



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 149725

(51) Int. cl.³ B 27 K 3/52

(21) Patentsøknad nr. 781677

(22) Inngitt 11.05.78

(24) Løpedag 11.05.78

(41) Alment tilgjengelig fra 14.11.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 05.03.84

(30) Prioritet begjært 12.05.77, Storbritannia, 20089/77

(54) Oppfinnelsens benevnelse Preserverende middel for vegetabilske materialer
og anvendelse av dette.

(71)(73) Søker/Patenthaver CUPRINOL LIMITED,
Adderwell, Frome,
Somerset BA11 1NL,
England.

(72) Oppfinner EDWARD AUSTIN HILDITCH,
Frome, Somerset,
England.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr.ing. K.O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) utl. skrift nr 128314 (B27K 3/52),
Svensk (SE) utl. skrift nr 401996 (B27K 3/52).

Foreliggende oppfinnelse vedrører et conserverende middel omfattende en vandig løsning av en forbindelse av et conserverende metall og bestemte organiske syrer som er oppløst og nøytralisert ved hjelp av ammoniakk eller en ammoniumforbindelse. Oppfinnelsen vedrører også anvendelsen av et slikt middel for konservering av vegetabiliske materialer.

Nytten av forbindelser av kobolt, jern, mangan, nikkel og spesielt kobber og sink (heretter samlet kalt "conserverende metaller") som treconserverende midler har vært kjent i lang tid. Anvendelsen av slike forbindelser, spesielt av kobber som jordbruks- og hagebruks fungicider er også kjent. For å analysere kobberet eller andre metallforbindelser på tre på egnet måte for å få det til å virke som en trebeskyttelse, er det nødvendig først å oppløse forbindelsen i en bærevæske som er i stand til å trengre inn i treet. Det er videre nødvendig, hvis denne resulterende trebeskyttende virkningen skal vare tilstrekkelig lenge, at etter behandling og fordampning av bærevæskan, bør sammen med en hver begynnelses "herdings"- eller fikseringsperiode, den metallforbindelsen som treet er impregnert med kunne utvaskes ved påvirkning av vann. Mange måter har vært foreslått for å oppnå dette. F.eks. har det vært foreslått å bruke en vannuløselig metallforbindelse som er lett løselig i et organisk løsningsmiddel, slik at den vannuløselige metallforbindelsen forblir i treverket etter fordampning av tre organiske løsningsmidler som anvendes som bærer. Eksempler på slike forbindelser er kobbersalter av naftensyre eller av de organiske syrene som fremstilles ved kock eller oxoprosesser såsom 2-etylheksansyre, 3,3,5 trimetylnonansyre eller blandinger av slike syrer som er tilgjengelige under forskjellige handelsnavn, f.eks. Acid 810, Versatic 10 og Cekanonsyre.

Disse syrene har i seg selv fungicide og/eller insekticide egenskaper og, skjønt disse er mye svakere enn kobberets og de andre conserverende metallenes, kan disse syrene fordi de normalt er tilstrekkelig i en vektmengde som er flere

149725

2

ganger større enn metallets , positivt bidra til kombinasjonens virkning, spesielt i tilfeller hvor det foreligger sopparter som kan tolerere relativt store mengder av kobber eller annet metall. Syren og metallet er normalt tilstede i støkiometriske forhold, men imidlertid kan et syreoverskudd foreligge eller hvor en basisk metallforbindelse kan dannes såsom med sink, kan man bruke mindre enn ekvivalent syre for hver ekvivalent metall. Blandinger av denne typen basert på kobbernaftenat har vært tilgjengelig for kommersielt bruk i ca. 60 år og er gjenstand for mange nasjonale standarder som britisk standard 3770 og 5056. Lignende materialer basert på de overfor nevnte forgrenetkjedede karboksylsyrer såsom 2-etylheksansyre og 3,3,5 trimetylnonansyre, har også vært i kommersiell bruk i flere år, selv om de er senere utviklet.

Fordi disse materialene brukes i løsning i organiske løsningsmiddelbærere (som white spirit, parafin eller beslektede alifatiske eller aromatiske løsningsmidler), trenger de meget lett inn i tre eller annet porøst materiale, men, i visse situasjoner nødvendiggjør kravene til effektiv beskyttelse av tømmer eller annet materiale impregnering av væsken gjennom hele materialet. Slike prosesser benytter store volumer bærevæske som på grunn av prisen på slike væsker, gjør prosessen uøkonomisk, og også kan medføre fare for brann eller helsemessige skader.

Disse beskyttende metaller, spesielt kobber, og disse syrene har også noe fungicid virkning ved påføring på planter, og som når blandinger bestående metall og syre anvendes for preservering av tømmer, er det nødvendig ved behandling av planter at komposisjonen påføres i form av en løsning men at etter påføring bør den preserverende blanding stå i utvasking av vann. Imidlertid kan organiske løsningsmidler representere en meget alvorlig fare for brann og helseskader ved fri påføring på planter, og i noen tilfeller forårsake skade på plantene. Videre bør organiske løsningsmidler unngås såvidt mulig for husbruk, hvor komposisjonene ikke kan lagres under ideelle betingelser og kan behandles feil.

Vann er en billig bærevæske, og en alternativ måte for avsetning av forbindelser av kobber eller andre metaller i tre på en slik måte at de vil motstå utlutning med vann, er å fremstille en oppløsning av forbindelsen i vann på en slik måte at etter impregnering i treet eller påføring på planten, opptrer en kjemisk endring, hvorved det tidligere løselige metall avsettes i en uløselig form. En slik metode innbefatter oppløsning av kobber eller annen metallforbindelse i en løsning av ammoniakk eller av et ammoniumsalt som ammoniumkarbonat eller bikarbonat, slik at etter behandling fordamper ammoniakken og levner kobberforbindelsen i den ønskede vannuløselige formen. Britisk patent nr. 599.443 beskriver for eksempel oppløsning ved slike metoder av kobber og sinksalter av naftensyrer og deres derivater, mettede og umettede karboksylsyrer som inneholder mer enn 10 karbonatomer av abietinsyre og bruken av den for preservering av tekstilmateriale. Britisk patent nr. 1.379.095 beskriver anvendelsen av "normale", dvs. rettkjedede fett-syrer som inneholder fra 6 til 11 karbonatomer pr. molekyl (generelt kaprylsyre) oppløst på denne måten for tre-preservering og beskriver at karboksylsyren som inneholder mer enn 11 mindre enn 6 karbonatomer, er utilfredsstillende av en eller annen grunn som tre-preserveringsmiddel.

Formålet for foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe et preserverende middel av den innledningsvis nevnte art uten de ovenfor nevnte egenskaper. Dette oppnås ifølge oppfinnelsen ved at den organiske syren er en syre valgt fra forgrenede karboksylsyrer, dicyklopentadien-monokarboksylsyrer og dicyklopentadien-dikarboksylsyrer.

Beskyttelse av planter og andre vegetabiliske materialer mot soppangrep kan oppnås ved å påføre disse den vandige løsningen ifølge oppfinnelsen.

Oppfinneren har overraskende funnet at disse metalliske forbindelser av forgrenede karboksylsyrer, spesielt alifatisk karboksylsyre slik som sådanne som kan fremstilles ved koch og også oxoprosessene og metalliske forbindelser

149725

4

av mono og dikarboksytsyrederivater av dicyklopentadien kan brukes i et vandig medium for impregnering av tre og andre organiske fiberprodukter når de er oppløst ved hjelp av ammoniakk.

5

Således består foreliggende oppfinnelse av en vandig løsning som inneholder:

10 a) en forbindelse av et conserverende metall fortrinnsvis valgt fra gruppen bestående av kobber, sink, kobolt, jern, mangan og nikkel,

15 b) en organisk syre som er valgt fra gruppen bestående av forgrenede karboksylsyrer, dicyklopentadien-mono-karboksylsyrer og dicyklopentadien-di-karboksylsyrer, og

c) ammoniakk, ammoniumforbindelse og blandinger derav,

20 en mengde som i det minste er tilstrekkelig til å oppløse nevnte forbindelse (a) og å nøytralisere nevnte organiske syre (b).

25 Denne vandige løsning kan brukes for conservering av porøse organiske materialer som tre ved å overføre den på slike materialer ved metoder som impregnering, belegg etc. Løsningen er også anvendelig som et jordbruks- og hagebruks fungicid ved påføring på plantene som skal behandles.

30 Det conserverende metallet i forbindelse (a) er fortrinnsvis kobber, sink, kobolt, jern, mangan eller nikkel, særlig foretrukket kobber, sink eller kobolt og helst kobber. Forbindelsen selv er fortrinnsvis uløselig i vann men løselig i en vandig ammoniakkløsning. Eksempler på slike forbindelser er kobber-II-oksyd, kobberkarbonat, kobberhydroksyd
35 (kobberhydrat), kobber-I-oksyd, basisk kobber II-acetat, kobberacenat, kobberacenitt, kobberacetoacenitt (parisgrønt), naturlig forekommende basiske kobberkarbonatmalmer (som malakitt og blå aceritt), sinkacenat, sinkkarbonat, sinkoksyd, koboltacenat og kobolthydroksyd (kobolt-hydrat).

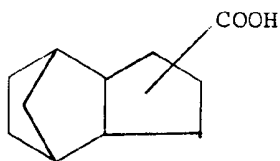
Kobber-metall kan også brukes som kobberkilde forutsatt at et egnet solubiliseringmiddel, f.eks. luft, er tilstede for å sikre at tilstrekkelig kobber er oppløst. Foretrukket er kobber-I-oksyd, kobber-karbonat eller kobberhydroksyd.

- 5 Materialet som brukes trenger ikke å være rene kjemikalier, men kan være industri-kjemikalier som inneholder en større eller mindre andel av det preserverende metallet enn formelen angir.
- 10 Den andre komponenten (b) i blandingen er en organisk syre. Når den organiske syren er en forgrenet karboksylsyre, er den fortrinnsvis en alifatisk syre og har fortrinnsvis fra 6-20, særlig fra 7-13 og helst 8-10 karbonatomer i molekylet, og den kan ha en eller flere
- 15 aromatiske substituenten. En enkel sådan syre eller en blanding av to eller flere slike syrer kan anvendes, og det er mulig å bruke enten den rene syren eller et handelsprodukt. Blandinger av isomerer av oktan, nonan og andre syrer er kommersielt tilgjengelige som "iso-oktan-syre",
- 20 "isononansyre" etc., og blandinger av isomere av syrer med forskjellig antall karbonatomer i molekylet er tilgjengelig under slike handelsnavn som Acid 810 (AKZO), Versatic 10 (Shell) og Cekanoic acid (Ugine Kuhlmann).
- 25 Alternativt, eller i tillegg til de forgrenede karboksylsyrer, er det mulig å bruke mono- og dikarboksylsyrer avledet fra dicyklopentadien. Slike syrer er beskrevet av Con Boye Cornils og Rita Payes i Chemiker Zeitung, særtrykk 98 (1974) sidene 70-76.

30

Eksemplene omfatter en-basiske syrer med formelen

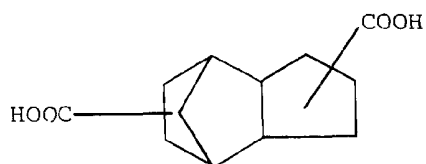
35



149725

- 6
dvs. tricyklo [5.2.1.0^{2,6}] dekan-3(4)-karboksylsyre og di-basiske syrer med formeler

5



- 10 En blanding av tricyklo[5,2,1,0^{2,6}] dekan-3-karboksylsyre og tricyklo [5.2.1.0^{2,6}] dekan-4-karboksylsyre er tilgjengelig under handelsnavnet "TCD acid S" og blandinger av de di-basiske syrene er tilgjengelig under handelsnavnet "TCD acid DS", begge fra Ruhrchemie AG.

15

Oppfinneren har funnet at de organiske syrer som brukes i de vandige løsningene ifølge foreliggende oppfinnelse, har når de brukes i en slik løsning, fordelene av bedre anti-soppvirkning fremfor tidligere brukte typer syrer, f.eks. rett-kjedede C₆ til C₁₁ syrer. Skjønt oppfinneren ikke ønsker å være bundet av noen teori antar han at den molekylære konfigurasjonen til de anvendte organiske syrene ifølge foreliggende oppfinnelse tillater en raskere inntrengning i cellene i treet og lignende materialer.

25

Andelen av organisk syre til preserverende metall kan være slik som det kreves ved enkel støkiometri, dvs. en ekvivalent metall pr. ekvivalent syre, hvorved etter fordampning av ammoniakk vil et enkelt salt av metall og syren avsettes.

30

Det vil derfor være klart at det i stedet for å bruke en separat syre og en preserverende metallforbindelse i den vandige løsningen ifølge oppfinnelsen, kan syren og en metallforbindelse først være blitt omsatt til et preserverende metallsalt av syren, og dette saltet kan settes

35

som sådant til den vandige løsningen, og i så tilfelle må mengden av ammoniakkforbindelsen som tilsettes, være slik at det oppløser den preserverende metallorganiske syreforbindelsen som er fremstilt forut.

- Syremengden kan være mindre enn den støkiometriske andel, og i dette tilfelle kan den utfelte forbindelsen være et basisk salt eller en blanding av et enkelt salt av syre og et fullstendig uorganisk salt slik som et karbonat eller
- 5 basisk karbonat eller blandinger derav. Anvendelsen av et forhold syre til metall slik at bare en del av den avsatte forbindelsen er i form av et salt av den organiske syren og en del er i form av et uorganisk salt, kan være spesielt økonomisk fordelaktig. I et slikt tilfelle kan syremengden
- 10 reduseres til hvilket som helst ønsket nivå forutsatt at tilstrekkelig er igjen til å gi den ønskede anti-soppvirkning. Syren kan også foreligge i større mengde enn den støkiometriske andel.
- 15 Den tredje essensielle komponent i den vandige løsningen er en vannløselig ammoniakk- og/eller ammoniumforbindelse. Denne forbindelsen kan være et ammoniumsalt, fortrinnsvis ammoniumkarbonat eller ammoniumdikarbonat eller ammoniakk selv eller en blanding av et slikt salt og ammoniakk, helst
- 20 en blanding av ammoniumkarbonat og ammoniakk. Mengden av tilstedeværende ammoniakk, enten som ammoniakk i seg selv eller i form av et ammoniumsalt, bør minst være tilstrekkelig til fullstendig å kompleksere metallet. Når det
- 25 preserverende metallet f.eks. er kobber, er det minimale molare forholdet at ammoniakk til kobber for fullstendig å kompleksere kobberet 4:1. For de fleste formål foretrekkes det at ammoniakk er tilstede i noe overskudd. Når både ammoniumkarbonat og ammoniakk anvendes, bør forholdet
- 30 ammoniumkarbonat til ammoniakk og det totale overskuddet av hver velges med tanke på den eventuelle anvendelsen av løsningen. I en løsning som f.eks. inneholder 4 mol ammoniumkarbonat pr. gram atomkobber og med en høy kobberkonsentrasjon, trengs bare en liten ammoniakkmengde å tilsettes for
- 35 å gi en stabil løsning, men hvis imidlertid kobberkonsentrasjonen i løsningen er lav, må et mye større overskudd brukes. Ammoniakkmengden må altså være minst tilstrekkelig til fullstendig å nøytralisere den tilstedeværende karboksylsyren for å sikre oppløsning av syren.

149725

8

Løsningen fremstilles fortrinnsvis ved å blande kobber eller annen preserverende metallforbindelse med en vandig løsning av ammoniakk og/eller ammoniumforbindelse. Karboksylsyren kan settes til ammoniakkløsningen av metallforbindelsen ved hvilket som helst fremstillingstrinn, og alternativt kan en separat løsning fremstilles ved først å tilsette tilstrekkelig ammoniakkløsning, fortrinnsvis fortynnet av sikkerhetsgrunner, til den organiske syren for å nøytralisere den, og så blande denne løsningen med løsningen av preserverende metallforbindelse. Som et videre alternativ hvor et salt av det preserverende metallet og den organiske syren anvendes ab initio, kan saltet, ammoniakken og/eller ammoniumforbindelsen med vannet blandes sammen i en enkel operasjon. Fremstillingen av løsningen utføres fortrinnsvis ved omgivelsestemperatur, skjønt den forløper ganske tilfredsstillende ved temperatur under romtemperatur, hvilket har den fordel at ammoniakktapet reduseres. Hvis varme tilføres, må man passe på å unngå for sterk fordampning av ammoniakk.

En alternativ fremstillingsmetode er å oppløse en uorganisk forbindelse av det preserverende metallet i en vandig løsning av ammoniakk og føre karbondioksyd gjennom denne løsningen. Karboksylsyrekomponenten tilsettes så på en av de allerede beskrevne måter.

Andre materialer hvilke er kjent som trepreserveringsmidler (f.eks. forbindelser av arsen og/eller bor), voksemulsjoner, harpiksemulsjoner og fargestoffer, kan settes til disse løsningene for anvendelse i enhver situasjon hvor deres ytterligere egenskaper kan ha verdi. Videre kan vandige løsninger ifølge foreliggende oppfinnelse med fordel blandes med akrylharpiksemulsjoner, styrenakrylharpiksemulsjoner, polyvinylacetatemulsjoner, naturlig latex eller lignende emulsjoner og spesielt, med slike emulsjoner med en fin partikkelstørrelse som er beskrevet i tysk patent nr. 2.531.895. Den resulterende blandingen kan brukes som et kombinert preserveringsmiddel og finish for å bevare det naturlige utseende til tømmer eller annet materiale som den

resulterende komposisjonen påføres.

Påføringen av løsningen på porøst organisk materiale kan foretas ved enhver kjent metode for konvensjonelle løsninger av denne type, f.eks. lang eller kort bløting, sprøyting, metoder som innbefatter anvendelse av vakuum og/eller trykk eller enkel kontakt av løsningen med overflaten av materialet som skal behandles. Behandlingen utføres fortrinnsvis med en trykkteknikk, f.eks. av de typer som er kjent som "Bethell", "Lowry" eller "Reuping", og løsningen kan også tilføres ved enkel neddykning av tømmeret i løsningen av i et tilstrekkelig langt tidsrom, og disse metoder brukes fortrinnsvis for behandling av eldre tømmer. Løsninger kan likeledes brukes for å behandle yngre tømmer ved diffusjon f.eks. ved "Boucherie Prosessene", eller ved hvilken som helst annen velkjent teknikk hvori preservativer diffunderer inn i fuktig ved. Løsningen kan også fortykkes til en pasta ved hjelp av egnede additiver hvilke gir blandinger som kan påføres som en pasta in situ på utsiden av stolper, jernbanesviller og andre tømmergjenstander som alt er i bruk for å gi ytterligere preservering. Hvor vandige løsninger blandes som overfor beskrevet med en emulsjon for å tilveiebringe en kombinert preservering og finish, påføres den resulterende blandingen fortrinnsvis på tømmerets overflate ved børster eller spray.

Skjønt midlene ifølge foreliggende oppfinnelse har særlig verdi ved behandling av fast tømmer, og av denne grunn er behandlingen av fast tømmer beskrevet i detalj ovenfor, kan de også ved å anvende egnede påføringsteknikker brukes for behandling av trestykker eller andre fibermaterialer innbefattende papir-pulp, tekstiler, rep, tauverk og lær, og anordninger for behandling av disse materialer vil være velkjent for en fagmann.

De preserverende midler ifølge foreliggende oppfinnelse, spesielt de som inneholder kobber som et preserverende metall, er også egnet for behandling av frø eller voksne planter i jordbruk, hagebruk eller private hager for å for-

149725

10

hindre vekst og spredning av soppsykdommer. Løsningen kan påføres ved enhver metode som brukes for påføring av kjente fungicide løsninger, men applikeres fortrinnsvis ved sprøy-
5 tning. Løsningen ifølge oppfinnelsen har den samme eller bedre preserverende effekt mot soppsykdommer enn kjente komposisjoner og har bedre motstand mot avvasking og for-
blir derfor aktive på applikasjonsstedet i en lengre peri-
ode.

10 Oppfinnelsen belyses videre ved de følgende eksempler hvor andeler er gitt som vektdeler.

15

20

25

30

35

Eksempel 1

120 g pulverisert kobberhydroksyd og 200 g ammoniumkarbonat ble oppløst i en blanding av 200 g vandig ammoniakk (spesifikk vekt 0,88) og 758 g vann. Den resulterende oppløsning kalles heretter "komponent 1".

I mellomtiden ble 248 g kommersielt tertiær karboksylsyre med handelsnavnet Versatic 10 oppløst i en blanding av 220 g vandig ammoniakk (spesifikk vekt 0,88) og 423 g vann, hvilket ga en løsning som i det følgende kalles "komponent 2".

For å fremstille en konsentrert løsning ble 50 ml av komponent 1 blandet med 40 ml av komponent 2. Blandingen var en klar blå løsning som forble stabil over et tidsrom på 3 md. Denne konsentrerte løsningen inneholdt 3,40 kobber og ble brukt som sådan i de biologiske forsøkene beskrevet i eks. 30.

Når den konsentrerte løsningen ble fortynnet med 10 ganger volumet med vann, ble en felling dannet, men det ble funnet at tilsetning av en ytterligere liten mengde ammoniakk, bevirket stabilisering av løsningen. Følgelig ble en fortynnet løsning fremstilt ved å blande 50 ml av den konsentrerte løsningen, 40 ml vandig ammoniakk (spesifikk vekt 0,88) og 500 ml vann, og denne løsningen forble stabil over 3 md.

Eksempel 2

Fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 1 ble gjentatt, unntatt at komponent 2 ble erstattet med komponent 3, en løsning inneholdende 108 g Acid 810 (AKZO), 110 g vandig ammoniakk (spesifikk vekt 0,88) og 282 g vann. Både konsentrerte og fortynnede oppløsninger fremstilt ifølge fremgangsmåten fra eksempel 1 var klare, blå, stabile løsninger.

149725

12

Eksempler 3 - 8

5 Fremgangsmåten som er beskrevet i eksempel 1 ble gjentatt, unntatt at komponent 2 ble erstattet med løsninger med de sammensetninger som er vist i den følgende tabell 1.

Tabell 1

1

1!

2!

Eksempel nr.	Syre		Vandig ammoniakk (SG 0.88) Mengde (g)	vann mengde (g)
	Mengde (g)	Type		
3	104	Iso-octansyre	110	286
4	113	Iso-nonansyre	110	277
5	151	Iso-tridecansyre	111	239
6	103	"Cekansyre C8"	145	287
7	113	"Cekansyre C9"	110	277
8	123	"Cekansyre"	110	267

2!

"Cekansyre" er et handelsnavn for en rekke forgrenede karboksylsyrer som kommer fra Ugine Kuhlmann og forkortelsene "SG" står for "specific gravity".

30

Alle var stabile løsninger, og både konsentrerte og fortynnede løsninger var også stabile.

Eksempel 9

35

88,4 g kobberoksyd ble blandet med 200 g ammoniumkarbonat og 200 g vandig ammoniakk (spesifikk vekt 0,88), og 789,6 g vann ble tilsatt, hvilket ga en klar løsning.

149725

13

80 ml av den resulterende oppløsning ble satt til 100 ml
komponent 3 fremstilt som beskrevet i eksempel 2. En klar,
stabil, konsentrert løsning ble dannet. Ved å blande 50 ml
av denne konsentrerte oppløsningen med 40 ml vandig ammoni-
5 akk (spesifikk vekt 0,88) og 500 ml vann, ble en mer for-
tynnet løsning som var stabil dannet.

Eksempel 10 - 19

10 En løsning, komponent A, som inneholdt den preserverende
metallforbindelsen ble fremstilt ved å blande en preser-
verende metallforbindelse, ammoniumbikarbonat og/eller
ammoniumkarbonat, ammoniakkløsning med spesifikk vekt 0,88
og vann ved romtemperatur i forhold som vist i tabell 2
15 hvor alle deler og $\frac{1}{2}$ -deler er på vektbasis.

20

25

30

35

Eksempel nr.	Metall forbindelse		Ammonium bikarbonat (deler)	Ammonium karbonat (deler)	Ammoniakk løsning SG 0,88 (deler)	Vann (deler)
	Forbindelse	Menge (deler)				
10	Kobber-karbonat (53% Cu)	56.6	-	38.8	78.4	370.2
11	Kobber-karbonat (53% Cu)	56.6	38.8	-	74.0	405.1
12	Kobberhydrat (62.5% Cu)	48.0	102.1	69.0	105.2	219.7
13	Kobberhydrat (62.5% Cu)	48.0	102.1	69.0	105.2	219.7
14	Nikkelhydroksyd (59.5% Ni)	50.4	-	212.1	188.1	249.4
15	Nikkelhydroksyd (59.5% Ni)	50.4	-	212.1	188.1	249.4
16	Sinkoksyd (80% Zn)	37.5	52.1	7.6	50.7	365.6
17	Basisk sinkkarbonat (57,5% Zn)	52.2	29.8	80.5	88.0	249.5
18	Kobolt-hydrat (61% Co)	49.2	97.8	235.0	132.0	163.6
19	Kobolthhydrat (61% Co)	49.2	18.6	37.7	244.8	283.7

I mellomtiden ble komponent B fremstilt ved å blande sammen en organisk syre, ammoniakk-løsning med spesifikk vekt 0,88 og vann i de forhold som er vist i tabell 3 hvor alle deler er vektdeler.

Tabell 3

Eksempel nr.	Organisk syre		Ammoniakk løsning SG 0.88 (deler)	Vann (deler)
	Syre	Mengde (deler)		
10	Isotridekansyre	150	55.9	294.1
11	Cekansyre	150	169.4	180.6
12	Syre 810	150	145.5	204.5
13	Syre 810	150	145.5	204.5
14	Versatic 10	150	84.0	260.0
15	Versatic 10	150	84.0	260.0
16	Versatic 10	150	336.0	14.0
17	Isotridekansyre	150	179.2	170.8
18	Isotridekansyre	150	179.2	170.8
19	Cekanoic C8	150	302.5	47.5

149725

16

Komponentene A og B ble blandet sammen ved romtemperatur i vektforhold som vist i tabell 4.

5

Tabell 4

	Eksempel nr	Komponent A	Komponent B
10	10	106	35.2
	11	84	139.0
	12	106	258.0
	13	105.9	50.9
	14	136.9	57.8
15	15	68.5	130.3
	16	55.2	121.4
	17	54.4	123.5
	18	66.6	211.7
20	19	62.2	146.6

Alle løsninger var stabile og kunne fortynnes med vann til fortynnete løsninger som i seg selv var stabile.

25

Fremstilling av to separate ammoniakkløsninger som utført i disse eksemplene er imidlertid ikke kritisk, og andre fremgangsmåter kan anvendes som vist i de følgende eksempler.

30

Eksempel 20

35

3,97 g sinkoksyd ble blandet med 5,25 g ammoniumdikarbonat, 0,8 g ammoniumkarbonat, 5,37 g vandig ammoniakk med spesifikk vekt 0,88 og 38,7 g vann, og det hele ble rørt ved romtemperatur til fullstendig oppløsning. Ytterligere 77,8 g vandig ammoniakk med spesifikk vekt 0,88 ble tilsatt etterfulgt av 34,7 g Versatic 10 som oppløst ga en klar, stabil oppløsning, som kunne fortynnes med vann.

Eksempel 21

56,6 g kobberkarbonat ble blandet med 50 g isotridekanon-
syre, hvilket ga en pasta, og denne ble tilsatt 38,8 g
5 ammoniumkarbonat og 141 g vandig ammoniakk med spesifikk
vekt 0,88. Dette ble så grundig blandet, hvilket ga en tykk
pasta som kunne fortynnes med vann til en stabil løsning.

Eksempel 22

10 204 g sinksalt av "Versatic 10" (forutfremstilt) ble til-
satt 54,8 g ammoniumkarbonat, 81 g ammoniumdikarbonat,
264 g vandig ammoniakkløsning med spesifikk vekt 0,88 og
150 g vann. Dette ble grundig blandet ved romtemperatur
15 inntil en enfaseløsning ble oppnådd. Ved tilsetning av
ytterligere vann hvilket ga en blanding med totalvekt
1.000 g, beholdtes en klar, stabil løsning.

Eksempel 23

20 25 g av kobbersaltet av blandingen av tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]
dekan 3(4)-karboksylsyre solgt under handelsnavnet TCD
acid S ble blandet med 30,6 g vandig ammoniakk med spesi-
fikk vekt 0,88, 17,3 g ammoniumkarbonat og 51 g vann. Dette
25 ga en homogen, tykk pasta som ved tilsetning av 200 g vann
ga en klar, stabil løsning som kunne fortynnes ytterligere
med vann, hvilket ga en fortynnet løsning, som selv var
stabil.

30 Eksempel 24

En løsning av 40 g ammoniumbikarbonat i en blanding av
100 ml vann og 80 g vandig ammoniakk med spesifikk vekt
0,88 ble fremstilt ved blanding i romtemperatur. Denne
35 løsningen ble tilsatt 13 g kobberhydroksyd (57,3 vekt-% Cu)
og 20 g sinkoksyd. Blandingen ble fortsatt inntil en klar
oppløsning ble beholdt, og på dette tidspunkt ble 55 g
Versatic 10 -syre tilsatt. Dette gikk i oppløsning og ga
en klar, stabil løsning, som kunne fortynnes videre med vann.

149725

18

Eksempel 25

12 g Versatic 10 -syre ble blandet med 12 g Acid 810. Denne
blandingen ble så satt i en løsning av 80 g vandig ammoni-
5 akk med spesifikk vekt 0,88 og 100 g vann. Da syren hadde
gått i oppløsning ble 40 g ammoniumdikarbonat tilsatt
etterfulgt av 50 g vandig ammoniakk hvilket ga en uklar
suspensjon. Dertil ble satt 18,5 kobberhydroksyd (57,3 %
Cu) og 5 g sinkoksyd. Blandingen ble fortsatt ved romtempe-
10 ratur inntil en klar oppløsning ble erholdt. Denne løs-
ningen kunne videre fortynnes med vann, hvilket ga en for-
tynnet løsning, som selv var stabil.

Eksempel 26

15 Til sammenligning illustrerer dette eksempelet en blanding
av tidligere kjent type. Nærmere angitt benytter den en
rettkjedet fettsyre av den type som er beskrevet i britisk
patent nr. 1.379.095.

20 120 g kobberoksyd ble blandet ved romtemperatur med 200 g
ammoniumkarbonat, 200 g vandig ammoniakk med spesifikk vekt
0,88 og 758 g vann til fullstendig oppløsning. I mellom-
tiden var en separat oppløsning fremstilt ved å oppløse
25 206 g kaprylsyre i 220 g vandig ammoniakk med spesifikk
vekt 0,88 og 423 g vann. 500 ml av den kobberholdige løs-
ningen ble så blandet med 400 ml kaprylsyreholdig løsning,
hvilket ga en fungicid løsning. Den konsentrerte fungicid-
løsningen som således erholdtes inneholder 3,40 % kobber og
30 ble brukt i de biologiske forsøk som er beskrevet i eks. 30.

Eksempel 27

35 100 ml komponent 1 fremstilt som beskrevet i eksempel 1
ble blandet med 25 ml komponent 3, fremstilt som beskrevet
i eksempel 2, hvilket ga en konsentrert løsning som inne-
holdt 4,892 % kobber. Denne løsningen ble brukt i de bio-
logiske forsøkene som er beskrevet i eks. 30.

149725

19

Eksempel 28

En konsentrert løsning ble fremstilt ved å blande:

5	kobber (I) oksyd	10,78 kg
	ammoniumbikarbonat	50,00 kg
	Acid 810	4,98 kg
	Vandig ammoniakk (spesifikk vekt 0,88)	34,34 kg

10

Produktet inneholdt 9,5 % kobber og kunne fortynnes med vann. Fortynnede løsninger som inneholdt 3,2 %, 4,8 % og 6,4 % av denne konsentrerte løsningen ble brukt til å behandle tømmer ved en konvensjonell fullcelle-trykkbehandlingsmetode opp til et væskeinnhold på ca. 300 kg pr. kubikkmeter. Det således behandlede tømmer ble funnet å motstå soppangrep.

15

20

Disse løsningene, også mer konsentrerte sådanne som inneholdt 9,6 og 12,8 vekt-% av de konsentrerte løsningene, ble også brukt for å behandle tømmer ved en konvensjonell tomcelletrykkfremgangsmåte til et væskeinnhold på ca. 150 kg pr. kubikkmeter. Igjen ble det behandlede tømmeret funnet å motstå soppangrep.

25

Eksempel 29

En konsentrert løsning ble fremstilt ved å blande:

30	kobber (I) oksyd	10,78 kg
	ammoniumbikarbonat	50,00 kg
	Acid 810	40,00 kg
	Vandig ammoniakk (spesifikk vekt 0,88)	49,76 kg

35

Den resulterende konsentrerte løsning inneholdt 6,3 % kobber og kunne fortynnes med vann.

149725

20

Fortynnede oppløsninger som inneholdt 3,2 %, 4,8 %, 6,4 %, 9,6 % av denne konsentrerte oppløsningen ble brukt til å behandle trevirke ved en fullcelle-trykkfremgangsmåte til et væskeinnholdt på ca. 300 kg pr. kubikkmeter. Det behandlete trevirke ble funnet å motstå soppangrep.

Eksempel 30

Den biologiske effektiviteten til det preserverende middel ifølge oppfinnelsen samt tidligere kjente komposisjoner beskrevet i eksempel 26 ble demonstrert ved det følgende forsøk.

Små treblokker (Pinus sylvestris) med dimensjoner 3,0 x 1,0 x 0,5 cm ble impregnert med den preserverende løsningen som er foreskrevet i følgende tabell 5 ved bruk av vakuum-teknikk som foreskrevet ved britisk-standart 838. Etter tørking ble hver treblokk plassert i kontakt med mycellium fra Coniophora cerebella som vokste på et malt-agar medium inneholdende 3 % malt, 1,5 % agar og 0,5 % pepton. Etter inkubering i 6 uker ble blokken fjernet og vektforandringen bestemt. Denne vektforandringen ga en indikasjon på i hvilken grad angrep og således mindre virkning av preservativet.

30

35

Tabell 5

Preserverende løsninger	Mengde preserveringsmiddel i forsøksblokk i kg/m ³		Vekt tap
	Konsentrert løsning	Kobber (Cu)	%
Konsentrert løsning ifølge eksempel 1	29,6	1,00	6,67
	26,0	0,88	6,93
	14,0	0,48	6,37
	14,5	0,50	6,63
Konsentrert løsning ifølge eksempel 27	32,7	1,60	7,13
	31,6	1,56	7,39
	15,2	0,74	6,20
	15,8	0,77	6,33
	17,1	0,84	6,70
	15,3	0,75	6,65
Konsentrert løsning ifølge eksempel 26	14,8	0,50	14,28
	14,1	0,48	7,58
Kobber-Krom-Arsenat salter til BS4072 type 2	(3,08) ^x		5,70
	(2,94) ^x		6,63
Ubehandlet	0	0	63,50
	0	0	53,79

149725

22

Man kan se at vekttapet ved bruk av den konsentrerte løsningen ifølge foreliggende oppfinnelse er produserbart lav, mens høyere vekttap erholdes ved bruk av tidligere kjente løsninger ifølge eksempel 26.

5

Eksempel 31

26 g sinksalt av tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dekan-3(4), karboksylsyre og tricyklo, 8(9)-dikarboksylsyre (TCD syre DS) ble
10 blandet med 34,5 ammoniumkarbonat og 20,3 g vandig ammoniakk spesifikk vekt 0,88, hvilket ga en tynn pasta som ga en klar løsning ved tilsetning av 150 g vann.

Ved videre fortynning av 50 g av denne løsningen med 200 g
15 vann erholdtes en klar, stabil fortynnet løsning som kunne brukes som overfor beskrevet for impregnering og behandling av tre og andre porøse materialer for å gi en effektiv fungicid virkning.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Preserverende middel for vegetabiliske materialer omfattende en vandig løsning av en forbindelse av et preserverende metall og en organisk syre oppløst og nøytralisert av ammoniakk og/eller en ammoniumforbindelse, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske syren er en syre valgt fra forgrenede karboksylsyrer, dicyklopentadien-monokarboksylsyrer og dicyklopentadien-dikarboksylsyrer.
2. Middel ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den forgrenede karboksylsyren er en alifatisk syre med 7-13 karbonatomer.
3. Middel ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at syren er en isomer av oktansyre eller nonansyre eller en blanding derav.
4. Middel ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at dicyklopentadien-monokarboksylsyren er en blanding av tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dekan-3(4)karboksylsyrer.
5. Middel ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at dicyklopentadien-di-karboksylsyren er en blanding av tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dekan-3(4), 8(9)dikarboksylsyrer.
6. Middel ifølge hvert av kravene 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at det dertil inneholder en akrylharpiksemulsjon, en styrenakrylharpiksemulsjon, en polyvinylacetatemulsjon eller naturlig latex.
7. Middel ifølge hvert av kravene 1-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den nøytraliserende forbindelsen er ammoniakk.
8. Middel ifølge hvert av kravene 1-7, k a r a k t e r i s e r t v e d at den nøytraliserende forbindelsen er et ammoniumsalt.

149725

24

9. Middel ifølge kravene 1-7, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den nøytraliserende forbindelsen er ammonium-
karbonat eller ammoniumdikarbonat.

5 10. Middel ifølge hvert av kravene 1-7, k a r a k t e r -
i s e r t v e d at den nøytraliserende forbindelsen er
en blanding av ammoniakk og ammoniumkarbonat eller ammonium-
dikarbonat.

10 11. Middel ifølge hvert av kravene 1-10, k a r a k t e r -
i s e r t v e d at det preserverende metallet er kobber,
sink, kobolt, jern, mangan eller nikkel.

15 12. Middel ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det preserverende metallet er kobber eller sink.

20 13. Middel ifølge hvert av kravene 1-12, k a r a k t e r -
i s e r t v e d at den preserverende metallforbind-
elsen og den organiske syren er omsatt i et forutgående
trinn til et salt mellom metallet og den organiske syren.

25 14. Middel ifølge hvert av kravene 1-13, k a r a k t e r -
i s e r t v e d at den organiske syren og forbindelsen
av det preserverende metallet er tilsatt middelet som
separate komponenter.

30 15. Anvendelse av et preserverende middel ifølge krav 1-14
for beskyttelse av vegetabiliske materialer mot soppangrep.

35