

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 660**

51 Int. Cl.:

C09K 3/18 (2006.01)

B27K 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2003 E 03753080 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 1509580**

54 Título: **Composiciones hidrófugas para conservantes de la madera**

30 Prioridad:

14.05.2002 US 380434 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.05.2013

73 Titular/es:

**VIANCE, LLC (100.0%)
ONE WOODLAWN GREEN 200 EAST
WOODLAWN ROAD, SUITE 350
CHARLOTTE, NC 28217, US**

72 Inventor/es:

**CUI, FUTONG;
PRESTON, ALAN F.;
ARCHER, KEVIN y
WALCHESKI, PAUL**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 404 660 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

Composiciones hidrófugas para conservantes de la madera

REFERENCIAS CRUZADAS CON SOLICITUDES RELACIONADAS

5

[0001] Los beneficios de la solicitud provisional estadounidense con número de serie 60/380.434, presentada el 14 de mayo de 2002, se reivindican aquí.

ANTECEDENTES

10

[0002] Esta publicación hace referencia en general a composiciones hidrófugas de emulsiones, incluyendo tales composiciones para su uso junto con conservantes de la madera que contienen, por ejemplo, amoníaco de cobre, amina de cobre, complejos amino-amoníaco de cobre, compuestos de amonio cuaternario, u otros sistemas. Por ejemplo, las composiciones hidrófugas de emulsiones son útiles en los sistemas conservantes de amonio cuaternario de cobre alcalino (ACQ).

15

[0003] Las siguientes caracterizaciones de ciertas patentes y publicaciones se facilitan para la comodidad del lector. No existe reconocimiento de que las patentes o publicaciones sean de la técnica anterior, sean materiales o precisas, o que las descripciones aquí facilitadas puedan utilizarse como suplemento de las revelaciones de las patentes o publicaciones, que hablan por sí mismas.

20

[0004] Las emulsiones de hidrocarburo se han utilizado junto con los conservantes de la madera para proporcionar cualidades hidrófugas y otros beneficios a la madera tratada. La patente estadounidense 3.832.463 describe emulsiones de cera para conservantes de la madera que contienen cromo hexavalente. La principal ventaja declarada en esa patente es la buena compatibilidad con el conservante. Los inconvenientes nombrados incluyen el uso de solvente de hidrocarburo que aporta compuestos orgánicos volátiles (COV) y un alto coste, y posiblemente una pobre estabilidad de corte.

25

[0005] La patente estadounidense 4.323.602 describe un proceso para elaborar una composición hidrófuga y conservante lista para diluir para el tratamiento de la madera. La composición de la emulsión de cera de parafina utilizada para el proceso no se revela ni define.

30

[0006] La patente estadounidense 6.274.199 describe composiciones y procesos hidrófugos para tratar la madera con conservantes y sustancias hidrófugas en

35

procesos de un solo paso. La patente indica que se divulga un proceso y una emulsión hidrófuga, que es estable bajo las condiciones del proceso, para un tratamiento más profundo de especies de madera relativamente resistentes. La emulsión puede comprender:

5

- (i) aproximadamente 30-80 % del peso de agua;
- (ii) aproximadamente 10-50 % del peso de cera de hidrocarburo;
- (iii) aproximadamente 0,5-20 % del peso de al menos un tensoactivo no iónico;
- (iv) aproximadamente 0-10 % del peso de un tensoactivo aniónico;
- 10 (v) aproximadamente 0-10 % del peso de un tensoactivo anfótero; y
- (vi) aproximadamente 0-30 % del peso de un aceite.

El ejemplo 1 de la patente '199 describe una formulación preparada con los siguientes ingredientes:

15	Nonilfenoxipoli (etilenoxi) etanol (100 moles de óxido de etileno)	3,89 % peso
	Nonilfenoxipoli (etilenoxi) etanol (15 moles de óxido de etileno)	1,85 % peso
	Dodecibenceno sulfonato de sodio	0,44 % peso
	Cera parafínica residual	25,00 % peso
	Aceite neutral	7,50 % peso
20	Agua	61,32 % peso

[0007] Se describen ácidos orgánicos disueltos en amoníaco en la patente estadounidense 2.768.910 para mejorar la propiedad hidrófuga y otras propiedades físicas de la madera tratada. La patente estadounidense 3.945.835 afirma que los ácidos orgánicos disueltos en amoníaco pueden utilizarse junto con cobre disuelto en amoníaco y compuestos de cinc para impartir resistencia a la descomposición y propiedades hidrófugas. De manera similar, WO87/06177 describe el uso de soluciones de colofonia amoniacal para el tratamiento de la madera. Las principales desventajas del uso de sales de amonio ácido orgánico como sustancia hidrófuga son sus características de ineficacia y difícil manipulación.

[0008] La patente estadounidense 4.681.910 publica composiciones de revestimiento hidrófugo que contiene emulsiones de látex y cera. La selección de tensoactivo para las emulsiones de cera no se indica como crucial. La patente alemana 2.415.843 publicó un agente de impregnación hidrófugo compuesto por cera de parafina, un ácido graso, cera de abejas para la madera y otros materiales celulósicos.

[0009] La preparación de emulsiones de hidrocarburo utilizando tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, o anfóteros o sus mezclas es una técnica reconocida en el campo de la ciencia de tensoactivos y emulsiones. El libro "*Emulsions and Solubilization*" de K. Shinoda y S. Friberg, Wiley-Interscience, 1986, declara que el índice HLB óptimo de tensoactivos no iónicos para emulsiones de cera de parafina es 10. En la patente estadounidense 3.382.463, el índice HLB deseado se declara entre 7 y 11. Las sales de varios ácidos grasos, comúnmente conocidas como jabones, se utilizan normalmente como emulsionantes baratos para emulsiones hidrófugas de cera en la industria de las tarimas de madera.

[0010] Otras patentes que pueden tener alguna relevancia son las patentes estadounidenses número 4.465.613 y 4.497.919.

[0011] Cuando las emulsiones de cera fueron preparadas de acuerdo con la información de emulsión reconocida, se descubrió que a la vez que se mantenían estables en soluciones de conservantes recién preparadas de cobre alcalino, las emulsiones se deterioraban rápidamente tras cargas consecutivas de tratamiento de la madera.

[0012] La presente invención está dirigida al uso repetitivo de una composición de emulsión de cera para tratar múltiples cargas de madera con tal de aumentar su propiedad hidrófuga. Hemos descubierto que una composición que comprende una cera, un tensoactivo no iónico con un índice HLB mayor a 11, un tensoactivo aniónico comprendiendo sal de monoetanolamina de un ácido carboxílico natural o sintético, presente en una cantidad eficaz para estabilizar la composición mientras se utiliza repetidamente para el tratamiento de la madera con presión, y el agua pueden usarse de manera efectiva en este sentido.

[0013] Los ingredientes de las composiciones utilizados en el método de la invención pueden mezclarse y procesarse en un concentrado de emulsión de cera estable utilizando las técnicas de procesamiento conocidas como la homogeneización o la abrasión. La emulsión de cera puede tener una pequeña partícula de fase no acuosa o de tamaño de gota para facilitar la penetración en la madera a tratar y la estabilidad del almacenaje a largo plazo del concentrado de emulsión.

[0014] Las emulsiones, al mezclarse con un conservante, pueden proporcionar una propiedad hidrófuga buena a la madera tratada con el conservante. Ya que la absorción se reduce, la madera tratada puede ser menos propensa a la revisión y fisuración de su superficie. Además, la reducción de la revisión de la superficie y la reducción del contenido húmedo debido a la presencia de la sustancia hidrófuga puede mejorar la actuación de los sistemas conservantes en las aplicaciones

exteriores del producto de madera tratada como en plataformas, verjas, y tablas.

[0015] Sin la intención de limitar la invención reivindicada para su uso de acuerdo con esta teoría, se cree que la interacción de la emulsión y la madera, o más probable, la interacción de la emulsión y los extractivos de madera bajo condiciones específicas del tratamiento de la madera con conservantes alcalinos como el ACQ, es la responsable del deterioro de las emulsiones como resultado de un tratamiento repetido de la madera. Los compuestos de amonio cuaternario en ACQ también se consideran responsables de la destrucción de las emulsiones de cera. También se ha descubierto que la solución elástica obtenida tras el proceso de tratamiento de la madera mediante vacío-presión, conocida como una solución recuperada en la industria del tratamiento de madera, podría provocar el deterioro de las emulsiones bajo condiciones estáticas (no del tratamiento de la madera). Las soluciones recuperadas simuladas se utilizaron en la investigación para predecir la estabilidad de varias emulsiones.

[0016] Las composiciones utilizadas en la presente invención pueden ser estables, opcionalmente a largo plazo, en contacto con cobre alcalino y particularmente con conservantes ACQ bajo condiciones del tratamiento de la madera. La emulsión puede ser barata y proporcionar una buena propiedad hidrófuga a la madera tratada. Las formulaciones divulgadas también son adecuadas para los conservantes que contienen compuestos de amonio cuaternario, como los compuestos de borato/amonio cuaternario con o sin insecticidas.

[0017] Para las composiciones arriba mencionadas, la cera puede ser una cera de parafina del petróleo, una cera natural, o una cera sintética como la cera de polietileno o cera de polietileno oxidado, o sus mezclas. La cera puede ser, por ejemplo, cera parafínica residual con un punto de fusión de 40 a 80°C, opcionalmente con un punto de fusión de 45 a 65°C. La cera está presente en la cantidad de 5 a 40%, opcionalmente 10 a 25% basada en el peso de la formulación.

[0018] La formulación puede contener opcionalmente aceite de petróleo o aceite natural como el aceite neutral o de linaza. El aceite de petróleo puede tener un alto punto de ignición y un contenido insignificante de COV. El aceite, si se usa, puede estar presente en la cantidad de 1 a 5% basado en el peso de la formulación, por ejemplo.

[0019] La formulación tiene al menos un tensoactivo no iónico en la cantidad de 1 a 10%, opcionalmente de 3 a 7% en base al peso. El componente tensoactivo no iónico puede ser un único tensoactivo o una mezcla de dos o más tensoactivos no iónicos, la mezcla teniendo los índices HLB apropiados. Los tensoactivos no iónicos adecuados incluyen, sin carácter limitativo, nonilfenoles etoxilados, alcoholes etoxilados, aceite de

ricino etoxilado, ésteres de ácido graso de polietilenglicol, y copolímeros de etilenglicol-propilenglicol. Los tensoactivos no iónicos considerados incluyen nonilfenoles etoxilados y ésteres de ácido graso de polietilenglicol con índices HLB mayores a 11, alternativamente de 14 a 19, alternativamente de 15 a 18. Cuando se utilizan las mezclas de tensoactivos no iónicos, el índice HLB de cada tensoactivo componente no tiene que entrar dentro de un intervalo marcado siempre que el sistema HLB, calculado en base a los porcentajes de los componentes y sus índices HLB, se encuentre dentro de un intervalo marcado.

[0020] Se descubrió de manera inesperada que las emulsiones tienen poca estabilidad en los sistemas conservantes de cobre alcalino, particularmente el ACQ, cuando los tensoactivos no iónicos tienen índices HLB considerados comúnmente óptimos para las emulsiones de cera. Por ejemplo, las emulsiones que contienen nonilfenol etoxilado con 6 moles de óxido etileno (como el Etal NP-6 de Ethox Chemicals, LLC, Greenville, SC, HLB = 10,9) ya que el tensoactivo no iónico era inestable bajo ciertas condiciones de prueba. La estabilidad de la emulsión aumentó a medida que los índices HLB de los tensoactivos no iónicos aumentaron.

[0021] Se ha descubierto que la presencia de uno o más tensoactivos aniónicos además de los tensoactivos no iónicos en la formulación aumenta, y en algunos casos aumenta de manera drástica, la estabilidad de la emulsión de cera en un conservante de cobre alcalino, por ejemplo en un conservante ACQ. El tensoactivo aniónico está presente en el intervalo de 0,2 a 10%, alternativamente 1-5 % en base al peso de la formulación.

[0022] Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen, sin carácter limitativo, metal alcalino (por ejemplo sodio o potasio), amonio, metal alcalinotérreo (por ejemplo calcio), o sales de amina orgánica o sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alcohol graso, ácidos sulfocarboxílicos y derivados, ácidos carboxílicos naturales o sintéticos o mezclas de cualquiera de los tensoactivos aniónicos descritos. Los grupos alquilo o graso aquí definidos pueden tener desde 8 a 22 átomos de carbono, más típica y predominantemente desde 12 a 18 átomos de carbono. Los tensoactivos aniónicos adecuados incluyen sodio, potasio, amonio, o sales de amina orgánica de ácidos carboxílicos naturales o sintéticos como el ácido esteárico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oléico, ácido linoleico, ácido isostérico, o ácido alquenilsuccinico. Los tensoactivos aniónicos también pueden ser sales de mezclas de ácidos como ácidos grasos de sebo o ácidos grasos vegetales (como coco). La función aniónica del carboxilato también puede ser una parte integral de la cera como en el caso de la cera de polietileno oxidado. Los tensoactivos considerados incluyen

sales de monoetanolamina de ácido oléico o ácido isostérico.

[0023] El agua está presente en la formulación en el intervalo de 50 a 80%, alternativamente en el intervalo de 60 a 70%. Los contenidos de agua fuera de este intervalo también se consideran.

5 **[0024]** Opcionalmente, la formulación contiene un micro-biocida para evitar el deterioro biológico durante su almacenaje. La formulación también puede contener opcionalmente un colorante y otros agentes para mejorar las propiedades.

10 **[0025]** Las formulaciones presentes pueden utilizarse junto con conservantes de la madera basados en cobre alcalino como carboxilatos de cobre amoniacal, conservantes de cobre alcalino cuaternario (ACQ) (cuando los compuestos de amonio cuaternario pueden definirse como se establece en el siguiente párrafo), arseniato de zinc de cobre amoniacal (ACZA), y conservantes basados en cobre-triazol.

15 **[0026]** Las formulaciones pueden emplear compuestos de amonio cuaternario incluyendo cualquier anión adecuado, por ejemplo, haluro (como cloruro), sulfato, alquilsulfato, carbonato, bicarbonato, y otros.

20 **[0027]** Los compuestos de amonio cuaternario considerados incluyen compuestos de dialquil dimetil cuaternario de amonio con dos cadenas alquílicas, o compuestos alquil bencil dimetil amonio cuaternario con una cadena alquílica, cada sustituyente de alquilo en cada caso con una cadena alquílica de longitud media de 8 a 18 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden ser residuos de ácidos grasos, como fracciones de alquilo de coco o alquilo de sebo. Los compuestos de amonio cuaternario considerados incluyen alquil dimetil bencil amonio cloruro (ADBAC), didecil dimetil amonio cloruro (DDAC), ADBAC más boratos y DDAC más boratos e insecticidas como *Imidacloprid* de Bayer Corporation. Los boratos para los conservantes arriba
25 descritos incluyen, sin carácter limitativo, sales de sodio, potasio y amonio de ácido bórico y poliboratos. Un borato considerado es el disódico octaborato tetrahidrato, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Otros compuestos de amonio cuaternario conocidos por ser útiles en composiciones de conservantes de la madera también se consideran aquí.

30 **[0028]** La emulsión hidrófuga puede añadirse a la solución del conservante para tratamientos de un solo paso o alternativamente, la emulsión hidrófuga puede utilizarse como un tratamiento secundario que sigue al tratamiento con un conservante de madera.

EJEMPLO 1

35

[0029] Un concentrado de emulsión se prepara mezclando los siguientes ingredientes

a 85°C seguido de la homogeneización en un Homogeneizador Gaulin. El tensoactivo aniónico en este y otros ejemplos se realiza añadiendo ácido oleico y monoetanolamina, que se cree forman un tensoactivo aniónico *in situ*.

5	Cera parafínica residual	17,5%
	Aceite neutral	3,5%
	Nonilfenol etoxilado (9 moles de óxido etileno)	2%
	Nonilfenol etoxilado (15 moles de óxido etileno)	3%
	Ácido oleico	3,33%
10	Monoetanolamina	0,72%
	Agua	resto

EJEMPLO 2

15 **[0030]** Un concentrado de emulsión se prepara mezclando los siguientes ingredientes a 85°C seguido de a homogeneización en un Homogeneizador Gaulin.

	Cera parafínica residual	17,5%
	Aceite neutral	3,5%
20	Nonilfenol etoxilado (15 moles de óxido	5%
	Ácido oleico	3,33%
	Monoetanolamina	0,72%
	Agua	resto

EJEMPLO 3

25 **[0031]** Un concentrado de emulsión se prepara mezclando los siguientes ingredientes a 85°C seguido por la homogeneización en un Homogeneizador Gaulin.

	Cera parafínica residual	17,5%
	Aceite neutral	3,5%
30	Nonilfenol etoxilado (20 moles de óxido etileno)	5%
	Ácido oleico	3,33%
	Monoetanolamina	0,72%
	Agua	resto

35

EJEMPLO 4

[0032] Un concentrado de emulsión se prepara mezclando los siguientes ingredientes a 85°C seguido por la homogeneización en un Homogeneizador Gaulin.

5		
	Cera parafínica residual	17,5%
	Aceite neutral	3,5%
	Nonilfenol etoxilado (15 moles de óxido etileno)	1%
	Nonilfenol etoxilado (100 moles de óxido etileno)	4%
10	Ácido oleico	3,33%
	Monoetanolamina	0,72%
	Agua	resto
	<hr/>	

15 Los concentrados de emulsión obtenidos así tienen un tamaño de partícula medio ("partícula" como se utiliza aquí se refiere a una partícula sólida, una gota de una fase dispersa, o ambas) o menos de 0,4 micrones (400 nm) y tienen una buena estabilidad para su almacenaje a largo plazo. El ejemplo siguiente ilustra el uso de la emulsión hidrófuga en una solución típica de tratamiento de la madera.

20

EJEMPLO 5

[0033] Una solución típica de tratamiento de la madera que contiene el concentrado de emulsión de acuerdo con el Ejemplo 4 y con el conservante ACQ se prepara de acuerdo con lo siguiente:

25

	<hr/>	
	Emulsión de cera (de acuerdo con el Ejemplo 4)	4 % peso
	ACQ	1,0 % peso ingrediente activo
	Agua	resto
	<hr/>	

30

Después del tratamiento con la solución arriba descrita de acuerdo con las actividades industriales comunes seguidas por el secado, la madera tratada es resistente al deterioro por agua, la descomposición y los ataques de insectos.

35

EJEMPLO 6

[0034] El cambio de tamaño de partícula de varias emulsiones en conservantes ACQ en la presencia de soluciones "recuperadas" se presenta en el ejemplo. El efecto del tensoactivo sobre la estabilidad de la emulsión (representado por un aumento del ritmo lento de tamaño de partícula media) está ilustrado claramente.

10

Ejemplo	Tiempo de almacenaje (días)			
	3	7	14	21
Tamaño de partícula medio de las emulsiones (micrones)				
Ejemplo 1	0,39	0,43	0,45	0,45
Ejemplo 2	0,37	0,38	0,41	0,42
Ejemplo 3	0,38	0,39	0,39	0,40

15

20

Reivindicaciones

1. El uso, en el tratamiento repetitivo de la madera bajo presión, de una composición hidrófuga de emulsión de cera comprendiendo:
 - 5 a) una cera,
 - b) un tensoactivo no iónico con un índice HLB mayor a 11,
 - c) un tensoactivo aniónico comprendiendo sal de monoetanolamina de un ácido carboxílico natural o sintético, presente en una cantidad eficaz para estabilizar la composición; y
 - 10 d) agua.

2. El uso de la composición de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cera en la composición es cera parafínica residual.

- 15 3. El uso de la composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el tensoactivo no iónico en la composición comprende un nonilfenol etoxilado o un éster de ácido graso de polietilenglicol con un índice HLB de 14 a 19.

4. El uso de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la emulsión de cera comprende un conservante de la
- 20 madera.

5. El uso de la composición de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el conservante de la madera contiene un compuesto de amonio cuaternario.
- 25

6. El uso de la composición de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto de amonio cuaternario incluye compuestos dialquil dimetil de amonio cuaternario con dos cadenas alquílicas, o compuestos alquil bencil dimetil de amonio cuaternario con una cadena alquílica, cada substituyente de alquilo en
- 30 cada caso con una longitud de cadena alquílica media de entre 8 y 18 átomos de carbono.

7. El uso de la composición de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto de amonio cuaternario es uno entre cloruro de alquil dimetil bencil amonio (ADBAC), cloruro de didecil dimetil amonio (DDAC), ADBAC más boratos
- 35 y DDAC más boratos.

8. El uso de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 4 a la 7, en el que el conservante de la madera es un conservante basado en cobre alcalino.

5

9. El uso de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de tensoactivo aniónico presente en la composición está en el intervalo entre 0,2 y 10% de peso.