



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 56473

C (45) Patentti myönnetty 11 02 1980
Patent meddelat

(51) Kv.lk.²/Int.Cl.² A 01 N 9/20
B 27 K 3/50

(21) Patentihakemus — Patentansökning	750486
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.02.75
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	21.02.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	07.09.75
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.79
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	06.03.74

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2410603.4

- (71) BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Ernst-Heinrich Pommer, Limburgerhof, Wolfgang Reuther, Ziegelhausen, Paul Raff, Ludwigshafen am Rhein, Reimer Goettsche, Baden-Baden, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Puunsuojausfungisidi - Fungicid för träskydd

Käsiteltävänä oleva keksintö koskee puunsuojausfungisidia, joka sisältää N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuolojen johdannaisia.

Monissa tapauksissa puuta on suojeltava eläin- ja sienituholaisilta, koska nämä lyhyessä ajassa saattavat tuhota puuaineksen.

Tunnetusti puuta voidaan suojata sienituholaisilta lukuisilla epäorgaanisilla ja orgaanisilla yhdisteillä. Kuitenkin monet näistä yhdisteistä huuhtoutuvat tai haihtuvat puusta lyhyemmän tai pidemmän ajan kuluttua.

Tunnetusti N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinilla (NCH) ja sen suoloilla on hyvä fungisidinen teho. Koska N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin alkalisuolat liukenevat suhteellisen hyvin veteen on olemassa vaara, että sään vaikutuksesta nämä suolat huuhtoutuvat puusta. N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuolat ovat erittäin niukkaliukoisia veteen ja siten niitä ei vesiliuoksina voida käyttää puun täyssuojauksessa. Sama koskee N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin aluminiumsulan ja N-fluoridimetyylikloorimetyyli-*taali*-imidin seosten käyttöä, koska vastaava aluminiumsuolet on veteen erittäin niukkaliukoinen eikä siten sovellu käytettäväksi vesiliuoksena puun täyssuojaukseen.

Tunnetusti käytetään lisäksi fungisidina alkalihydroksidin ja N-nitroso-

N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuolaa, esim. sinkkisuolaa (DE-hakemusjulkaisu 1 817 571). Kuitenkin tämän fungisidin tunkeutuminen puuhun on vähäistä.

Havaittiin, että fungisidilla ei ole yllä kuvattuja haittoja kun se sisältää N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuolan ja amiini-yhdisteen kompleksiyhdistettä.

N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuola on erityisesti kupari-, sinkki-, kadmium-, nikkeli- tai kobolttisuola ja amiiniyhdiste on erityisesti ammoniakki, primäärinen, sekundäärinen tai tertiäärinen amiini tai epäorgaaninen tai orgaaninen yhdiste, jonka molekyylissä on amiinifunktio. Kompleksi voidaan valmistaa antamalla N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuolan reagoida ammoniakin, amiinin tai yhdisteen kanssa, jolla on amiinifunktio. Valmistus voi myös tapahtua siten, että annetaan vastaavien vesiliukoisten raskasmetalli-amiinikompleksien reagoida N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin alkali- tai amiinisuolojen kanssa. N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuolojen ja aminoryhmäpitoisten yhdisteiden kompleksit ovat erittäin helppoliukoisia vesipitoisiin väliaineisiin.

Puun käsittely N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetalli-amiinikompleksien muodossa olevalla fungisidilla voi tapahtua siten, että paineessa tai painetta suojattavaa puuainesta kyllästetään, ruiskutetaan tai sivelään fungisidin vesiliuoksella ja puuaines kuivataan. Kuivattaessa ilman sisältämä hiilidioksidi ja puun luontaiset hapot muuttavat N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin liukoiset raskasmetalli-amiinisuolat niukkaliukoisiksi raskasmetallisuoloiksi, jolloin saavutetaan kestävä suoja sienituhoja vastaan. Ilman sisältämän hiilidioksidin asemasta voidaan kyllästetyn puun jälkikäsittelyyn käyttää myös hiilidioksidia tai muita epäorgaanisia tai orgaanisia happoja, esim. laimeata rikkihappoa tai etikkahappoa.

Käyttömäärät ovat 0,5-10 kg tehoainetta/m³ puuta ja kyllästysliuosten konsentraatio on 0,1-10 paino-% tehoainetta, mieluiten 1-2 %. Haluttaessa voidaan käyttää pinta-aktiivisia aineita.

Fungisidi tehoaa erityisen hyvin puuta tuhoaviin sieniin ja lahottajasieniin.

N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuolojen, erityisesti kupari-, sinkki-, kadmium-, nikkeli- tai kobolttisuolojen kompleksointiin sopivat melkein kaikki amiinipitoiset yhdisteet, esim. ammoniakki, metyyli-, etyyli- tai propyyliamiini, dimetyyliamiini, trietyyliamiini, korkeammat sekundääriset ja tertiääriset amiinit, etyleeniamiini, etyleenidiamiini, propyleenidiamiini, heksametyleenidiamiini, dietyleenitetramiini, tetraetyleenipentamiini, dietyleenitriamiini, dipropyleenitriamiini, tripropyleenitetramiini ja polyamiinit, joissa on primäärisiä, sekundäärisiä ja tertiäärisiä amiiniryhmiä. Raskasmetallisuolojen

kompleksointiin sopivat myös orgaaniset ja epäorgaaniset yhdisteet, joissa amiinifunktion lisäksi on muita funktiorhymiä, esim. hydroksyyli-, urea-, karboksyyli- ja fenoliryhmiä kuten amiiniryhmiä sisältävät etanoliamiini, aminokarbonihapot ja fenoliformaldehydikondensaatiotuotteet ja lisäksi esim. emäksisiä amiiniryhmiä sisältävät heterosyklit kuten 2-okso-5-alkyyliheksahydro-1,3,5-triaatsiin, imidatsolit ja pyrimidiinit. Myös aminoryhmiä sisältävät epäorgaaniset yhdisteet, esim. hydroksyyliamiini ja hydratsiini ovat sopivia muutettaessa N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuolat vesiliukoiksi kompleksisuoloiksi.

N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin vesiliukoisten raskasmetallisuolojen puunsuojausaineiden ja puunsuojausliuosten koostumus voi esim. olla seuraava:

Esimerkki 1

Puunsuojausaineen koostumus:

56,0 paino-% N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin kaliumsuolaa
44,0 paino-% kuparidi(etyleenidiamino)sulfaattia
100,0 paino-%.

Esimerkki 2

Puunsuojausaineen koostumus:

38,0 % N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin sykloheksyyliamiinisulolaa
62,0 % kuparidi(etyleenidiamino)nitraattia
100,0 %.

Esimerkki 3

Puunsuojausaineen koostumus:

53,0 % N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin natriumsulolaa
47,0 % kuparidi(propyleenidiamino)sulfaattia
100,0%.

Puun täyskyllystyksessä kattilatyhjöpainemenetelmässä esimerkkien 1-3 vesiliuoksen käyttökonsentraatio on 1-2 paino-% yllä mainittuja puunsuojausaineita. Sivellessä ja ruiskutettaessa on käyttökonsentraation oltava n. 3-7 %, erityisesti 5 %.

Esimerkki 4

Puunsuojausaineliuoksen valmistus:

Lisätään 100 paino-osaan N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin kaliumsulolan 0,6 %:sta vesiliuosta 1,2 osaa liuosta, jossa on
33 % $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
20 % dietyleenitetramiinia
47 % H_2O .

Esimerkki 5

Lisätään 100 osaan N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin natrium-suolan 0,6 %:sta vesiliuosta 1,2 osaa liuosta, jossa on 33 osaa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
25 osaa tetraetyleenipentamiinia
62 osaa H_2O .

Esimerkki 6

Lisätään 100 osaan N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin kalium-suolan 0,6 %:sta vesiliuosta 1,2 osaa liuosta, jossa on 33 % $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
20 % dietyleenitriamiinia
47 % H_2O .

Esimerkki 7

Lisätään 100 osaan N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin kalium-suolan 0,6 %:sta vesiliuosta 1,0 osaa liuosta, jossa on
46 % $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
20 % etyleenidiamiinia
34 % H_2O .

Esimerkki 8

Lisätään 100 osaan N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin natrium-suolan 0,6 %:sta vesiliuosta 1,3 osaa liuosta, jossa on 35 % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
18 % propyleenidiamiinia
47 % H_2O .

Esimerkki 9

Lisätään 100 osaan N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin kalium-suolan 0,6 %:sta vesiliuosta 1,5 osaa liuosta, jossa on
25 % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
25 % H_3BO_3
21 % dipropyleenitriamiinia
29 % H_2O .

Esimerkki 10

Lisätään 100 osaan N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin natrium-suolan 0,5 %:sta vesiliuosta 1,5 osaa liuosta, jossa on
25 % $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
25 % H_3BO_3
21 % dietyleenitriamiinia
29 % H_2O .

Lisäämällä tunnettuja diffundoituvia puunsuojausaineita, esim. booriyhdisteitä, voi kosteuden aiheuttaman N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiini-suolojen puuhun kiinnittymisen jälkeen tapahtua diffundoituminen kyllästämättömissä sisäosissa, mikä merkitsee lisäsuojaa.

N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin vesiliukoisten raskasmetalli-amiinikompleksien, erityisesti kupari- ja sinkkiamiinikompleksien liuoksia voidaan myös valmistaa esim. seuraavasti:

N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuolat liuotetaan sekoittimessa vedessä tai vedettäkin kompleksointiin tarvittavaan vähimmäis-amiinimäärään.

Esimerkki 11

Lisätään 100 osaan N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin kuparisuolaa 600 osaa imidatsolia ja lämmitetään sekoittaen 50°C:een. Kompleksisuola muodostuu lyhyehkön ajan kuluttua. Tämän jälkeen reaktioseos laimennetaan vedellä 5000 osaksi.

Esimerkki 12

Puunsuojausaineen koostumus:

35 osaa N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin kuparisuolaa
25 osaa monoetanoliamiinia
40 osaa H₂O.

Esimerkki 13

Puunsuojausaineen koostumus:

35 osaa N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin nikkelisuolaa
15 osaa dietyleenitriamiinia
50 osaa H₂O.

Esimerkki 14

Puunsuojausaineen koostumus:

35 osaa N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin kobolttisuolaa
16 osaa dipropyleenitriamiinia
49 osaa H₂O.

Esimerkki 15

Puunsuojausaineen koostumus:

35 osaa N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin kuparisuolaa
35 osaa tripropyleenitetramiinia
35 osaa boorihappoa
45 osaa H₂O.

Mainituissa esimerkeissä käytettiin n. ekvivalenttimääriä raskasmetallisuoloja ja N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin suoloja, jolloin puun kyllästämisen jälkeen N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiini voitiin lähes täysin kiinnittää raskasmetallisuolojensa muodossa. Mutta suhde voidaan valita myös siten, että puunsuojausaineisiin lisätään N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin alkali- tai amiinisuolojen ylimäärä, jotta kiinnittymisen jälkeen puuhun jäisi muitakin diffundoitumiskykyisiä tehoaineita.

Tunnettuihin, alkalihydroksidia ja N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin sinkkisuolaa sisältäviin fungisideihin (DT-OS 1 817 579) verrattuina keksinnön mukaisten fungisidien tunkeutumissyvyys puuhun on huomattavasti suurempi. Tämä fungisidin tunkeutumissyvyys on erittäin tärkeää vaikeasti kyllästettävien puiden, esim. kuusen kohdalla suojattaessa pysyvästi puuta tuhosieniltä.

Esimerkki 16

Viisi kuusipuurunkoa, pituus 110-120 cm ja mantopuuleveys n. 5 cm, kyllästettiin kattilatyhjöpainemenetelmässä (tunti vakuumissa 30-60 torr, kyllästysaika kaksi tuntia paineessa 8 aty) esimerkin 12 mukaisella fungisidiliuoksella, joka oli laimennettu vedellä pitoisuuteen 1 paino-% N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin kuparisuolaa. Paine-kyllästykseen päätyttyä voidaan NCH:n kuparisuola osoittaa mantopuun koko leveydeltä (5 cm). Vertailun vuoksi käsiteltiin vastaavalla tavalla kuusipuurunkoja tunnetulla 2 %:lla fungisidiliuoksella, joka valmistettiin seuraavasti: 67 paino-osaa $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ liuotettiin 1800 osaan vettä ja lisättiin 460 osaa 2-n natriumhydroksidiliuosta. Tähän liuokseen liuotettiin sekoittaen 50,8 osaa N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin 98 %:sta natriumsuolaa ja täytetään vedellä 2500 osaksi.

Osoitusaineen (5 % rautakloridiliuos) ruiskuttamisen jälkeen voitiin rungoista leikatuissa puukiekoissa osoittaa tunkeutumissyvyys vain 0,5-1 cm.

N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuolaan perustuva puunsuojausfungisidi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin raskasmetallisuolan ja amiiniyhdisteen kompleksiyhdistettä.

Patentkrav

Fungicid för träskydd baserad på ett tungmetallsalt av N-nitroso-N-cyklohexylhydroxylamin, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en komplexförening av ett tungmetallsalt av N-nitroso-N-cyklohexylhydroxylamin och en aminförening.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 1985/74 (B 27 K 3/50).