opfindelse består efter vægt af:

5

dinatriumoctaborat	40%
ethylenglycol	51%
vand	9%

10 Midlet ifølge denne opfindelse kan fremstilles ved simpelthen at blande den aktive bestanddel, for eksempel dinatriumoctaborat, med ethylenglycolbærestof-

15 fet; ved en opløsning, der indeholder en stor mængde af den aktive bestanddel, som for eksempel de foretrukne 40%, er det nødvendigt at opvarme blandingen til for eksempel 60°C for at tilvejebringe opløsningen, men når det opløste stof en gang er opløst, viser det ingen tendens til at fælde ud ved afkøling. Dette viser, at det foretrukne middel ifølge denne

20 opfindelse kan være en stabil overmættet opløsning.

Koncentrationen af den aktive bestanddel kan varieres som ønsket for at opnå en ønsket koncentration af bor. Det mest velegnede middel indeholder mere end 20

25 vægtprocent bor beregnet som B_2O_3 , dog er midler, der indeholder 15% eller endog 10% også effektive, omend ikke i samme grad.

Der behøves således en højere koncentration af boraks

30 (36,5% B_2O_3) end af Timbor (67,1% B_2O_3). Imidlertid behøves der normalt den mest pålidelige og stabile koncentration af B_2O_3 , hvilket bevirker, at brugen af borrige forbindelser med et B_2O_3 -indhold på 60% eller mere er at foretrække.

Et middel ifølge opfindelsen kan påføres træ under anvendelse af en hvilken som helst ønsket fremgangsmåde, for eksempel neddykning, sprøjtning eller - mest bekvemt - påstrygning. Det er en fordel ved denne opfindelse, at de mere komplicerede teknikker til udførelse af imprægneringen, såsom tryk- eller vacuumprocesser, normalt ikke behøves, skønt de, hvis det ønskes, kan bruges til midler ifølge denne opfindelse. Vi har målt penetrationshastigheden for midler ifølge opfindelsen, når de stryges på overfladen af træ (fyrresplinttræ med fugtindhold på 19-20%; gran og andre bløde træsorter og selv hårde træsorter som eg og bøg reagerer på samme måde) i en størrelsesorden på 160 g middel pr m² træ. Midler, der indeholder 20 vægtprocent og 40 vægtprocent af den aktive bestanddel penetrerer begge til en dybde på 3-5 mm inden for 24 timer. Penetrationen er i det væsentlige jævn, det vil sige, der er ikke nogen udtalt koncentrationsgradient, og ethylenglycolbærestoffet og den aktive boratbestanddel penetrerer lige hurtigt, det vil sige, der er ikke nogen umiddelbar adskillelse af det opløste stof fra opløsningsmidlet. Senere diffunderer det borrige stof dybere ind i træet, således at penetrationsdybden mindst fordobles i løbet af 20 uger i træ med et fugtindhold på 15-20%, skønt bærestoffet ikke diffunderer så langt ind. Penetrationen af bærestoffet kan iagttages ved tilsætning af frugtfarve til det, og penetrationen af boret ved reaktion med gurkemeje.

Det synes derfor muligt, at ethylenglycolbærestoffet tjener til at trække boret hurtigt ind i den ydre del af træet nær overfladen, og at efterfølgende penetrering, når først et reservoir således er etableret,

foregår ved den samme mekanisme som den, der forårsager den langsomme diffusion som beskrevet i engelsk patentskrift nr. 937.766.

5 Den mere koncentrerede opløsning, for eksempel 40% i modsætning til 20%, synes at trænge hurtigere igennem træet end den mindre koncentrerede ved den indledende behandling af træet med midlet, og yderligere penetration kan opnås ved en anden påføring. Det kan således i nogle tilfælde være fordelagtigt at foretage
10 to påføringer af en mindre koncentreret opløsning for at opnå samme imprægnering. Med en enkelt påføring af 40%-midlet er det muligt at føre borat jævnt ind i de yderste 5 mm af træ i en størrelsesorden på 12 kg pr
15 m³ inden for 24 timer efter påføringen - diffusion til større dybder sker senere.

Det er velkendt, at tilstedeværelsen af borater (såsom dinatriumoctaborat, der foretrækkes ved denne opfindelse) i træ, beskytter træet mod nedbrydning af
20 svampe og insektangreb. Endvidere er det ovennævnte middel med et indhold på 40% natriumoctaborat, ethylenglycol og en lille mængde vand blevet benyttet i praksis og fundet effektivt under forhold, hvor andre
25 helbredende behandlinger er blevet prøvet uden held. Svampearter, der er blevet bekæmpet i angrebet træ i bygninger omfatter *Coniophora cerebella*, *C. putriana*, *Lenzitis sapiara*, *L. tribium*, *Merulius lacrymans*, *Poria vaporaria* og *Paxillus* sp.; i hvert enkelt tilfælde
30 blev stærkt angrebet træ behandlet med et middel ifølge opfindelsen, og svampevæksten døde. Behandlingsmidlet trængte også ind i det omgivende murværk og beton og dræbte den svampedannelse, der havde spredt sig hertil fra træet.

Tømmer i bygninger angrebet af *Xestobium rufivollosum*, *Anobium punctatum*, *A. mollis* og *Callidium Violaceum* er blevet sprøjtet eller strøget med midlet ifølge opfindelsen, og i hvert enkelt tilfælde er alle
5 tegn på angreb, det vil sige frisk larvestøv eller flyvehuller, forsvundet.

Midlet ifølge denne opfindelse, hvori den aktive bestanddel er en bor-rig forbindelse, har den overraskende virkning, at det forbereder overfladen af træet til den efterfølgende maling og således tjener som
10 et grundingsmiddel.

P A T E N T K R A V

1. Flydende fungicidt og insekticidt middel til påføring på et porøst substrat, såsom tømmer og træbaserede byggematerialer, såsom savsmuldsplader og spånplader, eller murværk, beton og mørtel, hvilket substrat er udsat for at kunne huse infektioner, såsom svampeinfektioner, eller er udsat for angreb af ødelæggende insekter, hvilket middel omfatter et væskeformigt bærestof og en bor-holdig aktiv bestanddel, k e n d e t e g n e t v e d , at midlet i det væsentlige består af a) som aktiv bestanddel, et stof, der indeholder bundet bor i en mængde svarende til mere end 20 vægtprocent B_2O_3 af stoffet, idet mængden af den aktive bestanddel er tilstrækkelig til at give mindst 10 vægtprocent bundet bor, udregnet som B_2O_3 , i forhold til midlets vægt; b) ethylenglycol som væskeformigt bærestof for den aktive bestanddel i en mængde på mindst 50 vægtprocent af midlet, og om ønsket c) vand i en mængde på højst 20 vægtprocent af midlet.

2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t v e d , at den aktive bestanddel a) indeholder bundet bor i en mængde svarende til mere end 35 vægtprocent B_2O_3 .

3. Middel ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t v e d , at den aktive bestanddel a) udvælges blandt (I) boroxid, (II) boraks, (III) borakspentahydrat, (IV) vandfrit boraks og (V) et dinatriumoctaborat.

4. Middel ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e -

t e g n e t v e d , at den aktive bestanddel a) er til stede i en mængde på 20 - 40 vægtprocent af den aktive bestanddel (a) plus ethylenglycol (b).

5 5. Middel ifølge et af kravene 1-4, k e n d e -
t e g n e t v e d , at mængden af den aktive bestanddel a) er tilstrækkelig til at give mindst 15 vægtprocent af midlet som bundet bor, beregnet som B_2O_3 .

10

6. Middel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t v e d , at den aktive bestanddel a) er et dinatriumoctaborat i en mængde på 20-40 vægtprocent af midlet.

15

7. Fremgangsmåde til behandling af tømmer for at reducere dets modtagelighed for træødelæggende insekter og råddannende svampe omfattende en gennemtrængen ind i træet af et middel ifølge ethvert af kravene 1-6.

20