(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101687338 B
(45)授权公告日 2014.08.20

(21)申请号 200880002370.1
(22)申请日 2008.01.17
(30)优先权数据
0700857.6 2007.01.17 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2009.07.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2008/000076 2008.01.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2008/086604 EN 2008.07.24
(73)专利权人 詹尼克斯公司
地址 加拿大艾伯塔
(72)发明人 J·A·贝茨
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 柴丽敏 于辉
(51)Int.Cl.
B27K 3/52(2006.01)
(56)对比文件
CA 1164641 A,1993.02.18,
审查员 张攀

权利要求书3页 说明书8页

(54)发明名称

用于木材及类似材料的防腐剂组合物

(57)摘要

本发明公开了用于使多孔材料防腐的组合物和方法，所述多孔材料尤其是多孔纤维材料，例如木材、木质复合材料、其它加工的木质材料、纸张、板材、纹板、织物、绳索、缆索和皮革。本发明的组合物和方法也可应用于园艺和农业，对于植物或者培养基，防止真菌和其它病菌的生长和蔓延。所述组合物包含一种或多种防腐性金属的盐和含有一个或多个羟基的羧酸，所述组合物通过与硼酸或其水溶性盐形成络合物而可溶。将本发明的组合物施加到多孔有机材料可以采用常规防腐溶液所采用的任何方式，例如浸泡、喷洒、刷涂和真空或压力涂布或者将所述组合物与待处理材料接触的其它方式。

CN 101687338 B

1. 用作防腐剂的组合物，所述组合物包含：

(a) 金属盐，所述金属盐通过如下制备：

(i) 选择：

(a) 用于制备金属盐的前体，所述金属选自钴、铁、锰、镍、铜和锌中的至少一种；

(b) 有机酸或者用于制备有机酸的化合物，所述有机酸具有至少两个碳原子、至少一个羧酸官能团和至少一个羟基官能团；和

(ii) 制备金属盐；和

(b) 至少一种水溶性含硼化合物，其与所述金属盐形成络合物。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述金属是铜、锌、或铜与锌。

3. 权利要求 1 的组合物，其中所述组合物进一步包含溶剂，所述溶剂是含水溶剂或二醇 - 基溶剂。

4. 权利要求 3 的组合物，其中所述溶剂选自水、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、分子量范围在 200 至 6000 之间的聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、水溶聚丙二醇、1,3- 丙二醇、丙三醇、己二醇、亚戊基二醇、1,3- 丁二醇和 2,3- 丁二醇中的至少一种。

5. 权利要求 1 的组合物，其进一步包含表面活性剂。

6. 权利要求 5 的组合物，其中所述表面活性剂选自乙二醇 / 丙二醇共聚物表面活性剂、聚乙二醇酯表面活性剂、聚乙烯醚表面活性剂、其它非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、硅二醇表面活性剂和氟表面活性剂。

7. 权利要求 1 的组合物，其中，所述组合物包括络合物。

8. 权利要求 1 的组合物，其中所述有机酸是每分子包含至少一个羟基官能团的脂肪族单羧酸、二羧酸或三羧酸。

9. 权利要求 8 的组合物，其中所述有机酸是单羧酸。

10. 权利要求 8 的组合物，其中所述有机酸是二羧酸。

11. 权利要求 8 的组合物，其中所述有机酸是三羧酸。

12. 权利要求 1 的组合物，其中所述有机酸选自以下的至少一种：

(i) 乙醇酸、乳酸，

(ii) 葡萄糖酸、葡庚糖酸，

(iii) 苹果酸，

(iv) 酒石酸、它的同分异构体、半盐；葡糖二酸、它的同分异构体、半盐；半乳糖二酸、它的同分异构体、半盐，和

(v) 柠檬酸。

13. 权利要求 1 的组合物，其中所述含硼化合物选自氧化硼、硼酸、偏硼酸、原硼酸、十水硼砂、五水硼砂、无水硼砂、硼酸钠、硼酸钾、硼酸锂、硼酸铵、硼酸胺和硼酸烷醇胺中的至少一种。

14. 权利要求 13 的组合物，其中所述含硼化合物选自八硼酸二钠、五硼酸钠、偏硼酸钠、五硼酸钾、硼酸氢铵和五硼酸铵中的至少一种。

15. 权利要求 1 的组合物，其中所述组合物是固体。

16. 权利要求 15 的组合物，其中所述固体是粒状或粉状。

17. 权利要求 1 的组合物，其进一步包含第二防腐剂。

18. 权利要求 17 的组合物，其中所述第二防腐剂包含硼酸根离子。

19. 用作防腐剂的组合物的使用方法，所述方法包括：

(i) 选择

(a) 用于制备金属盐的前体，所述金属选自钴、铁、锰、镍、铜和锌中的至少一种；和

(b) 有机酸或者用于制备有机酸的化合物，所述有机酸具有至少两个碳原子、至少一个羧酸官能团和至少一个羟基官能团；

(ii) 制备金属盐；

(iii) 通过加入含硼化合物来络合所述金属盐而制备组合物；和

(iv) 将所述组合物施加至基材。

20. 权利要求 19 的方法，其中，所述组合物进一步包含溶剂，所述溶剂选自水、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、分子量范围在 200 至 6000 之间的聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、水溶聚丙二醇、1,3- 丙二醇、丙三醇、己二醇、亚戊基二醇、1,3- 丁二醇和 2,3- 丁二醇中的至少一种。

21. 权利要求 19 的方法，其还包括添加表面活性剂。

22. 权利要求 19 的方法，其中通过刷涂、喷洒或者浸渍法施加所述组合物。

23. 权利要求 19 的方法，其中所述组合物通过浸渍施加，并且还包括在浸渍过程中增加或者降低压力的步骤、或者既有增加压力的步骤又有降低压力的步骤。

24. 权利要求 19 的方法，其中所述基材选自种子、植物体、培养基或者多孔纤维材料，所述多孔纤维材料选自木材、加工的木质材料、纸张、板材、织物、绳索、缆索、或者皮革。

25. 权利要求 19 的方法，其包括从如下选择所述至少一种有机酸：每分子包含至少一个羟基官能团的脂肪族单羧酸、二羧酸或三羧酸，或者用于制备每分子包含至少一个羟基官能团的脂肪族单羧酸、二羧酸或者三羧酸的化合物。

26. 权利要求 25 的方法，其包括选择以下的至少一种：

(i) 乙醇酸、乳酸，

(ii) 葡萄糖酸、葡庚糖酸，

(iii) 苹果酸，

(iv) 酒石酸、它的同分异构体、半盐；葡糖二酸、它的同分异构体、半盐；半乳糖二酸、它的同分异构体、半盐，和

(v) 柠檬酸。

27. 权利要求 19 的方法，其包括用氧化硼、硼酸、偏硼酸、原硼酸、十水硼砂、五水硼砂、无水硼砂、硼酸钠、硼酸钾、硼酸锂、硼酸铵、硼酸胺和硼酸烷醇胺中的至少一种来络合所述金属盐。

28. 权利要求 19 的方法，其还包括干燥所述络合物以形成固体。

29. 权利要求 28 的方法，其进一步包括粉末化或粒化该固体。

30. 权利要求 19 的方法，其进一步包括添加第二防腐剂。

31. 权利要求 30 的方法，其中所述第二防腐剂包含硼酸根离子。

32. 用作防腐剂的组合物的制备方法，所述方法包括：

(i) 选择：

(a) 用于制备金属盐的前体，所述金属选自钴、铁、锰、镍、铜和锌中的至少一种；和

(b) 有机酸或者用于制备有机酸的化合物，所述有机酸具有至少两个碳原子、至少一个羧酸官能团和至少一个羟基官能团；

(ii) 制备金属盐；和

(iii) 通过加入含硼化合物络合所述金属盐而制备组合物。

用于木材及类似材料的防腐剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含防腐性金属盐与有机醇酸和可溶性硼化合物的络合物的防腐剂。所述络合物可溶于水中，可溶于水溶性硼化合物的水溶液中，其中所述硼化合物可以与那些形成络合物的相同或不同，并且也可溶于如二醇的特定有机溶剂中，以及可溶于二醇可溶的硼化合物的二醇溶液中，其中所述硼化合物可以与那些形成络合物的相同或不同。该硼化合物赋予了增强的防腐性能。

[0002] 本发明进一步涉及利用此类防腐剂对多孔材料进行防腐的方法，尤其是对于多孔纤维材料，例如木材、木质复合材料、其它加工的木质材料、纸张、板材、纹板 (card)、织物、绳索 (rope)、缆索 (cordage) 和皮革。这些材料易于受到昆虫、真菌、霉菌、细菌和其他微生物的侵袭而自然变质。

[0003] 本发明还进一步涉及保护种子和生长植物免受真菌、昆虫、霉菌和细菌侵袭的方法。

背景技术

[0004] 钴、铁、锰、镍和特别是铜和锌的化合物（下文中统称为“防腐性金属”）被证实为对有机材料具有防腐性，可用以防止变质、腐烂和害虫侵袭。此类化合物，尤其是铜的化合物，也已经用作农业和园艺上的杀虫剂。

[0005] 为了将防腐金属化合物以一种适合其作为防腐剂的方式应用于多孔材料，理想的是该化合物可溶于一种能够渗透入该多孔材料内的载体液体中。

[0006] 以氧化硼、硼酸和硼酸盐形式的硼化合物作为木材防腐剂、杀虫剂、杀菌剂和杀螺剂近来有较多的文献记载，代替毒性更大和环境不友好的材料，例如铬酸盐、砷酸盐、苯酚和有机卤素类杀虫剂，尤其是聚卤化芳族化合物和环状化合物。

[0007] 硼酸（原硼酸和偏硼酸）和硼酸盐，以硼砂（四硼酸钠）和 DOT（八硼酸二钠）为例，现在已被广泛使用，在于它们效果好、对更高生命形态的毒性低、正常使用下的浓度对环境影响小和成本相对低。

[0008] 为了针对较广范围的腐败微生物促进防腐活性，使用多于一种的防腐试剂比较有利。硼酸盐和比较常用的防腐性金属的盐，如硫酸盐、硝酸盐、氯化物或者醋酸盐的混合物使得形成了该防腐性金属的不溶性硼酸盐。虽然这些硼酸盐也许具有一些预期的能够提高防腐性的性能，但是他们溶解度非常低，因此将其应用到基材的本体上很困难，因而使用上受到限制。因而，需要一种将活性硼酸盐离子与防腐性金属结合的方法，并且同时能够保持其在水中和 / 或在通常采用的溶剂中的溶解度。

[0009] 为了配制与硼酸盐化合物相容的防腐性金属有效的组合，现有技术一直主要关注形成和使用防腐性金属的氨络物和胺络成物。这些络合物具有很多弊端，包括污秽的、通常具有强烈的臭气和毒性。这虽然通过利用烷醇胺已经得到部分克服，但这也引入了其他的问题。氨络物和胺络成物的恶臭的、有潜在毒性的蒸汽的释放造成了令操作者不愉快的工作环境，并且需要提供萃取设备或者封闭的工作场地。氨气和胺类大规模地排放到大气中

造成污染，并且对环境也有有害影响。

[0010] 因此进一步地需要避免上述弊端的水和二醇可溶的防腐性金属 / 硼酸盐的组合。

发明概要

[0011] 我们已经发现金属盐的硼酸盐络合物在水、含水溶液和二醇 - 基溶剂中能够高度溶解，因而提供了一种在硼酸盐离子存在下，利用防腐性金属促进浓溶液的形成的方法。进而，我们意外地发现金属盐的硼酸盐络合物的组合物在过量的硼酸根离子存在下是稳定的，因而该金属盐 - 硼酸盐络合物可以被加入到包含已经能够广泛使用的防腐剂的其它硼酸盐中。

[0012] 再次重复前面的段落以确保能够清楚认识到本申请是选择性申请。

[0013] 该组合物可以用于多孔有机材料的防腐，所述多孔有机材料例如木材、木材复合材料和其它加工的木质材料、织物、绳索、缆索、纸张、纹板和皮革。所述组合物在农业和园艺中的应用可用于保护种子和生长的植物免受真菌、昆虫、霉菌和细菌侵袭，并应用到保护堆肥和其他培养基 (growthmedium) 免受真菌、昆虫、霉菌和细菌的侵袭。

[0014] 该组合物可以通过常规过程施加到基材上，例如浸泡、涂刷、喷洒、浸渍、真空法、压力法、真空压力组合法、浸渍结合压力变化以及诸如此类的方式。

[0015] 可以提供如下的防腐剂组合物，举例如下，但不限于此 ：

[0016] (i) 作为液态母料形式应用，在水中或者其他适合的溶剂中稀释或者掺入到其他防腐性产品中。

[0017] (ii) 以稀释好的现成可用的形式应用，或者掺入到加工产品中。

[0018] (iii) 作为固体形式的预先反应络合物，用于浓缩水溶液制备，用于加入到其它防腐剂配制物中，用于进一步用水稀释使用，或者作为稀释好的现成可用的防腐剂溶剂。

[0019] (iv) 作为粉末或者粒状形式的预先反应络合物，用于生产中添加到木材复合物及其类似材料。

[0020] (v) 作为固体形式的物理状态混合物或者单独组分，用于溶液现场制备，用于加入到其它防腐剂配制物中，用于进一步用水稀释使用，或者作为稀释好的现成可用的防腐剂溶剂。

[0021] 在一个实施方式中，提供了作为防腐剂使用的一种组合物，其包含 ：

[0022] (a) 金属盐，所述金属选自钴、铁、锰、镍、铜、锌中的至少一种 ；

[0023] (b) 至少一种有机酸，其每分子包含至少两个碳原子、至少一个羧酸官能团和至少一个羟基官能团 ；和

[0024] (c) 至少一种水溶性含硼化合物，

[0025] 其中所述组合物包括络合物。

[0026] 在一方面，所述金属盐是铜、锌、或铜与锌的盐。

[0027] 在另一方面，所述金属盐是锌盐。

[0028] 在另一方面，所述金属盐是铜盐。

[0029] 在另一方面，所述有机酸是每分子包含至少一个羟基官能团的脂肪族单羧酸、二羧酸或者三羧酸。

[0030] 在另一方面，所述有机酸每分子包含一个羟基官能团。

[0031] 在另一方面，所述有机酸是单羧酸。

[0032] 在另一方面，所述有机酸是二羧酸。

[0033] 在另一方面，所述有机酸是三羧酸。

[0034] 在另一方面，所述有机酸选自以下至少一种：

[0035] (i) 乙醇酸（羟基乙酸）、乳酸 (2- 羟基丙酸)，

[0036] (ii) 葡萄糖酸（五羟基己酸）、葡庚糖酸（葡萄糖单羧酸)，

[0037] (iii) 苹果酸（羟基丁二酸)，

[0038] (iv) 酒石酸 (2,3- 二羟基丁二酸)、它的同分异构体、半盐 (half salt)；葡糖二酸（四羟基 - 己烷 -1,6- 二酸)、它的同分异构体、半盐；半乳糖二酸、它的同分异构体、半盐，和

[0039] (v) 柠檬酸 (2- 羟基丙烷 -1,2,3- 三羧酸)。

[0040] 在另一方面，所述有机酸是乙醇酸（羟基乙酸)、乳酸 (2- 羟基丙酸)，以及它们的混合物。

[0041] 在另一方面，所述有机酸是葡萄糖酸（五羟基己酸)、葡庚糖酸（葡萄糖单羧酸）以及它们的混合物。

[0042] 在另一方面，所述有机酸是苹果酸（羟基丁二酸)。

[0043] 在另一方面，所述有机酸是酒石酸 (2,3- 二羟基丁二酸)、它的同分异构体、半盐；葡糖二酸（四羟基 - 己烷 -1,6- 二酸)、它的同分异构体、半盐和它们的混合物；半乳糖二酸、它的同分异构体、半盐和它们的混合物。

[0044] 在另一方面，所述有机酸是柠檬酸 (2- 羟基丙烷 -1,2,3- 三羧酸)。

[0045] 在另一方面，所述含硼化合物选自氧化硼、硼酸、偏硼酸、原硼酸、十水硼砂、五水硼砂、无水硼砂、硼酸钠、硼酸钾、硼酸锂、硼酸铵、硼酸胺和硼酸烷醇胺中的至少一种。

[0046] 在另一方面，所述含硼化合物选自八硼酸二钠、五硼酸钠、偏硼酸钠、五硼酸钾、硼酸氢铵和五硼酸铵中的至少一种。

[0047] 在另一方面，所述组合物进一步包含溶剂。

[0048] 在另一方面，所述溶剂是含水溶剂或者二醇 - 基溶剂。

[0049] 在另一方面，所述溶剂是水。

[0050] 在另一方面，所述溶剂选自乙二醇（乙烷 -1,2- 二醇)、二乙二醇 (2,2' - 氧代二乙醇)、三乙二醇 (2,2' - 亚乙基二氧二 [乙醇])(2,2'-ethylenedioxybis[ethanol])、分子量范围在 200 至 6000 之间的聚乙二醇、丙二醇（丙烷 -1,2- 二醇)、二丙二醇（氧代二丙醇 (oxybispropanol))、水溶聚丙二醇、丙二醇（丙烷 -1,3- 二醇)、丙三醇（丙烷 -1,2,3- 三醇)、己二醇 (1,6- 己二醇)、亚戊基二醇 (1,5- 戊二醇)、1,3- 丁二醇 (1,3- 丁二醇) 和 2,3- 丁二醇 (2,3- 丁二醇）中的至少一种。

[0051] 在另一方面，该组合物进一步包括表面活性剂。

[0052] 在另一方面，该表面活性剂选自乙二醇 / 丙二醇共聚物表面活性剂、聚乙二醇酯 (polyethylene glycol ester) 表面活性剂、聚乙烯醚 (polyethylene ether) 表面活性剂、其它非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、硅二醇 (silicone glycol) 表面活性剂和氟表面活性剂。

[0053] 在另一方面，所述组合物是固体。

[0054] 在另一方面，所述固体是粒状或粉状的。

[0055] 在另一方面，所述组合物进一步包含第二防腐剂。

[0056] 在另一方面，所述第二防腐剂包含硼酸根离子。

[0057] 在另一个实施方式中，提供了一种用作防腐剂的组合物的制备方法，所述方法包括：

[0058] (i) 选择：

[0059] (a) 金属盐或者用于制备金属盐的前体，所述金属选自钴、铁、锰、镍、铜和锌中的至少一种；

[0060] (b) 有机酸或者用于制备有机酸的化合物，所述有机酸具有至少两个碳原子、至少一个羧酸官能团和至少一个羟基官能团；

[0061] (ii) 制备金属盐；和

[0062] (iii) 通过添加含硼化合物来络合所述金属盐以制备络合物。

[0063] 在一方面，该方法包括选择每分子包含至少一个羟基官能团的脂肪族单羧酸、二羧酸或者三羧酸，或者用于制备每分子包含至少一个羟基官能团的脂肪族单羧酸、二羧酸或者三羧酸的化合物。

[0064] 在另一方面，该方法包括选择以下的至少一种：

[0065] (i) 乙醇酸（羟基乙酸）、乳酸 (2- 羟基丙酸)，

[0066] (ii) 葡萄糖酸（五羟基己酸）、葡庚糖酸（葡萄糖单羧酸)，

[0067] (iii) 苹果酸（羟基丁二酸)，

[0068] (iv) 酒石酸 (2,3- 二羟基丁二酸)、它的同分异构体、半盐；葡糖二酸（四羟基 - 己烷 -1,6- 二酸）、它的同分异构体、半盐；半乳糖二酸、它的同分异构体、半盐，和

[0069] (v) 柠檬酸 (2- 羟基丙烷 -1,2,3- 三羧酸)。

[0070] 在另一方面，所述方法包括用氧化硼、硼酸、偏硼酸、原硼酸、十水硼砂、五水硼砂、无水硼砂、硼酸钠、硼酸钾、硼酸锂、硼酸铵、硼酸胺和硼酸烷醇胺中的至少一种来络合该金属盐。

[0071] 在另一方面，所述方法进一步包括添加溶剂。

[0072] 在所述方法的另一方面，所述溶剂是水。

[0073] 在所述方法的另一方面，所述溶剂选自乙二醇（乙烷 -1,2- 二醇）、二乙二醇 (2,2'- 氧代二乙醇)、三乙二醇 (2,2'- 亚乙基二氧二 [乙醇])、分子量范围在 200 至 6000 之间的聚乙二醇、丙二醇（丙烷 -1,2- 二醇）、二丙二醇（氧代二丙醇）、水溶聚丙二醇、丙二醇（丙烷 -1,3- 二醇）、丙三醇（丙烷 -1,2,3- 三醇）、己二醇 (1,6- 己二醇)、亚戊基二醇 (1,5- 戊二醇)、1,3- 丁二醇 (1,3- 丁二醇) 和 2,3- 丁二醇 (2,3- 丁二醇) 中的至少一种。

[0074] 在另一方面，所述方法进一步包括添加表面活性剂。

[0075] 在另一方面，所述方法进一步包括干燥所述络合物以形成固体。

[0076] 在另一方面，所述方法进一步包括粉末化或粒化该固体。

[0077] 在另一方面，所述方法进一步包括施加所述组合物至基材上。

[0078] 在所述方法的另一方面，所述组合物通过刷涂、喷洒或者浸渍施加。

[0079] 在所述方法的另一方面，所述组合物通过浸渍施加。

[0080] 在另一方面，所述方法进一步包括在浸渍过程中增加或者降低压力的步骤、或者

既有增加压力的步骤又有降低压力的步骤。

[0081] 在所述方法的另一方面，所述基材选自种子、植物体或者培养基。

[0082] 在所述方法的另一方面，所述基材选自多孔纤维材料，选自木材、加工木质材料、纸张、板材、织物、绳索、缆索、或者皮革。

[0083] 在另一方面，所述方法进一步包括添加第二防腐剂。

[0084] 在所述方法的另一方面，所述第二防腐剂包含硼酸根离子。

[0085] 详细描述

[0086] 该组合物的组分 (a) 是防腐性金属，优选铜、锌、钴、铁、锰或镍，更优选为铜、锌或钴，最优选是铜。在考虑本申请防腐剂的颜色和用该防腐剂处理后产品的颜色的情况下，锌是优选的防腐性金属。

[0087] 该防腐剂的组分 (b) 是每分子带有一个或多个羧基和每分子带有一个或多个羟基的羧酸。在本技术方案中具有代表性的但非限制性的酸的例子如下：

[0088] (i) 带有一个羟基的脂肪族单羧酸：乙醇酸（羟基乙酸）、乳酸 (2- 羟基丙酸）。

[0089] (ii) 带有多个羟基的脂肪族单羧酸：葡萄糖酸（五羟基己酸）、葡庚糖酸（葡萄糖单羧酸）。

[0090] (iii) 每分子带有一个羟基的脂肪族二羧酸：苹果酸（羟基丁二酸）。

[0091] (iv) 带有两个羟基的脂肪族二羧酸：酒石酸 (2,3- 二羟基丁二酸）及其同分异构体。

[0092] (v) 带有四个羟基的脂肪族二羧酸：葡糖二酸（四羟基己二酸）。

[0093] (vi) 带有一个羟基的脂肪族三羧酸：柠檬酸 (2- 羟基丙烷 -1,2,3- 三羧酸）。

[0094] 两种或多种有机酸和 / 或此类酸的盐的组合可以用于实现本发明的技术方案，可以使用任何已知的市场上有售的产品。这些酸的同分异构体或者同分异构体的混合物也在本发明的范围内。

[0095] 以上用 (a) 定义的该防腐性金属盐和以上用 (b) 定义的有机酸（在下文中统称为“防腐性盐”）可以是市售商品。作为选择，该防腐性盐可通过本领域技术人员已知的常规化学方法即时制得。

[0096] 本发明中的防腐剂的组分 (c) 是水溶硼化合物，以氧化硼、硼酸、硼酸盐、硼盐 (boronic salts) 和硼酯 (boronic esters) 形式存在。已知硼酸和硼酸盐与含有多个羟基的有机化合物形成络合物。我们已经发现该防腐性盐的硼酸盐络合物高度溶解在水中，因而提供了一种在硼酸根离子存在下利用该防腐性金属促进浓缩液形成的方式。进而，我们意外地发现该防腐性盐的硼酸盐络合物溶液在过量的硼酸根离子存在下性能稳定，因而该防腐性盐 - 硼酸盐络合物可以被加入到包含已经能够广泛使用的防腐剂溶液的其他硼酸盐中。

[0097] 出于经济和便利的原因，本技术中该防腐剂溶液的溶剂载体是水。通过单独使用二醇溶剂或者与水溶剂一起使用，能够获得一些优势。本申请中具有特有优点的二醇溶剂包括乙二醇（乙烷 -1,2- 二醇）、二乙二醇 (2,2’- 氧代二乙醇）、三乙二醇 (2,2’- 亚乙基二氧二 [乙醇])、分子量范围在 200 至 6000 之间的聚乙二醇、丙二醇（丙烷 -1,2- 二醇）、二丙二醇（氧代二丙醇）、水溶聚丙二醇、丙二醇（丙烷 -1,3- 二醇）、丙三醇（丙烷 -1,2,3- 三醇）、己二醇 (1,6- 己二醇）、亚戊基二醇 (1,5- 戊二醇）、1,3- 丁二醇 (1,3- 丁二

醇）、2,3- 丁二醇 (2,3- 丁二醇）、2- 乙氧基乙醇、2-(2- 乙氧基乙氧基乙醇）、丁氧基乙醇、2-(2- 丁氧基乙氧基）乙醇、1- 甲氧基 -2- 丙醇、1- 乙氧基 -2- 丙醇、甲氧基 - 丙氧基丙醇、乙氧基 - 丙氧基 - 丙氧基丙醇和相关溶剂。

[0098] 本技术中的该防腐剂渗透入多孔有机材料的较深部位，尤其是多孔纤维材料，例如木材、木质复合材料和其它加工的木质材料、织物、绳索、缆索和皮革等，可以通过向本发明的防腐剂中加入去污剂或者表面活性剂提高。适合该应用的非限制性的表面活性剂的例子包括乙二醇 / 丙二醇共聚物表面活性剂、聚乙二醇酯 (polyethylene glycol ester) 表面活性剂、聚乙烯醚 (polyethylene ether) 表面活性剂、其它非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、硅二醇表面活性剂、氟表面活性剂。

[0099] 因而本发明进一步包括一种多孔有机材料的处理方法，尤其是多孔纤维材料，例如木材、木质复合材料和其它加工的木质材料、织物、绳索、缆索和皮革，通过将本技术方案中的含水、二醇或者水 / 二醇溶液或者包含所述溶液的组合物施加到该材料上。

[0100] 本发明进一步包括在多孔有机材料加工中的处理方法，尤其是木质复合材料和其它加工的木质材料，在生产过程中将本发明的防腐剂，优选以粉状或者粒状形式加入至多孔有机材料。

[0101] 将本发明中的防腐剂施加至多孔有机材料可通过常规防腐溶剂使用的任何方式，例如浸泡、喷洒、刷涂和真空法或压力法或者该溶液与待处理材料接触的其它方式。木材处理优选通过压力方法，使用商购的工业设备和系统。通过简单浸泡或者浸渍涂布该溶液需要充足的时间让该溶液渗透，在大块木材的情况下这可能延长。未调理的木材可通过扩散或者其它任何允许扩散到湿木材中的已知过程进行处理。

[0102] 尽管本发明的防腐剂溶液在处理实木方面具有独特的价值，出于这一原因对实木的处理已经在上文详细描述过了，但是它们也可能通过采用合适的涂布 (application) 技术用于木片、纤维板、刨花板、夹板或者其他纤维材料，包括纸浆、纸张、板材、纹板、纺织品、绳索、缆索和皮革，并且处理这些材料的方式是本领域技术人员所公知的。

[0103] 本发明中的防腐剂的水溶液，特别是含有铜作为防腐性金属的那些，对于农业、园艺或者家庭菜园里种子或者生长植物的处理也是很有价值的，可以用来防止真菌的生长和蔓延以及其他植物或者培养基病菌。该溶液可以通过任何用于已知杀菌剂溶液的方法施加，但是最优选用喷洒。将本发明中的防腐剂以粉状或者粒状固体形式施加到堆肥和其他培养基也是可以的。

[0104] 本发明进一步通过下面的非限制性实施例解释 ：

实施例

[0105] 实施例 1

[0106] 将约 500g 的五水硫酸铜溶解在适量热水中。然后将化学计量的酒石酸钠钾溶液在搅拌下混合加入该热的硫酸铜溶液中。酒石酸铜以淡蓝色粉末从该混合物中沉淀。冷却后，该沉淀物用水冲洗数次以除去硫酸根离子，真空过滤后留下含有 60-70％三水合酒石酸铜的糊状物。

[0107] 该糊状物的固体含量通过在 110℃下干燥该样品到恒重测得。

[0108] 将相当于 420g 三水合酒石酸铜（＝ 100g 铜）的一定量的该糊状物与 200g 硼砂

（十水合四硼酸钠）和充足的水混合制成 1000g。搅拌该混合物并加热以促进硼酸盐 / 酒石酸盐络合物的形成。生成产物包含大约 10％的铜，并且是清澈、深蓝色的粘稠溶液，与水和硼酸盐溶液可混溶。

[0109] 实施例 2

[0110] 将约 500g 的七水硫酸锌溶解在适量热水中。然后将化学计量的酒石酸钠钾溶液在搅拌下混合加入该热硫酸锌溶液中。酒石酸锌以白色粉末从该混合物中沉淀。冷却后，该沉淀物用水冲洗数次以除去硫酸根离子，真空过滤后留下含有 60-70％二水合酒石酸锌的糊状物。

[0111] 该糊状物的固体含量通过在 110℃干燥该样品到恒重测得。

[0112] 将相当于 420g 二水合酒石酸锌（＝ 100g 锌）质量的一定量的该糊状物与 200g 硼砂（十水合四硼酸钠）和充足的水混合制成 1000g。搅拌该混合物并加热以促进硼酸盐 / 酒石酸盐络合物的形成。生成产物包含大约 10％的锌，并且是清澈、无色的粘稠溶液，与水和硼酸盐溶液可混溶。

[0113] 实施例 3

[0114] 将 500g 葡萄糖酸铜与 200g 十水硼砂和 300g 水混合。搅拌该混合物，加热到大约 60℃以溶解该固体并且促使其反应产生硼酸盐 / 葡萄糖酸盐络合物。该生成产物包含大约 7％的铜，并且是清澈、蓝绿色的粘稠液体，与水和硼酸盐溶液可混溶。

[0115] 实施例 4

[0116] 将 500g 葡糖酸锌与 200g 十水硼砂和 300g 水混合。搅拌该混合物，加热到大约 60℃以生成硼酸盐 / 葡萄糖酸盐络合物。该生成产物包含大约 7％的锌，并且是清澈、无色的粘稠液体，与水和硼酸盐溶液可混溶。

[0117] 实施例 5

[0118] 将 360g 粉末形式的四水合酒石酸铜悬浮于 440g 水中，加入 200g 十水硼砂。搅拌该混合物并且加热到大约 80℃，允许其反应生成硼酸盐 / 酒石酸盐络合物。补充由蒸发失去的水。该生成产物具有大约 8％的铜，并且是清澈、深蓝色的粘稠溶液，与水和硼酸盐溶液可混溶。

[0119] 实施例 6

[0120] 将 500g 葡糖酸铜与 250g 十水硼砂和 100g 水混合。搅拌该混合物，加热到大约 60℃以生成该葡萄糖酸 / 硼酸盐络合物。该固体溶解形成清澈、深绿色的粘稠物体。该反应产物被涂敷在一柔性聚乙烯片上，多余的水份被蒸发。该最终产物是深绿色、脆性、玻璃状固体，易被粉碎形成粒状或粉末。该产物极易溶于水和硼酸盐溶液，形成蓝绿色、清澈至轻微浑浊的溶液。该固体包括大约 9％的铜。

[0121] 实施例 7

[0122] 将 500g 葡糖酸锌与 250g 十水硼砂和 100g 水混合。搅拌该混合物，加热到大约 60℃以生成葡萄糖酸盐 / 硼酸盐络合物。该固体溶解形成清澈、无色的粘稠物体。该反应产物被涂敷在柔性聚乙烯片上，多余水份被蒸发。该最终产物是无色、脆性、玻璃状固体，易被粉碎形成粒状或粉末。该产物极易溶于水和硼酸盐溶液，形成无色、清澈至轻微浑浊的溶液。该固体包括大约 9％的锌。

[0123] 实施例 8

[0124] 将约 100g 市售碳酸铜（相当于 50g Cu）缓慢添加到大约 625g 温热的葡萄糖酸中（50％市售溶液）。当该二氧化碳释放已经停止并且该碳酸铜溶解后，加入 200g 十水硼砂，用水使该溶液达到 1000g。该最终产物包括大约 5％铜，并且是清澈至轻微浑浊的、蓝绿色的粘稠液体，与水和硼酸盐溶液可混溶。

[0125] 另外，各种已知添加剂可以与根据本发明制得的防腐剂组合，基本上不会影响本发明防腐剂的性能。例如，其它防腐剂化合物和组分可以加入到本发明技术方案的防腐剂中。当需要另外的性能时，着色剂、石蜡、树脂、水溶性溶液、各种乳状液和悬浮液和其它成份可以添加到本发明的防腐剂中。

[0126] 本发明的防腐剂也可用于处理培养基，例如堆肥、活的植物和种子以防止和 / 或处理真菌、昆虫、霉菌和细菌的侵袭。为达到这个目的，处理溶液优选以喷洒方法施加，但是该溶液可以以任何常用于施加已知的杀虫剂到培养基、种子和植物、农业和园艺作物的方式施加。对于处理培养基，在实施例 6 和 7 中所示的固体形式的本发明的防腐剂是优选的。

[0127] 综上所述，能够理解的是，尽管为了解释的目的在此已经描述了本发明的具体实施方式，但是在不偏离本发明精神和范围下的各种变体是可以的。因此，本发明由权利要求书限定。