

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 380 493

51 Int. Cl.:	
A01N 37/10	(2006.01)
A01N 59/20	(2006.01)
A01N 59/16	(2006.01)
B27K 3/52	(2006.01)
A01P 3/00	(2006.01)
A01P 7/04	(2006.01)
Δ01N 35/06	(2006.01)

\sim	`
12	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA
\sim	

T3

- 96 Número de solicitud europea: 06848315 .5
- 96 Fecha de presentación: 28.12.2006
- Número de publicación de la solicitud: 1976380
 Fecha de publicación de la solicitud: 08.10.2008
- 64) Título: Complejos de ibuprofeno como conservantes de la madera
- 30 Prioridad: 30.12.2005 US 755214 P

73 Titular/es:

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY 1007 MARKET STREET WILMINGTON, DE 19898, US

- 45 Fecha de publicación de la mención BOPI: 14.05.2012
- (72) Inventor/es:

ANDERSON, Albert, Gordon; FEASTER, John; PATEL, Damini y SCIALDONE, Mark

- Fecha de la publicación del folleto de la patente: 14.05.2012
- (74) Agente/Representante:

de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 493 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Complejos de ibuprofeno como conservantes de la madera

Campo técnico

Esta invención se refiere a conservantes, para madera y otros materiales celulósicos. Específicamente, se proporciona protección de materiales celulósicos por la aplicación de disoluciones de ibuprofeno complejado con iones cobre o cinc. Estos complejos penetran fácilmente en los materiales celulósicos.

Antecedentes

5

10

15

20

25

30

45

La descomposición de la madera y otros materiales celulósicos por los hongos y el consumo de madera por las termitas, causan una pérdida económica significativa. Hasta recientemente, el conservante de la madera más ampliamente usado ha sido arseniato de cobre cromado (ACC). Sin embargo, la producción de ACC para uso en estructuras residenciales fue prohibido a partir de enero de 2.004 debido a cuestiones surgidas con relación al impacto medioambiental y la seguridad del arsénico y el cromo usado en madera aserrada tratada con ACC. Como sustitutos de ACC, se buscan conservantes de la madera sin arsénico y sin cromo. Es un reto la retención en la madera tratada de iones cobre y de otros metales que sean fungicidas eficaces. Las sales de metal son en general solubles en agua y se lixivian rápidamente de la madera tratada, que causa pérdida de la función conservante.

Los hongos que pudren la madera son típicamente basidiomicetos de podredumbre blanca o de podredumbre roja. Los hongos de la podredumbre roja son los organismos que pudren la madera más destructivos, aunque sólo representan el 7% de todos los basiodiomicetos que pudren la madera (Gilbertson and Ryvarden (1.986) North American Polypores, Abortiporus-Lindtneria, VI. Gronslands Grafiske A/S, Olso, Noruega). Los hongos de la podredumbre roja toleran en general el cobre, el conservante de la madera usado típicamente, que es eficaz contra los hongos de la podredumbre blanca. Así, se requieren compuestos activos frente a los hongos de la podredumbre roja en los conservantes de la madera.

Se ha demostrado que el ibuprofeno es tóxico para muchas especies aisladas diferentes de los hongos de la podredumbre roja [Clausen, Informe IRG/WP 10160, (1.996) USDA Forest Products Lab., Madison, WI]. Además, se ha encontrado que el ibuprofeno es tóxico para las termitas (Connick et al, (2.001) Environmental Entomology, v30, págs. 449-455). El valor potencial del ibuprofeno como un conservante de la madera, sin embargo, estaría limitado por el hecho de que es sólo ligeramente soluble en agua, así que no se pueden preparar fácilmente disoluciones con concentraciones eficaces conservantes de la madera.

Así, hay una necesidad de conservantes de la madera que contengan ibuprofeno que puedan penetrar en la madera y aún fijarse en la madera para proporcionar protección a largo plazo.

Sumario

Una realización de esta invención proporciona una composición acuosa que comprende en mezcla (a) un complejo que comprende (i) ibuprofeno e (ii) iones cobre, iones cinc o una mezcla de los mismos y (b) amoníaco y/o etanolamina; en la que el componente (b) está presente en una cantidad suficiente para solubilizar el complejo.

Otra realización de esta invención proporciona un procedimiento para preparar una composición por combinación de los componentes (a) y (b), descrita anteriormente y solubilizar un complejo cuando se forma de ahí.

Una realización adicional de esta invención proporciona un procedimiento para conservar un material celulósico o un artículo que comprende un material celulósico, que comprende poner en contacto el material celulósico o el artículo con la composición descrita antes.

40 Otra realización más de esta invención proporciona un material celulósico o un artículo que comprende un material celulósico, en el que la composición ya descrita se adsorbe o absorbe en el material celulósico.

Descripción Detallada

Un complejo que se forma a partir de ibuprofeno e iones cobre y/o cinc, se solubiliza mediante amoníaco o etanolamina y se usa de tal forma como conservante que penetra profundamente y de larga duración para la madera y otros materiales celulósicos. Como el complejo de ión metálico se solubiliza en un medio acuoso, se puede adsorber fácilmente y/o absorber o imbibir, en la madera u otros materiales celulósicos. Con la pérdida o evaporación del disolvente o co-disolventes en la disolución, el complejo llega a ser insoluble, fijándose de ese modo el ibuprofeno y el ión o los iones de metal dentro del material diana y proporcionando una composición conservante eficaz para el material celulósico.

Un material celulósico se conserva en el sentido de que el contacto con una composición de esta invención protege el material frente a la descomposición o al deterioro de efectos perjudiciales como los causados por plagas u organismos vivos o ambos. La resistencia a los hongos de la podredumbre roja se imparte a los materiales celulósicos debido a la actividad fungicida de la podredumbre roja del ibuprofeno y se imparte protección fúngica

frente a la podredumbre blanca debido a los iones cobre y/o cinc. La actividad termiticida del ibuprofeno también ayuda a la conservación de los materiales celulósicos. El potencial para el deterioro o la destrucción de un material celulósico por exposición a condiciones naturales o peligros se reduce así y se evita preferiblemente por la presencia en y/o sobre el material de una composición de esta invención. Un procedimiento de esta invención proporciona conservación para materiales celulósicos proporcionando contacto de los materiales con una composición de esta invención y consigue así los beneficios de protección frente a condiciones adversas, plagas y organismos, tales como termitas y hongos, como se describió anteriormente.

Los materiales celulósicos que se pueden tratar con una composición de esta invención son los que contienen o proceden de celulosa, que es un polisacárido que forma el principal constituyente de la pared celular en la mayoría de las plantas y es así el constituyente principal de la mayoría de los tejidos y las fibras de las plantas. Estos materiales celulósicos incluyen madera y productos de madera tales como madera aserrada, contrachapado, tablero de vetas orientadas y papel, además de lignina, algodón, hemicelulosa y celulosa misma. Las referencias en la presente memoria a la conservación de la madera por el uso de una composición de esta invención o por la realización de un procedimiento de esta invención o referencias a la utilidad de una composición de la misma como conservante de la madera, se deberían entender por lo tanto que son referencias a la conservación de todos los tipos de materiales celulósicos, no sólo madera sola.

Ibuprofeno con Cobre/Cinc en Disolución

5

10

15

20

25

El ibuprofeno usado para preparar disoluciones conservantes de esta invención se puede suministrar como ibuprofeno o ibuprofenato de sodio. Estos compuestos son solubles en metanol y etanol pero relativamente insolubles en aqua.

Los metales fungitóxicos cobre y cinc, en estado iónico, por ejemplo, ión cobre, se pueden usar para formar complejos con ibuprofeno que se solubilizan para proporcionar una composición conservante según esta invención. Cualquier sal de cobre soluble puede ser una fuente de iones cobre, por ejemplo, las sales de Cu (II) pueden incluir sulfato de cobre, sulfato de cobre pentahidratado, cloruro cúprico, acetato cúprico y carbonato de cobre. Es particularmente útil como sal de cobre el sulfato de cobre pentahidratado. Cualquier sal de cinc soluble puede ser una fuente de iones cinc, por ejemplo, las sales de Zn (II) pueden incluir sulfato de cinc, cloruro de cinc, acetato de cinc, nitrato de cinc y carbonato de cinc. Es particularmente útil como sal de cinc el acetato de cinc. Se pueden usar mezclas de fuentes de iones cobre y fuentes de iones cinc en las composiciones de esta invención también. Están comercialmente disponibles fuentes de ibuprofeno e iones cobre e iones cinc, como se describió anteriormente.

Para formar una composición de esta invención, los componentes de la misma se combinan en mezcla. Por ejemplo, se puede preparar una disolución acuosa que contenga ibuprofeno o una sal de ibuprofeno y una sal de cobre y/o cinc u otra fuente de iones cobre. La mezcla en disolución de los componentes como se describió antes forma un complejo. Un complejo como se usa en la presente memoria es esencialmente una sal, pero también se puede describir como una asociación que contiene componentes orgánicos y/o inorgánicos en cualquier combinación que se soporte por uniones covalentes o electrostáticas o por enlaces que son intermedios entre enlaces covalentes y electrostáticos tales como en un compuesto de coordinación. Un ejemplo de la combinación de componentes como se mencionó antes conduce a la formación de un complejo entre un ibuprofenato y un ión cobre y el complejo precipita en disolución acuosa, como se muestra en el Diagrama I. Se muestra un diagrama simplificado. La estructura del complejo de cobre se puede encontrar en Trinchero et al, Biopolymers (2.004) 74, págs. 120 -124.

Ibuprofenato de cobre insoluble

5

10

15

20

Diagrama I

Por combinación de estos componentes en una disolución acuosa amoniacal, el ibuprofenato y el complejo de ión metálico se encontró que permanecían completamente solubles, como se muestra en el Diagrama II:

$$\begin{pmatrix} H_3C & \bigoplus_{CH_3} &$$

Complejo ibuprofenato de cobre y amoníaco soluble en agua

Diagrama II

En la preparación de esta disolución, es particularmente útil incluir hidróxido de amonio en concentración suficiente para impedir la formación de un precipitado mientras se mezclan los componentes. Está presente un disolvente o codisolvente tal como amoníaco en cantidad suficiente para mantener la solubilidad del complejo en la mezcla acuosa. Típicamente, se usa amoníaco como se usa para preparar la disolución en una cantidad tal que está presente a aproximadamente 0,5% a 3% en peso en la disolución final. Se prefiere disolución acuosa amoniacal al 1,4% en peso. Se puede usar etanolamina en una cantidad de aproximadamente 0,5% a 3% en peso de la disolución como una alternativa al amoníaco. Adicionalmente, se pueden usar combinaciones de etanolamina y amoníaco. Aunque se prefiere el uso de amoníaco, también se pueden usar otros disolventes o codisolventes que formen una disolución con agua, que solubilicen el complejo tan fácilmente como el amoníaco y también se evaporen tan fácilmente como el amoníaco del material celulósico después del tratamiento, además de o en vez de amoníaco o etanolamina en el sistema disolvente en que se solubiliza el complejo.

En general, la solubilidad del complejo se determina por observación visual y se considera solubilizado un complejo cuando una cantidad suficiente del complejo se disuelve en la disolución para permitir que se adsorba sobre y/o se absorba en el material celulósico una cantidad deseada del complejo cuando tiene lugar el tratamiento del mismo.

Las mezclas de ibuprofeno con iones cobre y/o cinc se usan en las composiciones de conservante de esta invención en cantidades eficaces para proporcionar un nivel deseado de protección a la vista de las condiciones de servicio (incluyendo la naturaleza del material diana, el uso final considerado y la situación geográfica) que experimentará el material celulósico que se tiene que tratar. La concentración de ibuprofeno en la disolución de tratamiento está así

normalmente en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 20.000 ppm o en el intervalo de entre aproximadamente 100 y aproximadamente 1.000 ppm o en el intervalo de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 700 ppm o en el intervalo entre aproximadamente 300 y aproximadamente 500 ppm. Los iones cobre y/o cinc se usan típicamente en una concentración en la disolución de tratamiento en el intervalo de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 11.000 ppm. El uso marino generalmente requiere las mayores concentraciones, hasta aproximadamente 11.000 ppm mientras que el uso en tierra puede implicar concentraciones entre aproximadamente 500 y 6.000 ppm. Es particularmente útil incluir cantidades correspondientes de ibuprofeno y cobre y/o cinc de manera que estos componentes estén presentes en un complejo en cantidades comparables. Un método para determinar el contenido de un complejo en un material celulósico tratado es quemar el material y analizar en la ceniza el contenido de los componentes que se han usado para preparar el complejo. Se puede hacer una composición del presente mezclando los componentes en cualquier dispositivo adecuado, tal como un mezclador o agitador rotatorio.

Aunque las composiciones de conservante de esta invención que se usan en el tratamiento de materiales celulósicos están disueltas en gran parte si no completamente en disoluciones tales como disoluciones amoniacales, se puede preparar un lote maestro más concentrado que se transporte fácilmente para fines comerciales y diluir después previamente a su uso. Tal lote maestro concentrado puede ser una suspensión, que contenga ibuprofeno – complejos de cobre y/o cinc, parcialmente precipitado. La suspensión se prepara para uso en el tratamiento por aumento del volumen de disolución por la adición de uno o más disolventes o codisolventes, por ejemplo en una concentración final en que se use amoníaco en el sistema disolvente y se obtenga una disolución acuosa amoniacal aproximadamente al 1,4% en peso.

Características de Ibuprofeno y Complejos de Cobre y/o Cinc en Disolución Amoniacal como Composiciones Conservadoras de la Madera.

Las propiedades de solubilidad del ibuprofeno y complejos de cobre y/o cinc como se usa en la presente memoria proporcionan atributos específicos valiosos en una composición conservadora. Estos complejos son insolubles en agua, pero se ha encontrado que típicamente se disuelven bien, si no son completamente solubles, en un sistema disolvente tal como una disolución amoniacal. Cuando el complejo se disuelve bien en el sistema disolvente, se obtiene una penetración profunda de la disolución conservadora en material celulósico tal como madera, muy pasada la madera superficial. Después de la penetración, un disolvente o codisolvente tal como amoníaco se evapora fácilmente de la madera, dejando el ibuprofeno fungicida para la podredumbre roja y termiticida y los iones cobre y/o cinc fungicidas para la podredumbre blanca como un complejo en la madera donde llega a estar precipitado y se une tenazmente a la celulosa. Así, hay poca lixiviación de ibuprofeno o iones cobre y/o cinc de la madera tratada.

Componentes Adicionales en Disolución Conservante de Madera

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Las composiciones conservantes de esta invención pueden incluir componentes antifúngicos y/o termiticidas además de los explicados anteriormente, solos o en combinaciones. Los ejemplos incluyen pero sin limitación iones tungstato y/o molibdato como se describe en la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. Nº 60/755.213 (patente internacional WO 2007/079210); tropolonas como se describe en la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. Nº 60/755. 242 (patente internacional WO 2007/079212) y copolímeros de olefina/anhídrido maleico hidrolizados como se describe en la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. Nº 60/755.211 (patente internacional WO 2007/074213). Los iones molibdato y/o tungstato usados como componentes adicionales en disoluciones conservantes de esta invención se pueden obtener de cualquier fuente soluble de molibdato o tungstato, tal como molibdato de potasio, molibdato de amonio, molibdato de sodio dihidratado, óxido de molibdeno, ácido molíbdico, tungstato de potasio, tungstato de amonio, tungstato de sodio dihidratado, óxido de tungsteno, ácido túngstico. Compuestos adicionales que se pueden usar como fuentes de iones tungstato o molibdatos y boromolibdatos.

Los iones molibdato y/o tungstato forman complejos con iones cobre y/o cinc que son insolubles en agua, pero que tienen solubilidad sustancial si no completa en un sistema disolvente tal como una disolución amoniacal. Estos componentes penetran en un material celulósico tal como la madera cuando se disuelven en disolución y son retenidos en la madera después de la pérdida del amoníaco. Cuando se usan iones molibdato y/o tungstato como componentes conservantes adicionales en una composición con complejos de cobre y/o cinc, se añade cobre y/o cinc en cantidad suficiente para formar complejos con tanto el componente ibuprofeno como el componente molibdato y/o tungstato. Las cantidades adecuadas de iones molibdato y/o tungstato oscilan de aproximadamente 10 a aproximadamente 6.000 ppm dependiendo de factores relacionados con el uso que se tiene que hacer del material celulósico, como se discutió anteriormente. Es particularmente adecuada una concentración entre aproximadamente 200 y aproximadamente 1.700 ppm.

La terminología "tropolona" se usa comúnmente para referirse a la propia tropolona (2-hidroxiciclohepta-2, 4, 6 - trienona) y compuestos que son derivados de tropolona y tienen propiedades similares, tal como los compuestos naturales beta-tujaplicina (también conocida como hinoquitiol), gamma-tujaplicina y beta-dolabrina. Cualquiera de estas tropolonas con actividad antifúngica y/o termiticida se puede usar como componentes adicionales en las composiciones conservantes de esta invención. Estos compuestos son solubles en metanol y etanol pero

relativamente insolubles en aqua.

10

15

30

35

40

45

50

55

60

Las tropolonas también forman complejos con iones cobre y/o cinc que son insolubles en agua pero que tienen solubilidad sustancial si no completa en un sistema disolvente tal como una disolución amoniacal. Este componente penetra en un material celulósico tal como la madera cuando se disuelve en disolución y es retenido en la madera después de la pérdida de un disolvente tal como amoníaco. Cuando se usa una tropolona como componente conservante adicional es una composición que contiene iones cobre y/o cinc, se añade cobre y/o cinc en una cantidad suficiente para formar un complejo con tanto el componente ibuprofeno como el componente tropolona. Las cantidades adecuadas de tropolona para uso en una composición de la presente memoria oscilan de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000 ppm dependiendo de factores relacionados con el uso que se esté haciendo del material celulósico, como se discutió anteriormente. Es particularmente adecuada una concentración entre aproximadamente 200 y aproximadamente 700 ppm.

Los copolímeros de olefina/anhídrido maleico hidrolizados forman complejos con iones cobre y/o cinc que son insolubles en agua, pero que tienen una solubilidad sustancial si no completa en un sistema disolvente tal como una disolución amoniacal. Este componente penetra en un material celulósico tal como la madera cuando se disuelve en disolución y es retenido en la madera después de pérdida de un disolvente tal como amoníaco. Cuando los copolímeros de olefina/anhídrido maleico hidrolizados son un componente conservante adicional en una composición que contiene iones cobre y/o cinc, se añaden iones cobre y/o cinc en una cantidad suficiente para formar un complejo con tanto el componente ibuprofeno como el componente copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado.

Se preparan copolímeros de olefina/anhídrido maleico hidrolizados por hidrólisis de copolímeros de olefina/anhídrido maleico, usando por ejemplo NaOH acuoso, para formar aniones carboxilato cargados de manera negativa que se pueden complejar con iones cobre y cinc. Las olefinas de uso particular en los copolímeros de olefina/anhídrido maleico para hidrólisis son octeno y estireno. También se pueden usar mezclas de diferentes tipos de copolímeros de olefina/anhídrido maleico, tal como una mezcla de copolímero de octeno/anhídrido maleico y copolímero de estireno/anhídrido maleico. La síntesis de copolímeros de olefina/anhídrido maleico se conoce de fuentes tales como la patente de EE.UU. 3.706.704 y la patente de EE.UU. 3.404.135 y los copolímeros adecuados para uso en la presente memoria están generalmente entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 50.000 en peso molecular.

Un procedimiento preferido para la síntesis de copolímeros de estireno/anhídrido maleico, que da como resultado copolímeros de peso molecular que oscila entre 20.000 y 100.000, dependiendo de las condiciones específicas usadas, hace uso de una combinación de tolueno y alcohol isopropílico como tanto un disolvente como como un agente de transferencia de cadena. Usar esta combinación, más bien que alcohol isopropílico sólo, reduce el porcentaje de éster de maleato monoisopropílico formado durante la polimerización de aproximadamente 20% a aproximadamente 1%. Además, el peso molecular del producto copolimérico aumenta de aproximadamente 18.000 cuando se usa alcohol isopropílico solo, a más de 20.000 cuando se usa una relación de tolueno:isopropanol de 1:1. Se pueden conseguir pesos moleculares de más de 90.000 usando una relación de 76:4.

Se pueden usar copolímeros de peso molecular hasta aproximadamente 1.000.000 en las composiciones conservantes de la invención, pero, en disolución concentrada, los copolímeros con peso molecular mayor que aproximadamente 80.000 son viscosos y por lo tanto difíciles de usar. Por lo tanto, en esta invención se prefieren copolímeros de olefina/anhídrido maleico con peso molecular por debajo de aproximadamente 80.000. Son copolímeros más preferidos aquéllos con pesos moleculares que oscilan entre 2.000 y aproximadamente 40.000.

Además, se puede incluir un compuesto quelante de cobre, tal como se describe en la patente de EE.UU. 6.978.724 en una composición de la presente memoria descriptiva para aumentar la retención de cobre en artículos tratados. Un compuesto quelante de cobre adecuado puede tener un grupo funcional tal como uno o más de los siguientes: amidoximas, ácidos hidroxámicos, ácidos tiohidroxámicos, N-hidroxicarbamatos y N-nitroso-alquil-hidroxilaminas. Un compuesto quelante de cobre adecuado forma un complejo con cobre y/o cinc que es insoluble en agua, pero tiene solubilidad en una disolución amoniacal que es similar a la solubilidad del complejo ibuprofeno – cobre y/o cinc, descrito anteriormente. El complejo formado por el compuesto quelante también penetra en un material celulósico profundamente cuando se disuelve en la disolución y es retenido en la madera después de pérdida de un disolvente o codisolvente tal como amoníaco. Cuando hay un compuesto quelante de cobre como componente adicional en una composición de esta invención, se añaden iones cobre y/o cinc en cantidad suficiente de manera que formen complejos con tanto el ibuprofeno como el compuesto quelante.

Se puede proporcionar un grupo funcional en un compuesto quelante de cobre por métodos tales como el siguiente: en una amidoxima, haciendo reaccionar compuestos que contienen nitrilo con hidroxilamina; en un ácido hidroxámico, añadiendo hidroxilamina a grupos anhídrido de copolímeros tales como estireno/anhídrido maleico u octeno/anhídrido maleico y formando copolímero de estireno/ácido N-hidroximaleámico o copolímero de octeno/ácido N-hidroximaleámico; en un ácido tiohidróxmico, añadiendo hidroxilalmina a ácidos ditiocarboxílicos; en una N-hidroxiurea, haciendo reaccionar hidroxilamina con un isocianato; en un N-hidroxicarbamato, haciendo reaccionar hidroxilamina con carbonato o lineal o cíclico y en una N-nitroso-alquil-hidroxilamina, por nitrosación de alquilhidroxilaminas.

Los compuestos quelantes preferidos contienen dos o más grupos amidoxima y/o ácido hidroxámico. Por catálisis ácida, la funcionalidad amidoxima se puede convertir fácilmente en la correspondiente funcionalidad de ácido hidroxámico en disolución acuosa. Una ruta conveniente a esta clase preferida de compuestos es por adición de hidroxilamina al correspondiente compuesto de nitrilo. Se conocen diversos métodos para preparar compuestos de nitrilo. Un método particularmente útil es la cianoetilación, en que el acrilonitrilo u otro nitrilo insaturado, experimenta una reacción de adición conjugada con nucleófilos próticos tales como alcoholes y aminas. Las aminas preferidas para cianoetilación son aminas primarias, aminas secundarias con 1 a 30 átomos de carbono y polietilenamina. Preferiblemente, se usa un catalizador de cianoetilación, tal como hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, entre aproximadamente 0,05% en moles y 15% en moles basado en nitrilo insaturado.

- Se puede cianoetilar una amplia variedad de materiales. Los cianoetilatos pueden proceder de la reacción de acrilonitrilo con carbohidratos, tales como celulosa regenerada, dextrano, dextrina, gomas (guar, semilla de algarroba, árbol de fuego, tara, árable, tragacanto y karaya); almidones (maíz, patata, tapioca y trigo) o polímeros naturales modificados tales como xantato de celulosa, dimetiltiouretano de celulosa, etilcelulosa, etilcelulosa, etilcelulosa, etilcelulosa, decelulosa, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa y feniltiouretano de celulosa. Otros polímeros naturales que han sido cianoetilados incluyen lino, yute, papel manila, sisal y proteínas tales como albúmina sanguínea, caseína, gelatina, gluten, proteína de soja, lana, ceína de maíz o materiales procedentes de tales polímeros naturales. Se puede usar si es necesario el tratamiento previo de carbohidratos y almidones de alto peso molecular o insolubles en agua con enzimas para aumentar la solubilidad de la amidoxima o complejo de cobre y ácido hidroxámico en una disolución acuosa de amoníaco, etanolamina o piridina.
- Polímeros sintéticos tales como condensado de acetona y formaldehído, condensado de acetona e isobutiraldehído, condensado de metil etil cetona y fomaldehído, poli(alcohol alílico), poli(alcohol crotílico), poli(alcohol 3-cloroalílico), copolímeros de etileno y monóxido de carbono, policetona a partir de propileno, etileno y monóxido de carbono, poli(alcohol metalílico), poli(metil vinil cetona) y poli(alcohol vinílico) también se han cianoetilado y también pueden servir como plataformas para más modificación en polímeros de unión a metales.
- Preferiblemente, los cianoetilatos proceden de sacarosa y sorbitol. El más preferido es el sorbitol cianoetilado (GS=6,0), denominado CE-Sorb6.

Los grupos nitrilo de estos cianoetilatos o cianoalquilatos se pueden hacer reaccionar con hidroxilamina para formar la amidoxina o ácido hidroxámico. Si se usa el hidrocloruro de hidroxilamina en vez de hidroxilamina, se puede usar hidróxido de sodio, carbonato de sodio o hidróxido de amonio para neutralizar el ácido clorhídrico. Se prefiere hidróxido de amonio. La amidoxima de sorbitol se puede preparar por reacción de hidroxilamina de CE-Sorb6. Esta amidoxima de sorbitol es particularmente útil como componente adicional en las composiciones conservantes de esta invención.

Tratamiento Conservante

5

30

35

40

45

50

55

Se puede aplicar una disolución de complejos de ibuprofeno y cobre y/o cinc, conteniendo opcionalmente compuestos conservantes adicionales, por inmersión, cepillado, pulverización, remojo, revestimiento por estirado, laminación, tratamiento por presión u otros métodos conocidos. Las composiciones conservantes se pueden aplicar a cualquier material celulósico, incluyendo por ejemplo, madera, madera aserrada, contrachapado, tablero de vetas orientadas, celulosa, hemicelulosa, lignina, algodón y papel. Particularmente eficaz es la imbibición en madera bajo el procedimiento de tratamiento a presión estándar para sistemas conservantes de flotación. Se puede aplicar un vacío antes y/o después de la aplicación del conservante de la madera. La eliminación de aire de la madera a vacío, interrumpiendo después el vacío en presencia de disolución conservante, aumenta la penetración de la disolución en la madera.

Un procedimiento de tratamiento particularmente útil para la madera es como sique: La madera, o seca o recién cortada y verde se pone en una cámara que se cierra herméticamente después y se evacúa en un ciclo regulado que se determina por las especies de la madera. Generalmente, para madera de Pino Amarillo de Sur (SYP, por sus siglas en inglés), el periodo de evacuación es aproximadamente 30 minutos, tiempo durante el cual la presión en la cámara sellada se lleva a un nivel de aproximadamente cinco cm (dos pulgadas) de mercurio o menos. La presión evacuada en la cámara puede variar de 0,01 a 0,5 atm. El propósito de esta etapa es retirar el aire, agua y compuestos volátiles de la madera. Las composiciones conservantes de la invención se introducen después en la cámara cerrada en una cantidad suficiente para sumergir la madera completamente sin interrumpir el vacío al aire. La presurización del recipiente se inicia entonces y la presión se mantiene a un nivel deseado por un diafragma u otra bomba durante un periodo de tiempo dado. Inicialmente, la presión en el recipiente disminuirá a medida que la composición acuosa en el envase penetra en la madera. La presión se puede aumentar para mantener un nivel deseable durante el periodo de penetración de tratamiento. La estabilización de la presión dentro del recipiente es un indicio de que no hay más penetración del líquido en la madera. En este punto, la presión se puede retirar, dejar que se equilibre la madera con la disolución a presión atmosférica, drenar el recipiente y retirar la madera. En esta parte del procedimiento, las presiones usadas pueden ser tan altas como 2,07 MPa (300 psi) y son generalmente de aproximadamente 0,3 a 1,7 MPa (50 a 250 psi).

Artículos que Incorporan Composiciones Conservantes

Los artículos de esta invención son los que se han tratado con una composición conservante descrita en la presente memoria. Después del tratamiento de artículos tales como los preparados a partir de, o que incorporan, madera, madera aserrada, contrachapado, tablero de vetas orientadas, papel, celulosa, algodón, lignina y hemicelulosa, se disipará el amoníaco en una disolución amoniacal de la composición conservante. El complejo de ibuprofeno – cobre y/o cinc es retenido sobre y/o en el artículo. Los componentes adicionales, si se incluyen en la composición usada para tratamiento, son retenidos sobre y/o en los artículos tratados también.

Las composiciones que contienen componentes además de un complejo de ibuprofeno – cobre y/o cinc que son particularmente adecuadas para tratamiento de un artículo incluyen las que contienen copolímeros de olefina/anhídrido maleico hidrolizados; compuestos quelantes de cobre que tienen al menos dos grupos funcionales seleccionados de amidoximas, ácidos hidroxámicos, ácidos tiohidroxámicos, N-hidroxiureas, N- hidroxicarbamatos y N-nitroso-alquil-hidroxilaminas; iones molibdato y/o tungstato o una tropolona y mezclas de estos componentes. Particularmente útil en tales composiciones es un compuesto quelante de cobre con al menos dos grupos hidroxámicos procedentes de estireno/anhídrido maleico u octeno/anhídrido maleico o un compuesto quelante de cobre basado en una amidoxima de sorbitol.

El procedimiento de esta invención para tratar material celulósico también incluye una etapa de incorporación del material celulósico o un artículo tratado que contiene el material celulósico, tal como madera, en una estructura tal como una caja, cabina, cubierta, cámara de reposo o envase o instalación marina o en un dispositivo consumible tal como un trozo de mueble de exterior o un cuchillo, panel de pared, pilar, umbral o trozo de material de cubierta para un edificio.

20 Ejemplos

5

10

25

30

35

La presente invención se ilustra además en los siguientes Ejemplos. Se debería entender que estos Ejemplos se proporcionan sólo como ilustración.

El significado de las abreviaturas es como sigue: "conc." significa concentrado, "s" significa segundo(s), "ml" significa miliitro(s), "l" significa litro(s), "g" significa gramo(s), "mmol" significa milimol(es), "mtorr" significa militorr (s), "h" significa hora(s), "min" significa minuto(s), "mm" significa milimetro(s), "cm" significa centímetro (s), "nm" significa nanometro (s), "Mp" significa peso molecular medio ponderal, "Mn" significa peso molecular medio numérico, "M" significa peso molecular, "XRF" representa espectroscopía de fluorescencia por rayos-X, "HR" es humedad relativa, "MHz" significa megahertzios, "RMN" significa resonancia magnética nuclear, "IR" significa infrarrojos, "ICP" significa plasma acoplado de iones, "LC/MS significa cromatografía líquida/espectroscopía de masas y "A/l" significa acero inoxidable. "DE" es desviación estándar, "EAM es copolímero de estireno/anhídrido maleico, "EAM-NOH" es copolímero de estireno/anhídrido maleico.

"SYP" es "pino amarillo del sur", un acrónimo para especies de pino estrechamente relacionadas que incluye Pinus caribaea Morelet, Pinus elliottii Englelm., Pinus palustris P. Mill., Pinus rigida p. Mill., y Pinus taeda L. "AWPA" es la Asociación de Conservación de la Madera Americana (por sus siglas en inglés). Los estándares de AWPA están publicados en el "AWPA Book of Standards", AWPA P.O. Box 5690, Granbury, TX 76049. El protocolo para conservación de estacas de SYP se basa en el Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 4, 5, 6 y 7 y E11-97. Según el Estándar AWPA E7-01, las estacas se gradúan visualmente según el siguiente criterio para descomposición fúngica y ataque de insectos como sigue:

Grados de Descomposición

- 40 Nº Grado Descripción de Condición
 - 10 Adecuado.
 - 9,5 Sospecha de descomposición permitida
 - 9 Descomposición traza al 3% de sección transversal
 - 8 Descomposición de 3 a 10% de sección transversal
- 45 7 Descomposición de 10 a 30% de sección transversal
 - 6 Descomposición de 30 a 50% de sección transversal
 - 4 Descomposición de 50 a 75% de sección transversal
 - 0 Fallo

Grados Termitas

50 Nº Grado Descripción de Condición

- 10 Adecuado.
- 9,5 1 a 2 pequeñas picaduras permitidas
- 9 Ligera prueba de alimentación al 3% de sección transversal
- 8 Ataque de 3 a 10% de sección transversal
- 5 7 Ataque de 10 a 30% de sección transversal
 - 6 Ataque de 30 a 50% de sección transversal
 - 4 Ataque de 50 a 75% de sección transversal
 - 0 Fallo

20

Los grados de termita y los grados de descomposición se usan para indicar daño por insectos y descomposición de la madera, respectivamente, en las tablas más adelante. "Retención bruta" se refiere a la cantidad de líquido de tratamiento que queda en la madera inmediatamente después de imbibición. "Retención" se refiere a la cantidad de conservante que queda en la madera después de que se haya retirado de la madera por secado el líquido imbibido. La cantidad se puede expresar como ppm o como un peso. Una "estaca testigo" o "muestra testigo" es una estaca completa o una porción de una estaca tratada, que será retenida, como una muestra para futuro análisis. "GS" es grado de sustitución.

MÉTODOS GENERALES

Todas las reacciones y manipulaciones se realizaron en una campana de humos de laboratorio estándar abierta a la atmósfera. Se usó agua desionizada en el caso de que se requiera agua para los procedimientos posteriores. Se obtuvieron sorbitol, AIBN, acrilonitrilo, hidróxido de litio monohidratado, hidrocloruro de hidroxilamina, sulfato de cobre pentahidratado y Chromazurol S [1.667-99-B] de Sigma-Aldrich Chemical (Milwaukee, WI) y se usaron como se recibieron. Se obtuvieron hidróxido de amonio concentrado y ácido acético glacial de EM Science (Gibbstown, NJ) y se usaron como se recibieron. Se obtuvieron sacarosa cianoetilada [18.307-13-7] y acetato de cobre monohidratado de Acros Organics (Geel, Bélgica) y se usaron como se recibieron. Se obtuvo sacarosa del Supermercado Pathmark (Wilmington, DE) y se usó tal cual.

Se determinó el pH con papel pHydrion de Micro Essential Laboratory (Brooklyn, NY). El grado de sustitución (GS) del cianoetilato se expresa en términos de equivalentes de acrilonitrilo usados en la etapa de cianoetilación. Se registraron espectros IR usando un espectrómetro Nicolet Magna 460. Se realizaron análisis LC/MS usando un instrumento Micromass LCT. Se obtuvieron espectros de RMN en un Bruker DRX Avance (500 MHz ¹H, 125 MHz ¹³C) usando disolventes deuterados obtenidos de Cambridge Isotope Laboratories. Se realizaron análisis elementales por Micro-Analytical Inc, Wilmington, DE. El tratamiento con presión de pino amarillo del sur se realizó en un lab. de alta presión usando recipientes a presión de acero inoxidable siguiendo el procedimiento estándar de AWPA (AWPA P5-01). Se realizó análisis XRF en un Espectrómetro de Fluorescencia de rayos-X Dispersivo de Longitud de Onda Axios fabricado por Panalytical Inc., Eindhoven, Países Bajos.

Ensayo de Chromazurol S para presencia de cobre

Se ensayó en madera tratada la presencia de cobre con Chromazurol S usando el método descrito, por AWPA A3-00 Sec. 2. Se pulverizó Chromazurol S al 0,167% p/p en disolución acuosa de acetato de sodio al 1,67% p/p sobre una superficie de madera tratada recién cortada. Un cambio del color de la disolución amarilla a un color azul oscuro en el área pulverizada indica que hay un mínimo de 25 ppm de cobre. Se cortaron estacas de 965 mm (38") de largo a 457 mm (18") desde cada extremo y el trozo restante de 50,8 mm (2") (trozo testigo) en el medio se trató sobre la superficie recién cortada con la disolución pulverizada de Chromazurol-S. Una superficie recién cortada se volvió azul oscuro en la exposición a la disolución, que es un indicio de penetración completa de la madera por la disolución de tratamiento de conservación de la madera.

Dimensiones de madera como por AWPA E17-01 Sec. 4.2.4:

Se cortó toda la madera usando mediciones en pulgadas. Se cortó la madera tan precisamente como era posible en la práctica, dado que la madera cambiará las dimensiones con el contenido de humedad; se estima que el error de corte está dentro de un mm en cualquier dimensión. Se proporcionan conversiones al sistema métrico. Estaca Fahlstrom: 0,156" X 1,5" X 10" (4 mm X 38 mm X 254 mm)

Estacas de Descomposición: 3/4" X 3/4" X 18" (19 mm X 19 mm X 450 mm)

Estacas de Pre-Descomposición: 3/4" X 3/4" X 38" (19 mm X 19 mm X 1.154 mm)

50 Estacas de Reducción: 1,5" X 1,5" X 18" (38 mm X 38 mm X 450 mm)

Bloques: 3/4" X 3/4" X 3/4" (19 mm X 19 mm X 19 mm)

Preparación de copolímero de estireno/anhídrido maleico

10

15

20

30

35

40

50

Se preparó copolímero de estireno/anhídrido maleico (EAM) como se describe en la solicitud de patente en tramitación con la presente presentación de EE.UU. 60/855211, que se incorpora en la presente memoria como referencia, como sigue.

Un matraz de múltiples bocas de 18 l estaba provisto de dos embudos de goteo, condensador de reflujo, manta eléctrica, agitador mecánico y burbujeador de nitrógeno. El matraz se cargó con 9.500 g (11 l) de tolueno y 500 g (640 ml) de isopropanol. A esta disolución se añadieron 1.276 g de polvo de anhídrido maleico. Se preparó una disolución de 15 g de AIBN disueltos en 500 g (578 ml) de tolueno y se puso en uno de los embudos de goteo. Se cargó el segundo embudo con 1.302,6 g de estireno. Sé cerró herméticamente el aparato y se purgó con nitrógeno. Se calentó la disolución de anhídrido maleico a 60°C y se añadió aproximadamente un tercio de la disolución de AIBN. Después se añadieron aproximadamente 150 ml de estireno al matraz desde el embudo. Hubo aproximadamente un periodo de inducción de 5 minutos durante el que se consumió el oxígeno. Después se empezó a formar un precipitado blanco, indicando que había empezado la polimerización, se añadió el estireno restante en porciones de 150 ml durante 60 minutos. Se añadió la disolución de AIBN en tercios durante más de 60 minutos. La adición de estireno y AIBN mantuvo la temperatura de la reacción a aproximadamente 70°C a 80°C sin mucho calor adicional de la manta. Después de que se completara la adición, se mantuvo la temperatura de la reacción a aproximadamente 80°C durante unas 2 horas adicionales usando la manta eléctrica. La suspensión blanca de copolímero se enfrió después a aproximadamente temperatura ambiente, se filtró, se lavó con tolueno caliente y se secó en una estufa de vacío a 90°C para obtener 2.460 g (rendimiento del 95,5%) de EAM y 40 g de maleato de monoisopropilo. El Mp = 40.400 y el Mn = 18.600. Se evaporaron los lavados para proporcionar unos 0,4 g adicionales de maleato de monoisopropilo (RMN de 1 H (CDCl₃): δ 1,32 (d, J = 1,2, CH3, 6H), 5,15 (m, CH, 1H), 6,36 (m, CH, 2H) ppm.

25 Preparación de copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado

Se preparó un co-polímero 1:1 de octeno y sal monosódica de anhídrido maleico como se describió en la patente de EE.UU. 3706704 y la patente de EE.UU. 3404135. El Mp del copolímero de octano/anhídrido maleico (OAM), que es el precursor de la sal monosódica del copolímero de octeno/anhídrido maleico 1:1 hidrolizado, se determinó por cromatografía de exclusión de tamaños que era 8.595 +/- 50. El co-polímero resultante se hidrolizó con disolución acuosa de hidróxido sódico y se llevó a una disolución al 27,1% p/p en agua.

Preparación de CE-Sorb6: Cianoetilación de Sorbitol

Se cargó un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 1.000 ml equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, purga de nitrógeno, embudo de goteo y termómetro con agua (18,5 ml) e hidróxido de litio monohidratado (1,75 g) y la primera porción de sorbitol (44,8 g). Se calentó la disolución a 42°C con un baño de agua con agitación y se añadió directamente la segunda porción de sorbitol (39,2 g) al matraz de reacción. La primera porción de acrilonitrilo (100 ml) se añadió entonces a la reacción gota a gota mediante un embudo de adición de 500 ml durante un periodo de 2 h. La reacción fue ligeramente exotérmica, elevándose la temperatura a 51°C. Se añadió la porción final de sorbitol (32 g) durante un total de 0,638 moles seguido por una porción final de acrilonitrilo (190 ml) durante más de 2,5 h mientras se mantenía la temperatura de la reacción por debajo de 60°C. (Se usó un total de 4,41 moles de acrilonitrilo). Se calentó después la disolución de la reacción a 50-55°C durante 4 h. Se dejó después que la disolución se enfriara a temperatura ambiente y se neutralizó la reacción por adición de ácido acético (2,5 ml). La eliminación del disolvente a presión reducida proporcionó el producto como un aceite viscoso, claro (324 g). El espectro IR presentó un pico a 2.251 cm⁻¹, indicativo del grupo nitrilo. Se determinó un GS = 5,6 por LC/MS, que se redondea a 6 en CE-Sorb6.

45 Reacción de CE-Sorb6 con Hidrocloruro de Hidroxilamina

Se equipó un matraz de fondo redondo de tres bocas de 1.000 ml con un agitador mecánico, condensador y embudo de adición bajo nitrógeno. Se añadió CE-Sorb6 (14,77 g, 29,5 mmol) y agua (200 ml) al matraz y se agitó. En un matraz Erlenmeyer de 500 ml separado, se disolvió hidrocloruro de hidroxilamina (11,47 g, 165 mmol, 5,6 eq) en agua (178 ml) y después se trató con hidróxido de amonio (22,1 ml de disolución de amoníaco al 28%, 177 mmoles, 6,0 eq) para un volumen total de 200 ml. Después se añadió la disolución de hidroxilamina en una porción directamente a la mezcla en el matraz de fondo redondo a temperatura ambiente. Se calentó la mezcla agitada a 80°C durante 2 h, pH = 8-9 y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. El espectro IR indicó pérdida de la mayor parte del pico de nitrilo a 2.250 cm⁻¹ y la aparición de un nuevo pico a 1.660 cm⁻¹, indicativo de la amidoxima o ácido hidroxámico.

55 EJEMPLO 1

Compleio de Molibdato/Cobre como Conservante

A) Preparación de Copolímero de Estireno/Ácido N-Hidroximaleámico, Complejo de Ibuprofeno/Cobre y Complejo de Molibdato/Cobre en Disolución Amoniacal

Se cargó un matraz de fondo redondo de 5 l provisto de embudo de adición, manta eléctrica, pozo termopar y agitador mecánico con 72,2 g (0,357 moles) de resina de copolímero de estireno/anhídrido maleico (EAM) (preparada como se describió en Métodos Generales) y 500 ml de agua. Se añadió una disolución de 23,6 g de hidroxilamina al 50% p/p en agua (0,357 moles) y 18,9 g de carbonato de sodio (0,179 moles) en 101 ml de agua a través del embudo de adición durante 15 minutos. Se calentó la mezcla durante 3 horas a 55°C para proporcionar una disolución clara que contenía copolímero de estireno/ácido N-hidroximaleámico. Se añadieron a la disolución polimérica 250 g de hidróxido de amonio conc., 250 ml de agua, 11,1 de ibuprofeno sódico (Aldrich, Milwaukee, WI), 15,14 g de molibdato sódico dihidratado y 116,7 g (0,468 moles) de sulfato de cobre pentahidratado. Se diluyó el producto con agua a un peso final de 20 Kg para proporcionar una disolución de imbibición que contenía 1.485 ppm de cobre, 500 ppm de ibuprofeno y 500 ppm de ión molibdato.

B) Procedimiento de tratamiento de conservación de la madera y Ensayo Medioambiental para Estacas de Descomposición Tratadas con Disolución Amoniacal de Complejo de Ibuprofeno/Cobre, Complejo de Molibdato/Cobre y Copolímero de Estireno/Ácido N-Hidroximaleámico

Selección y Preparación de Estacas

Los siguientes métodos están basados en el Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 4, 5, 6 y 7 y E11-97.

Se obtuvieron tableros SYP, 3,175 cm X 35,56 cm X 243,84 cm (5/4" x 14" x 8 pie) y 3,175 cm X 30,48 cm X 243,84 cm (5/4" x 12" x 8 pies) de Delaware County Supply (Boothwin, PA). Se cortaron los tableros en Estacas predescomposición de 19 mm x 19 mm x 96,5 cm (3/4" X 3/4" X 38") de tamaño (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec 4.2, con la excepción de que los tableros se molieron sin equilibración). Las estacas se segregaron por inspección visual (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 4.1) y se eliminaron las estacas con nudos, grietas, resina y bolsas de savia, signos de infección por moho, coloración y hongos que destruyen la madera. Las estacas restantes se clasificaron en grupos por peso (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 5). El grupo de estacas que pesaba entre 200 g y 220 g fue elegido para el experimento de imbibición y se pusieron en una cámara climática controlada a 23°C y HR de 50% (Cabina de Humedad Modelo 1-60 LLVL, Percival Scientific Inc., Boone, IO) durante 21 días (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 4 y E11-97, Sec. 3). Después de equilibración en la cámara climática, cada estaca estaba equipada con dos etiquetas de identificación A/I y asegurada con clavos A/I de 24,6 mm. Después se pesó cada estaca (pesos proporcionados en la Tabla 1: Peso seco) y se dimensionaron y se registraron los resultados.

Procedimiento de Tratamiento de Conservación de la Madera

Se realizó tratamiento en un recipiente a presión de acero inoxidable diseñado y fabricado en la Estación Experimental de DuPont (Wilmington, DE). Se suministró presión mediante una Bomba de Diafragma (Modelo S216J10; Sprague Products Div. of Curtiss-Wright Flow Control Corp., Breckaville, OH). Se construyó el recipiente a presión a partir de tubería 80 Al fijada que medía 12,7 cm (5") de diámetro y se cerró cada extremo con bridas de Al y tapas. La longitud de la tubería varió dependiendo de la longitud de la madera que se tenía que tratar. Típicamente, se eligió una longitud de 101,6 cm (40") para tratar muestras de madera de 96,5 cm (38"). Se añadieron otras longitudes de tubería mediante bridas para extender la longitud del recipiente a presión para adaptarse a muestras de 243,84 cm (8 pies) o se usaron longitudes más cortas de tubería para tratar muestras de 25,4 cm (10").

Se cargaron diez estacas pre-descomposición marcadas en una rejilla de separación de acero inoxidable (para simular pegado, que es separación física de madera aserrada poniendo pequeños trozos de madera entre tableros para separarlos) así como como dos estacas testigo (12 estacas totales) y se pusieron en el recipiente a presión. Se cerró herméticamente el recipiente a presión y se aplicó un vacío de manómetro de 69,85 cm de Hg (13,5 psi) durante un periodo de 30 minutos. Se interrumpió el vacío por introducción del fluido de imbibición (la disolución preparada en el Ejemplo 1A) para llenar el recipiente a presión y cubrir la madera. Se retiraron las bolsas de aire haciendo circular fluido de imbibición por el recipiente y se aplicó una presión de manómetro de 7,18 kilopascales (150 psi) con una bomba de diafragma durante un periodo de 30 minutos. Se retiró la presión y se dejó que las estacas se equilibraran en la disolución de imbibición durante 15 minutos. Se drenó el recipiente a presión y se retiró la rejilla de tratamiento que soportaba las estacas. Se limpiaron ligeramente las estacas con una toallita de papel, se pesaron (pesos proporcionados en la Tabla 1: Peso húmedo) y se pusieron a secar en rejillas abiertas en un recinto ventilado. El peso seco original sustraído del peso húmedo para cada bloque indicó la cantidad de absorción de disolución de tratamiento, como se proporciona en la Tabla 1.

55

10

20

25

30

35

40

45

Tabla 1. Penetración de Disolución de Tratamiento en Estacas Pre-Descomposición de SYP

ID Estaca	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Retención total (g)	Peso Seco. 3 semanas (g)
F1.767	211,06	458,16	247,1	212,37
F1.769	209,26	466,97	257,71	210,6
F1.771	203,37	454,77	251,4	205,59
F1.773	193,25	431,84	238,59	194,5
F1.775	206,12	452,81	246,69	207,33
F1.777	207,03	455,74	248,71	209,87
F1.779	203,81	442,08	238,27	204,9
F1.781	192,99	450,63	257,64	194,78
F1.783	202,01	454,16	252,15	203,31
F1.785	207,96	454,46	246,5	209,78

Al cabo de 14 días se pesaron las estacas, se registraron los resultados y se devolvieron a la cámara de humedad. Después de un total de 21 días en la cámara, se pesaron las estacas y se registraron los resultados en la Tabla 1 columna 5 (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 6).

- Se imbibieron por separado dos series adicionales de estacas, preparadas como se describió anteriormente, con diluciones 1:2 y 1:4 de la disolución preparada en el Ejemplo 1A. Se hicieron diluciones con una disolución acuosa de amoníaco al 1,4%. Además, se preparó una serie de estacas y se imbibieron con una disolución acuosa de amoníaco al 1,4% para servir como controles.
- Las cuatro series de 10 estacas marcadas se cortaron en una longitud de estaca de descomposición de 45,7 cm (18"), cortándose desde cada extremo y dejando una sección testigo de 5,1 cm (2") desde el centro de la estaca. Se ensayó en todas las secciones testigo la penetración de cobre usando el ensayo de Chromazurol S descrito en los Métodos Generales. Todas las secciones testigo ensayadas se volvieron azul oscuro indicando la completa penetración en la madera de la disolución de tratamiento conservador de la madera.
- Se pesó cada estaca de 45,7 cm (18"), se dimensionó y se registraron los resultados. Se ataron juntos los grupos de 10 estacas desde cada mitad y se marcaron por inserción en el suelo en dos sitios de ensayo separados (Newark, DE y Starke, FL). Se almacenaron los haces en un área fresca (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 7) hasta que se instalaron las estacas en el suelo. Se pusieron las estacas en el suelo como por el AWPA E7-01. La colocación de las estacas fue aleatorizada en los sitios de ensayo como por el AWPA E7-01. A los 12 meses se retiraron las estacas en Starke, FL del suelo y se graduó visualmente la descomposición y el ataque de las termitas (daño por insectos) según AWPA protocolo E7-01. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2, junto con el promedio de graduaciones para una serie de estacas con la misma disolución de tratamiento y la desviación estándar. Una puntuación de 10 indica sin descomposición o daño. Una puntuación de 0 indica descomposición completa.

ES 2 380 493 T3

Tabla 2. Datos de descomposición y daño por insectos para estacas tratadas con diferentes diluciones de copolímero de estireno/ácido N-hidroximaleámico, complejo ibuprofeno/cobre y complejo molibdato/cobre y ensayadas en Starke, FL.

		Graduació	n mo 12
Tratamiento	ID Estaca	Descomposición	Daño por insectos
00189	F1768	10	10
1.485 ppm de Cu/500 ppm de MoO4 /500 ppm de	F1770	10	10
Ibuprofeno/EAM-NOH	F1772	10	10
	F1774	10	10
	FI 776	10	10
	F1778	9	8
	F1780	DM	DM
	F1782	10	10
	F1784	10	10
	F1786	10	10
	Prom.	9,9	9,8
	DE	0,31	0,63
00190	F1838	10	10
743 ppm de Cu/250 ppm de MoO4/25O ppm de	F1840	9	10
Ibuprofeno/EAM-NOH	F1842	8	10
	F1844	10	10
	F1846	10	10
	F1848	10	10
	F1850	10	10
	F1852	9	10
	F1854	7	10
	F1856	10	10
	Prom.	9,3	10
	DE	1,01	0
00191	F1858	10	10
371 ppm de Cu/125 ppm de MoO4/125 ppm de	F1858 F1860	10	10
Ibuprofeno /EAM-NOH	F1862	8	8
-	F1862 F1864	10	10
		10	9
	F1866 F1868	9	9 8
	F1808	10	10
	F1870 F1872	10	10
	F1872 F1874	7	7
	F1876	7	8

		Graduació	on mo 12
Tratamiento	ID Estaca	Descomposición	Daño por insectos
	Prom.	9,1	9
	DE	1,22	1,10
00195	F1988	10	10
Disolvente Control Agua/Ammoniac	F1990	7	7
	F1992	8	10
	F1994	9	10
	F1996	9	10
	F1998	10	10
	F2000	9	10
	W0402	10	10
	W0404	10	10
	W0406	10	9
	Prom.	9,2	9,6
	DE	0,98	0,92

DM = daño mecánico

10

A los 12 meses se retiraron las estacas en Newark, DE del suelo y se graduaron. Un resumen de los resultados se proporciona en la Tabla 3 como promedios de las graduaciones, junto con promedios de las graduaciones en Starke de la Tabla 2.

Tabla 3. Promedios de puntuaciones de descomposición y daño por insectos para estacas tratadas con diferentes diluciones de copolímero de estireno/ácido N-hidroximaleámico, complejo ibuprofeno/cobre y complejo molibdato/cobre y tratadas en Newark, DE y Starke, FL.

Posición	Tratamiento	Tiempo (Meses)	Prom. Descomposición	Prom. daño por insectos
Starke. FL	arke. FL 1.485 ppm de Cu/500 ppm de MoO ₄ /500 ppm de Ibupofeno /EAM- NOH		9,9	9,8
	743 ppm de Cu /250 ppm de Mo0 ₄ /250 ppm Ibupofeno /EAM- NOH	12	9,3	10
	371 ppm de Cu/125 ppm de Mo0 ₄ /125 ppm de Ibupofeno /EAM- NOH	12	9,1	9
	Control	12	9,2	9,6
Newark, DE	1.485 ppm de Cu /500 ppm de Mo0 ₄ /500 ppm de Ibupofeno /EAM- NOH •	12	10	10
	743 ppm de Cu /250 ppm de Mo0 ₄ /250 ppm de Ibupofeno /EAM- NOH	12	10	10
	371 ppm de Cu /125 ppm de Mo0 ₄ /125 ppm de Ibupofeno /EAM- NOH	12	10	10
	Control	12	9,7	10

Como había poca descomposición y daño por insectos en estos sitios a los 12 meses, las diferencias entre las estacas tratadas y las de control eran de pequeñas a ninguna. Se espera que durante periodos de tiempo más largos, las estacas tratadas muestren menos descomposición y daño por insectos con respecto a los controles en estos sitios.

EJEMPLO 2

<u>Disolución amoniacal de Ibuprofeno, Copolímero de Estireno/Ácido N-Hidroximaleámico y Complejo de Cobre/Tungstato como Conservante</u>

A) <u>Preparación de Ibuprofeno, Copolímero de Estireno/Ácido N-Hidroximaleámico y Complejo de Cobre/Tungstato</u> en disolución Amoniacal

Se cargó un matraz de fondo redondo de 5 l provisto de embudo de adición, manta eléctrica, pozo termopar y agitador mecánico con 81,7 g (0,404 moles) de resina EAM (preparado como se describe en los Métodos Generales) y 500 ml de agua. Se añadió una disolución de 26,7 g de hidroxilamina al 50% p/p en agua (0,404 moles) y 21,4 g de carbonato de sodio (0,202 moles) en 102 ml de agua por el embudo de adición durante 15 minutos. Se calentó la mezcla durante 3 horas a 55°C para proporcionar una disolución clara. A la disolución de polímero se añadieron 200 g de hidróxido de amonio conc., 100 ml de agua, 11,1 de ibuprofeno sódico, 13,3 g de tungstato de sodio dihidratado y 116,7 g (0,468 moles) de sulfato de cobre pentahidratado. Se diluyó el producto con agua a un peso final de 20 Kg para proporcionar una disolución de imbibición que contenía 1.485 ppm de cobre, 500 ppm de ibuprofeno y 500 ppm de ión tungstato.

B) Penetración de Disolución Amoniacal de Ibuprofeno, Copolímero de Estireno/Ácido N-hidroximaleámico y Complejo de Cobre/Tungstato en Bloques de Madera

La disolución amoniacal de ibuprofeno, copolímero de estireno/ácido N-hidroximaleámico y compleio de cobre/tungstato preparada en el Ejemplo 2A se imbibió en madera usando un sistema de impregnación de la madera similar al descrito por la Asociación de Conservadores de la Madera Americana (AWPA) como Estándar AWPA, Método E11-97. Se usó material de vidrio de laboratorio estándar y una bomba de vacío para imbibir 32 bloques de madera de Pino Amarillo del Sur (SYP) pesado previamente que medía 19 mm X 19 mm X 19 mm. Los bloques estaban exentos de nudos, resina y bolsas de savia, no presentaban signos visibles de infección por moho, coloración y hongos que destruyen la madera, no presentaban grietas, tenían un recuento de anillos de 6 - 10 anillos por pulgada (2.54 cm) y contenían al menos 50% de madera de verano. Los bloques se acondicionaron previamente durante 21 días en una cámara de humedad fijada a 23°C +/- 0,5°C y humedad relativa de 50% + /- 2%. Bajo estas condiciones los bloques conseguían un contenido de humedad de equilibrio de 9 -10%, que se determinó usando un Medidor de Humedad, Modelo PM6304 de la Compañía de Control (Friendswood, TX). Se pesaron los bloques y se registraron los pesos en la Tabla 2 (peso seco). Se preparó un recipiente de imbibición usando un matraz de vidrio que medía 10,16 cm de diámetro, X 30,48 cm de largo con tres aberturas, dos de las cuales eran juntas 29/26 de vidrio molido cónicas estándar y una central con una junta de bola 102/75 de vidrio molido cónica estándar. Se puso un embudo de adición en una de las juntas 29/26 y se llenaron con la disolución de tratamiento. Los cubos de madera se pusieron en el recipiente de imbibición en una bolsa de Nailon que se pesó con tuercas de acero inoxidable para evitar la flotación y se evacuó el recipiente de imbibición durante 30 min. Se interrumpió el vacío por introducción de 800 ml de disolución de imbibición. Esta cantidad de disolución era suficiente para cubrir los bloques. Se imbibieron treinta y dos bloques con la disolución amoniacal de ibuprofeno, copolímero de estireno/ácido Nhidroximaleámico y complejo de cobre/tungstato preparada en el Ejemplo 2A. Los bloques se imbibieron bajo presión atmosférica durante 30 minutos. Se limpiaron suavemente los bloques con una toalla para retirar toda disolución de la superficie y se pesaron después inmediatamente mientras estaban húmedos para asegurar que penetrara en la madera la disolución de imbibición. La Tabla 4 mostró que los bloques ganaban peso y que la imbibición tenía éxito.

40

5

10

20

25

30

Tabla 4. Penetración de la Disolución en bloques de madera tratados con disolución amoniacal de ibuprofeno, copolímero de estireno/ácido N-hidroximaleámico y complejo de cobre/tungstato.

	peso seco	peso húmedo	Retención total	
ID	(g)	(g)	(g)	
E2000111.00164B1	3 ,7651	8,7851	5,0200	
E2000111-00164B2	3 ,7762	8,8288	5,0526	
E2000111.00164B3	3 ,7989	8,8683	5,0694	
E2000111.00164B4	3 ,7024	8,9358	5,2334	
E2000111.00164B5	3 ,7495	8,7519	5,0024	
E2000111.001G4B6	3 ,7336	8,8576	5,1240	*
E2000-111.00164B7	3 ,7509	8,882	5,1311	
E2000111-00164B8	3,7654	8,7191	4,9537	
E2000111.00164B9	3,6952	8,8941	5,1989	*
E2000111-00164B10	3,7696	8,8722	5,1026	
E2000111.00164B11	3,7383	8,8606	5,1223	*
E2000111.00164B12	3,7243	8,8693	5,1450	*
E2000111.00164B13	3,6304	8,4484	4,8180	
E2000111.00164B14	3,6986	8,6108	4,9122	
E2000111.00164B15	3,7361	7,3361	3,6000	
E2000111.00164B16	3,7174	8,8297	5,1123	*
E2000111. 00164B17	3,7336	8,7432	5,0096	
E2000111-00164B18	3,7096	8,8448	5,1352	
E2000111-00164B19	3,7725	8,9467	5,1742	
E2000111.00164B20	3,7318	8,7683	5,0365	
E2000111.00164B21	3,7797	8,9181	5,1384	
E2000111.00164B22	3,6461	8,8339	5,1878	
E2000111.00164B23	3,6815	8,8583	5,1768	
E2000111.00164B24	3,6839	8,7593	5,0754	
E2000111.00164B25	3,7436	8,7211	4,9775	
E2000111.00164B26	3,6802	8,8776	5,1974	
E2000111.00164B27	3,7695	8,7463	4,9768	
E2000111.00164B28	3,6679	8,9446	5,2767	
E2000111.00164B29	3,6875	8,8085	5,1210	
E2000111.00164B30	3,7189	8,9465	5,2276	*
E2000111.00164B31	3,6554	8,5079	4,8525	
E2000111.00164B32	3,6937	8,8544	5,1607	
	119,107	1	161,3220	

[•] marcas bloques con una retención total que se encuentra dentro de +/- 5% del grupo promedio

Se prepararon estacas de descomposición como por el Ejemplo 1 usando la disolución preparada en el Ejemplo 2A. Además, se usó una dilución 1:2 de la disolución preparada en el Ejemplo 2A y una dilución 1:4 de la disolución preparada en el Ejemplo 2A para tratar estacas de descomposición de la misma manera. Se usaron las mismas

estacas de control que en el Ejemplo 1, Tabla 2 para comparación. Se pusieron las estacas en el suelo en Starke, FL y se examinó la descomposición y el daño por insectos después de 12 meses como por Estándar AWPA E7-01. Los resultados se proporcionan en la Tabla 5.

Tabla 5. Datos de descomposición y daño por insectos para estacas tratadas con diferentes diluciones de disolución amoniacal de ibuprofeno, copolímero de estireno/ácido N-hidroximaleámico y complejo de cobre/tungstato y ensayadas en Starke, FL.

		Graduación mo 12	
Tratamiento	ID Estaca	descomposición	Daño por insectos
1.485 ppm de Cu /500 ppm de WO ₄ / 500	F1546	10	10
ppm de Ibuprofeno /EAM- NOH	F1548	8	10
	F1550	10	10
	F1552	10	10
	F1554	10	10
	F1556	10	10
	F1558	10	10
	F1562	10	10
	F1564	7	7
	F1566	10	10
	Prom.	9,50	9,70
	DE	1,03	0,90
743 ppm de Cu / 250 ppm de W0 ₄ /250	F1618	10	10
ppm de Ibuprofeno /EAM- NOH	F1620	10	10
	F1622	10	10
	F1624	10	10
	F1626	7	7
	F1628	10	10
	F1630	10	10
	F1632	10	10
	F1634	10	10
	F1636	10	10
	Prom.	9,70	9,70
	DE	0,90	0,90
321 ppm de Cu/125 ppm WO ₄ / 125 ppm de Ibuprofeno /EAM- NOH	F1638	10	10
ibupioletio/EAIVI- NOT	F1640	10	10
	F1642	10	10
	F1644	10	10
	F1646	6	6
	F1648	10	10

		Graduación mo 1	
Tratamiento	ID Estaca	descomposición	Daño por insectos
	F1650	10	10
	F1652	10	10
	F1654	9	10
	F1656	9	8
	Prom.	9,40	9,40
	DE	1,20	1,28
00195	F1988	10	10
Disolvente Control Agua/Amoníaco	F1990	7	7
	F1992	8	10
	F1994	9	10
	F1996	9	10
	F1998	10	10
	F2000	9	10
	W0402	10	10
	W0404	10	10
	W0406	10	9
	Prom.	9,20	9,6
	DE	0,98	0,92

De una manera similar, se prepararon Estacas de Descomposición con el mismo tratamiento y se ensayaron medioambientalmente en Newark, DE. Un resumen de los resultados se proporciona en la Tabla 6 como promedios de graduaciones en Newark y Starke (de la Tabla 5).

Tabla 6. Promedios de datos de descomposición y daño por insectos para estacas tratadas con diferentes diluciones de disolución amoniacal de ibuprofeno, copolímero de estireno/ácido N-hidroximaleámico y complejo de cobre/tungstato y ensayadas en Newark, DE, comparado con resultados de Starke, FL.

Posición	Tratamientos: Conc., en ppm	Tiempo (Meses)	Descomposición Prom.	Daño por insectos Prom.
Starke. FL	Cu 1.485/WO ₄ 250/Ibuprofeno 500/EAM- NOH	12	9,5	9,7
	Cu 743/ SMA-NOH 250/Ibuprofeno 250/EAM- NOH	12	9,7	9,7
	Cu 371/ WO ₄ 125/lbuprofeno 125/EAM- NOH	12	9,4	9,4
	Control	12	9,2	9,6
Newark, DE	Cu 1.485/ WO ₄ 500/lbuprofeno 500/EAM- NOH	12	10	10
	Cu 743/ WO ₄ 250/lbuprofeno 250/EAM- NOH	12	10	10
	Cu 371/ WO ₄ 125/lbuprofeno 125/EAM- NOH	12	10	10
	Control	12	9,7	10

Como había poca descomposición y poco daño por insectos en estos sitios a los 12 meses, las diferencias entre las estacas tratadas y de control eran pequeñas o ninguna. Se espera que durante periodos de tiempo más largos, las estacas tratadas muestren menos descomposición y daño por insectos con respecto a controles en estos sitios.

EJEMPLO 3

5 <u>Disolución Amoniacal de Ibuprofeno, Copolímero de Octeno/Anhídrido Maleico y Complejo de Cobre/Tungstato</u> como Conservante

A) <u>Preparación de Ibuprofeno, Copolímero de Octeno/Anhídrido Maleico Hidrolizado y Complejo de Cobre/Tungstato</u> en Disolución Amoniacal

Se cargó una caldera de resina de 2 l con 6,64 de ibuprofeno sódico, 8,00 g de tungstato sódico dihidratado, 300 g de agua y 250 g de hidróxido de amonio conc. A esta disolución se añadieron 116,7 g de sulfato de cobre pentahidratado. A esto se añadieron 382,5 g de una disolución acuosa al 27,1% de copolímero hidrolizado de sal monosódica de octeno/anhídrido maleico, preparada como se describe en los Métodos Generales. Se diluyó la mezcla con hidróxido de amonio al 1,4% para proporcionar un peso final de 20 Kg. La disolución final contenía 1.485 ppm de cobre, 300 ppm de ión tungstato y 300 ppm de ibuprofeno.

B) Procedimiento de Tratamiento de Conservación de la Madera y Ensayo Medioambiental para Estacas Pre-Descomposición Tratadas con Disolución Amoniacal de Ibuprofeno, Copolímero de Octeno/Anhídrido Maleico Hidrolizado y Complejo de Cobre/Tungstato

Se prepararon y se trataron diez estacas pre-descomposición con la disolución preparada en el Ejemplo 3A como se describe en el Ejemplo 1B. La absorción (Retención Total) de disolución de tratamiento es evidente a partir de los resultados proporcionados en la Tabla 7.

Tabla 7. Retención de Disolución de Tratamiento en Estacas Pre-Descomposición de SYP

	Peso Seco	Peso Húmedo	Retención Total
ID	(g)	(g)	(g)
W1167	216,84	463,07	246,23
W1169	230,06	446,52	216,46
W1171	218,87	455,22	236,35
W1173	216,94	455,33	238,39
W1175	215,46	450,57	235,11
W1177	227,32	466,27	238,95
W1179	214,75	448,95	234,2
W1181	216,68	463,57	246,89
W1183	212,97	452,77	239,8
W1185	219,58	447,6	228,02

Se cortaron las diez estacas marcadas en longitudes de 45,7 cm (18"), cortándolas desde cada extremo y dejando una sección testigo de 5,1 cm (2") desde el centro de la estaca. Se ensayó en todas las secciones testigo la penetración de cobre usando el ensayo de Chromazurol S descrito en los Métodos Generales. Todas las secciones testigo se volvieron azul oscuro indicando la completa penetración en la madera de la disolución de tratamiento conservante de la madera.

Se pesó cada estaca de 45,7 cm (18"), se dimensionó y se registraron los resultados. Se ató junto el grupo de 10 estacas desde cada mitad y se marcaron para inserción en el suelo en dos sitios de ensayo separados (Newark, DE y Starke, FL). Los haces se almacenaron en un área fría (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 7) hasta que las estacas se instalaron en el suelo. Se pusieron las estacas en el suelo como por AWPA E7-01. La colocación de las estacas se aleatorizó en los sitios de ensayo como por AWPA E7-01. Después de 12 meses se retiraron las estacas en Starke, FL del suelo y se graduó visualmente la descomposición y el ataque de las termitas (daño por insectos) según AWPA protocolo E7-01. Los resultados se proporcionan en la Tabla 8.

19

25

30

10

Tabla 8. Datos de descomposición y daño por insectos para estacas tratadas con disolución amoniacal de ibuprofeno, copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado y complejo de cobre/tungstato y ensayadas en Starke, FL.

	ID Estaca	Graduación mo 12	
Tratamiento		descomposición	Daño por insectos
1.485 ppm de Cobre /300 ppm de	1.168	10	10
WO ₄ /300 ppm de Ibuprofeno/ OAM hidrolizado	1.170	10	10
	1.172	10	10
	1.174	10	9
	1.176	10	10
	1.178	10	10
	1.180	10	10
	1.182	10	10
	1.184	10	10
	1.186	10	10
	Prom.	10	9,9
	DE	0	0,3
Controles No Tratados	1.440	0	0
	1.442	8	6
	1.444	0	0
	1.446	6	6
	1.448	6	6
	1.450	6	4
	1.452	6	6
	1.454	6	4
	1.456	0	0
	1.458	6	6
	Prom.	4,40	3,80
	DE	2,94	2,60

Las estacas tratadas con la disolución de ensayo mostraron mucho menos daño que las estacas de control no tratadas. Las estacas en Newark, DE se graduaron a los 12 meses. Un resumen de los resultados se proporciona en la Tabla 9 como promedios de graduaciones en el sitio de Newark, en comparación con los promedios en el sitio de Starke (de la Tabla 8).

Tabla 9. Promedios de datos de descomposición y daño por insectos para estacas tratadas con disolución amoniacal de ibuprofeno, copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado y complejo de cobre/tungstato y ensayadas en Newark, DE, comparado con los resultados de Starke, FL.

Posición	Tratamiento: Conc. en ppm	Tiempo (Meses)	Descomposición Prom.	Daño por insectos Prom.
Starke. FL	Cu 1.485/WO ₄ 300/lbuprofeno 300/OAM hidrolizado	12	10	9,9
	Cu 743/WO ₄ /150/lbuprofeno150/ OAM hidrolizado	12	9,65	9,8
	Cu 371/WO ₄ 75/lbuprofeno 75/ OAM hidrolizado	12	9,35	9,35
	Control	12	4,4	3,8
Newark. DE	Cu 1.485/W0 ₄ 300/lbuprofeno 300/ OAM hidrolizado	12	10	10
	Cu 743WO ₄ 150/lbuprofeno 150/ OAM hidrolizado	12	9,95	10
	Cu 371/WO ₄ 75/lbuprofeno 75/ OAM hidrolizado	12	9,85	9,9
	Control	12	8,8	9,75

Con daño a los controles extenso, se observó una fuerte protección mediante todas las disoluciones de tratamiento en el sitio Starke, FL. Como había poca descomposición y poco daño por insectos en el sitio de Newark a los 12 meses, las diferencias entre las estacas tratadas y de control fueron pequeñas. Se espera que durante periodos de tiempo más largos, las estacas tratadas muestren menos descomposición y daño por insectos con respecto a controles en este sitio.

EJEMPLO 4

Disolución Amoniacal de Ibuprofeno/Complejo de Cobre/Tungstato y amidoxima de CE-Sorb6 como Conservante

A) Preparación de Ibuprofeno/Complejo de Cobre/Tunqstato y CE-Sorb6

Se preparó una disolución de 116,7 g de sulfato de cobre pentahidratado, 7,98 g de tungstato de sodio dihidratado, 6,64 g de ibuprofeno sódico, 155 g de hidróxido de amonio conc., (57% de hidróxido de amonio) y 250 g de agua. A esto se añadieron 92,2 g de una disolución al 57 % de la amidoxima de CE-Sorb6 con una DS = 6,0 (preparada como se describe en Métodos Generales). Se agitó la mezcla durante 30 minutos a temperatura ambiente para preparar una disolución conservante de la madera concentrada. Después se diluyó la disolución concentrada aun peso final de 20 Kg con disolución acuosa al 1,4% de hidróxido de amonio para preparar una disolución de conservación de la madera con 1.485 ppm de cobre, 300 ppm de ibuprofeno y 300 ppm de ión tungstato.

B) <u>Procedimiento de Tratamiento de Conservación de la Madera y Ensayo Medioambiental para Estacas Pre-Descomposición Tratadas con Disolución Amoniacal de Ibuprofeno/Complejo de Cobre/Tungstato y amidoxima CE-Sorb6</u>

Se prepararon diez estacas y se trataron con la disolución preparada en el Ejemplo 4A como se describe en el Ejemplo 1B. La absorción de la disolución de tratamiento fue evidente a partir de los resultados proporcionados en la Tabla 10.

25

5

10

15

Tabla 10. Penetración de Disolución de Tratamiento en Estacas Pre-descomposición de SYP

	Peso Seco	Peso Húmedo	Retención Total
ID	(g)	(g)	(g)
W2119	233,29	450,13	216,84
W2121	245,66	470,04	224,38
W2123	245,64	468,11	222,47
W2125	246,77	484,46	237,69
W2127	240,22	470,31	230,09
W2129	239,22	471,75	232,53
W2131	239,87	476,4	236,53
W2133	426,15	471,89	45,74
W2135	232,6	474,7	242,1
W2137	249,8	483,59	233,79

5

10

15

Se cortaron las 10 estacas marcadas en longitud de estaca de descomposición de 45,7 cm (18"), cortándolas desde cada extremo y dejando una sección testigo de 5,1 cm (2") desde el centro de la estaca. Se ensayó en todas las secciones testigo la penetración de cobre usando el ensayo de Chromazurol S descrito en los Métodos Generales. Todas las secciones testigo ensayadas se volvieron azul oscuro indicando la completa penetración en la madera de la disolución de tratamiento conservante de la madera.

Se prepararon de manera similar estacas pre-descomposición y se trataron con diluciones 1:2 y 1:4 de la disolución de tratamiento preparada en el Ejemplo 4A. Se pesó cada estaca de 45,7 cm (18"), se dimensionó y se registraron los resultados. Se ató junto el grupo de 10 estacas desde cada mitad y se marcaron para inserción en el suelo en dos sitios de ensayo separados (Newark, DE y Starke, FL). Los haces se almacenaron en un área (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 7) hasta que se instalaron las estacas en el suelo. Se pusieron las estacas en el suelo como por AWPA E7-01. La colocación de las estacas se aleatorizó en los sitios de ensayo como por AWPA E7-01. Después de 12 meses, se retiraron las estacas en Starke, FL del suelo y se graduó visualmente la descomposición y el ataque de las termitas según AWPA protocolo E7-01. Las estacas tratadas con disolución amoniacal de ibuprofeno/complejo de cobre/tungstato y amidoxima de CE-Sorb6 preparada en el Ejemplo 4A muestran menos daño que los controles como se ve en los resultados de la Tabla 11.

Tabla 11. Datos de descomposición y daño por insectos para estacas de descomposición tratadas con diferentes diluciones de disolución amoniacal de ibuprofeno/complejo de cobre/tungstato amidoxima de CE-Sorb6 ensayada en Starke, FL.

		puntuaciones mo 12	
Tratamiento	ID Estaca	Descomposición	Daño por insectos
Cobre (1.485 ppm)/WO ₄ (300 ppm/lbuprofeno (300 pprn)/	1.168	10	10
Amidoxima de CE-Sorb6	1.170	10	10
	1.172	10	10
	1.174	10	9
	1.176	10	10
	1.178	10	10
	1.180	10	10
	1.182	10	10
	1.184	10	10

ES 2 380 493 T3

		puntuaciones	s mo 12
Tratamiento	ratamiento ID Estaca Descomposición		Daño por insectos
	1.186	10	10
	Prom.	10	9,9
	DE	0	0,3
Cobre (742 ppm/WO ₄ (150 ppm)/lbuprofeno (150 ppm)/	1.258	10	10
Amidoxima de CE-Sorb6	1.260	10	10
	1.262	9,5	10
	1.264	10	10
	1.266	8	8
	1.268	10	10
	1.270	10	10
	1.272	10	10
	1.274	10	10
	1.276	9	10
	Prom.	9,65	9,8
	DE	0,63	0,6
Cobre (371 ppm)/W0 ₄ (75 ppm)/lbuprofeno (75 ppm)/	1.278	10	10
Amidoxima de CE-Sorb6	1.280	9	10
	1.282	10	10
	1.284	9,5	9
	1.286	8	7
	1.288	10	10
	1.290	8	10
	1.292	9	10
	1.294	10	8
	1.296	10	9,5
	Prom.	9,35	9,35
	DE	0,78	1,00
Controles No Tratados	1.440	0	0
	1.442	8	6
	1.444	0	0
	1.446	6	6
	1.448	6	6
	1.450	6	4
	1.452	6	6

		puntuaciones mo 12		
Tratamiento	ID Estaca	Descomposición Daño por insectos		
	1.454	6	4	
	1.456	0	0	
	1.458	6	6	
	Prom.	4,4	3,8	
	DE	2,94	2,6	

Las estacas en Newark, DE se graduaron también a los 12 meses. Un resumen de los resultados se proporciona en la Tabla 12 como promedios de graduaciones, comparado con los promedios del sitio de Starke.

Tabla 12. Promedios de datos de descomposición y daño por insectos para estacas de Descomposición tratadas con diferentes diluciones de disolución amoniacal de ibuprofeno/complejo de cobre/tungstato y amidoxima de CE-Sorb6 ensayada en Newark, De y Starke, FL.

5

10

15

20

Posición	Tratamiento: Conc. en ppm	Tiempo (Meses)	Prom. Descomposición	Prom. Daño por insectos
Starke. FL	Cu 1.485/W0 ₄ 300/lbuprofeno 300/ Amidoxima de CE-Sorb6	12	10	9,9
	Cu 743/WO ₄ 150/lbuprofeno 150/ Amidoxima de CE-Sorb6	12	9,65	9,8
	Cu 371/W0 ₄ 75/lbuprofeno 75/ Amidoxima de CE-Sorb6	12	9,35	9,35
	Control	12	4,4	3,8
Newark, DE	Cu 1485/W0 ₄ 300/lbuprofeno 300/ Amidoxima de CE-Sorb6	12	10	9,9
	Cu 743/WO ₄ 150/lbuprofeno 1507 Amidoxima de CE-Sorb6	12	10	9,95
	Cu 371/W0 ₄ 75/lbuprofeno 75/ Amidoxima de CE-Sorb6	12	9,8	9,95
	Control	12	8,8	9,75

Con descomposición y daño por insectos a los controles extensos, se observó fuerte protección por todas las disoluciones de tratamiento en el sitio Starke, FL. Como hubo poca descomposición y poco daño por insectos en el sitio Newark a los 12 meses, las diferencias entre las estacas tratadas y de control fueron pequeñas. Se espera que durante periodos de tiempo más largos, las estacas tratadas muestren menos descomposición y daño por insectos con respecto a los controles en este sitio.

<u>Preparación y Ensayo Medioambiental de Estacas Fahlstrom Tratadas con Disolución Amoniacal de Ibuprofeno/Complejo de cobre/tungstato y CE-Sorb6 Selección y preparación de estacas Fahlstrom</u>

Los siguientes métodos están basados en Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 4, 5, 6 y 7 y E11-97.

Se obtuvieron tableros de SYP, 3,175 cm X 35,56 cm X 243,84 cm (5/4" x 14" x 8 pies) y 3,175 cm X 30,48 cm X 243,84 cm (5/4" x 12" x 8 pies) de Delaware County Supply (Boothwin, PA). Se cortaron los tableros en estacas Fahlstrom de 4 mm x 38 mm x 254 cm (0,156" X 1,5" X 10") de tamaño (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec 4.2, con la excepción de que los tableros se molieron sin equilibración). Se segregaron las estacas por inspección visual (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 4.1) y se eliminaron las estacas con nudos, grietas, resina y bolsas de savia, signos de infección por moho, coloración y hongos destructores de la madera. Las estacas resultantes se clasificaron en grupos por peso (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 5). Las estacas que pesaban entre 20 g y 25 g se eligieron para el experimento de imbibición y se pusieron en una cámara de entorno controlado a 23°C y HR del 50% (Cabina de Humedad Modelo 1-60LLVL, Percival Scientific Inc., Boone, IO) durante 21 días (Estándar AWPA, Método E7-01, Sec. 4 y E11-97, Sec. 3). Después de equilibración en la cámara medioambiental, se identificó cada estaca mediante un número pintado. Después se pesó cada estaca y se dimensionó y se registraron los resultados.

25 El tratamiento de las estacas Fahlstrom se realizó en un recipiente a presión de acero inoxidable diseñado y

fabricado en la Estación Experimental de DuPont (Wilmington, DE). Se suministró presión mediante una Bomba de Diafragma (Modelo S216J10; Sprague Products Div. De Curtiss- Wright Plow Control Corp., Brecksville, OH). El recipiente a presión se construyó a partir de un tubería de 80 SS fijado que medía 12,7 cm (5") de diámetro y estaba cerrado en cada extremo con bridas SS y tapas. La longitud del tubería varió dependiendo de la longitud de la madera que se tenía que tratar. Típicamente, se eligió una longitud de 101,6 cm (40") para tratar muestras de madera de 965 mm (38"). Otras longitudes de tubería se añadieron mediante bridas para extender la longitud del recipiente de presión para adaptarse a muestras de 243,84 cm (8 pies) o se usaron longitudes más cortas de tubería para tratar muestras de 25,4 cm (10").

5

10

15

20

25

Se cargaron lotes de diez estacas marcadas en una rejilla de separación de acero inoxidable (para simular pegado, que es separación física de madera aserrada colocando trozos pequeños de madera entre tableros para separarlos, así como dos estacas testigo (12 estacas totales) y se pusieron en el recipiente a presión. Se cerró herméticamente el recipiente a presión y se aplicó un vacío de manómetro de 69,85 cm de Hg (13,5 psi) durante un periodo de 30 minutos. Se interrumpió el vacío por introducción del fluido de imbibición, la disolución amoniacal de ibuprofeno/complejo de cobre/tungstato y CE-Sorb6 preparada en el Ejemplo 4A, para llenar el recipiente a presión y cubrir la madera. Se retiraron las bolsas de aire circulando el fluido de imbibición por el recipiente y se aplicó una presión de manómetro de 7,18 kilopascales (150 psi) con una bomba de diafragma durante un periodo de 30 minutos. Se retiró la presión y se dejó que las estacas se equilibraran en la disolución de imbibición durante 15 minutos. Se drenó el recipiente a presión y se retiró la rejilla de tratamiento que soportaba las estacas. Se limpiaron ligeramente las estacas con una toallita de papel y se pesaron. Las estacas Fahlstrom ganaron peso de una manera similar a las estacas de las Tablas 1. y 3., que indicaba que la disolución amoniacal de ibuprofeno/complejo de cobre/tungstato y CE-Sorb6 fue imbibida con éxito en la madera. Las estacas Fahlstrom se trataron de manera similar con diluciones 1:2 y 1:4 de la disolución de tratamiento preparada en el Ejemplo 4A.

Las estacas Fahlstrom descritas se pusieron en el suelo, junto con estacas de control no tratadas, en Hialeah, FL, Starke, FL, Newark, DE y LaPlace, LA como por AWPA E7-01. La colocación de las estacas fue aleatorizada en los sitios de ensayo como por AWPA E7-01. se evaluó en las estacas la descomposición a los 6 meses frente a estacas de control no tratadas según Estándar AWPA E7-01. Se proporcionan resultados de las estacas en Hialeah en la Tabla 13.

Tabla 13. Graduaciones de descomposición de estacas Fahlstrom tratadas con disolución amoniacal de ibuprofeno/complejo de cobre/tungstato y amidoxima de CE-Sorb6 en Hialeah, FL.

Instalado 2/2/06		8/1/2.006
		6 mo
Tratamiento	ID Estaca	descomposición
1.485 ppm de Cobre /300 ppm de WO ₄ /300 ppm	261-02	10
de Ibuprofeno/ Amidoxima de CE-Sorb6	261-03	10
	261-06	10
	261-09	10
	261-13	10
	261-28	10
	261-30	10
	261-38	10
	261-41	10
	261-42	10
	Prom.	10
	DE	0

Cobre (742 ppm) /W0 ₄ (150 ppm)/ Ibuprofeno (150 ppm)/Amidoxima de CE-Sorb6	263-05	10
	263-06	10
	263-14	9,5
	263-15	10

	263-18	9
	263-20	10
	263-26	10
	263-37	9
	263-38	10
	263-43	10
	Prom.	9,75
	DE	0,40
Cobre (371 ppm)/WO ₄ (75 ppm)/	264-05	9
Ibuprofeno (75 ppm)Amidoxima de CE-Sorb6	264-11	8
	264-17	7
	264-23	10
	264-24	8
	264-27	9,5
	264-28	10
	264-35	10
	264-39	10
	264-44	10
	Prom.	9,15
	DE	1,05
Controles No Tratados	275-01	8
	275-04	7
	275-05	7
	275-07	6
	275-08	8
	275-11	6
	275-13	7
	275-15	6
	275-18	8
	275-20	8
	Prom.	7,1
	DE	0,83

Se proporciona un sumario de los resultados para graduaciones a los 6 meses de las estacas en los cuatro sitios en la Tabla 14 como promedios de graduaciones en cada sitio.

Tabla 14. Promedios de puntuaciones de descomposición y daño por insectos para estacas Fahlstrom tratadas con disolución amoniacal de ibuprofeno/complejo de cobre/tungstato y amidoxima de CE-Sorb6

Posición	Tratamiento: Conc., en ppm	Tiempo (Meses)	Prom. Descomposición	Prom. Daño por insectos
Starke. FL	Cu 1.485/W0 ₄ 300/lbuprofeno 300/ Amidoxima de CE-Sorb6	6	8,9	9,9
	Cu 743/W0 ₄ 150/lbuprofeno 150/ CE- Sorb6	6	7,7	10
	Cu 371 /W0 ₄ 75/lbuprofeno 75/ Amidoxima de CE-Sorb6	6	8,9	10
	Control	6	9,2	9,2
Newark, DE	Cu 1.485/WO ₄ 300/lbuprofeno 300/ Amidoxima de CE-Sorb6	6	10	10
	Cu 743/WO ₄ 150/Ibuprofeno 150/ CE- Sorb6	6	10	10
	Cu 371/WO ₄ 75/lbuprofeno 75/Amidoxima de CE-Sorb6	6	10	10
	Control	6	7,9	9,3
Hialeah, FL	Cu 1.485/W0 ₄ 300/lbuprofeno 300/ Amidoxima de CE-Sorb6	6	10	xxxx
	Cu 743/WO ₄ 150/lbuprofeno 150/ Amidoxima de CE-Sorb6	6	9,75	xxxx
	Cu 371/WO ₄ 75/lbuprofeno 75/ Amidoxima de CE-Sorb6	6	9,15	XXXX
	Control	6	7,1	XXXX
LaPlace, LA	Cu 1.485/W0 ₄ 300/lbuprofeno 300/ Amidoxima de CE-Sorb6	7	9,9	10
	Cu 743/WO ₄ 150/Ibuprofeno 150/ CE- Amidoxima de CE-Sorb6	7	9,7	10
	Cu 371/WO ₄ 75/lbuprofeno 75/ Amidoxima de CE-Sorb6	7	9,2	10
	Control	7	8,9	9,9

xxxx significa sin daño por insectos observado en este sitio

Se observó protección frente a descomposición para todos los tratamientos en el sitio Hialeah. Se espera que durante periodos de tiempo más largos, las estacas Fahlstrom tratadas muestren menos descomposición y daño por insectos con respecto a controles en los sitios de ensayo adicionales.

REIVINDICACIONES

- 1. Una composición acuosa que comprende en mezcla (a) un complejo que comprende (i) ibuprofeno, e (ii) iones cobre, iones cinc o una mezcla de los mismos y (b) amoníaco y/o etanolamina; en la que el componente (b) está presente en una cantidad suficiente para solubilizar el complejo.
- 5 2. La composición según la reivindicación 1, que comprende además un componente (c) seleccionado de uno o ambos de un componente antifúngico adicional y un componente termiticida adicional.
 - 3. La composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos un copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado.
 - 4. Un procedimiento para conservar material celulósico o un artículo que comprende material celulósico, que comprende poner en contacto el material celulósico o el artículo con la composición según la reivindicación 1.

- 5. La composición según la reivindicación 4, en la que el material celulósico se selecciona del grupo que consiste en madera, madera aserrada, contrachapado, tablero de vetas orientadas, celulosa, hemicelulosa, lignina, algodón y papel.
- 6. El procedimiento según la reivindicación 4, que comprende inmersión, cepillado, pulverización, revestimiento por estirado, laminación o tratamiento por presión el material celulósico o el artículo con la composición según la reivindicación 1.
 - 7. El procedimiento según la reivindicación 4, que comprende además una etapa de incorporación del material celulósico o el artículo a una estructura o a un dispositivo consumible.
- 8. Material celulósico o un artículo que comprende un material celulósico, en el que la composición según la reivindicación 1 se adsorbe sobre y/o se absorbe en el material celulósico.
 - 9. El material o artículo según la reivindicación 8, en el que el material celulósico se selecciona del grupo que consiste en madera, papel, celulosa, algodón, lignina y hemicelulosa.
 - 10. Una estructura o dispositivo consumible que comprende el material celulósico o artículo según la reivindicación 8.