



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103079403 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180031591. 3

A01P 3/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 21

A01N 59/20(2006. 01)

(30) 优先权数据

1010439. 6 2010. 06. 21 GB

(56) 对比文件

CN 101099464 A, 2008. 01. 09, 说明书第 2 页.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 21

CN 101229645 A, 2008. 07. 30, 说明书第 2 页.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2011/000930 2011. 06. 21

CN 1889828 A, 2007. 01. 03, 说明书第 1-9 页.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/161404 EN 2011. 12. 29

EP 2036435 A1, 2009. 03. 18, 说明书第 2-4 页.

(73) 专利权人 拱门木材保护有限公司

地址 英国西约克郡

W0 9302557 A1, 1993. 02. 18, 说明书第 1, 13, 16-18 页, 权利要求 3.

(72) 发明人 克雷格·安德鲁·马尔斯

大卫·格林顿·坎特雷尔

凯文·休斯

安德鲁·斯图尔特·休斯

W0 9718713 A1, 1997. 05. 29, 说明书第 1-21 页.

审查员 汤怀武

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有

限公司 32103

代理人 李艳

(51) Int. Cl.

A01N 33/12(2006. 01)

A01N 43/653(2006. 01)

B27K 3/52(2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

用于处理耐铜真菌的木材防腐剂组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种用于保护木材或其他纤维素材料免于因耐铜真菌腐烂的方法, 及用于该保护用途的木材防腐剂制剂。所述木材防腐剂制剂包括杀生物金属化合物、1, 2, 4- 三唑和二癸季铵阳离子。二癸二甲基季铵阳离子化合物是特别优选的。

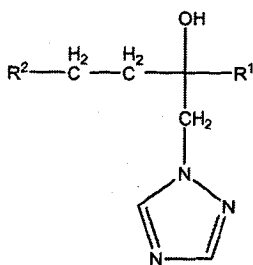
1. 一种用于防止木材或其他纤维素材料因耐铜真菌腐烂的方法, 包括向木材或其他纤维素材料应用杀生物铜化合物、1,2,4-三唑化合物及含二癸季铵阳离子的盐, 所述的盐为二癸二甲基氯化铵、二癸二甲基碳酸铵、二癸二甲基碳酸氢铵或它们的混合物; 其中, 耐铜真菌选自扇索状干腐菌、薄孔菌属、针叶褐褶菌、篱边粘褶菌、耳状网褶菌、毛革盖菌及癩拟层孔。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 薄孔菌属选自威兰薄孔菌、波状薄孔菌或根纤维孔菌。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 杀生物铜化合物、1,2,4-三唑和含二癸二甲基铵阳离子的盐在同一制剂中。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 含二癸二甲基铵阳离子的盐与杀生物铜化合物和1,2,4-三唑化合物分开应用于含木材产品。

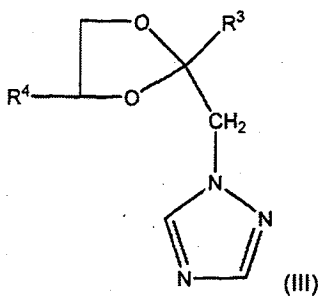
5. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 1,2,4-三唑选自:
式 (II) 化合物,



(II)

其中, R^1 表示支链或直链 C_{1-5} 烷基, 且 R^2 表示由选自卤原子、 C_{1-3} 烷基、 C_{1-3} 烷氧基、苯基或硝基的一或多个取代基任选取代的苯基;

式 (III) 化合物,



(III)

其中 R^3 定义如上述 R^2 的定义, 且 R^4 表示氢原子或支链或直链 C_{1-5} 烷基;

或选自包括以下物质的群组: 三唑酮、三唑醇、丁基三唑、环丙唑醇、苯醚甲环唑、氟唑啉、氟硅唑、烯效唑、烯唑醇、双苯三唑醇、己唑醇、粉唑醇、氟环唑、氟醚唑、戊菌唑、种菌唑、丙硫菌唑、叶菌唑及其混合物。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 1,2,4-三唑选自三唑酮、三唑醇、丁基三唑、丙环唑、环丙唑醇、苯醚甲环唑、氟唑啉、戊唑醇、氟硅唑、烯效唑、烯唑醇、双苯三唑醇、己唑醇、戊环唑、粉唑醇、氟环唑、氟醚唑、戊菌唑、种菌唑、丙硫菌唑、叶菌唑及其混合物。

7. 根据权利要求4所述的方法, 其中, 1,2,4-三唑选自丙环唑、戊唑醇及其混合物。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,杀生物铜化合物包含二价铜离子。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,杀生物铜化合物选自碱式碳酸铜、醋酸铜、硫酸铜五水合物、氢氧化铜、氧化铜、氧化亚铜、铜-HDO 及吡啶硫酸铜。
10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中,杀生物铜化合物为碱式碳酸铜。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,含二癸二甲基铵阳离子的盐为二癸二甲基碳酸铵。
12. 二癸二甲基氯化铵、二癸二甲基碳酸铵、二癸二甲基碳酸氢铵或它们的混合物在提高包含杀生物铜化合物和 1,2,4-三唑的木材防腐剂制剂抵抗耐铜真菌的功效中的用途,其中,耐铜真菌选自扇索状干腐菌、薄孔菌属、针叶褐褶菌、篱边粘褶菌、耳状网褶菌、毛革盖菌及癩拟层孔。
13. 根据权利要求 12 所述的用途,其中,薄孔菌属选自威兰薄孔菌、波状薄孔菌或根纤维孔菌。
14. 一种木材防腐剂制剂,包括杀生物铜化合物、1,2,4-三唑及含二癸季铵阳离子的盐,所述的盐为二癸二甲基氯化铵、二癸二甲基碳酸铵、二癸二甲基碳酸氢铵或它们的混合物。
15. 根据权利要求 14 所述的木材防腐剂制剂,还包括异噻唑啉酮。
16. 根据权利要求 14 所述的木材防腐剂制剂,其中,所述制剂中无任何氨或烷醇胺。
17. 根据权利要求 14 所述的木材防腐剂制剂,其中,杀生物铜化合物如权利要求 8 至 10 中任一项所定义的。
18. 根据权利要求 14 所述的木材防腐剂制剂,其中,1,2,4-三唑如权利要求 5 至 7 中任一项所定义的。
19. 根据权利要求 14 所述的木材防腐剂制剂,其中,1,2,4-三唑选自苯醚甲环唑、三唑酮、叶菌唑、环丙唑醇、丙环唑及戊唑醇。
20. 根据权利要求 14 所述的木材防腐剂制剂,其中,1,2,4-三唑为环丙唑醇。
21. 木材或其他纤维素材料,其浸渍如权利要求 14-20 中任一项所述的制剂。
22. 木材或其他纤维素材料,其通过权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法防护处理。

用于处理耐铜真菌的木材防腐剂组合物

[0001] 本发明涉及用于处理天然存在的耐铜真菌的方法,诸如扇索状干腐菌 (*Serpula himantoides*)、薄孔菌属 (*Antrodia* spp.) 及癭拟层孔 (*Fomitopsis palustris*),以限制它们使木材或其他纤维素材料腐烂的能力。本发明进一步涉及经发现在处理这些真菌方面特别有效的制剂。

[0002] 杀生物铜化合物已用作木材防腐剂很多年。已知的是,铜在水溶液体系中具有较差的溶解性,且存在许多成熟的方法,以确保当用作木材防腐剂时杀生物铜实际上是传递给木材了。第一代的此类制剂利用诸如硫酸铜等的可溶铜盐,例如,波耳多液。然而,这些类型的体系可能具有较高的浸出率(即,应用后活性铜离子被冲走)。浸出是不利的,因为其导致杀生物离子可能充当水道中的污染物,而且导致成本增加。为了减少浸出,可将铜盐与诸如铬的固定剂相结合来给予,诸如铬化砷酸铜(CCA)。近年来,由于铬/砷酸盐的毒性,铜与铬和砷酸盐结合的使用在许多国家已经受到限制。

[0003] CCA 的替代物包括与其他杀生物成分结合给予的碱式碳酸铜,诸如季铵化合物或杀生物唑类。如 WO 93/02557 中所报道的,这些制剂中的一些显示了铜与唑类之间的协同作用,因而已发现被广泛地用作木材防腐剂。商业可用的含铜-唑类混合物的防腐剂包括防腐盐(Tanalith)E,其可从拱门木材保护有限公司(Arch Timber Protection, Ltd.)获得。

[0004] 近年来,杀生物铜已被作为微粒化铜盐给予,诸如氢氧化铜或碳酸铜,其被作为纳米微粒悬浮液应用至木制品。因为微粒化颗粒随着时间的推移而慢慢地溶解,以这种形式应用铜盐允许杀生物铜稳定地传递给木制品。

[0005] 其他类型的杀生物金属离子也可用于处理木材,诸如锌。虽然在用途上或许不像铜一样普遍,但是存在许多包括锌作为杀生物金属离子的商业可用的木材防腐剂。例如,环烷酸锌通常以“可直接售卖给客户”的刷子的形式用于木材防腐。在工业规模上,氨溶砷酸锌铜(ACZA)已被使用了很多年。用ACZA保护的木材以商品名开莫耐特(Chemonite)而可用。锌在某些方面是有利的,因为其相对无毒(至少与诸如铬和锡的其他杀生物金属离子相比),且常常形成无色的络合物。

[0006] 铜有机木材防腐剂已成功地在世界各地用作地面接触防腐剂。然而,申请人已认识到,在某些特定环境下,存在一些已被证实对此类制剂具有抵抗性的真菌。虽然此类真菌引起的问题是不常见的,但是在某些环境下它们可能是有问题的。一种此类真菌为扇索状干腐菌。

[0007] 扇索状干腐菌通常出现在户外,虽然其很少出现在落叶乔木木材上,但是通常出现在针叶树材上。扇索状干腐菌出现在温暖的干燥气候下,且已被发现为特定问题,例如在诸如葡萄牙、西班牙以及南部的法国的葡萄生长区。在这些地区,如果使用标准的铜基防腐剂体系处理(例如)用以支撑葡萄藤的桩,则处理后的木材可能仍然易于被扇索状干腐菌腐烂。

[0008] 另一种已被证实对标准铜基处理具有抵抗性的真菌为薄孔菌属,诸如威兰薄孔菌(*Antrodia vaillantii*)、波状薄孔菌(*Antrodia sinuosa*)和根纤维孔菌(*Antrodia*

radiculosa)。已发现,威兰薄孔菌出现在温带气候,诸如德国或奥地利。例如,已发现,用铜-铬酸盐基木材防腐剂制剂处理的电线杆易于被威兰薄孔菌腐烂。已提出的一种解释威兰薄孔菌的抵抗性的理论为:这种真菌产生过量的草酸,草酸与铜相互作用以阻止其充当有效的杀生物剂。研究也已显示,一旦掩埋的木材碎片已被威兰薄孔菌感染,不能简单地用一片新的木材来替换它,因为替换木材也易于被威兰薄孔菌真菌腐烂。

[0009] 还需要发展用于保护木材抵抗被这些真菌腐烂的有效方法。本发明人发现,通过向杀生物含金属制剂(诸如铜/唑类制剂)中添加二癸季铵化合物,该制剂提供了抵抗归因于耐铜真菌的腐烂的保护,诸如扇索状干腐菌和薄孔菌属。这是令人惊讶的,因为这些季铵化合物它们自己提供抵抗这些种类的保护是有限的。因此,在二癸季铵化合物与主要的木材防腐剂组分之间留意到令人惊讶的协同效应。

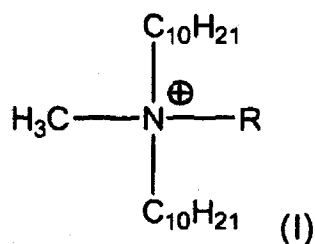
[0010] 因此,在一个方面,本发明提供了一种用于保护木材或其他纤维素材料免于耐铜真菌腐烂的方法,包括向其应用杀生物金属化合物、1,2,4-三唑化合物及含二癸季铵阳离子的盐的步骤。假如是以提供组合处理的方式来应用这三种组分,即,三种活性成分同时出现在木材或其他基材中,优选在单个制剂中应用它们,但不是必需的。

[0011] 本发明还提供了一种木材防腐剂制剂,包括杀生物金属化合物、1,2,4-三唑化合物和二癸二甲基碳酸铵/碳酸氢铵,优选二癸二甲基碳酸铵。在此类制剂中,优选地,整体来说,制剂中碳酸盐的量至少为二癸二甲基铵阳离子的量的50%。

[0012] 本发明还提供了一种木材防腐剂制剂,包括杀生物金属化合物、1,2,4-三唑、含二癸二甲基铵阳离子的盐及异噻唑啉酮。在此类制剂中,优选地,含二癸二甲基铵阳离子的盐为二癸二甲基碳酸铵/碳酸氢铵。

[0013] 本发明还提供了一种木材防腐剂制剂,包括杀生物金属化合物、1,2,4-三唑化合物及式(I)化合物:

[0014]



[0015] 其中R表示 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$,其中,m为1至20的整数,通常为1至8,优选为1至5,且更优选为3至5。在此类组合物中,式(I)化合物的优选平衡离子为丙酸盐($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2$)或乳酸盐($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2$),丙酸盐是最优选的。

[0016] 优选的杀生物金属化合物选自杀生物铜化合物、杀生物锌化合物及其混合物。杀生物铜化合物是最优选的。

[0017] “腐烂”意味着导致木材或其他纤维素材料的质量和结构整体性的减少。因此,本发明的方法设法对木材和其他纤维素材料提供长期保护,抵抗耐铜真菌引起的质量和结构整体性的减少。保护木材或其他纤维素材料免于腐烂与抵抗表面失去光泽和其他形式的表面霉菌生长的保护不同,其不会导致木材或其他纤维素材料的质量明显减少或结构整体性的减少。因此,本发明的方法并非有意地针对防止或缓和由于木材变色或其他表面失去光泽而产生的问题,木材变色或其他表面失去光泽可能偶尔随着含铜木材防腐剂组合物而出

现。反而,本发明的方法设法提高含铜木材防腐剂抵抗引起木材或其他纤维素种类结构腐烂的某些有问题真菌的功效。

[0018] “耐铜真菌”意味着能耐受铜基本材防腐剂制剂的真菌。当根据 EN113 试验时,在缺少其他杀生物剂的情况下,耐铜真菌导致载有 $1.5\text{kg}/\text{m}^3$ 铜的欧洲赤松边材【欧洲赤松 (*Pinus sylvestris*)】失重超过 3%。优选地,当根据 EN113 试验时,在缺乏任何其他杀生物剂的情况下,耐铜真菌导致载有 $1\text{kg}/\text{m}^3$ 铜和 $0.04\text{kg}/\text{m}^3$ 戊唑醇的欧洲赤松边材(欧洲赤松)失重超过 3%。优选地,用于根据本发明的处理的耐铜真菌包括:扇索状干腐菌;诸如威兰薄孔菌、波状薄孔菌、根纤维孔菌的薄孔菌属;针叶褐褶菌属 (*Gloeophyllum abietinum*);篱边粘褶菌 (*Gloeophyllum sepiarium*);耳状网褶菌 (*Paxillus panuodes*);毛革盖菌 (*Stereum hirsutum*) 及癩拟层孔。

[0019] 特别优选地,用于根据本发明的处理的耐铜真菌包括:扇索状干腐菌;诸如威兰薄孔菌、波状薄孔菌、根纤维孔菌的薄孔菌属;针叶褐褶菌属;篱边粘褶菌;耳状网褶菌;毛革盖菌。可通过本发明的方法同时地处理包括铜敏感种类的其他种类,但是周围的环境和/或位置经历通常(诸如)指示耐铜种类引起的腐烂的问题或潜在问题,诸如本文中提到的那些。

[0020] 本文所使用的“保护”和“处理”是广义的术语,且涵盖了防止或减少木材或其他纤维素材料上真菌种群的建立,以及抑制现存种群的生长,包括根除其。

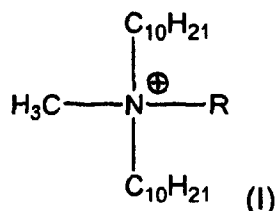
[0021] 优选地,本发明提供一种用于保护木材或其他纤维素材料免于被扇索状干腐菌、薄孔菌属及癩拟层孔腐烂的方法,优选地,免于被扇索状干腐菌和薄孔菌属腐烂,更优选地,免于被扇索状干腐菌、威兰薄孔菌、波状薄孔菌或根纤维孔菌腐烂。最优选地,本发明提供了一种用于保护木材或其他纤维素材料免于被扇索状干腐菌腐烂的方法。

[0022] “二癸季铵阳离子”意味着其中季氮上的两个或四个取代基为正癸基的季铵阳离子。

[0023] 优选地,用于本发明的方法的二癸季铵阳离子包括二癸甲基季铵阳离子,其在季氮上具有两个正癸基和一个甲基。

[0024] 特别优选地,二癸季铵阳离子由式 (I) 化合物表示:

[0025]



[0026] 其中 R 表示甲基或 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, 其中, m 为 1 至 20 的整数,通常为 1 至 8,优选为 1 至 5,且更优选为 3 至 5。

[0027] 优选地,二癸季铵阳离子为二癸二甲基铵阳离子。

[0028] 在本发明的方法中,二癸季铵阳离子(DQA 阳离子)可衍生自任何适当的二癸季铵盐。合适的平衡离子包括氯化物、碳酸盐、碳酸氢盐、甲基硫酸盐、甲酸盐、醋酸盐、乳酸盐、丙酸盐等。

[0029] 可用于本发明的方法的特别优选的 DQA 阳离子为二癸二甲基铵(DDA)阳离子。用于 DDA 阳离子的优选平衡离子选自氯化物、碳酸盐和碳酸氢盐。最优选的是碳酸盐、碳酸氢

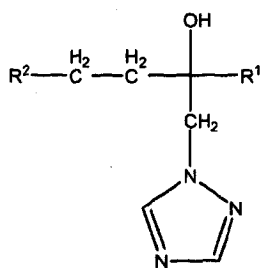
盐及其混合物,碳酸盐是最优选的。

[0030] 可用于本发明的方法的另一个特别优选的 DQA 盐是 N, N- 二癸 -N- 甲基 - 聚 (乙氧基) 丙酸铵 (Bardap-26) 或 N, N- 二癸 -N- 甲基 - 聚 (乙氧基) 乳酸铵, Bardap-26 是特别优选的。Bardap-26 相当于如上定义的式 (I) 化合物的混合物,其中 R 表示 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, m 为 1 至 5 的整数。换句话说, Bardap-26 相当于如上定义的式 (I) 化合物,其中 R 表示 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, m 为 1 至 5 的一系列整数。

[0031] 1,2,4- 三唑化合物包含由三个氮原子和非相邻位置的两个碳原子组成的五元二不饱和环。

[0032] 优选的三唑化合物包括选自式 (II) 化合物的三唑化合物 :

[0033]

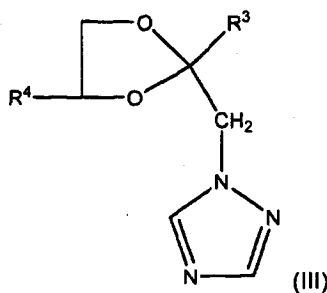


(II)

[0034] 其中, R^1 表示支链或直链 C_{1-5} 烷基 (例如, 叔丁基), R^2 表示由选自卤素 (例如, 氯、氟或溴) 原子或 C_{1-3} 烷基 (例如, 甲基)、 C_{1-3} 烷氧基 (例如, 甲氧基)、苯基或硝基的一或多个取代基任选取代的苯基。

[0035] 或者, 有利地, 三唑化合物选自式 (III) 化合物 :

[0036]



(III)

[0037] 其中 R^3 如以上 R^2 的定义, 且 R^4 表示氢原子或支链或直链 C_{1-5} 烷基 (例如, 正丙基)。

[0038] 特别优选的三唑包括 (但不限于) 三唑酮、三唑醇、丁基三唑、丙环唑、环丙唑醇、苯醚甲环唑、氟啶唑、戊唑醇、氟硅唑、烯效唑、烯唑醇、双苯三唑醇、己唑醇、戊环唑、粉唑醇、氟环唑、氟醚唑、戊菌唑、种菌唑、丙硫菌唑、叶菌唑及其混合物。

[0039] 更优选的三唑为丙环唑、戊环唑、己唑醇、戊唑醇、环丙唑醇、三唑酮、种菌唑、丙硫菌唑、叶菌唑及其混合物, 优选地为丙环唑、戊唑醇、环丙唑醇及其混合物, 更优选地为丙环唑、戊唑醇及其混合物, 丙环唑和戊唑醇的混合物是最优选的。在最优选的实施例中, 以丙环唑 : 戊唑醇的比率为 1 : 10 至 10 : 1 的混合物使用丙环唑和戊唑醇, 优选地, 以重量算 1 : 5 至 5 : 1。

[0040] 在一些实施例中, 特别是当与诸如 Bardap-26 等的 N, N- 二癸 -N- 甲基 - 聚 (乙氧

基) 铵阳离子结合使用时, 特别优选的三唑选自苯醚甲环唑、三唑酮、叶菌唑、环唑醇、丙环唑和戊唑醇, 优选的 1, 2, 4 三唑选自环唑醇、丙环唑和戊唑醇, 环唑醇是最优选的 1, 2, 4- 三唑。杀生物金属化合物(诸如, 杀生物铜化合物) 可以以如此的形式存在, 以使得金属离子在溶液中是游离的或者可形成络合物的一部分。类似地, 1, 2, 4- 三唑化合物在溶液中可以是游离的, 或者可以以盐或者络合物的形式存在。例如, 1, 2, 4- 三唑化合物可以以具有杀生物金属离子(诸如, 杀生物铜离子) 的络合物的形式存在。

[0041] 在优选实施例中, 杀生物金属离子为杀生物铜离子。有利地, 杀生物铜可并入无机铜盐形式的制剂中, 诸如碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硝酸盐、氯化物、氢氧化物、硼酸盐、氟化物或者氧化物。或者, 铜可以为简单有机盐的形式, 诸如甲酸盐或醋酸盐, 或者作为诸如 N- 亚硝基 -N- 环己基 - 羟胺 - 铜(铜 -HDO) 或吡啶硫铜铜(双(2- 吡啶基硫代) 铜 1, 1' - 二氧化物, CAS 号 14915-37-8) 的络合物。

[0042] 优选地, 杀生物铜离子为铜(II) 离子。铜(II) 的优选形式包括碱式碳酸铜($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)、醋酸铜(II)、氢氧化铜(II)、氧化铜(II) 和硫酸铜(II) 五水合物, 碱式碳酸铜是最优选的。可使用的优选铜(I) 化合物为氧化铜(I) 和铜 -HDO。

[0043] 特别优选的杀生物铜化合物选自碱式碳酸铜、醋酸铜(II)、硫酸铜(II) 五水合物、氢氧化铜(II)、氧化铜(II)、氧化铜(I) 和铜 -HDO。

[0044] 在一些优选实施例中, 杀生物金属离子可以是杀生物锌离子。有利地, 杀生物锌可并入无机锌盐形式的制剂中, 诸如, 碳酸盐、碳酸氢盐、氢氧化物、硼酸盐、氧化物或磷酸盐。或者, 锌可以为有机化合物的形式, 诸如简单的有机盐, 诸如甲酸盐或醋酸盐, 或诸如 N- 亚硝基 -N- 环己基 - 羟胺 - 锌(锌 -HDO) 的络合物, 环烷酸锌或吡啶硫铜锌(双(2- 吡啶基硫代) 锌 1, 1' - 二氧化物, CAS 号 13463-41-7)。

[0045] 优选的锌化合物包括氧化锌、碳酸锌、硼酸锌和吡啶硫铜锌, 氧化锌、碳酸锌和硼酸锌是最优选的。

[0046] 杀生物金属化合物可以为分散粒子的形式, 诸如微粒化粒子。在此种分散(例如, 微粒化) 粒子中, 优选地, 以重量算 95% 的金属盐具有小于 $1\ \mu\text{m}$ 的粒径, 更优选地, 以重量算 99% 的金属盐具有小于 $1\ \mu\text{m}$ 的粒径。甚至更优选地, 以重量算 95% 的金属盐具有小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的粒径, 更优选地, 以重量算 99% 的金属盐具有小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的粒径。可通过下至大约 $0.2\ \mu\text{m}$ 的斯托克斯定律沉淀(其可通过离心来辅助), 及通过动态光(X- 射线) 散射或通过较小粒径处的多普勒效应光散射来测量粒径。

[0047] 可通过多种方法来形成分散粒子, 诸如, 沉淀法或碾磨法。优选地, 分散(或微粒化) 粒子是通过湿磨法形成的, 例如, 通过在(例如) 1000rpm 下, 在旋转砂磨机中与具有 0.5mm 直径的部分稳定的氧化锆珠一起湿磨。

[0048] 作为一种替代, 金属可以作为溶解的金属离子包括在本发明的制剂中。在现有技术中, 用于溶解诸如铜和锌的金属离子的合适的方法是已知的, 例如 WO 93/02557。用于铜或锌离子的合适的络合剂包括, 例如, 诸如三聚磷酸的多磷酸; 氨; 水溶性胺和能与铜或锌阳离子络合的烷醇胺; 氨基酸, 诸如甘氨酸、谷氨酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、羟乙基乙二胺三乙酸、氮川三乙酸和 N- 二羟基乙基甘氨酸; 包含能与金属阳离子络合的基团的聚合物, 诸如聚丙烯酸; 羟基羧酸, 诸如酒石酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸、羟丁酸、羟基乙酸、葡糖酸和葡庚糖酸的; 长链或“脂肪”羧酸, 诸如辛酸、癸酸和新癸酸(一种有支链的烷烃羧酸)(当

杀生物金属离子为锌时这些是特别有用的) ;及磷酸,诸如次氨基三亚甲基磷酸、乙二胺四(亚甲基磷酸)和羟基二乙基二磷酸。络合剂本质上为酸的情况下,它们可作为游离酸或作为它们的碱金属或铵盐来使用。可单独地或彼此结合地来使用这些络合剂。优选的络合剂选自烷醇胺,诸如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单丙醇胺、二丙醇胺和三丙醇胺。乙醇胺是优选的,单乙醇胺是特别优选的。

[0049] 在本发明的一些实施例中,优选使用无氨或烷醇胺(即,具有羟基(OH)和氨基(NH₂、NHR、NR₂)两种官能团的链烷)的溶液。在使用分散(或微粒化)杀生物金属化合物的情况下,这是特别优选的。

[0050] 在优选实施例中,本发明的方法使用的制剂(和本发明的制剂)另外包括异噻唑啉酮。优选的异噻唑啉酮包括(但不限于):甲基异噻唑-3-酮(MIT)、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMIT)、4,5-二氯-2-正-辛基-4-异噻唑啉-3-酮(DCOIT)、辛基异噻唑啉-3-酮(OIT)、1,2-苯并异噻唑-3(2H)-酮(BIT)、N-甲基-1,2-苯并异噻唑-3-酮(MBIT)和N-(正丁基)-1,2-苯并异噻唑-3-酮(BBIT)。优选的异噻唑啉酮为CMIT、OIT、BIT和BBIT, OIT是最优选的。合适地,本发明的方法中使用的制剂可以通过向杀生物金属(诸如铜)盐和DQA盐的水溶液中添加1,2,4-三唑化合物的乳化制剂来制备。或者,可以仅使用有机溶剂来制备制剂。为了制备此类制剂,制备羧酸(诸如癸酸或辛酸)的杀生物金属(诸如铜)盐并溶解在合适的有机溶剂中以形成浓缩物。然后,将1,2,4-三唑化合物和DQA盐和合适的溶剂直接添加到该浓缩物中,该合适的溶剂可以是芳香的或脂肪族烃溶剂,诸如石油溶剂油、石油馏出物、煤油、柴油、石脑油、乙二醇醚、苯甲醇、2-苯氧基乙醇、甲基卡必醇、碳酸丙烯、苯甲酸苄酯、乳酸乙酯和2-乙基己基乳酸。

[0051] 显然的是,在有些情况下,优选在给予前不久用两个或甚至是三个单独的浓缩制剂来制备制剂。因此,可通过以下步骤来生产制剂:混合包括(例如)1,2,4-三唑和杀生物金属(诸如铜)盐的组分和包括DQA盐的组分,然后在应用至基材前稀释所得到的混合物。优选地,可通过混合包含DQA盐的制剂和包括1,2,4-三唑和杀生物金属(诸如铜)盐的木材防腐剂制剂来配制本发明的制剂。

[0052] 优选地,本发明的制剂中,杀生物金属(诸如铜)离子与1,2,4-三唑的重量比为1:1至250:1;更优选为2.5:1至100:1;更优选为10:1至50:1。优选地,杀生物金属(诸如铜)离子与DQA(如DDA碳酸盐)的重量比在0.01:1至100:1的范围内;更优选为0.05:1至50:1。

[0053] 便利地,本发明的制剂应用为液体制剂。它们也可应用为固体植入物、糊状物或包含微粒化杀生物粒子的分散剂。优选地,制剂应用为液体制剂,例如由溶解的液滴组成的乳剂形式,该液滴不包含任何固体、微粒形式的杀生物剂。优选地,乳剂为微乳剂的形式。制作乳剂的本领域技术人员了解如何通过使用合适的溶剂和乳化剂来制作根据本发明的乳剂。

[0054] 可通过蘸、淹没、喷雾、刷或其它的表面涂敷方式中的一种或多种来应用这些制剂,或通过浸渍方法,例如,高压或双真空浸渍木材或其他材料的体内,所有的方法都是本领域技术人员所熟知的技术。当基材为木材或在其使用期限期间被制作成湿的木质复合材料时,例如,用于窗框的木材、诸如甲板的在暴露环境中地面上使用的木料和用于地面接触或淡水或咸水环境中使用的木料,在压力下浸渍是特别有利的。

[0055] 优选地,将制剂应用至木材(或其他纤维素材料),以使得保留在木材中的杀生物

金属（诸如铜）优选高达 $10\text{kg}/\text{m}^3$ ，更优选地为 1 至 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 。同样地，表示为千克二癸季铵碳酸盐每立方米木材的保留在本发明方法的木材中的二癸季铵阳离子的量至少为 $0.1\text{kg}/\text{m}^3$ ，优选为至少 $0.5\text{kg}/\text{m}^3$ ，例如 0.5 至 $10\text{kg}/\text{m}^3$ ，更优选为 0.5 至 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0056] 如本文所述的已经用根据本发明的制剂或方法处理的木材或其他纤维素材料产品包括本发明的其他方面。另外，包括或浸渍根据本发明的制剂的木材或其他纤维素材料包括本发明的另一方面。

[0057] 可受益于用本发明的制剂处理的木材或其他纤维素材料的类型包括成材，原木，胶合层积材，胶合板，层积材，诸如定向刨花板、中密度纤维板、纤维板、硬纸板和碎料板的木基复合产品，棉纱，粗麻布，绳索和缆索。优选的是成材、原木、胶合层积材、胶合板、层积材、诸如定向刨花板、中密度纤维板、纤维板、硬纸板和碎料板的木基复合产品，成材、原木和胶合板是特别优选的，最优选的是成型木材和原木。

[0058] 本发明的方法处理的特别优选类型的木料包括木制电线杆、木制桩、木制栅栏杆和木制栅栏。

[0059] 本发明还提供了一种防止耐铜真菌在木材或其他纤维素材料上生长的方法，诸如，扇索状干腐菌、薄孔菌属、针叶褐褶菌、篱边粘褶菌、耳状网褶菌、毛革盖菌和癩拟层孔（优选地，扇索状干腐菌、薄孔菌属、针叶褐褶菌、篱边粘褶菌、耳状网褶菌和毛革盖菌），所述方法包括向木材或其他纤维素材料应用杀生物金属（诸如铜）化合物、1,2,4-三唑化合物和含二癸季铵阳离子的盐的步骤。

[0060] 本发明还提供了一种防止扇索状干腐菌在木材或其他纤维素材料上生长的方法，所述方法包括向木材或其他纤维素材料应用杀生物金属（诸如铜）化合物、1,2,4-三唑化合物和含二癸季铵阳离子的盐的步骤。

[0061] 本发明还提供了一种防止薄孔菌属在木材或其他纤维素材料上生长的方法，诸如威兰薄孔菌、波状薄孔菌或根纤维孔菌，所述方法包括向木材或其他纤维素材料应用杀生物金属（诸如铜）化合物、1,2,4-三唑化合物和含二癸季铵阳离子的盐的步骤。

[0062] 本发明还提供了含二癸季铵阳离子的盐用于提高包含杀生物金属（诸如铜）化合物和 1,2,4-三唑的木材防腐剂制剂抵抗耐铜真菌的功效的用途，诸如扇索状干腐菌、薄孔菌属、针叶褐褶菌、篱边粘褶菌、耳状网褶菌、毛革盖菌和癩拟层孔（优选地，扇索状干腐菌、薄孔菌属、针叶褐褶菌、篱边粘褶菌、耳状网褶菌和毛革盖菌）。

[0063] 本发明还提供了含二癸季铵阳离子的盐用于提高包含杀生物金属（诸如铜）化合物和 1,2,4-三唑的木材防腐剂制剂抵抗扇索状干腐菌和 / 或薄孔菌属（诸如，威兰薄孔菌、波状薄孔菌或根纤维孔菌）的用途。

[0064] 优选地，本发明的方法包括将处理后的木材或其他纤维素材料定位在存在耐铜真菌（例如，诸如威兰薄孔菌的薄孔菌属）的孢子的位置处的步骤。换句话说，优选地，本发明的方法在向木材或其他纤维素材料应用杀生物组分的步骤后包括一后续步骤：将处理后的木材或其他纤维素材料定位或放置在地下具有耐铜真菌（例如，诸如威兰薄孔菌的薄孔菌属）生长经历或可能存在于此类真菌的孢子位置处。

[0065] 现将参阅以下非限制性实例来进一步描述本发明。

[0066] 实例

[0067] 实例 1

[0068] 按照 EN13 协议,将松树(欧洲赤松)边材(尺寸 $50 \times 25 \times 15\text{mm}$)烘干,并精确地记录它们的质量。然后,使用真空压力循环将木块浸渍各种木材防腐剂制剂以确保完全渗透,根据 EN113,再称重以确定流体的吸收,随后在室温下干燥后。干燥后,根据 EN84 协议,将木块水浸出。

[0069] 使用扇索状干腐菌菌株 ATCC 64894 来进行腐烂试验。采用的方法如下:使用 **Magenta®GA-7** 作为培养皿。每个容器充满 130cm^3 的用 0.05% CaNO_3 修正的 2% MEA 并热压处理。在容器固化后,在层流净化罩中,将 20cm^3 的用 0.1% CaHPO_4 修正的 2% MEA 添加至各容器的固体琼脂之上。在添加真菌接种体之后,将容器放置在培养箱 (25°C , 75% RH) 中。当真菌菌丝覆盖了琼脂的表面时,将两个处理后的木材木块放入各容器中。每个处理重复五次。暴露 16 周后收集样品,并计算失重。

[0070] 浸入木材的各种制剂如下:

[0071]

铜溶液	活性成分%	重量百分数
碱式碳酸铜	46	19.57
单乙醇胺	90	33.64
水		46.79

[0072]

唑溶液	活性成分%	重量百分数
戊唑醇	93	10.75
乙氧基化椰子胺表面活性剂	100	89.25

[0073]

混合唑溶液	活性成分%	重量百分数
丙环唑	50	10.00
戊唑醇	93	5.38
乙氧基化椰子胺表面活性剂	100	84.62

[0074] 如上表所示,铜组合物包含以重量算大约 9% 的铜,两种唑组合物都包含以重量算大约 10% 的唑。DQA 阳离子作为重量百分数为 50 的二癸二甲基碳酸铵 (DDA 碳酸盐) 溶液应用至木材。暴露 16 周后,各样品中的活性成分实际保留和平均失重描述于下表中:

[0075]

产品	Cu 保留 (kg/m ³)	DDA 碳酸盐保留 (kg/m ³)	暴露 16 周
			平均失重 (%)
Cu: 戊唑醇, 25: 1	1.03		15.43 (3.14)
	2.64		11.89 (1.87)
	3.33		5.33 (3.49)
	4.25		8.14 (1.63)
Cu: 戊唑醇/丙环唑, 25: 1	0.92		16.30 (3.65)
	2.29		9.92 (1.86)
	3.04		8.17 (2.40)
	4.03		2.86 (1.90)
Cu: 戊唑醇, 25: 1+ DDA 碳酸盐	2.6	1.9	0.28 (0.30)
Cu: 戊唑醇, 25: 1+ DDA 碳酸盐	2.6	3.79	0.10 (0.21)
Cu: 戊唑醇/丙环唑, 25: 1+ DDA 碳酸盐	2.62	1.91	0.04 (0.08)
Cu: 戊唑醇/丙环唑, 25: 1+ DDA 碳酸盐	2.64	3.86	0.06 (0.11)
CCA	15.76 作为 CCA		3.05 (.033)

[0076] 该表中的数据清楚地显示: 甚至在高铜保留水平下, 用铜 / 唑混合物处理过的木材易受到扇索状干腐菌腐烂影响。然而, 铜 / 唑与 DDA 碳酸盐的结合使用大大地提高了木材对这种真菌腐烂的抵抗性。

[0077] 实例 2

[0078] 使用与实例 1 类似的方法, 利用上述的腐烂试验, 将木块浸渍木材防腐剂制剂并暴露至各种耐铜菌株。木材样品暴露 13 周。

[0079] 暴露 13 周后, 各样品中的活性成分实际保留和平均失重描述于下表中:

[0080]

产品	Cu 保留 (kg/m ³)	DDA 碳酸盐保留 (kg/m ³)	暴露 13 周		
			平均失重 (%)		
			波状薄孔菌	威兰薄孔菌	癭拟层孔菌
Cu: teb./prop. 25:1	1.5	0	24.07	14.87	13.94
Cu: teb./prop. 25:1 + DDA 碳酸盐	1.5	1	8.25	5.50	6.04

[0081] 该表中的数据显示, 将 DDA 碳酸盐添加至铜 / 唑混合物大大提高了抵抗耐铜真菌的保护。

[0082] 实例 3

[0083] 使用与实例 1 类似的方法, 使用上述的腐烂试验, 将木块浸渍各种木材防腐剂制

剂并暴露至扇索状干腐菌。木材样品暴露 16 周。

[0084] 暴露 16 周后,各样品中的活性成分实际保留和相对于未处理控制的平均失重描述于下表中:

[0085]

产品	Cu 保留 (kg/m ³)	DDA 碳酸盐保留 (kg/m ³)	暴露 16 周
			未处理失重的平均失重%
未处理	0	0	100
DDA 碳酸盐	0	0.25	84
Cu: teb./prop. 25: 1 + DDA 碳酸盐	1	0.25	50
Cu: teb./prop.25: 1 + DDA 碳酸盐	1.5	0.25	48
Cu: teb./prop. 25: 1 + DDA 碳酸盐	2	0.25	22
未处理	0	0	100
DDA 碳酸盐	0	0.5	67
Cu: teb./prop.25: 1 + DDA 碳酸盐	1	0.5	9
Cu: teb./prop.25: 1 + DDA 碳酸盐	1.5	0.5	10
Cu: teb./prop.25:1 + DDA 碳酸盐	2	0.5	0
产品	Cu 保留 (kg/m ³)	DDA 碳酸盐保留 (kg/m ³)	暴露 16 周
			未处理失重的平均失重%
未处理	0	0	100
DDA 碳酸盐	0	0.5	67
Cu: teb.25: 1 + DDA 碳酸盐	1	0.5	12
Cu: teb.25: 1 + DDA 碳酸盐	1.5	0.5	6
Cu: teb.25: :1 + DDA 碳酸盐	2	0.5	0
未处理	0	0	100
DDA 碳酸盐	0	0.5	67
Cu: prop.25: 1 + DDA 碳酸盐	1	0.5	26
Cu: prop.25: 1+DDA 碳酸盐	1.5	0.5	12
Cu: prop.25: 1 + DDA 碳酸盐	2	0.5	11

[0086] 在所有试验中,虽然当单独使用时,DDA 碳酸盐提供抵抗扇索状干腐菌的相对较弱保护,DDA 碳酸盐和铜/唑制剂的结合提供了抵抗这种真菌的优越保护。

[0087] 实例 4

[0088] 使用与实例 1 类似的方法,利用上述腐烂试验,将 20×20×19mm 的木块浸渍各种木材防腐剂制剂并暴露至波状薄孔菌。木材样品暴露 6 周。

[0089] 暴露 6 周后,各样品中的活性成分实际保留和相对于未处理控制的平均失重描述于下表中:

[0090]

制剂	Kg/m ³ 铜	Cu: 唑比	kg/m ³ 26	Kg/m ³ DDAC	未处理失重的失 重%
未处理	0	0	0	0	100
Cu & 苯醚甲环唑	1.5	25:1	0	0	93
			0	1	0
Cu & 叶菌唑	1.5	50:1	0	0	85
			0	1	0
Cu & 环唑醇	1.5	50:1	0	0	54
		50:1	1	0	0
		50:1	0	1	0

[0091] 该表中的数据显示,本发明的所有结合抵抗波状薄孔菌是有效的。