



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **170875**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ B 27 K 3/02, 3/36**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	862733	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	07.07.86	søknadsnummer	
(24) Løpedag	07.07.86	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	09.01.87	(30) Prioritet	08.07.85, US, 752881
(44) Utlegningsdato	14.09.92		

(71) Patentsøker	Mooney Chemicals Inc., 2301 Scranton Road, Cleveland, OH 44113, US
(72) Oppfinner	Richard W. Hein, Hudson, OH, US William C. Kelso, Coldwater, MS, US
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for konservering av tre ved impregnering med metallsalter

(56) **Anførte publikasjoner** NO alment tilgjengelig patentsøknad nr. 832080, US patent nr. 2749256, 4001400.

(57) **Sammendrag**

Forbedret fremgangsmåte for konservering av tre ved impregnering av tre med metallsalter er beskrevet. Nærmere bestemt omfatter fremgangsmåten trinn for

(A) å bringe treet i et kar i kontakt med en løsning inneholdende minst ett løselig metallsalt av en organisk carboxylsyre under betingelser for tid, temperatur og trykk som er tilstrekkelig til å

(i) bevirke penetrering av løsningen inn i treet, og

(ii) opprettholde metall:syreforholdet i løsningen fjernet fra treet i trinn (B) hovedsakelig lik metall:syreforholdet i løsningen anvendt til å impregnere treet i trinn (A),

(B) fjerning av minst noe av løsningen fra treet ved reduksjon av trykket innen karet, og

(C) etterfølgende oppvarming av treet til en temperatur tilstrekkelig til å feste metallet til treet.

Løsningene anvendt i den ovenfor angitte fremgangsmåte kan være enten vandige løsninger eller hydrocarbonløsninger, og løsningene kan inneholde andre ønskelige komponenter i tillegg til metallsaltene, slik som insekticider, brannhemmende midler, vannavstøtende midler etc. I en foretrukket utførelsesform er metallsaltet av den organiske carboxylsyre anvendt i fremgangsmåten et fungicid.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for konservering av tre ved impregnering med metallsalter. Nærmere
5 bestemt innbefatter fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen en rekke av trinn under regulerte betingelser når det gjelder tid, temperatur og trykk, og i særdeleshet temperatur.

For å forhindre forfall av tre og tømmer, og derved øke deres levetid, er det vanlig praksis å impregnere tre
10 eller tømmer med et konserveringsmiddel slik som creosot, blandinger av uorganiske forbindelser som er oppløst eller dispergert i vann, eller visse organiske forbindelser som er oppløst i petroleumdestillater. Beskyttelsen som oppnåes ved påføring av disse materialer er avhengig av dyp og rimelig
15 jevn penetrering inn i ved eller tømmer av konserveringsmaterialet.

Trebehandling og trekonservering er diskutert i detalj i to-bindsverket med tittel "Wood Deterioration and its Prevention by Preservative Treatments", Darrel D, Nicholas,
20 Editor, Syracuse Wood Science Series 5, Syracuse University Press, Syracuse, N.Y., 1973. Blant eksemplene på trekonserveringsmidler som er beskrevet der er forskjellige creosotsammensetninger, pentaklor-fenol, kobbernafthenat, kobber-8-kinolinat, organotinnforbindelser, organokvikksølvfor-
25 bindelser, sinknafthenat, klorerte hydrocarboner, ammoniakalsk kobberarsenitt (ACA), surt kobberkromat (ACC), sink-salter slik som sinkklorid, sinkoxyd og sinksulfat, kromert kobberarsenat (CCA), etc.

Fremgangsmåter og utstyr for behandling av tre er diskutert i bind II, kapittel 3, sider 279 - 298. Trykkbehandlingen er beskrevet som den mest effektive metode for beskyttelse av tre mot forfallsangrep, insekter, brann, etc. Ikke-trykkbehandlinger er også diskutert i dette kapittel. Dypping er primært foreslått som en tilfredsstillende over-
30 flatebehandling selv om en viss penetrering er observert. En annen ikke-trykkteknikk er diffusjonsprosessen med utørket tre. Forfatteren indikerer at prosessen krever lange behandlingsperioder på grunn av lave diffusjonshastigheter. Trekonserveringsmidler slik som de ovenfor beskrevne er blitt

påført tre som løsninger, emulsjoner, pastaer eller dispersjoner i væskeformige hydrocarboner og/eller vandige systemer. I mange anvendelsesområder er anvendelse av vandige systemer foretrukket i forhold til væskeformige hydrocarboner på grunn av duft, brennbarhet og den ofte toksiske natur av de væskeformige hydrocarboner. US patentskrift 4 507 152 beskriver vandige materialer med fungicide og insekticide egenskaper som kan anvendes ved behandling av tre. De vandige materialer omfatter oljeløselige metallsalter av organiske carboxylsyrer, halopyridylfosfater og overflateaktive midler. Materialene kan anvendes for å penetrere både tørt og ferskt tre, og tre behandlet med dette vandige system er resistent overfor fungi og insekter.

Trekonserveringsmidler som anvendes som vandige ammoniakkalske løsninger av fettsyresalter er beskrevet i US patentskrift 4 001 400 og vandige løsninger av metallsalter av carboxylsyrer og ammoniakk og/eller ammoniumforbindelser er beskrevet i US patentskrift 4 193 993. Ammoniakken og/eller ammoniumforbindelsene anvendes for å opprettholde metallsaltet i løsningen. Britisk patentskrift GB 2 049 430 beskriver vannbaserte fungicide materialer som omfatter et cuprammoniumkompleks av en C_{1-4} monocarboxylsyre og et C_{1-4} monocarboxylat av et metall valgt fra et jordalkalimetall, sink og mangan. Materialene er anvendbare for behandling av avlinger slik som vinranker, kaffe, te, epler, pærer, etc., og materialene kan anvendes som malingsbiocider og som trekonserveringsmidler.

En teknikk for anvendelse av vandige systemer av polyhalofenoler er beskrevet i US patentskrift 4 090 000. Kort angitt innbefatter metoden anvendelse av en vandig løsning inneholdende et vannløselig salt av polyhalofenolen og et syredannende materiale som kan gjennomgå en reaksjon i løsningen for å frigi en syre som fortrenger polyhalofenolen fra angitte salt etter at løsningen er impregnert inn i tre.

Uten hensyn til de kjemiske impregneringssystemer som anvendes, innbefatter den mest vanlige kommersielle prosedyre for impregnering av tre å underkaste treet for konserveringsmidlet under relativt høye trykk slik som 10,5 til 14 kg/cm²

i et betydelig tidsrom slik som fra 1 time til 24 timer. Prosessen kan også kreve relativt høye temperaturer slik som fra 75 til 90 - 95°C. Enn videre kan påføring av trykk bevirke kompresjon av de ytre lag av treet, i særdeleshet etter at treet er svekket og myknet ved dampbehandling. Sammenbruddet av trecellene vil sannsynligvis finne sted spesielt når relativt mykt, utørket tre med lav spesifikk vekt behandles. Ved sammenbrudd av trecellene i et område dannes et relativt impermeabelt lag som begrenser eller til og med fullstendig blokkerer strømmingen av konserveringsmidler inn i det indre av treet.

Det er også blitt foreslått å forbedre metoden for trykkbehandling ved først å underkaste treet en vakuumbehandling. Eksempler på kjente patenter som beskriver metoder for impregnering av tre under anvendelse av vakuum etterfulgt av trykk innbefatter US patentskrifter 2 668 779; 3 200 003 og 3 968 276.

US patentskrift 3 677 805 beskriver en modifikasjon av trykkbehandlingen. Ved denne prosedyre nedsenkes treet i en behandlingsvæske inne i et trykkar, og trykket økes til driftstrykk hvorpå innholdet av karet underkastes virkningen av en pulserende pumpe som tilveiebringer sinusformede trykkipulser i karet. Med andre ord påføres trykkipulser gjentagne ganger i modulert amplitude for å tilveiebringe variable trykktopper over og under det omgivende trykk som opprettholdes i trykkaret. Denne prosedyre krever utstyr som innbefatter en pulserende pumpe for å drives inne i et trykkar utstyrt med trykkavspennende midler.

Som ovenfor angitt innbefatter den mest vanlige kommersielle prosedyre for impregnering av tre å underkaste treet for konserveringsmidlet under relativt høye trykk og enkelte ganger ved relativt høye temperaturer. Normalt innbefatter prosedyren å anbringe tre i et kar, karet fylles med den konserverende blanding og trykket heves innen karet inntil det ønskede nivå for å bevirke penetrering av løsningen inn i treet. Enkelte ganger heves temperaturen på væsken innen karet til en forhøyet temperatur. Etter at treet er blitt underkastet det penetrerende system i det ønskede tids-

rom, reduseres trykket, generelt til atmosfæretrykk, og ettersom trykket reduseres tvinges noe av penetreringsløsningen inneholdt i treet ut av treet ved ekspansjon av luften innen treet ettersom det ytre trykk reduseres. Denne penetrerende løsning som frigis gjenvinnes fra treet ettersom det ytre trykk reduseres angis generelt innen faget som "kickback", her angitt som "retur". Når dette uttrykk anvendes i foreliggende beskrivelse skal dette ha samme betydning. Det er blitt observert ved prosesser hvori den penetrerende løsning inneholdende metallsalter av carboxylsyrer at returen ofte inneholder mindre metall og mer carboxylsyre enn hva som opprinnelig var i penetreringsløsningen. Denne sammensetningsforandring i returen er et problem på grunn av at returen generelt blandes med den opprinnelige løsning i karet og som derved resulterer i en total reduksjon i metallinnhold og en økning i syre. Selv om nedsettelsen i metallkonsentrasjonen i løsningen kan justeres ved tilsetning av ytterligere metallsalt, kan den økede mengde av fri syre i løsningen ikke lett fjernes, og konsentrasjonen fortsetter å bygge seg opp ettersom prosessen fortsettes. I tillegg til en fortynnende effekt som fremkalles av den økte syre, kan overskudd av tilstedeværende syre i blandingen føre til stålkorrosjonsproblemer i våtsystemer.

Den ovenfor beskrevne kjente teknikk representerer et lite utvalg av forslag som er blitt presentert for behandling av tre med vann og/eller konserveringsmaterialer for å forhindre forfall. Til tross for disse mange forslag innen teknikkens stand er det kontinuerlig et behov for en billig, sikker, ikke-toksisk og ikke-korrosiv behandling som er effektiv og som resulterer i jevn penetrering av konserveringsmidlet og andre kjemikalier til kjernen av tre.

Foreliggende oppfinnelse angår således en forbedret fremgangsmåte for konservering av tre ved impregnering av tre med metallsalter. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er kjennetegnet ved at den omfatter følgende trinn:

A) treet kontaktes i et kar, uten forutgående evakuering, med en løsning inneholdende minst ett løselig metallsalt av en organisk carboxylsyre under betingelser for tid, temperatur og trykk som er tilstrekkelig

(i) til å bevirke penetrering av løsningen inn i treet, og

(ii) til å opprettholde metall:syreforholdet i løsningen som fjernes fra treet i trinn (B) hovedsakelig som metall:syreforholdet i løsningen anvendt for å impregnere treet i trinn (A),

(B) fjerning av minst noe av løsningen fra treet ved redusering av trykket innen karet, og blanding av angitte fjernede løsning med løsningen i karet, og

(C) deretter oppvarming av treet i nærvær av den blandede løsning til en temperatur tilstrekkelig til å feste metallet til treet hvori den blandede løsning anvendes som et varmeoverføringsmedium.

Løsningene anvendt ved den ovenfor angitte fremgangsmåte kan være enten vandige løsninger eller hydrocarbonløsninger, og løsningene kan inneholde andre ønskelige komponenter i tillegg til metallsaltene, slik som insekticider, brannhemmende midler, vannavstøtende midler etc. I en foretrukket utførelsesform er metallsaltet av den organiske carboxylsyre anvendt ved fremgangsmåten et fungicid.

Uttrykket "løsning" anvendt i foreliggende beskrivelse og krav angir ikke bare samme løsninger, men også emulsjoner, mikro-emulsjoner og lignende. Når slike emulsjoner, mikro-emulsjoner etc. anvendes, vil uttrykket "løselig metallsalt" referere til det faktum at saltet er løselig i minst én av fasene av slike emulsjoner, mikro-emulsjoner etc.

Et kritisk trekk ved den forbedrede fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen er det første trinn identifisert som trinn (A). Det er funnet at de ønskede forbedrede resultater erholdes hvis temperaturen på løsningen anvendt i trinn (A) opprettholdes ved en temperatur som er utilstrekkelig "til å feste metallet til treet". Uttrykket "å feste metallet til treet" betyr at metallsaltet som impregneres inn i treet ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ikke lutes ut av treet ved kontinuerlig eksponering for vann og/eller hydrocarbon-løsningsmidler. Det er ikke fullt ut klart og er gjenstand for betydelige antagelser blant fagmannen hvorvidt festingen av saltet til treet er et resultat av en kjemisk reaksjon

mellom metallsaltet og funksjonelle grupper inneholdt innen cellulosestrukturen eller ligninet eller andre reaktive materialer inneholdt i treet, eller om festingen av metallsaltet er et fysikalsk fenomen som akselereres ved økning av
5 temperaturen. Da i enkelte tilfeller returen erholdt fra tomcelleprosesser inneholder mindre metall og mer syre enn hva som var inneholdt i behandlingsløsningen, understøtter dette den teori at festingen av metallet til treet og frigivelsen av fri syre er et resultat av en kjemisk utbytting
10 mellom metallet av metallsaltet med en hydrogenholdig aktiv gruppe i cellulosestrukturen av treet som derved frigir fri syre.

Ved foreliggende fremgangsmåte reguleres temperatur- og trykkbetingelsene opprettholdt i trinn (A) for å opprettholde metall;syreforholdet i returløsningen som deretter fjernes fra treet i trinn (B) hovedsakelig i metall:syreforholdet i løsningen anvendt for å impregnere treet i trinn (A). I en foretrukket utførelsesform oppnåes det ønskede resultat i trinn (A) ved å opprettholde temperaturen på penetreringsløsningen i trinn (A) ved en temperatur under temperaturen ved hvilken festing av metallet til treet finner sted. I en utførelsesform opprettholdes temperaturen på løsningen anvendt i trinn (A) generelt mellom 20 og 80°C. Høyere temperaturer kan anvendes med enkelte metallsaltløsninger så
20 lenge metallsaltet ikke blir sammensmeltet til treet som vist ved en redusert metallkonsentrasjon og øket syrekonsentrasjon i returen. Trykket innen karet i trinn (A) kan varieres over et vidt område, og dette trykk vil generelt være et trykk større enn 0 og opp til 14 kg/cm². Mengden av trykk innen
30 karet regulerer penetreringsgraden av løsningen inn i treet, og hvis lavere trykk anvendes fortsettes trinn (A) i lengre tidsrom inntil den ønskede grad av penetrering er erholdt. Hvis på lignende måte temperaturen anvendt i trinn (A) er ved den nedre ende av området fra 20 til 80°C utføres trinn (A)
35 i lengre tidsrom.

Etter at penetreringsløsningen er penetrert inn i treet i den ønskede grad, fjernes minst noe av penetreringsløsningen fra treet ved reduksjon av trykket innen karet. I dette andre

trinn (trinn B) vil ettersom trykket innen karet reduseres luften innen treet ekspandere og derved frigi og tvinge minst noe av penetreringsløsningen ut fra treet. Denne frigitte løsning er returen som blandes med den opprinnelige behandlingsløsning.

Det impregnerte tre behandles deretter i et tredje trinn (trinn (C)) som innbefatter omforming av treet til en temperatur som er tilstrekkelig til å feste metallet til treet. Selv om temperaturen anvendt i trinn (C) kan variere avhengig av arten av metallsalt anvendt i prosessen er de temperaturer som er tilstrekkelig til generelt å feste metallet til treet innen området fra 90°C opp til treet's spaltings-temperatur eller ca. 120°C.

Oppvarmingen av treet i trinn (C) kan utføres i nærvær av en blanding av behandlingsløsning og retur fjernet i trinn (B), og i slike tilfeller virker blandingen som varmeoverføringsmedium innen karet. Når blandingen av løsninger anvendes som varmeoverføringsmedium, utføres oppvarmingen i trinn (C) fortrinnsvis ved konstant trykk som kan være atmosfæretrykk eller et svakt forhøyet trykk. Anvendelse av et konstant trykk i trinn (C) er foretrukket for å minimalisere enhver ytterligere overføring av materialer fra treet til løsningen, innbefattende enhver fri syre dannet som et resultat av festingen av metallet til treet. Selvsagt er et nøyaktig konstant trykk ikke praktisk eller nødvendig, og det er bare ønskelig at trykket opprettholdes hovedsakelig konstant, og trykket kan varieres med en faktor på rundt $\pm 0,14 \text{ kg/cm}^2$.

I en alternativ utførelsesform kan blandingen av løsninger resulterende fra trinn (B) ledes bort fra karet og erstattes med en annen inert væskeformig substans slik som en mineralolje før treet underkastes oppvarming i trinn (C). I denne utførelsesform virker oljen som et oppvarmingsmedium, og blandingen av løsninger som ledes bort og gjenvinnes fra trinn (B) kan anvendes i etterfølgende tre behandlingsprosesser. Dette er en foretrukket utførelsesform når blandingen fra trinn (B) er i form av en emulsjon og temperaturen anvendt i trinn (C) sannsynligvis vil føre til en faseseparering.

I en annen utførelsesform kan blandingen av løsninger
erholdt i trinn (B) fjernes fra karet ved slutten av trinn
(B) og treet kan oppvarmes i trinn (C) med f.eks. damp som
et varmeoverføringsmedium. Denne utførelsesform er mindre
5 foretrukket enn de ovenfor angitte utførelsesformer fordi damp
ikke er så effektivt varmeoverføringsmedium som de blandede
løsninger eller oljen, og anvendelse av damp kan resultere
i utlutning av de impregnerte metallsalter før disse kan
festes til treet. Denne utførelsesform er imidlertid en fore-
10 trukket utførelsesform når blandingen av løsninger erholdt
fra trinn (B) er i form av en emulsjon og temperaturen anvendt
i trinn (C) sannsynligvis vil føre til en faseseparasjon.

Løsningene som anvendes som penetrerende løsninger
i trinn (A) ifølge oppfinnelsen kan enten være hydrocarbonløs-
15 ninger eller vandige løsninger. Som ovenfor angitt kan disse
løsninger også være emulsjoner eller mikro-emulsjoner. Den
kontinuerligere fase av slike emulsjoner og mikro-emulsjoner
kan enten være hydrocarbon-aktig eller vandig. Mengden av
20 metallsalt innbefattet i løsningene anvendt i trinn (A) vil
generelt være en mengde tilstrekkelig til å tilveiebringe et
metallinnhold i løsningen på fra 0,1 til 5 vekt% av metall
basert på vekten av løsningen.

I en foretrukket utførelsesform er løsningene oppløs-
25 ninger av metallsalter i et hydrocarbonløsningsmiddel.
Eksempler på hydrocarbonløsningsmidler som er anvendbare
innbefatter aromatiske såvel som alifatiske løsningsmidler,
og blandinger av aromatiske og alifatiske hydrocarboner.
Spesifikke eksempler på hydrocarbonløsningsmidler innbefatter
30 mineralspirit, naftha, lett mineralolje, xylen, toluen og
kommersielle blandinger av hydrocarbonløsningsmidler slik som
petroleumhydrocarboner. Oxygenerte hydrocarboner slik som
alkoholer, ketoner, ethere og estere er også anvendbare som
hydrocarbonløsningsmidler.

35 Når hydrocarbonløsninger anvendes ved fremgangsmåten
ifølge oppfinnelsen, er metallsaltene fortrinnsvis olje-
løselige eller hydrocarbon-løselige salter. Oljeløseligheten
av metallsaltene ifølge oppfinnelsen er antatt å bidra til
de fordelaktige og ønskelige resultater som erholdes. Da den

organiske forbindelse er oljeløselig og hovedsakelig hydrofob, vil den derfor ikke ha noen tendens til å bli ekstrahert eller utlutet fra det behandlede tre selv over forlenget tid.

Særlig foretrukne typer av oljeløselige metallsalter som er anvendbare i de vandige systemer ifølge oppfinnelsen er sure, nøytrale og basiske salter av organiske carboxylsyrer. Disse salter er også kjent innen faget som "såper".

Valget av metallinnhold i saltene vil avhenge av egenskapene som ønskes å tilføre det treet som behandles, tilgjengelighet, pris og effektivitet. Enkelte metallsalter er mer vanlig anvendt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, og disse innbefatter kobber, sink, zirkonium, krom, jern, antimon, bly og kvikksølv. Salter inneholdende en blanding av ionene av én eller flere av disse metaller kan også anvendes.

Som ovenfor angitt kan saltene være sure, nøytrale eller basiske. Syresaltene inneholder utilstrekkelig metallkation til å nøytralisere syren. De nøytrale salter inneholder en mengde av metallkation akkurat tilstrekkelig til å nøytralisere syregrupper tilstedeværende i saltanionet. De basiske salter inneholder et overskudd av metallkation og angis ofte som overbaserte, hyperbaserte eller superbaserter. Disse sure, basiske og nøytrale salter er fortrinnsvis av oljeløselige organiske carboxylsyrer og blandinger av slike syre.

Carboxylsyrene fra hvilke egnede sure, nøytrale og basiske salter kan fremstilles innbefatter alifatiske, cycloalifatiske og aromatiske mono- og polybasiske carboxylsyrer. De organiske carboxylsyrer kan enten være naturlige eller syntetiske eller blandinger derav. Eksempler på naturlige syrer, selv om disse vanligvis er raffinert, innbefatter rettkjedede og forgrenede carboxylsyrer og blandinger slik som talloljesyrer og cykliske carboxylsyrer slik som naffthensyrer. Et utall av syntetiske carboxylsyrer, og i særdeleshet alifatiske carboxylsyrer eller blandinger derav er anvendbare, og disse inneholder generelt 6 eller flere carbonatomer.

Metallsaltene eller -såpene kan fremstilles ved smel-

ting eller utfellingsmetoder. Såpene fremstilles normalt i et inert væskemedium slik som en hydrocarbonolje eller løsningsmiddel. De organiske carboxylsyrer vil generelt ha minst 6 carbonatomer og så mange som 30 carbonatomer, men når mer enn én carboxylsyre anvendes, kan carboxylsyrer inneholdende så lite som 2 carbonatomer anvendes som en av syrene av blandingen. Eksempler på anvendbare organiske carboxylsyrer innbefatter eddiksyre, propionsyre, smørsyre, isopentansyre, hexansyre, 2-ethylsmørsyre, nonylsyre, decansyre, 2-ethylhexansyre, isooctansyre, isononansyre, neodecansyre, laurinsyre, palmitinsyre, stearinsyre, oljesyre, linolsyre, naffthensyre, og kommersielt tilgjengelige blandinger av to eller flere carboxylsyrer slik som naffthensyre, talloljesyrer, harpikssyrer etc.

Eksempler på syresalter er sure kobbersalter inneholdende mindre enn en støkiometrisk ekvivalent av kobber pr. syreekvivalent. For andre metaller enn kobber er de basiske salter eller såper foretrukne da disse inneholder høyere mengder av metall. Eksempelvis kan løsninger av normale sink-salter av monocarboxylsyrer slik som neodecansyre inneholde ca. 6 vekt% sink, mens en løsning av et basisk sinkneodecanoat kan inneholde opp til 16 vekt% eller mer av sink.

Basiske metallsalter eller såper av carboxylsyrer kan også fremstilles etter vel kjente metoder innen faget. Eksempler på nøytrale og basiske salter og av metallsaltkomplekser såvel som deres fremstilling kan finnes i f.eks. US patentskrifter 2 251 798; 2 955 949; 3 723 152 og 3 941 606. Enkelte av de basiske salter er blitt angitt som komplekser på grunn av at de ikke er enkle salter.

Eksempelvis er de basiske materialer som er beskrevet i US patentskrift 3 941 606 angitt som "metallcarboxylat-alkoxyalkoholat"-komplekser. For oppfinnelsens formål skal slike basiske komplekser innbefattes innen uttrykket metallsalter eller såper som anvendt i foreliggende beskrivelse og krav.

Spesifikke eksempler på saltene eller såpene som er anvendbare ifølge oppfinnelsen innbefatter de som er beskrevet i etterfølgende tabell I og i de etterfølgende spesifikke eksempler.

Tabell I
Carboxylatmetallsalter

	<u>Komponent</u>	<u>Metall</u>	<u>Metallinnhold (vekt%)</u>	<u>Syre</u>
5	S-1	Cu	16	neodecansyre
	S-2	Cu	11	neodecansyre
	S-3	Cu	10	naftensyre
	S-4	Zn	18	2-ethylhexansyre
10	S-5	Zn	8	naftensyre
	S-6	Zn	10	blanding av C ₈ -C ₁₈

Fremstilling av de ovenfor beskrevne metallsalter er illustrert i de etterfølgende eksempler hvori alle deler og prosenter er på vektbasis med mindre annet er angitt.

Eksempel S-1

En blanding av 260 deler uren neodecansyre, 103 deler propionsyre, 400 deler mineralspirit, 172 deler kobberpulver, 91 deler methyl Cellosolve®, 14 deler dipropylenglycol, 70 deler vann, 10 deler octyl-fenoxypolyethoxyethanol (Triton® X-15) og 3 deler Santoflex® 77 ble fremstilt og spylt med luft mens den ble oppvarmet til en temperatur på ca. 80°C. Reaksjonen under disse betingelser fortsatte i 6 timer. En liten mengde borsyre (7 deler) ble tilsatt og oppvarmingen ble fortsatt ved 80°C med luftspyling. Reaksjonen ble fortsatt ved denne temperatur inntil 180% syrenøytralisering var oppnådd (totalt 14 timer). Blandingen ble oppvarmet i ytterligere 2 timer ved en temperatur på ca. 150°C til 190% syrenøytralisering. Luftblåsing ble avsluttet, og en inert nitrogenatmosfære ble anvendt mens blandingen langsomt ble oppvarmet til 150°C i 8 timer mens overskudd av vann ble fjernet.

Fire tilnærmet like porsjoner av amylfosfat på totalt 176 deler ble tilsatt ved 3 timers intervaller mens en temperatur på 145°C og nitrogenatmosfære ble opprettholdt. Blandingen ble deretter avkjølt til ca. 125°C, fikk sedimentere for å fjerne overskudd av kobber og ble filtrert.

Det filtrerte produkt kan oppvarmes under vakuum til en temperatur på ca. 150°C for å fjerne mineralspirit under

dannelse av den ønskede konsentrasjon av metall.

Materialene ifølge eksempel S-2 til S-6 i tabell I kan fremstilles ved lignende metoder som de som er beskrevet ovenfor for S-1, eller ved alternative prosedyrer velkjent innen faget.

Eksempel S-7

En blanding av 840 deler destillert naftensyre, 176 deler 2-ethylhexansyre, 512 deler mineralspirit, 48 deler Carbitol® (en diethylenglycolether) 4,8 deler eddiksyre, 1,6 deler vann og 10,9 deler av et anti-skumningsmiddel ble innført i en reaktor, og blandingen ble oppvarmet under omrøring til en temperatur på ca. 65°C. Blandingen ble spylt med carbondioxyd og 214,4 deler sinkoxyd ble tilsatt til blandingen som deretter ble oppvarmet til en temperatur på ca. 105°C. Reaksjonen ble fortsatt ved denne temperatur mens periodevis kontroller ble foretatt med hensyn til prosent sink, syreverdien og prosent vann. Om nødvendig ble syreverdien justert til -33 til -38 for 10% sink. Hvis vanninnholdet er over 0,4% ble blandingen dehydratisert.

Ca. 100 deler av filterhjelpestoff ble tilsatt under omrøring til blandingen som deretter ble filtrert. Filtratet var en klar væske som ble justert til et sinkinnhold på 10% under anvendelse av mineralspirit, under dannelse av det ønskede produkt.

Carboxylatmetallsalter av den ovenfor beskrevne type er kommersielt tilgjengelig slik som under de generelle varebetegnelser "Ten-Cem", "Cem-All", "Nap-All", "Hex-Cem", "Lin-All" og "Neo-Nap". Disse mineralspiritløsninger kan tilpasses for bruk ved fremstilling av de penetrerende løsninger ifølge oppfinnelsen ved blanding av angitte mineralspiritløsning med ytterligere mineralspirit under andre hydrocarbonløsningsmidler.

Blandinger av carboxylsyrene slik som de som er beskrevet i tabell I kan lett fremstilles og anvendes ifølge oppfinnelsen. Eksempelvis fremstilles en blanding ifølge oppfinnelsen fra like deler av komponent S-1 og S-6 resulterende i en blanding inneholdende 8% kobber og 5% sink. En blanding

av 2 deler av komponent S-1 med 1 del av komponent S-6 vil inneholde 10,7% kobber og 3,3% sink.

Metallsaltene som anvendes i løsningene ifølge oppfinnelsen kan også fremstilles ved konvensjonelle prosedyrer slik som ved omsetning av kobbermetall eller et kobbersalt med syren, f.eks. naffthensyre. Når syren er en væske er løsningsmidler generelt ikke nødvendig. Metallsaltene fremstilt på denne måte kan være enten sure eller nøytrale salter som ovenfor beskrevet, og kan være oppløselige hydrocarbonløsning-
midler for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Eksempler på andre nøytrale og basiske salter innbefatter blynaftthenat, blyneodecanoat, bly-2-ethylhexoat, blytallat, sinktallat, krom-2-ethylhexoat, kromtallat, kromoleat, antimonooctoat, antimonoleat, jernnaftthenat, jerntallat, fenylkvikksølvoleat, kvikksølvdioleat, etc.

Selv om et stort antall av metallsalter kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, foretrekkes det generelt at metallsaltet anvendt ved fremgangsmåten er et fungicid, og følgelig vil metallet av metallsaltet være minst ett av sink, krom, zirkonium, jern, antimon, bly eller kvikksølv. I tillegg til de ovenfor beskrevne metallsalter, kan andre metallsalter kjent innen faget anvendes på tre ifølge fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Eksempelvis er metallsaltmaterialer beskrevet i US patentskrift nr. 4 374 854 som er blandinger av salter av primære og/eller sekundære mettede acykliske carboxylsyrer og en tertiær mettet acyklisk carboxylsyre med sink eller kobber. Slike salter er anvendbare ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

I en annen utførelsesform kan løsningene av metallsaltene anvendt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen være vandige løsninger. I slike tilfeller er det foretrukket at metallsaltet er et vannløselig metallsalt, og slike salter er blitt beskrevet innen teknikkens stand. Et utall vannløselige metallsalter kan gjøres vannløselige ved oppløsning av metallsaltene i og/eller ved fremstilling av metallsaltene i en vandig ammoniakkalsk løsning. Slike salter er beskrevet innen faget slik som i US patentskrift 4 001 400 og US patentskrift 4 193 993. I tillegg beskriver US patentskrift 4 193 993 en fremstilling av vannløselige metallsalter under

anvendelse av ammoniumsalter slik som ammoniumcarbonat, ammoniumbicarbonat og blandinger av slike ammoniumsalter med ammoniakk.

5 Løsningene som anvendes i trinn (A) ifølge oppfinnelsen kan fremstilles etter kjente teknikker innen faget slik som ved oppløsning av faste metallsalter i det ønskede løsningsmiddel, som kan være enten et hydrocarbonløsningsmiddel eller vann. Hvis metallsaltet er tilgjengelig i konsentrert oppløsningsform, kan alternativt konsentratet fortynnes med 10 egnet løsningsmiddel under dannelsen av behandlings- eller penetreringsløsningen inneholdende den ønskede mengde av metallsaltet.

Løsningene anvendt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan også inneholde andre additiver som tilfører ønskede 15 egenskaper til det behandlede tre. Eksempelvis kan løsningene inneholde anti-skumningsmidler, overflateaktive midler, anti-oxydanter, brannhemmende materialer, fargemidler, insekticider, luktestoffer, anti-muggmidler, trestabiliseringsmidler etc. Når slike additiver er innbefattet i de vann- 20 dispergerbare materialer kan de være tilstede i mengder varierende fra 0,01 til 20 - 30%. Mengden av slike additiver innbefattet i løsningene ifølge oppfinnelsen kan variere over et vidt område, selv om mengder på fra 0,01 til 5% av disse materialer generelt er tilfredsstillende.

25 Uorganiske brannhemmende materialer er særlig anvendbare i løsningene ifølge oppfinnelsen. Eksempler på uorganiske materialer innbefatter metalloxyder som er velkjent innen faget, slik som antimonoxyd etc. Eksempler på organiske brannhemmende materialer innbefatter et utall av halogenerte 30 og organofosforforbindelser som kan dispergeres i løsningene.

Selv om treet som kan behandles ifølge oppfinnelsen ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan ha et tilfredsstillende utseende for de fleste formål, kan utseendet modifiseres om ønsket ved å tilføre forskjellige fargeeffekter. 35 Foreliggende oppfinnelse tar i betraktning innbefattelse av fargemidler i løsningene ifølge oppfinnelsen. Hvilke som helst av kjente oljeløselige eller vanddispergerbare fargemidler kan anvendes. Disse midler blandes enten med konsen-

tratene av metallsaltene som ovenfor beskrevet, eller løsn-
ningene, og når tre nedsenkes i løsningene inneholdende farge-
midlene, penetrerer fargemidlene treet med metallsaltene og
gir ønskelige fargeeffekter som i mange tilfeller under-
5 streker treets mønster. Eksempler på fargemidler som kan an-
vendes avhengig av de ønskede resultater innbefatter:
Bruco® Creosote Brown RGY, "Iron Cem-All og "Pylaklor Red
Brown LX-6249".

10 Insekticider kan også innbefattes i løsningene ifølge
oppfinnelsen, og det foretrekkes at insekticidet enten er
løselig i olje eller vann. Eksempler på slike insekticider
innbefatter "Dursban TC" og Ficam® 76WP.

15 Luktestoffer kan innbefattes i løsningene anvendt ved
fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, og et foretrukket lukte-
stoff er furuolje. Andre forbindelser med ønsket lukt kan
innbefattes i løsningene.

20 Trestabiliseringsmidler kan innbefattes i løsningene
anvendt ifølge oppfinnelsen for å gi treet forbedret dimen-
sjonsstabilitet. Slike midler blir tilbake i celleveggene
når treet tørkes, og denne svellingsvirkning forhindrer treet
fra krymping. Forskjellige kjemikalier er blitt foreslått
for dette formål innen trebehandling. En egnet gruppe av sta-
biliseringsmidler er polyalkylenglycolene, og i særdeleshet
polyethylenglycolene. Molekylvekten av glycolene må velges
25 slik at glycolene er løselige i vann. Således er polyethylen-
glycoler med molekylvekter opp til 6000 ønskelig fordi disse
generelt er vannløselige. Forskjellige av disse polyethylen-
glycoler er tilgjengelig kommersielt.

30 Som ovenfor angitt kan løsningen av metallsalt være
en hydrocarbonløsning eller en vandig løsning.

Med mindre annet er angitt i de etterfølgende eksempler
og ellers i beskrivelsen og i kravene er alle prosenter på
vektbasis og alle temperaturer i °C.

35 Eksempel 1

En hydrocarbonløsning av kobbernafthenat inneholdende

1% kobber ble fremstilt ved oppløsning av kobbernafthenat i et kommersielt petroleumhydrocarbon identifisert som P9, type A olje. (Andre hydrocarbonløsningsmidler med egnede kokepunkter kan anvendes i stedet for petroleumhydrocarbonet).

5 Trinn A

En tørket trestokk ble anbragt i et ståltrykkar. Et begynnelseslufttrykk på $2,1 \text{ kg/cm}^2$ ble påført, og hydrocarbonløsningen av kobbernafthenat ble pumpet inn i karet ved $2,1 \text{ kg/cm}^2$ og en temperatur på 24°C inntil karet var hydrostatisk fullt. Det hydrostatiske trykk ble øket til $9,14 \text{ kg/cm}^2$, og dette trykk ble opprettholdt i 4 timer.

10 Trinn B

Det hydrostatiske trykk ble redusert til $2,8 - 4,2 \text{ kg/cm}^2$ for å muliggjøre at minst noe av løsningen som hadde penetrert inn i treet ble frigitt. Denne frigitte løsning (returen) ble blandet med den opprinnelige løsning inneholdt i karet. Hvis det er ønskelig å fjerne ytterligere løsning fra treet, kan trykket ytterligere reduseres til f.eks. 0 eller $-1,05 \text{ kg/cm}^2$ mens temperaturen på løsningen innen karet opprettholdes ved 24°C eller lavere.

20 Trinn C

Når den ønskede mengde av retur er blitt erholdt, ble temperaturen på løsningen innen karet hevet til 94°C ved et hovedsakelig konstant trykk slik som $0,07 \text{ kg/cm}^2$ for å feste kobberet til treet. Treet ble opprettholdt ved denne temperatur i et tidsrom som var tilstrekkelig til å feste kobberet, og generelt vil denne tid variere fra 1 til 24 timer og vil mer generelt være fra 4 til 12 timer. Med den bestemte kobbernafthenatløsning som er beskrevet ovenfor, ble festingen av kobberet til treet fastslått ved en forandring fra en Kelly grønnfarge til en sjokoladebrun farge.

30 Eksempel 2

Prosedyren beskrevet i eksempel 1 ble gjentatt med det unntak at hydrocarbonløsningen av kobbernafthenat ble erstattet med en vandig løsning fremstilt ved blanding med 56,6 deler kobbercarbonat (53% kobber), 38,8 deler ammoniumcarbonat, 74 deler av en ammoniakkløsning med en spesifikk

vekt på 0,88, og 405,1 deler vann ved romtemperatur i henhold til prosedyren beskrevet i eksempel 11 i US patentskrift 4 193 993.

Det tørkede tre behandlet i henhold til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen slik som illustrert i de ovenfor angitte eksempler utviser forbedret resistens overfor fungi, og når løsningen modifiseres til å innbefatte et insekticid, er treet behandlet med løsningen i henhold til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen resistent overfor fungi og insekter,

Sammenligningseksempel A

Prosedyren beskrevet i trinn (A) i eksempel 1 ble gjentatt, og etter fullførelse av trinn (A) ble kobber-nafthenatbehandlingsløsningen pumpet ut av karet ved 2,8 - 4,2 kg/cm². Trykket ble deretter redusert til ca. -0,98 kg/cm² under dannelsen av returen, fremdeles ved 24°C. Returen erholdt på denne måte ble analysert og ble funnet å inneholde 1% kobber, og løsningen hadde et metall:syreforhold på 0,9, som var tilnærmet det samme som begynnelsesbehandlingsløsningen.

Sammenligningseksempel B

Prosedyren beskrevet i sammenligningseksempel A ble gjentatt med unntak av at temperaturen på løsningen innen karet ble opprettholdt ved ca. 94°C under trinn A. Returen erholdt i dette eksempel inneholdt bare 0,5% kobber, og metall:syreforholdet var bare 0,5. Dette indikerer et tap av kobber og en økning av syre i returen.

Som det fremgår fra de ovenfor angitte eksempler er det når temperaturen på løsningen innen karet i trinn (A) opprettholdes ved ca. 24°C ingen vesentlig forandring i kobberinnholdet og metall:syreforholdet i returen sammenlignet med den opprinnelige løsning. Når imidlertid temperaturen på penetreringsløsningen er vesentlig høyere, slik som 94°C, er det en forandring i kobberkonsentrasjonen og metall:syreforholdet på returen som kan resultere fra en omsetning mellom metallsaltet og reaktive grupper av treet. Nedsettelsen

i metall:syreforhold indikerer en økning av syre som resulterer i en uønsket fortynning av penetreringsløsningen. Nærvær av en øket mengde av naffthensyre er videre uønsket da naffthensyre er korrosiv overfor metall.

5 Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres på et vidt utall av tretyper. Den aktuelle kontaktid mellom tre og løsningene i trinn (A) vil variere avhengig av et utall faktorer slik som f.eks. (1) graden av trykk innen karet, (2) mengden av metallsalt som skal innføres i tre, (3) vanskelig

10 penetrering i den bestemte type av tre som behandles, og (4) hvorvidt treet er ferskt tre eller tørket tre. En hvilken som helst type av tre, tørket eller ferskt, kan behandles med løsningene ifølge oppfinnelsen. Ferskt tre er generelt definert som tre inneholdende 30 vekt% eller mer av vann.

15 Tørt eller tørket tre er definert som tre inneholdende mindre enn 30 vekt% vann basert på tørrvekt. Eksempler på trearter som kan behandles i henhold til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen innbefatter Southern Yellow furu, Western Red

20 seder, Douglas gran, innlandsgran, vanlig gran, hemlokk, sukkerlønn, ask, valnøtt, kirsebær, White furu, Red furu, bjørk, Red eik, White eik, alm, sikori, linn, bøk, morbærfiken etc.

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for konservering av tre ved impreg-
5 nering med metallsalter,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter følgende
trinn:

(A) treet kontaktes i et kar, uten forutgående evaku-
ering, med en løsning inneholdende minst ett løselig metall-
10 salt av en organisk carboxylsyre under betingelser for tid,
temperatur og trykk som er tilstrekkelig

(i) til å bevirke penetrering av løsningen inn i
treet, og

(ii) til å opprettholde metall:syreforholdet i løs-
15 ningen som fjernes fra treet i trinn (B) hoved-
sakelig som metall:syreforholdet i løsningen
anvendt for å impregnere treet i trinn (A),

(B) fjerning av minst noe av løsningen fra treet
ved redusering av trykket innen karet, og blanding av angitte
20 fjernede løsning med løsningen i karet, og

(C) deretter oppvarming av treet i nærvær av den
blandede løsning til en temperatur tilstrekkelig til å feste
metallet til treet hvori den blandede løsning anvendes som et
varmeoverføringsmedium.

25 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at trykket i trinn (A) er
større enn 0 og opp til 14,06 kg/cm².

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at oppvarmingen av treet
30 utføres ved hovedsakelig konstant trykk.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen i trinn (A)
er mellom 20 og 80°C.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
35 k a r a k t e r i s e r t v e d at metallet av metallsalter
er kopper eller sink.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at løsningen også inneholder
et insekticid.