

(12) **Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **277 386 A1**4(51) **A 91 N 61/02**
B 27 K 3/44**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmeld-jr eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WPA 01 N / 322 312 8	(22)	29.11.88	(44)	04.04.90
------	----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VE Kombinat Härtol, Havelstraße 5a, Magdeburg 3019, DD
(72)	Mistecki, Hans, Dipl.-Chem.; Dühning, Egon, Dipl.-Chem.; Lindner, Renate; Brinck, Carmen; Hesse, Reiner, Dr. rer. silv. Dipl.-Forsting.; Kirk, Horst, Dr. rer. silv. Dipl.-Forsting., DD

(54) **Fungizide und insektizide Wirkstoffkombinationen als Anstrichstoffe zum Schutz von Holz vor pflanzlichen, tierischen und witterungsbedingten Schädigungsfaktoren**

(55) Holzschutz, Holzschutzmittel, Imprägniermittel, Anstrichstoffe, Insektizid, Fungizid, Anfallstoffe, Steinkohlenteer, Teeröl, Alkydharz

(57) Die Erfindung betrifft fungizide und insektizide Wirkstoffkombinationen als Anstrichstoffe zum Schutz von Holz vor pflanzlichen, tierischen und witterungsbedingten Schädigungsfaktoren, insbesondere von im Freien mit und ohne Bodenberührung kommenden Hölzern sowie kombinierten Holzwerkstoffen. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, oleophile holzschützende Anstrichstoffe mit einem ausgeprägten Eindringverhalten zu schaffen, die eine Langzeitschutzwirkung und ein dekoratives Aussehen der behandelten Hölzer gewährleisten. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Wirkstoffgemisch aus 0–80 Ma.-% Harzöl, 15–95 Ma.-% Steinkohlenteerölprodukt, 0–15 Ma.-% Schmieröl, 4,85–10 Ma.-% Alkydharz mit linosäurereichen Fettsäuren bzw. Ölen modifiziert, 0,15–0,3 Ma.-% Trockenstoffe und 0–7,5 Ma.-% Testbenzin besteht.

Erfindungsanspruch:

Fungizide und insektizide Wirkstoffkombinationen als Anstichstoffe zum Schutz von im Freien mit und ohne Bodenberührung verbauten Hölzern, Werkstoffen und Erzeugnissen aus Holz sowie kombinierten Holzwerkstoffen vor pflanzlichen, tierischen und witterungsbedingten Schädigungsfaktoren, auf der Basis von Steinkohlenteerölprodukt und Harzöl, gekennzeichnet dadurch, daß das Wirkstoffgemisch aus

- 0-80 Ma.-% Harzöl
- 15-95 Ma.-% Steinkohlenteerölprodukt
- 0-15 Ma.-% Schmieröl
- 4,85-10 Ma.-% Alkydharz, mit linosäurereichen Fettsäuren bzw. Ölen modifiziert
- 0,15-0,3 Ma.-% Trockenstoffe (Sikkative)
- 0-7,5 Ma.-% Testbenzin

besteht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft fungizide und insektizide Wirkstoffkombinationen als Anstrichstoffe zum Schutz von Holz vor pflanzlichen, tierischen und witterungsbedingten Schädigungsfaktoren, insbesondere von im Freien mit und ohne Bodenberührung zum Einsatz kommenden Hölzern, Werkstoffen und Erzeugnissen aus Holz sowie kombinierten Holzwerkstoffen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bereits 1838 wird im Britischen Patent Nr. 7731 von J. Bethell Steinkohlenteeröl als holzschützendes Mittel beschrieben. Seit 1908 werden in den USA Abmischungen aus Steinkohlenteeröl und Steinkohlenteer zur Minderung der Teerölverdunstung und Erhöhung der wasserabweisenden Wirkung verwendet.

- 50-80% Steinkohlenteeröl
- 20-50% raffinierten oder filtrierten Steinkohlenteer

(H. von Schenk und A. L. Kammerer, The Use of Refined Coal-Tar in the Creosoting Industry. Proceed Amer. Wood-Pres. Assoc. 1914, S. 99-148)

Patente dazu sind nicht bekannt.

Bekannt sind Imprägnieröle, die aus einer Kombination von 60 bis 95 Ma.-% Harzöl mit einem Siedebereich von 110 bis 380°C, einer Dichte bei 20°C von 0,90 bis 1,10 g/cm³ und einer Viskosität bei 20°C von 20 bis 50 cST und 5 bis 40 Ma.-% eines Mineralölproduktes mit einem Siedebereich oberhalb 300°C bestehen (DD-WP 129536).

Dieses Imprägnieröl schützt das Holz gegen das Eindringen von Feuchtigkeit und gegen Holzschädlinge sowie Pilzbefall. Durch den Zusatz bis zu 20 Ma.-% Steinkohlenteeröl mit einem Siedebereich von 210-350°C erhält das behandelte Holz gleichzeitig eine dekorative Färbung.

Weiterhin sind Polyrolyseteere bekannt, die fungizide Eigenschaften gegen holzerstörende Pilze besitzen, die jedoch die Wirksamkeit der Steinkohlenteeröle nicht erreichen.

Sie verfügen über eine konstante Eigenfarbe und erreichen einen günstigen Trocknungs-Härtungsprozeß auf Holz.

Pyrolyseteere in Kombination mit Steinkohlenteeröl nach DD-WP 216476, wobei die Anteile von den genannten Komponenten wechselseitig entsprechend dem gewünschten Farbton zwischen 10% und 90% variieren können, gewährleisten einen Schutz des Holzes gegen biologische sowie witterungsbedingte Schädigungsfaktoren und weisen einen relativ wischfesten Anstrichfilm mit lasierendem Charakter auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf der Basis kostengünstiger technologischer Zwangsanfallprodukte oleophile holzschützende Anstrichstoffe zu schaffen, die sich durch hohe Eindringtiefe, hervorragende Hydrophierungseffekt, hohen fungiziden und insektiziden Wirksamkeit sowie kostengünstige Herstellung auszeichnen.

Wesen der Erfindung

Erfindungsgemäß besteht die Aufgabe, oleophile holzschützende Anstrichstoffe vorzugsweise auf der Basis von Steinkohlenteerölprodukt und Harzöl mit einem ausgeprägten Eindringverhalten zu schaffen, die eine Langzeitschutzwirkung und ein dekoratives Aussehen der behandelten Hölzer gewährleisten. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die niedrigsiedenden Anteile des Steinkohlenteerölproduktes und des Zwangsanfallproduktes aus der Veresterung von Kolophonium mit Glycerin ihre hohe spezifische Wirkung gegenüber holzerstörenden Pilzen einschließlich Moderfäulerregern über lange Zeit beibehalten, wenn sie im Anstrichstoffsystem mit Polymerisationsbildnern vom Typ der mit linosäurereichen Fettsäuren bzw. Ölen modifizierten und mit einem Gemisch mehrwertiger Alkohole veresterten trocknenden Alkydharze zur Anwendung gelangen.

Das diesen niedrig siedenden Wirkkomponenten zuzuordnende hervorragende Eindringverhalten bewirkt, daß die Hölzer für längere Zeit vor holzerstörenden Pilzen einschließlich Moderfäulerregern und Insekten geschützt sind, in dem die niedrig siedenden Komponenten mit ihren funktionellen Gruppen, gebunden in dem polymeren Verband eingebaut werden und in dem Maße freigesetzt werden, wie es zur Aufrechterhaltung der Langzeitschutzwirkung erforderlich ist. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel liegt darin, daß das Steinkohlenteerölprodukt und das Zwangsanfallprodukt aus der Veresterung von Kolophonium mit Glycerin, ohne destillative Abtrennung ihrer niedrig siedenden Komponenten mit den zur Polymerisation neigenden Alkydharzen eingesetzt werden können und Anstrichstoffe ergeben, die insbesondere die im Freien verbauten Hölzer, Werkstoffe und Erzeugnisse aus Holz sowie kombinierten Holzwerkstoffe wirksam vor pflanzlichen, tierischen und witterungsbedingten Schädigungsfaktoren schützen, hohe Eindringtiefen gewährleisten, dem Holz dekoratives Aussehen und im Zusammenwirken mit oberflächenversiegelnden Komponenten wischfeste, lasierende Anstrichfilme verleihen. Darüber hinaus stellen die erfindungsgemäßen Anstrichstoffe eine kostengünstige Ergänzung zum bestehenden Holzschutzmittelsortiment dar.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Rührgefäß werden zum vorgelegten Steinkohlenteerölprodukt unter Rühren Alkydharz und Trockenstoffe gegeben. Der Mischprozeß erfolgt unter Normaldruck in einem Temperaturbereich von 10 bis 25°C.

Die Rezeptur sieht für das Ausführungsbeispiel folgende Zusammensetzung vor:

- 95,0Ma.-% Steinkohlenteerölprodukt
- 4,85Ma.-% Alkydharz, mit linosäurereichen Fettsäuren bzw. Ölen modifiziert
- 0,15Ma.-% Trockenstoffe (Sikkative)

Es gelten folgende Qualitätskennwerte:

Dichte bei 20°C	g/cm ³	1,05–1,2
Viskosität bei 50°C	°E	3,2
Flammpunkt		
geschlossener Tiegel	°C	56
Wasser	Vol.-%	1,5

Bestimmung der Schutzwirkung von Prüfsubstanzen gegen holzerstörende Pilze in Kolleschalen – Laborprüfung (TGL 14 140/01-02)

Prüfkörper aus Kiefern- und Rotbuchensplintholz wurden in dem gebrauchsfertigen Anstrichstoff nach Beispiel 1 getränkt und in Kolleschalen dem Angriff der holzerstörenden Pilze *Coniophora puteana* und *Chaetomium globosum* ausgesetzt. Die Prüfung erfolgte unter Auslaugung der Prüfkörper durch Lagerung im Wasser und Belastung im Windkanal. Über den durch Pilzangriff verursachten Masseverlust der getränkten Prüfkörper ist der Grenzwert der pilzwidrigen Wirksamkeit des Anstrichstoffes bestimmbar.

Tabelle 1

gebrauchsfertiger Anstrichstoff	Prüfpilz	Holzart	Grenzwert in kg/m ³
nach Beispiel 1	<i>Coniophora puteana</i>	Kiefern-splint-holz	14,1
	<i>Chaetomium globosum</i>	Rotbuchen-splintholz	12,6

Der gebrauchsfertige Anstrichstoff nach Beispiel 1 liegt mit Grenzwerten unter 20kg/m³ weit unterhalb herkömmlicher teeröhlhaltiger Anstrichstoffe und Holzschutzmittel und weist somit eine höhere pilzwidrige Wirksamkeit auf.

Beispiel 2

In einem Rührgefäß werden nach Vorlage des Harzöles folgende Komponenten unter Normaldruck und in einem Temperaturbereich von 10°C bis 25°C vermischt.

- 75,0Ma.-% Harzöl
- 20,0Ma.-% Steinkohlenteerölprodukt
- 4,85Ma.-% Alkydharz, mit linosäurereichen Fettsäuren bzw. Ölen modifiziert
- 0,15Ma.-% Trockenstoffe (Sikkative)

Es gelten folgende Qualitätskennwerte:

Dichte bei 20°C	0,95–1,03
Viskosität bei 50°C °E	1,7
Flammpunkt	
geschlossener Tiegel °C	47
Wasser Vol.-%	2,0

Ermittlung der Eindringtiefe

In einer Aufwandmasse von 100g/m² wurde der gebrauchsfertige Anstrichstoff nach Beispiel 2 auf die gehobelte Oberfläche der Prüfkörper aus Kiefernspiltholz gestrichen.

An den Querschnitten wurde nach 14 Tagen Lagerung bei Zimmertemperatur eine Eindringtiefe von 4,5 bis 4,8mm sichtbar. Herkömmliche teerölhaltige Anstrichstoffe erreichten nur in einer Aufwandmasse von 250g/m² Eindringtiefen mit einem Mittelwert von 4,1 mm (DD-WP 216476).

Beispiel 3

Durch Mischen des vorgelegten Steinkohlenteerölproduktes mit den nachstehend genannten Komponenten wird das Wirkstoffgemisch unter Normaldruck und in einem Temperaturbereich von 10°C bis 25°C hergestellt.

- 67,2 Ma.-% Steinkohlenteerölprodukt
- 15,0 Ma.-% Schmieröl
- 10,0 Ma.-% Alkydharz, mit linosäurereichen Fettsäuren bzw. Ölen modifiziert
- 0,3 Ma.-% Trockenstoffe
- 7,5 Ma.-% Testbenzin

Es gelten folgende Qualitätskennwerte:

Dichte bei 20°C g/cm ³	1,04–1,1
Viskosität bei 50°C °E	3,0
Flammpunkt	
geschlossener Tiegel °C	45°C
Wasser Vol.-%	1,0

Bestimmung der wasserabweisenden Wirkung (FORST 9.81.1.-013)

Mit einer Aufhängevorrichtung versehene Prüfkörper aus Kiefernspiltholz werden ohne Berührung mehrmals, unter Berücksichtigung der Zwischentrocknungsphasen, in den gebrauchsfertigen Anstrichstoff nach Beispiel 3 getaucht, anschließend 4 Wochen konditioniert und danach in bestimmten Zeitabständen unter Wasser gelagert und nachfolgend unter Konditionsbedingungen getrocknet.

Die Wasseraufnahme- und -abgabe wurde jeweils durch Wägen bestimmt und in g/m² sowie in % gegenüber Kontrollprüfkörpern ohne Schutzbehandlung ausgedrückt.

Tabelle 2

Wasseraufnahme % im Vergleich zu unbehandelten Kontrollprüfkörpern

Auftrags- technik	Aufwand- masse g/m ³	Einlagerungsdauer in Stunden							
		0,25	0,5	1	2	4	6	8	24
gebrauchs- fertiger Anstrich- stoff nach Beispiel 3 3 × 10 s lang getaucht	189	12	13	15	23	32	38	40	50
• teerölhal- tiger An- strichstoff Erkolineum 3 × 10 s lang getaucht	179	17	20	27	33	43	48	53	68
• Holzschutz- lasur HIEO 3 × 10 s lang getaucht	183	18	24	28	36	44	50	52	59

Der gebrauchsfertige Anstrichstoff nach Beispiel 3 erzielt einen Hydrophobierungseffekt, der mit herkömmlichen teerölhaltigen Anstrichstoffen und Holzschutzlasuren vergleichbar ist. Die geringe Wasseraufnahme und die schnelle Abgabe des Wassers sind ein Ausdruck für die Intensität der Anhangskraft des gebrauchsfertigen Anstrichstoffes nach Beispiel 3 auf dem Holz. Es bestehen somit geringe Lebensmöglichkeiten für holzschädigende Organismen.

- (DD-WP 216476)

Beispiel 4

Gemäß der im Beispiel 2 beschriebenen Verfahrensweise werden folgende Komponenten vermischt:

- 80,0 Ma.-% Harzöl
- 15,0 Ma.-% Steinkohlenteerölprodukt
- 4,85 Ma.-% Alkydharz, mit linosäurereichen Fettsäuren bzw. Ölen modifiziert
- 0,15 Ma.-% Trockenstoffe

Es gelten folgende Qualitätskennwerte:

Dichte bei 20°C g/cm ³	0,95–1,03
Viskosität bei 50°C ^E	1,43
Flammpunkt	
geschlossener Tiegel °C	48
Wasser Vol.-%	2,0

Prüfung der vorbeugenden Wirkung gegen holzerstörende Insekten-TGL 18970/01

Durch die Prüfung wurde festgestellt, inwieweit der gebrauchsfertige Anstrichstoff nach Beispiel 4 den Befall von Holz durch Insekten verhindern kann.

Das mit dem Anstrichstoff behandelte Holz wurde dem Angriff von Insektenlarven ausgesetzt. Es wurden das Verhalten der Tiere beobachtet und ihre Lebensdauer bestimmt. Die Laborprüfung erfolgte mit Eilarven des Hausbockkäfers.

Tabelle 3

Mittel	Aufnahmemasse g/cm ²	Anzahl der Eilarven in %						Gesamterb- lichkeit %	Fraßtätig- keit der Eilarven
		nicht im Holz			im Holz				
		insg.	leb.	tot	insg.	leb.	tot		
Gebrauchsfertiger Anstrichstoff nach Beispiel 4	350	100	–	100	–	–	100	keine	
Kontrolle (ohne Anstrichstoff)	–	–	–	–	100	100	–	0	starke Fraßspuren

Der gebrauchsfertige Anstrichstoff nach Beispiel 4 verfügt über eine insektenvorbeugende Wirkung.

Bestimmung der Schutzwirkung von Prüfsubstanzen gegen holzerstörende Pilze in Kollerschalen – Laborprüfung (TGL 14 140/01-02)

Das Prüfverfahren ist im Ausführungsbeispiel 1 dargestellt.

Tabelle 4

gebrauchsfertiger Anstrichstoff	Prüfpilz	Holzart	Grenzwert in kg/m ³
nach Beispiel 4	Coniophora puteana	Kiefernspint- holz	20,1
	Chaetomium globosum	Rotbuchen- splintholz	21,2

Der gebrauchswertig Anstrichstoff nach Beispiel 4 weist eine gute pilzwidrige Wirksamkeit auf.