

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 167383 B1

(21) Patentansøgning nr.: 2673/86

(51) Int.Cl.5

B 27 K 3/52

(22) Indleveringsdag: 06 jun 1986

(41) Alm. tilgængelig: 08 dec 1986

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 25 okt 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 07 jun 1985 DE 3520394

(73) Patenthaver: DR. *WOLMAN GMBH; D-W 7573 Sinzheim, DE

(72) Opfinder: Reimer *Goettsche; DE, Hans-Norbert *Marx; DE, Wendelin *Hettler; DE, Richard *Stanek; DE, Hans-Peter *Heidenreich; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Koncentrat til imprægnering af massivt træ, fremgangsmåde til trykimprægnering med en vandig opløsning fremstillet ud fra koncentratet og fremgangsmåde til fremstilling af en imprægneringsopløsning

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2673-86

Midlet til imprægnering af massivt træ ved hjælp af kedeltrykmotoden er på basis af et med vand fortyndet præparat af et kobbersalt, overskydende alkanolamin og eventuelt et salt med en fungicid anion, som ved en sædvanlig anvendelseskoncentration på ca. 1 til 5 vægt-% ikke-vandige bestanddele i den vandige opløsning udviser en pH-værdi af mindst 8. Herved opnås, at en større mængde imprægneringsmiddel kan trænge dybere ind i træets tværsnit, end det hidtil har været muligt.

Opfindelsen angår et koncentrat til imprægnering af (massivt) træ på basis af et uorganisk kobbersalt, monoethanolamin og eventuelt et salt med en fungicid aktiv anion, såsom et borsurt salt eller borsyre.

5

Til beskyttelse af træ, som er udsat for vejr og vind eller fugtighed eller er anbragt med jordkontakt, har man hidtil anvendt chromatholdige, fikserende træbeskyttelsesmidler. Disse træbeskyttelsesmidler anvendes som vandige, f.eks. 2 til 6% opløsninger svarende til den påvirkning, som det træ, der skal imprægneres, senere udsættes for, og tillige ved hjælp af højtekniske imprægneringsanlæg (kedeltrykimprægnering).

15

Til anvendelse i forbindelse med de tilfælde, hvor der forekommer jordkontakt, anvender man udelukkende på grund af den nødvendige effekt over for forrådnelsesfrembringende organismer midler, der ud over chromat også indeholder kobber. Man skelner mellem CK-typen (basis kobber, chrom), CKB-typen (basis kobber, chrom, bor), CKF-typen (basis kobber, chrom, fluor), CKA-typen (basis kobber, chrom, arsen).

20

Disse træbeskyttelsesmidler fikserer via chromandelen: chromaterne reagerer efter imprægneringen med træets bestanddele under reduktion til III-valente chromforbindelser, herved forøges træets pH-værdi således, at kobber- og chromforbindelser i træet udfældes som vanduopløselige forbindelser; de fikseres.

25

30

Chromater, dvs. VI-valente chromforbindelser, repræsenterer dog en betydelig risiko for miljøet, når der ved lækager eller ved indflydelse af vejr og vind under fikseringsprocessen sker en udvaskning, således at overflade-, grund- og drikkevand forurenes; den maksimale værdi af den koncentration, der for tiden anses for at kunne tolereres, ligger f.eks. ved 0,05 ppm. Også i det tilfælde,

35

at chromet i træet foreligger i den uopløselige III-valente form, kan det ved oxidation ved forbrænding igen overføres til VI-valente chromforbindelser, som derpå kan udvaskes fra asken; herved opstår der miljøproblemer.

5

Man har hidtil foreslået chromfrie, kobberholdige, vandopløselige træbeskyttelsesmidler til højteknisk imprægnering, hvorved f.eks. kobberarsenater og -borater overføres til vandopløselig, alkalisk form ved kompleksdannelse med ammoniak; ved fordampning af ammoniakken og stødpudevirkning hidrørende fra stoffer, der er indeholdt i træet (træets egen pH-værdi ligger ved ca. 5) fikseres disse midler i træet. Uafhængigt af lugtgener kan disse imprægneringsopløsninger eller koncentraterne miste deres stabilitet ved afdampning af ammoniak, således at opløsningerne ikke mere er velegnet til en yderligere imprægnering. Ved et ammoniakindhold, der ikke er tilstrækkeligt, hæmmes desuden indtrængningen af beskyttelsesmidlet i træet.

20

Man anbefaler også aminer, f.eks. ethylendiamin, der har gode kompleksdannende egenskaber, til træbeskyttelsesmidler, der indeholder kobber og fluor, med henblik på beskyttelse af træmaterialer (også f.eks. spånplader); disse midler tilblandes limen i højkoncentreret form og sprøjtes på spånerne. De er ikke velegnede til beskyttelse af fuldtræ, fordi ethylendiamin-komplekserne også er bestandige ved træets egen-pH-værdi (5-6) og ikke fikseres; de udvaskes med vand i træet.

30

En fiksering af kobberet lykkes kun, når der kan opstå organiske, vandopløselige kobbersalte. Man har således beskrevet træbeskyttelsesmidler, der indeholder kobbersalte af N-nitroso-cyclohexyl-hydroxylamin (ny betegnelsen kobbersalt af N-cyclohexyldioxydiazoniumoxid, Cu-HDO). Cu-HDO overføres via polyaminer, f.eks. ethylendiamin eller diethylentriamin til træbeskyttelseskoncentra-

35

ter, der med henblik på imprægnering opløses i vand. De fikseres i træ ved stødpudevirkning indtil pH ca. 7,5 ved hjælp af stoffer, der er indeholdt i træet. Denne fiksering foregår imidlertid så hurtigt, at indtrængningen af Cu-HDO forhindres ved kedeltrykimprægnering. Således opnås selv ved let gennemvædeligt fyrretræ uheldigvis kun Cu-HDO i et ydre lag på ca. 10 til 15 mm; beskyttelsesmiddelfordelingen udefra og indefter tager hurtigt af.

10 Dersom andre aminer, f.eks. alkanolaminer, især monoethanolamin, anvendes til kompleksdannelse, er Cu-HDO kun fuldkommen opløst i højkoncentrerede opløsninger, og ved fortynding med vand til anvendelseskoncentration udfælder det igen.

15 Det har nu vist sig, at man kan eliminere de før angivne ulemper med et koncentrat af den i krav 1's indledning angivne art, der er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

20 De vandfortyndelige midler indeholder - i koncentreret form - kobberet, beregnet som grundstof, i almindelighed i en mængde på mellem 1 og 15 vægt-%.

25 Velegnede koncentreter indeholder f.eks. (i hvert tilfælde vægt-%):

5 til 50 % kobbersalt

5 til 50 % alkanolamin

30 indtil 50% salt af en fungicidt virkende anion

indtil 5% frit alkali

35 hvorved summen i hvert tilfælde andrager 100 (vægt-%), samt eventuelt underordnede mængder af andre bestanddele, såsom aminer, ammoniak, korrosionsinhibitorer og om nødvendigt vand, hvis andel dog i almindelighed kan holdes på en ringe værdi, og som i det væsentlige tjener håndte-

ringsformål. Opfindelsen angår også kedeltrykimprægnering af træ, der er ejendommelig ved det i krav 3's kendetegnende del angivne, samt fremgangsmåde til fremstilling af en imprægneringsopløsning til brug ved denne imprægnering, der er ejendommelig ved det i krav 4's kendetegnende del angivne.

Komplekseringen kan foregå i tilstedeværelse af fungicide anioner, såsom f.eks. borater eller fluorider. Ved opløsning af kobberforbindelserne i monoethanolamin, eventuelt under vandtilsætning, opstår der højkoncentrerede vandopløselige pastaer eller flydende koncenterater, der kan opløses i vand og i denne form kan anvendes til imprægnering af træ. pH-værdien af de vandige imprægneringer ligger ved eller over 8, især mellem 8 og 9 (koncentrationsafhængig). Ved imprægneringen ved kedeltrykmetoden trænger kobberkomponenterne godt ind i træet. Træbeskyttelsesmidlerne ifølge opfindelsen udsættes for stødpudevirkning ved imprægneringen på grund af de i træet foreliggende træsyrer, kobber udfældes fra ca. pH = 7 i træet; kompleksdannelseskraften af monoethanolamin er nemlig fra pH = 7 til 7,5 ikke mere tilstrækkelig til at holde kobberet i opløsning således, at kobberet fikseres. Kobberfikseringen ligger i den samme størrelsesorden som ved de hidtil anvendte chromat- og kobberholdige træbeskyttelsesmidler, dvs. der fikseres mindst 85% og i gennemsnit 90 til 95% af kobberkomponenterne i træet. Fikseringen er derved delvis afhængig af det yderligere alkanolaminindhold, der er nødvendigt til indstilling af pH-værdien ved stærke syrer eller fungicide anioner; men en vis andel af pH-forskydende virkning kan også opnås ved tilsætning af f.eks. alkalilud, f.eks. så meget, som er nødvendigt til en forskydning svarende til 1 pH-enhed. I almindelighed angår denne forholdsregel andelen af fungicide anioner eller syrerester; man kan uafhængigt af kompleksdannelsen også foretage pH-indstillingen til den nødvendige værdi ved hjælp af alkali, ammoniak eller andre vandopløselige

aminer.

Som kompleksdanner anvendes monoethanolamin. Mængden af den tilsatte alkanolamin afpasses på en sådan måde, at den på den ene side er tilstrækkelig til kompleksdannelse af kobberet (1 gramatom kobber behøver i almindelighed 4 mol-ækvivalenter amin), og at der på den anden side eventuelt dannes alkanolaminsalte af de yderligere anvendte fungicide anioner (fluorid, borat, fluorborat) eller syreestere således, at der indstiller sig en pH-værdi på 8 eller derover, fortrinsvis omkring 9 til 10, i den vandige imprægneringsopløsning.

Med henblik på den praktiske gennemprøvning af opfindelsen gik man frem på følgende måde: Koncentraterne fortyndedes med vand i den i hvert tilfælde angivne mængde, hvorved der opnåedes brugsfærdige opløsninger indeholdende 3-4 vægt-% af det oprindelige koncentrat, og små fyrreklodser blev imprægneret med disse opløsninger.

Efter tørringen vaskedes de nævnte små klodser i 4 uger med destilleret vand, hvorved vandet dagligt blev skiftet. Derpå konstaterede man, hvor meget kobber der var udvasket.

EKSEMPEL 1

Af et koncentrat af

33,3 vægt-% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
33,3 vægt-% monoethanolamin
33,4 vægt-% vand og med
pH 9,9

opløste man i hvert tilfælde i vand 40 g til dannelse af 1 liter, hvis pH er 9,4, (i det følgende betegnet som "4% vandig opløsning").

Kobberudvaskning 7,5%

EKSEMPEL 2

5 Af et koncentrat af

20,0 vægt-% $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$
40,5 vægt-% monoethanolamin
40,0 vægt-% vand og med
10 pH 12,2

fremstilledes en 4% vandig opløsning med pH 10,2. Kobber-
udvaskning 10,5%.

15 EKSEMPEL 3

Af et koncentrat af

15,0 vægt-% $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$
20 16,0 vægt-% monoethanolamin
16,0 vægt-% aminoethylethanolamin
25,0 % H_3BO_3
38,0 % H_2O og med
pH 10,1

25 fremstilledes en 4% opløsning med pH 9,3. Udvasnkning:

Cu 10,5%
B 85,5%

30

35

EKSEMPEL 4

Af et koncentrat af

- 5 13,5 % $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 25,0 % borsyre
 17,5 % monoethanolamin
 17,5 % aminopropanol
 26,5 % vand og med
10 pH 10,5

fremstilledes en 4% opløsning med pH 9,5. Udvaskning:

- Cu 7,7%
15 B 86,5%

EKSEMPEL 5

Af et koncentrat af

- 20 50 % $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ -opløsning (50% opløst i vand)
 30 % monoethanolamin
 20 % H_2O og med
 pH 8,1

- 25 fremstilledes en 3% opløsning, som før defineret med pH
 8,9. Udvaskning:

- Cu 10,5%
30 F 70,0%
 B 75,0%

EKSEMPEL 6

Af et koncentrat af

- 5 16,5 % $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$
 10,0 % NH_4HF_2
 36,0 % monoethanolamin
 3,5 % H_2O og med
 pH 9,8

10

fremstilledes en 3% opløsning med pH 9,2. Udvaskning:

Cu 0,5%

F 78,5%

15

EKSEMPEL 7

Af et koncentrat af

- 20 15,0 % $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$
 30,0 % aminoethanolamin
 25,0 % borsyre
 27,0 % H_2O og med
 pH 11,8

25

fremstilledes en 4% opløsning med pH 9,8. Udvaskning:

Cu 12,5%

B 88,0%

30

EKSEMPEL 8

Af et koncentrat af

- 35 70 % kobberborat-pasta (50% dispergeret i vand)
 30 % monoethanolamin og med
 pH 11,4

fremstilledes en 4% opløsning med pH 9,6. Udvaskning:

Cu 7,5%

B 85,0%

5

EKSEMPEL 9

Af et koncentrat af

10 75% kobberborat-pasta (50% dispergeret i vand)
25% monoethanolamin og med
pH 11,4

fremstilledes en 4% opløsning med pH 9,6. Udvaskning:

15

Cu 6,2%

B 66,1%

SAMMENLIGNINGSFORSØG 1 (ikke ifølge opfindelsen)

20

Chromholdige salte:

1a) Type CKB

25 Indhold af Cu 8,6%
Indhold af Cr 13,4%
Indhold af B 4,4%

1b) Type CKF

30 Indhold af Cu 7,7%
Indhold af Cr 25,5%
Indhold af B 14,5%

1a) Type CKB Udvaskning i %

35 Cu 8,0%
Cr 2,0%
B 93,5%

1b) Type CKF	Udvaskning i %
Cu	13,5%
Cr	18,5%
F	72,5%

5

SAMMENLIGNINGSFORSØG 2 (ikke ifølge opfindelsen)

12,0% CuO

22,0% ethylendiamin

10 12,0% KHF₂

54,0% vand

3% opløst i vand

Udvaskning:

15

Cu 75,5%

F 92,5%

20

25

30

35

P a t e n t k r a v :

- 5 1. Koncentrat til imprægnering af massivt træ på grundlag af et uorganisk kobbersalt, monoethanolamin og eventuelt et salt med en fungicid anion, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 5-50 vægt-% monoethanolamin og eventuelt yderligere alkali i en sådan mængde, at der ved
- 10 fortynding af koncentratet med vand til en sædvanlig behandlingskoncentration på ca. 1 til 5 vægt-% af koncentratet i den vandige opløsning indstiller sig en pH-værdi på mindst 8.
- 15 2. Koncentrat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder et borsurt salt eller borsyre.
- 20 3. Fremgangsmåde til kedeltrykimprægnering af træ, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender en vandig opløsning fremstillet ud fra koncentratet ifølge krav 1 eller 2, hvilken opløsning indeholder et kobbersalt og monoethanolamin og udviser en pH-værdi af 8 eller derover.
- 25 4. Fremgangsmåde til fremstilling af en imprægneringsopløsning til fremgangsmåden ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at man fortynder et koncentrat ifølge krav 1 eller 2 med vand, eller at man fortynder et koncentrat af et uorganisk kobbersalt og eventuelt en alkanolamin med vand, og at man indstiller pH-værdien af
- 30 opløsningen til 8 eller derover ved tilsætning af monoethanolamin og eventuelt alkali.