

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 793**

51 Int. Cl.:

A01N 59/20	(2006.01)
A01N 59/16	(2006.01)
A01N 37/10	(2006.01)
A01N 37/06	(2006.01)
B27K 3/22	(2006.01)
B27K 3/32	(2006.01)
B27K 3/52	(2006.01)
A01P 3/00	(2006.01)
A01P 7/04	(2006.01)
A01N 35/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2006 E 06848317 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 1976390**

54 Título: **Sales metálicas de copolímeros de olefina/anhídrido maleico hidrolizados y su uso como conservantes de madera**

30 Prioridad:

30.12.2005 US 755211 P

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

28.09.2015

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**ANDERSON, ALBERT GORDON;
FEASTER, JOHN;
PATEL, DAMINI y
SCIALDONE, MARK**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 546 793 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

Sales metálicas de copolímeros de olefina/anhídrido maleico hidrolizados y su uso como conservantes de madera

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a aglutinantes poliméricos para sales fungotóxicas y termicidas para uso en conservantes de madera y otros materiales celulósicos. Específicamente, se proporciona la protección de los materiales celulósicos mediante la aplicación de disoluciones de sales de cobre o cinc de copolímeros de olefina/anhídrido maleico hidrolizados como se definen en la reivindicación 1. Estos complejos penetran fácilmente en los materiales celulósicos.

Antecedentes

10 La descomposición de la madera y otros materiales celulósicos por hongos, y el consumo de madera por las termitas, causan una pérdida económica significativa. Hasta hace poco, el conservante de madera más ampliamente usado ha sido el arseniato de cobre cromado (ACC). Sin embargo, la producción de ACC para uso en estructuras residenciales se ha prohibido en enero de 2004 debido a preocupaciones surgidas respecto al impacto ambiental y seguridad del arsénico y cromo usados en maderos tratados con ACC. Se buscan como reemplazos de ACC
15 conservantes de madera exentos de arsénico y exentos de cromo.

Se han adoptado diversos enfoques alternativos para incorporar cobre a conservantes de madera. Las sales de cobre y otros metales fungotóxicos son generalmente hidrosolubles y lixivian rápidamente de la madera tratada, causando la pérdida de la función conservante. Pueden usarse aglutinantes poliméricos para retener los complejos metálicos fungotóxicos y termicidas en la madera. El documento US 6.843.837, por ejemplo, da a conocer un
20 conservante de madera que contiene metales complejados con una amina no polimérica, una polietilenimina y amoniaco, junto con un polímero basado en vinilo. Dicha composición que usa un polímero no iónico puede biodegradarse fácilmente debido a la colonización de la madera por bacterias del suelo, permitiendo así la lixiviación de la madera del complejo metálico protector.

El documento US 2004/089.196 da a conocer un conservante de madera que contiene un complejo de cobre con
25 polímeros que contienen amidoxima, ácido hidroxámico, ácido tihidroxámico, *N*-hidroxiurea, *N*-hidroxicarbamato o *N*-nitrosoalquilhidroxilamina, que se solubiliza usando amoniaco, etanolamina o piridina.

El documento US 4.737.491 da a conocer un conservante de madera que contiene complejos de cobre y/o cinc disueltos en agua, y un ácido poliacrílico que tiene un peso molecular de menos de 2.000, para estabilizar el
30 complejo metálico en madera. El complejo de polímero de ácido poliacrílico-cobre es soluble en amoniaco acuoso, o forma micelas en amoniaco acuoso, y penetra en la madera al menos parcialmente. Sin embargo, se reseña en el documento US 4.737.491 que los polímeros de ácido poliacrílico con pesos molecular superiores a 2.000 tienen una baja penetración de madera, lo que da como resultado una impregnación mayoritaria o única de la superficie de la madera para disoluciones de polímeros que tienen pesos moleculares superiores a 2.000.

El documento US 4.409.1358 da a conocer un agente de protección de la cosecha que es una sal amina de cobre de
35 un polímero o copolímero de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y opcionalmente un éster alquílico inferior de ácido acrílico o ácido metacrílico. El documento US 5.242.685 da a conocer un agente de protección de la cosecha para controlar hongos o bacterias que es una disolución acuosa de un ácido polimérico, que contiene ácido acrílico o ácido metacrílico y opcionalmente un acrilato o metacrilato, y al menos un 12 % de cobre, en que el cobre se disuelve aplicando amoniaco gaseoso a presión. El gasto de elaborar ácido acrílico o ácido metacrílico y el requisito
40 de 2 moles de grupos ácido (met)acrílico monobásico por mol de Cu hacen a este tipo de agente indeseable para preparación comercial.

El documento US 4.175.090 da a conocer un proceso para preparar una disolución que contiene un complejo de cupramonio de uno o más ácidos monocarboxílicos C₁ a C₄. Este tipo de complejo se lixiviaría fácilmente de la
madera tratada y por tanto no proporciona un conservante duradero.

45 El documento EP-A 0565266 da a conocer un complejo de cobre bactericida/fungicida y un método de elaboración del mismo.

El documento FR-A 2668031 da a conocer una mezcla que consiste esencialmente en sulfato de cobre (II), un compuesto de calcio elegido de óxido de calcio e hidróxido de calcio y un polímero de un compuesto de vinilo carboxilado, así como un proceso para preparar la mezcla.

50 Por tanto, sigue habiendo la necesidad de conservantes de madera que sean altamente penetrantes, eficaces, duraderos y fácilmente preparados para el reemplazo del conservante de madera ACC.

Compendio

Una realización de esta invención proporciona una composición acuosa que comprende mezclados (a) un complejo que comprende (i) iones de cinc o una mezcla de iones de cobre e iones de cinc y (ii) un copolímero de

olefina/anhídrido maleico hidrolizado de peso molecular de al menos aproximadamente 2.000 y (b) amoniaco y/o etanolamina; en la que el componente (b) está presente en una cantidad suficiente para solubilizar el complejo, y en la que el copolímero es un copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado, un copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado o una mezcla de los mismos.

- 5 Otra realización de esta invención proporciona un proceso para preparar una composición combinando los componentes (a) y (b) descritos anteriormente, y solubilizando el complejo según se forma a partir de ellos.

Una realización adicional de esta invención proporciona un proceso para conservar material celulósico, o un artículo que comprende material celulósico, que comprende poner en contacto el material celulósico o artículo con una composición acuosa que comprende mezclados (a) un complejo que comprende (i) iones de cobre, iones de cinc o una mezcla de los mismos y (ii) un copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado de peso molecular de al menos aproximadamente 2.000 y (b) amoniaco y/o etanolamina; en la que el componente (b) está presente en una cantidad suficiente para solubilizar el complejo y en la que el copolímero es un copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado, un copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado o una mezcla de los mismos.

Aún otra realización de esta invención proporciona material celulósico, o un artículo que comprende material celulósico, en la que se adsorbe sobre y/o absorbe en el material celulósico una composición acuosa que comprende mezclados (a) un complejo que comprende (i) iones de cobre, iones de cinc o una mezcla de los mismos y (ii) un copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado de peso molecular de al menos aproximadamente 2.000 y (b) amoniaco y/o etanolamina; en la que el componente (b) está presente en una cantidad suficiente para solubilizar el complejo y en la que el copolímero es un copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado, un copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado o una mezcla de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una gráfica de la cantidad de cobre restante en un estudio de lixiviación de bloques de madera tratados con una disolución que contiene copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado.

La Figura 2 muestra una gráfica de la cantidad de cobre restante en un estudio de lixiviación de bloques de madera tratados con una disolución que contiene un copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado.

Descripción detallada

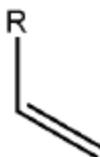
Se solubiliza con amoniaco o etanolamina un complejo que se forma a partir de un copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado que tiene un peso molecular de más de aproximadamente 2.000, en el que el copolímero es un copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado, un copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado o una mezcla de los mismos, e iones de cobre y/o cinc, y se usa en dicha forma como un conservante de penetración profunda y larga duración para madera y otros materiales celulósicos. Ya que el complejo iónico metálico se solubiliza en un medio acuoso, puede adsorberse fácilmente sobre y/o absorberse o embeberse en madera u otros materiales celulósicos. Tras la pérdida o evaporación del disolvente o codisolventes en la disolución, el complejo se vuelve insoluble, fijando así el copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado y el ión o iones metálicos en el material diana, y proporcionando una composición conservante eficaz para el material celulósico. El copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado actúa como aglutinante polimérico reteniendo el cobre en o sobre el material celulósico.

Se conserva un material celulósico en el sentido de que el contacto con una composición de esta invención protege al material frente a la descomposición o deterioro por los efectos nocivos causados por cualquiera o ambos de plagas y organismos vivos. Por ejemplo, una composición de esta invención protege a un material celulósico frente al ataque de termitas, y también le proporciona protección fúngica debido a la actividad termicida y la actividad fungicida de los ingredientes activos de la composición, tales como cobre y/o cinc. El potencial de deterioro o destrucción de un material celulósico por exposición a condiciones o riesgos naturales se reduce por tanto, y preferiblemente se evita, por la presencia en y/o sobre el material de una composición de esta invención. Un proceso de esta invención como se describe en el compendio de la invención proporciona la conservación de materiales celulósicos, y consigue por tanto los beneficios de protección frente a condiciones adversas, plagas y organismos tales como termitas y hongos como se describe anteriormente.

Los materiales celulósicos que pueden tratarse como se describe en el compendio de la invención son aquellos que contienen o derivan de celulosa, que es un polisacárido que forma el constituyente principal de la pared celular en la mayoría de plantas, y es por tanto el constituyente primordial de la mayoría de tejidos y fibras vegetales. Estos materiales celulósicos incluyen madera y productos de la madera tales como maderos, contrachapado, tableros de virutas orientadas y papel, además de lignina, algodón, hemicelulosa y celulosa misma. Debería entenderse, por lo tanto, que las referencias en la presente memoria a la conservación de la madera mediante el uso de una composición de esta invención, o mediante la actuación de un proceso de esta invención, o las referencias a la utilidad de una composición de la misma como conservante de madera, son referencias a la conservación de todos los tipos de materiales celulósicos, no solo madera.

Copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado

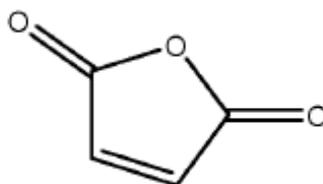
Los copolímeros de anhídrido maleico para uso como aglutinantes poliméricos en las composiciones conservantes de esta invención pueden formarse con olefinas de estructura I:



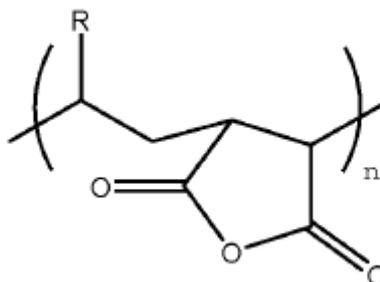
Estructura I

5 en la que R es $(CH_2)_x-H$ en que $x = 6$, o fenilo.

La olefina se une al anhídrido maleico (estructura II) formando un copolímero de olefina/anhídrido maleico, del que se muestra una unidad repetida en la estructura III:



Estructura II



Estructura III

10

en la que R es $(CH_2)_x-H$ en que $x = 6$, o fenilo; y $n =$ aproximadamente 10 a aproximadamente 800.

Son particularmente adecuados los copolímeros en que $n = 10$ a aproximadamente 400.

15

Octeno/anhídrido maleico hidrolizado y estireno/anhídrido maleico hidrolizado son copolímeros de la presente invención. Pueden usarse también mezclas de diferentes tipos de copolímeros de olefina/anhídrido maleico hidrolizados, tales como una mezcla de copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado y copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado. La síntesis de copolímeros de olefina/anhídrido maleico es bien conocida a partir de fuentes tales como los documentos US 3.706.704 y US 3.404.135.

20

Los copolímeros de olefina/anhídrido maleico de peso molecular 2.000 y superior son adecuados para uso en esta invención, y son generalmente de peso molecular entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 50.000. Pueden usarse copolímeros de peso molecular hasta aproximadamente 1.000.000 en las composiciones de esta invención, pero si se desea proporcionar una muestra maestra concentrada de una disolución conservante que se ha de diluir antes del uso, los copolímeros con peso molecular mayor de aproximadamente 80.000 son extremadamente viscosos y por lo tanto difíciles de usar. Por lo tanto, se prefieren en esta invención copolímeros de olefina/anhídrido maleico con peso molecular en el intervalo entre 2.000 y aproximadamente 80.000. Son más preferidos copolímeros con pesos moleculares en el intervalo entre 2.000 y aproximadamente 40.000.

25

30

Un proceso preferido para la síntesis de copolímeros de estireno/anhídrido maleico, que da como resultado copolímeros de peso molecular en el intervalo entre 20.000 y 100.000, hace uso de una combinación de tolueno y alcohol isopropílico como tanto disolvente como agente de transferencia de cadena. Usar esta combinación, en lugar de alcohol isopropílico solo, reduce el porcentaje de éster maleato de monoisopropilo formado durante la polimerización de aproximadamente un 20 % a aproximadamente un 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. Pueden conseguirse pesos moleculares de más de 90.000

usando una relación de 76:4. Los copolímeros de olefina/anhídrido maleico están también disponibles comercialmente.

Componente metálico conservante

5 Los metales fungotóxicos cobre y cinc en estado iónico, p.ej. ión de cobre, pueden combinarse con un copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado como se describe anteriormente para proporcionar una composición conservante para uso según esta invención. Cualquier sal de cobre soluble puede ser una fuente de iones de 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. 10 Cualquier sal de cinc soluble puede ser una fuente de iones de 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. Pueden usarse también en esta invención mezclas de fuentes de iones de cobre y fuentes de iones de cinc. Las fuentes de iones de cobre e iones de cinc, como se describe anteriormente, están disponibles comercialmente.

Copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado y soluciones de iones de cobre y/o cinc

15 En la presente invención, se elabora una disolución que comprende iones de cobre y/o cinc y al menos un tipo de copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado, en la que el copolímero es de peso molecular de al menos aproximadamente 2.000 y en la que el copolímero es un copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado, un copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado o una mezcla de los mismos, en que los complejos de estos 20 componentes están suficientemente bien disueltos de tal modo que los contenidos de la disolución puedan embeberse en un material celulósico tal como madera. Los complejos de olefina/anhídrido maleico hidrolizados-cobre/cinc son típicamente insolubles en agua. Sin embargo, se encuentra que este tipo de complejo es soluble en un sistema disolvente tal como una disolución amoniacal.

25 El copolímero de olefina/anhídrido maleico se hidroliza formando aniones carboxilato cargados negativamente que pueden complejar con iones de cobre y cinc. Por ejemplo, se muestra resultante en el Diagrama IV la hidrólisis con NaOH acuoso y la complejación con cobre del copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado.

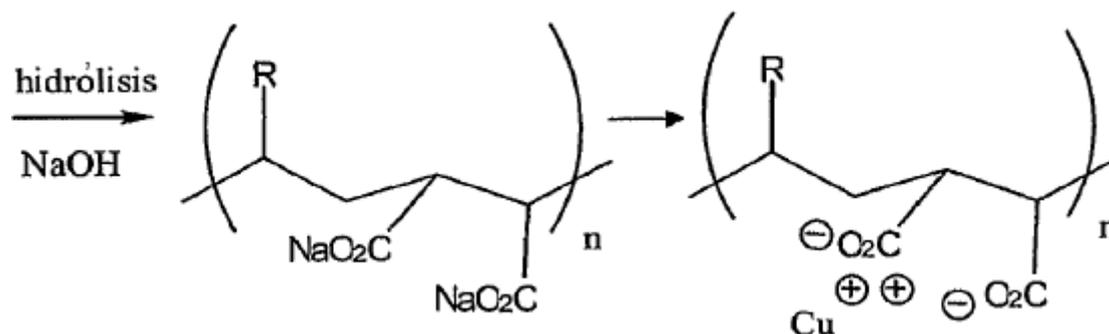


Diagrama IV

Se describe adicionalmente en el documento WO 97/15382 la hidrólisis para formar derivados en agua de ácido carboxílico, ácido maleico, en presencia de NaOH.

30 Se prepara típicamente una disolución iónica de cobre y/o cinc y copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado combinando una disolución de una sal de cobre y/o cinc y una disolución de sal de copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado. Puede añadirse hidróxido de amonio después del mezclado de las disoluciones de sal de cobre y/o cinc y sal de copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado, que requiere entonces disolver el precipitado formado. Como alternativa, puede incluirse hidróxido de amonio como componente en una o ambas de estas 35 disoluciones. Preferiblemente, la sal de cobre y/o cinc se prepara en una disolución amoniacal que se combina entonces con una disolución de sal de copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado. El amoniaco está presente en cantidad suficiente para mantener la solubilidad del complejo de cobre y/o cinc y copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado. Típicamente, el amoniaco es de aproximadamente 0,5 a 3 % en peso de la disolución final. Se prefiere una disolución amoniacal acuosa al 1,4 %. Puede usarse también etanolamina a 40 aproximadamente 0,5 a 3 % en peso. Adicionalmente, pueden usarse combinaciones de etanolamina y amoniaco. Aunque se prefiere el uso de amoniaco, pueden usarse también en el sistema disolvente en el que se solubiliza el complejo, además o en lugar de amoniaco y etanolamina, otros disolventes o codisolventes que formen una disolución con agua, que solubilicen el complejo tan fácilmente como el amoniaco y que también se evaporen tan fácilmente como el amoniaco del material celulósico después del tratamiento.

45 En general, la solubilidad del complejo se determina mediante observación visual, y un complejo se considera que está solubilizado cuando se disuelve una cantidad suficiente del complejo en la disolución para permitir que se

adsorba sobre y/o se absorba en el material celulósico la cantidad deseada de complejo cuando ocurre el tratamiento del mismo.

5 Los diversos componentes se usan en las composiciones conservantes de esta invención en cantidades eficaces para proporcionar el nivel deseado de protección con vistas a las condiciones operativas (incluyendo la naturaleza del material diana, el uso final contemplado y la localización geográfica) que el material celulósico para tratar experimentará. Los iones de cobre y/o cinc se usan típicamente a una concentración en la disolución de tratamiento en el intervalo de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 11.000 ppm. El uso marino requiere generalmente las mayores concentraciones, de hasta aproximadamente 11.000 ppm, mientras que el uso terrestre puede implicar concentraciones entre aproximadamente 500 y 6.000 ppm. Es un método de determinación del contenido de los componentes conservantes en un material celulósico tratado quemar el material y analizar en la ceniza su contenido de los componentes que se han usado para tratar el material. Puede elaborarse una composición de los mismos mezclando los componentes en cualquier dispositivo adecuado, tal como una batidora o mezclador giratorio.

15 Aunque las composiciones conservantes de esta invención que se usan en el tratamiento de materiales celulósicos se disuelven en gran parte, si no completamente, en disoluciones tales como disoluciones amoniacaes, puede elaborarse una mezcla maestra más concentrada que se transporta fácilmente con fines comerciales, y diluirse entonces antes del uso. Dicha mezcla maestra concentrada puede ser una suspensión que contiene complejos de copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado y cobre y/o cinc parcialmente precipitados. Se prepara la suspensión para uso en el tratamiento aumentando el volumen de disolución mediante la adición de uno o más disolventes o codisolventes, por ejemplo a la concentración final en que se usa amoníaco en el sistema disolvente y se obtiene una disolución acuosa amoniacal de aproximadamente un 1,4 % en peso.

20 Puede proporcionarse también un polvo seco de complejo de iones de cobre y/o cinc y copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado para preparar una disolución conservante para material celulósico. Este polvo se prepara combinando disoluciones de sal de cobre y/o cinc y sal de copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado en ausencia de hidróxido de amonio. Se forma un precipitado que puede recogerse de la disolución restante mediante métodos estándares tales como centrifugación, filtración y secado por pulverización. Además, el precipitado puede secarse tal como en una estufa calentada. Este precipitado que contiene complejos de cobre y/o cinc y copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado es soluble en disolución amoniacal para la preparación de una composición conservante para uso según esta invención.

25 Rasgos del complejo de cobre y/o cinc y copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado en disolución amoniacal como composiciones conservantes

30 Las propiedades de solubilidad de los complejos de copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado y cobre y/o cinc proporcionan atributos específicos valiosos a una composición conservante para materiales celulósicos. Estos complejos son insolubles en agua, pero se disuelven típicamente bien, si no son completamente solubles, en un sistema disolvente tal como una disolución amoniacal. Cuando el complejo se disuelve bien en la disolución, se obtiene una penetración profunda de la disolución conservante en el material celulósico tal como madera, bien pasada la madera superficial. Después de la penetración, el disolvente o codisolvente tal como amoníaco se evapora fácilmente de la madera, dejando el cobre y/o cinc antifúngico complejoado con el copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado en el entorno acuoso de la madera, donde precipita y se une fuertemente a la celulosa. El copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado actúa como agente aglutinante para retener el metal en la madera para conservación a largo plazo. Por tanto, existe poca lixiviación del metal desde la madera tratada.

35 Composición conservante y componentes adicionales

40 Aunque pueden usarse copolímeros de olefina/anhídrido maleico hidrolizados de peso molecular 80.000 en las composiciones conservantes de la presente invención, a este tamaño la disolución amoniacal de complejos de cobre y/o cinc y copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado es extremadamente viscosa a una concentración que es conveniente para expedición, para diluir para uso en el tratamiento de madera. Se prefiere para uso en una composición conservante copolímeros de olefina/anhídrido maleico hidrolizados en el intervalo de tamaño de peso molecular de hasta aproximadamente 40.000, que proporcionan disoluciones amoniacaes acuosas adecuadamente concentradas que son convenientes para expedición y se manipulan fácilmente durante la dilución.

45 Las composiciones conservantes de esta invención pueden incluir componentes antifúngicos y/o termicidas además de los discutidos anteriormente, solos o en combinaciones. Los ejemplos incluyen, sin limitación, iones wolframato y/o molibdato como se describen en la solicitud provisional de EE.UU. nº 60/755.213; ibuprofeno como se describe en la solicitud provisional de EE.UU. nº 60/755.214 y tropolonas como se describen en la solicitud provisional de EE.UU. nº 60/755.242.

50 Los iones molibdato y/o wolframato usados como componentes adicionales en disoluciones conservantes de esta invención pueden obtenerse a partir de cualquier fuente soluble de molibdato o wolframato, tal como molibdato de potasio, molibdato de amonio, molibdato de sodio dihidratado, óxido de molibdeno, ácido molibdico, wolframato de potasio, wolframato de amonio, wolframato de sodio dihidratado, óxido de wolframio y ácido wolfrámico. Los compuestos adicionales que pueden usarse como fuentes de iones wolframato o molibdato incluyen compuestos

tales como silicowolframatos, fosfowolframatos, borowolframatos, silicomolibdatos, fosfomolibdatos y boromolibdatos.

Los iones molibdato y/o wolframato forman complejos con iones de 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. Estos componentes penetran en un material celulósico tal como madera cuando se disuelven en disolución, y se retienen en la madera después de la pérdida del amoniaco. Cuando se usan iones molibdato y/o wolframato como componentes conservantes adicionales en una composición que tiene complejos de cobre y/o cinc, se añade cobre y/o cinc en cantidad suficiente para formar complejos tanto con el componente ibuprofeno como con el componente molibdato y/o wolframato. Las cantidades adecuadas de iones molibdato y/o wolframato están en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 6.000 ppm, dependiendo de factores relacionados con el uso que se vaya a hacer del material celulósico, como se discute anteriormente. Es particularmente adecuada una concentración de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 1.700 ppm.

En una realización adicional, puede incorporarse ibuprofeno como componente adicional de las composiciones de esta invención con vistas a su actividad fungicida de la pudrición parda y actividad termicida. El ibuprofeno puede suministrarse como ibuprofeno o ibuprofenato de sodio. Estos compuestos son solubles en metanol y etanol pero relativamente insolubles en agua. El ibuprofeno forma un complejo con cobre y/o cinc que es insoluble en agua, pero que tiene una solubilidad en una disolución amoniacal que es similar a la solubilidad del complejo de tropolona-cobre y/o cinc descrito anteriormente. El complejo formado por ibuprofeno penetra también profundamente en un material celulósico cuando se disuelve en disolución, y se retiene en la madera después de la pérdida de disolvente o codisolvente tal como amoniaco. Cuando está presente ibuprofeno como componente adicional en una composición de esta invención, se añaden iones de cobre y/o cinc en cantidad suficiente de tal modo que forme o formen complejos tanto con tropolona como con ibuprofeno.

El ibuprofeno o ibuprofenato pueden incluirse en una composición del presente documento en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000 ppm, dependiendo de las condiciones operativas (incluyendo la naturaleza del material diana, el uso final contemplado y la localización geográfica) que el material celulósico para tratar experimentará. Es particularmente adecuada una concentración de ibuprofeno o ibuprofenato en la composición de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 700 ppm.

El término "tropolona" se usa comúnmente para hacer referencia a la tropolona misma (2-hidroxiciclohepta-2,4,6-trienona) y a compuestos que son derivados de tropolona y tienen propiedades similares, tales como los compuestos naturales β -tuyaplicina (también conocida como hinoquitol), γ -tuyaplicina y β -dolabrina. Cualquiera de estas tropolonas que tienen actividad antifúngica y/o termicida puede usarse como componente adicional en las composiciones conservantes de esta invención. Estos compuestos son solubles en metanol y etanol pero relativamente insolubles en agua.

Las tropolonas forman también complejos con iones de 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 madera cuando se disuelve en disolución, y se retiene en la madera después de la pérdida de un disolvente tal como amoniaco. Cuando se usa una tropolona como componente conservante adicional en una composición que contiene iones de cobre y/o cinc, se añade cobre y/o cinc en una cantidad suficiente para formar un complejo tanto con el componente de ibuprofeno como con el componente de tropolona. Las cantidades adecuadas de tropolona para uso en una composición del presente documento están en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000 ppm, dependiendo de factores relacionados con el uso que se vaya a hacer del material celulósico, como se discute anteriormente. Es particularmente adecuada una concentración de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 700 ppm.

Tratamiento conservante

Las composiciones para uso en esta invención, que contienen complejos de olefina/anhídrido maleico hidrolizados con cobre y/o cinc, y que contienen opcionalmente compuestos antifúngicos y/o termicidas adicionales, pueden aplicarse por inmersión, cepillado, pulverización, empapado, recubrimiento por pintado, rodillos, tratamiento a presión u otros métodos conocidos. Las composiciones conservantes pueden aplicarse a cualquier material celulósico, incluyendo por ejemplo madera, maderos, contrachapado, tablero de virutas orientadas, celulosa, hemicelulosa, lignina, algodón y papel. Es particularmente eficaz embeber en madera con el proceso de tratamiento a presión estándar para sistemas conservantes portados por agua. Puede aplicarse un vacío antes y/o después de la aplicación del conservante de madera. La retirada de aire de la madera a vacío y la rotura entonces del vacío en presencia de la disolución conservante, potencia la penetración de la disolución en la madera.

Es un proceso de tratamiento de madera particularmente útil como sigue: se dispone la madera, seca o recién cortada y verde, en una cámara que se sella entonces y se somete a vacío en un ciclo regulado que se determina por la especie de madera. Generalmente, para madera de pino amarillo del sur (PAS), el periodo de vacío es de aproximadamente 30 minutos, mientras que la presión en la cámara sellada se lleva a un nivel de aproximadamente 6,77 kPa o menos. La presión en la cámara puede variar de 1,01 a 50,7 kPa. El fin de esta etapa es retirar el aire, agua y productos volátiles de la madera. Se introducen entonces las composiciones acuosas de la invención en la

cámara cerrada en una cantidad suficiente para sumergir la madera completamente sin romper el vacío con aire. Se inicia entonces la presurización del recipiente y se mantiene la presión al nivel deseado mediante un diafragma u otra bomba durante un periodo de tiempo dado. Inicialmente, la presión en el recipiente se reducirá a medida que la composición acuosa en el envase penetre en la madera. La presión puede elevarse para mantener un nivel deseable a lo largo del periodo de penetración del tratamiento. La estabilización de la presión en el recipiente es indicativa de que no hay más penetración de líquido en la madera. En este punto, puede liberarse la presión, dejarse equilibrar la madera con la disolución a presión atmosférica, drenarse el recipiente y retirarse la madera. En este proceso, las presiones usadas pueden ser del orden de 2068 kPa, y son generalmente de aproximadamente 345 a 1724 kPa.

10 Artículos que incorporan composiciones conservantes

Son artículos de esta invención aquellos que se han tratado como se describe en el compendio de la invención. Después del tratamiento de artículos tales como aquellos compuestos de o que incorporan madera, maderos, contrachapado, tablero de virutas orientadas, papel, celulosa, algodón, lignina y hemicelulosa, se disipará el amoníaco en la disolución amoniacal de la composición conservante. Los artículos retienen el cobre y/o cinc y copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado. Los componentes antifúngicos y/o termicidas adicionales, si se incluyen en la composición conservante usada para tratamiento, se retienen en y/o sobre los artículos tratados también.

Los componentes adicionales para uso opcional en una composición de esta invención pueden incluir iones wolframato y/o molibdato, ibuprofeno, una tropolona y mezclas de estos. Son particularmente útiles artículos que contienen cobre y/o cinc y copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado de peso molecular de al menos 2.000, y al menos un componente seleccionado de iones wolframato y/o molibdato, ibuprofeno, una tropolona y mezclas de estos.

El proceso de esta invención para tratar material celulósico incluye también una etapa de incorporación del material celulósico, o artículo tratado que contiene el material celulósico tal como madera, a una estructura tal como una casa, cabaña, caseta, cripta o envase o instalación marina, o a un dispositivo consumible tal como una pieza de mobiliario exterior, o un bastidor, panel de pared, muelle, alféizar o pieza de entablado para un edificio.

Ejemplos

La presente invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos. Debería entenderse que estos ejemplos se dan solo a modo de ilustración. A partir de la discusión anterior y estos ejemplos, un especialista en la materia puede hacer diversos cambios y modificaciones de la invención para adaptarla a diversos usos y condiciones.

El significado de las abreviaturas es el siguiente: "s" significa segundo(s), "ml" significa mililitro(s), "l" significa litro(s), "g" significa gramo(s), "mmol" significa milimol(es), "kPa" significa kilopascal(es), "h" significa hora(s), "min" significa minuto(s), "mm" significa milímetro(s), "cm" significa centímetro(s), "nm" significa nanómetro(s), "Mw" significa peso molecular medio ponderado, "Mn" significa peso molecular medio numérico, "pm" significa peso molecular, "XRF" representa espectroscopia por fluorescencia de rayos X, "HR" es humedad relativa, "MHz" significa megahercio, "RMN" significa resonancia magnética nuclear, "IR" significa infrarrojo, "ICP" significa plasma de acoplamiento iónico, "LC/MS" significa cromatografía líquida/espectroscopia de masas y "A/I" significa acero inoxidable. "DE" es desviación estándar, "EAM" es copolímero de estireno/anhídrido maleico, "EAMOH" es copolímero de estireno/ácido N-hidroximaleámico, "OAM" es copolímero de octeno/anhídrido maleico.

"PAS" es pino amarillo del sur, un acrónimo de especies de pino estrechamente relacionadas que incluyen *Pinus caribaea Morelet*, *Pinus elliottii Engelm.*, *Pinus palustris P. Mill.*, *Pinus rigida P. Mill.* y *Pinus taeda L.* "AWPA" es la Asociación estadounidense para la protección de la madera (American Wood-Preserver's Association). Las normas de la AWPA se publican en el "AWPA Book of Standards", AWPA, P.O. Box 5690, Granbury, TX 76049. El protocolo para la conservación de estacas de PAS está basado en la norma AWPA, método E7-01, Sec. 4, 5, 6 y 7 y E11-97. Según la norma AWPA E7-01, se catalogan las estacas visualmente según el siguiente criterio de descomposición fúngica y ataque de insectos como sigue:

	Grados de descomposición
Nº de grado	Descripción de la condición
10	sano
9,5	se admite la sospecha de descomposición
9	trazas de descomposición del 3 % de la sección transversal
8	descomposición de 3 a 10 % de la sección transversal
7	descomposición de 10 a 30 % de la sección transversal

ES 2 546 793 T3

	6	descomposición de 30 a 50 % de la sección transversal
	4	descomposición de 50 a 75 % de la sección transversal
	0	fallo
		Grados de ataque de termitas
5	10	sano
	9,5	se admiten 1 a 2 picaduras pequeñas
	9	ligera evidencia de alimentación en un 3 % de la sección transversal
	8	ataque de 3 a 10 % de la sección transversal
	7	ataque de 10 a 30 % de la sección transversal
10	6	ataque de 30 a 50 % de la sección transversal
	4	ataque de 50 a 75 % de la sección transversal
	0	fallo

Los grados de ataque de termitas y grados de descomposición se usan para informar del daño por insectos y la descomposición de la madera, respectivamente, en las tablas siguientes. "Retención bruta" hace referencia a la cantidad de líquido de tratamiento restante en la madera inmediatamente después de la imbibición. "Retención" hace referencia a la cantidad de conservante restante en la madera después de retirar el líquido embebido de la madera por secado. La cantidad puede expresarse como ppm o como peso. Una "estaca testigo" o "muestra de estaca" es una estaca entera, o una porción de una estaca tratada, que se retendrá como muestra para análisis futuro.

Métodos generales

Se llevaron a cabo todas las reacciones y manipulaciones en una campana de gases de laboratorio estándar abierta a la atmósfera. Se usó agua desionizada cuando se requiere agua en los procedimientos posteriores. Se obtuvieron sorbitol, AIBN, acrilonitrilo, hidróxido de litio monohidratado, hidrocloreuro de hidroxilamina, sulfato de cobre pentahidratado y Chromazurol S [1667-99-8] en Sigma-Aldrich Chemical (Milwaukee, WI), y se usaron como se recibieron. Se obtuvieron hidróxido de amonio concentrado y ácido acético glacial en EM Science (Gibbstown, NJ), y se usaron como se recibieron. Se obtuvieron sacarosa cianoetilada [18307-13-7] y acetato de cobre monohidratado en Acros Organics (Geel, Bélgica), y se usaron como se recibieron. Se obtuvo la sacarosa en Pathmark Supermarket (Wilmington, DE) y se usó como se recibió.

Se efectuaron los análisis elementales por MicroAnalytical Inc, Wilmington, DE. Se efectuó el tratamiento a presión de madera de pino amarillo del sur en un laboratorio de alta presión usando recipientes a presión de acero inoxidable siguiendo el proceso de la norma AWPA (AWPA P5-01). Se efectuó el análisis de XRF en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X dispersivo de longitud de onda Axios fabricado por Panalytical Inc., Eindhoven, Holanda.

Prueba de la presencia de cobre con Chromazurol-S

Se ensayó la presencia de cobre en la madera tratada con Chromazurol S usando el método descrito por la 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 en el color de la disolución amarilla a color azul oscuro en la zona pulverizada indica que está presente un mínimo de 25 ppm de cobre. Las estacas de 965 mm (38") de longitud se cortaron a 457 mm (18") desde cada extremo y se trató la pieza restante de 50,8 mm (2") (pieza testigo) de la mitad sobre la superficie recién cortada con una disolución de Chromazurol-S. Cuando la superficie recién cortada se vuelve azul oscura tras exposición a la disolución, es indicativo de la penetración completa en la madera de la disolución de tratamiento conservante de madera.

Se cortó toda la madera usando medidas en pulgadas. Se cortó la madera lo más exactamente practicable, dado que la madera cambiará de dimensiones con el contenido de humedad; el error de corte es estima que es de 1 mm en cualquier dimensión. Se proporcionan las conversiones al sistema métrico.

Estaca de Fahlstrom: 0,156" X 1,5" X 10" (4 mm X 38 mm X 254 mm)

Estacas predescomposición: 3/4" X 3/4" X 38" (19 mm X 19 mm X 1154 mm)

Estaca de descomposición: 3/4" X 3/4" X 18" (19 mm X 19 mm X 450 mm)

Estaca de agotamiento: 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)

Ejemplo 1

Disolución amoniacal de complejo de copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado-cobre como conservante

A1) Preparación de complejo de copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado-cobre en disolución amoniacal

- 5 Se preparó un copolímero 1:1 de sal monosódica de octeno y anhídrido maleico como se describe en los documentos US 3706704 y US 3404135. Se determinó el Mw de octeno/anhídrido maleico, que es el precursor de la sal monosódica del copolímero de octeno/anhídrido maleico 1:1 hidrolizado, mediante cromatografía de exclusión por tamaño usando un detector de dispersión lumínica multiangular. Se determinó que el Mw del copolímero de octeno/anhídrido maleico era de 8595 ± 50 . Se efectuó la cromatografía de exclusión por tamaño en un cromatógrafo líquido Waters 2690 (Waters Corp., Milford, MA) y el detector era un detector de dispersión lumínica de Wyatt Technology (Wyatt Technology, Santa Bárbara, CA). Se hidrolizó el copolímero resultante con una disolución acuosa de hidróxido de sodio y se llevó a una disolución al 27,8 % p/p en agua. Se dispusieron entonces 42,13 g de la disolución de sal monosódica de copolímero de octeno/anhídrido maleico 1:1 hidrolizado en una botella de 1 l y se añadieron 300 g de agua y 6 g de hidróxido de amonio. Se mezcló bien la mezcla. Separadamente, se disolvieron 10 15 5,835 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 70 ml de agua. Se añadió toda esta disolución de cobre a la disolución de sal monosódica de copolímero de octeno/anhídrido maleico 1:1 hidrolizado y se observó un precipitado, que indicaba la insolubilidad del cobre complejoado con el copolímero de octeno/anhídrido maleico. Se añadieron 9 g adicionales de hidróxido de amonio a la mezcla de cobre y copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado y el precipitado se disolvió inmediatamente. Se llevó la disolución a 1 l con agua, obteniendo una disolución que contiene 1485 ppm de Cu. Se dejó reposar la mezcla a temperatura ambiente durante 1 hora. El cobre complejoado con copolímero de octeno/anhídrido maleico permaneció en disolución, demostrando que el copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado de peso molecular 8595 ± 50 y complejoado con cobre es soluble en disolución amoniacal.

A2) Preparación alternativa de una disolución amoniacal de disolución conservante de complejo de copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre

- 25 Se añadieron lentamente 300 g de agua a 47,8 g de ácido sulfúrico en un vaso de precipitados. Se añadieron lentamente 37,2 g de CuO al ácido sulfúrico en porciones durante 15 min con agitación. La reacción era exotérmica, elevándose la temperatura de 45 a 60 °C. Todo el CuO era soluble a los 45 minutos. Para evitar el problema de insolubilidad asociado a combinar directamente la disolución de cobre y el complejo de copolímero de octeno/anhídrido maleico, se preparó una disolución amoniacal de CuO antes de la adición del copolímero de octeno/anhídrido maleico. Se añadieron 120 g de NH_4OH concentrado a la disolución de CuO y ácido sulfúrico y el color se volvió azul oscuro. Se añadieron a esta disolución 469,5 g de una disolución al 27,1 % p/p de disolución de sal monosódica de copolímero de octeno/anhídrido maleico 1:1 hidrolizado, seguido de la adición de 80 g de NH_4OH y 145 g de agua. Se añadió a la disolución resultante una disolución de hidróxido de amonio concentrada al 28 % p/p para una concentración final de 1,4 % p/p de amoniacal en agua y un peso final de 20 kg. Se repitió el procedimiento anterior tres veces, produciendo un total de 3 disoluciones de 20 kg separadas, que tiene cada una una 30 35 concentración de 1485 ppm de cobre.

- Para preparar 20 kg de disolución de tratamiento de madera que contiene 742 ppm de cobre, se diluyeron 10 l de la disolución de 1485 ppm de cobre anterior con amoniacal al 1,4 % p/p en agua, dando un peso final de 20 kg. Para preparar 20 kg de una disolución de tratamiento de madera que contiene 371 ppm de cobre, se diluyeron 10 kg de la disolución de 742 ppm de cobre con amoniacal al 1,4 % p/p en agua, dando un peso final de 20 kg.

B) Penetración de la disolución amoniacal de complejo de copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre en bloques de madera

- Se embebió en madera la disolución amoniacal de complejo de copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre preparada en el Ejemplo 1 A1 usando un sistema de impregnación de madera similar al descrito por la Asociación estadounidense para la protección de la madera (AWPA) como norma AWPA, método E11-97. Se usaron materiales de vidrio de laboratorio y una bomba de vacío estándares para embeber 32 bloques de madera de pino amarillo del sur (PAS) prepesados que miden 3/4" X 3/4" X 3/4" (19 mm X 19 mm X 19 mm). Los bloques estaban exentos de nudos, resina y bolsas de savia, no tenían signos visibles de infección por mohos, manchas ni hongos destructores de madera, no tenían fisuras, tenían un recuento de 6-10 anillos por pulgada y contenían al menos un 50 % de madera de verano. Se preconditionaron los bloques durante 21 días en una cámara de humedad fijada a $23 \pm 0,5$ °C y humedad relativa del 50 ± 2 %. En estas condiciones, los bloques consiguieron un contenido de humedad en equilibrio de 9-10 %, que se determinó usando un humidímetro modelo PM6304 de Control Company (Friendswood, TX). Se preparó un recipiente de imbibición usando un matraz de vidrio de medidas 10,16 cm de diámetro x 30,48 cm de longitud que tiene tres aberturas, dos de las cuales eran juntas de vidrio esmerilado cónicas estándares de 29/26 y una junta central que tiene una junta de bola de vidrio esmerilado cónica estándar de 102/75. Se dispuso un embudo de adición en una de las juntas de 29/26 y se rellenó con la disolución de tratamiento. Se dispusieron los cubos de madera en el recipiente de imbibición en una bolsa de nailon que se lastró con tuercas de acero inoxidable para evitar el flotamiento y se sometió a vacío el recipiente de reacción 45 50 55

5 durante 30 min. Se rompió el vacío mediante la introducción de 800 ml de disolución de imbibición. Esta cantidad de disolución era suficiente para cubrir los bloques. Se embebieron 32 bloques con la disolución de complejo de sal monosódica de copolímero de octano/anhídrido maleico hidrolizado/cobre preparada en A1. Se embebieron los bloques a presión atmosférica durante 30 minutos. Se limpiaron suavemente los bloques con una toalla para retirar cualquier disolución de la superficie y se pesaron entonces inmediatamente aún húmedos para asegurar que la disolución de imbibición había penetrado en la madera. La Tabla 1, incluyendo los cálculos de retención bruta, muestra que los bloques ganaron peso, lo que indicaba que la disolución amoniacal de complejo de copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre se embebía exitosamente en la madera.

10 Tabla 1. Retención bruta en bloques de PAS tratados con disolución amoniacal de copolímero de octano/anhídrido maleico hidrolizado complejoado con cobre

Nº ID	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Retención bruta (g)
E2000111.00173A1	3,7498	8,7404	4,9906
E2000111.00173A2	3,7508	8,8462	5,0954
E2000111.00173A3	3,7070	8,8892	5,1822
E2000111.00173A4	3,8650	8,7248	4,8598
E2000111.001-73A5	3,7513	8,7256	4,9743
E2000111.00173A6	3,7857	8,6350	4,8493
E2000111.00173A7	3,7274	8,6582	4,9308
E2000111.00173A8	3,8020	8,8395	5,0375
E2000111.00173A9	3,7122	8,9103	5,1981
E2000111.00173A10	3,7268	8,8861	5,1593
E2000111.00173A11	3,8081	8,6499	4,8418
E2000111.00173A12	3,7453	8,9203	5,1750
E2000111.00173A13	3,8372	8,7574	4,9202
E2000111.00173A14	3,7170	8,8388	5,1218
E2000111.00173A15	3,7493	8,6163	4,8670
E2000111.00173A16	3,7076	8,7419	5,0343
E2000111.00173A17	3,7868	8,9227	5,1359
E2000111.00173A18	3,8094	6,7546	2,9452
E2000111.00173A19	3,8578	8,9584	5,1006
E2000111.00173A20	3,7164	8,4940	4,7776
E2000111.00173A21	3,8533	8,8678	5,0145
E2000111.00173A22	3,7905	8,7730	4,9825
E2000111.00173A23	3,7026	8,5858	4,8832
E2000111.00173A24	3,7610	8,6763	4,9153
E2000111.00173A25	3,8217	8,9593	5,1376
E2000111.00173A26	3,8397	8,8805	5,0408
E2000111.00173A27	3,7743	8,8478	5,0735
E2000111.00173A28	3,8385	8,9147	5,0762

Nº ID	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Retención bruta (g)
E2000111.00173A29	3,7844	9,0343	5,2499
E2000111.00173A30	3,7624	8,6059	4,8435
E2000111.00173A31	3,7489	8,6975	4,9486
E2000111.00173A32	3,84971	8,7338	4,8841
* marca los bloques que tienen una retención bruta que entra dentro de un $\pm 5\%$ de la media del grupo			

5 A partir de los 32 bloques de PAS tratados como anteriormente, se eligieron 6 bloques que tenían una retención bruta que entraba dentro de $\pm 5\%$ de la media del grupo. Se eligieron estos bloques de aquellos marcados con un asterisco en la columna 5 de la Tabla 1 y se enumeran en la Tabla 2. Se secaron los bloques a temperatura ambiente durante 2 semanas y se acondicionaron de nuevo durante 21 días en una cámara de humedad fijada a $23 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ y humedad relativa de $50 \pm 2\%$. Se registraron entonces en la Tabla 2 los pesos de los bloques acondicionados (peso antes de la lixiviación).

Tabla 2. Pesos de bloques de madera de PAS a diferentes etapas de tratamiento

Nº ID	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Retención bruta (g)	Peso antes de lixiviación (g)	Peso después de la prueba de lixiviación (g)
E2000111.00173A2	3,7508	8,8462	5,0954	3,8108	3,6646
E2000111.00173A8	3,8020	8,8395	5,0375	3,8608	3,7158
E2000111.00173A13	3,8372	8,7574	4,9202	3,8829	3,7381
E2000111.00173A17	3,7868	8,9227	5,1359	3,8489	3,7069
E2000111.00173A22	3,7905	8,7730	4,9825	3,8343	3,6923
E2000111.00173A27	3,7743	8,8478	5,0735	3,8389	3,6936
Totales	22,7416		30,2450	23,0766	22,2113

10 Se calculó la cantidad de ingrediente activo contenida en los 6 bloques de madera basándose en el peso de la disolución de tratamiento contenida y en la fracción en peso del ingrediente activo en la disolución de tratamiento. La captación total de disolución de imbibición por los 6 bloques era de 30,2450 g (véase la Tabla 2). La concentración de cobre en la disolución de imbibición era de 1485 ppm. Por lo tanto, la cantidad total de cobre en los 6 bloques era de $(30,2450\text{ g})(1485\text{ ppm})/1.000.000 = 0,04491\text{ g}$ de cobre.

C) Retención de la disolución amoniacal de complejo de copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre el bloques de madera

15 Se reintrodujeron los 6 bloques seleccionados en el Ejemplo 1B en el recipiente de imbibición, que se sometió a vacío durante 30 minutos, y se añadieron 150 ml de agua desionizada para romper el vacío. Se embebieron con agua durante 30 minutos a presión atmosférica los bloques sumergidos. Se transfirió el resto de la disolución de imbibición acuosa a una probeta graduada y se llevó el volumen a 300 ml con agua desionizada. Se transfirieron los bloques y el agua a un bote y se cubrió el bote. Se embebieron 6 bloques separadamente con 150 ml de agua desionizada para servir como control; se retiraron estos bloques y se dispusieron en un bote de lixiviación. Se dispuso el agua en exceso en una probeta graduada, se rellenó hasta un total de 300 ml con agua DI y se lixiviaron entonces los bloques de control como los bloques tratados. Se agitaron los botes de lixiviación a $23 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ a 100 oscilaciones/min en una mesa Innova 2300 Platform Shaker (New Brunswick Scientific Co., Inc., Edison, NJ). Se recogió el agua de cada bote como disolución de lixiviado y se reemplazó por 300 ml de agua desionizada reciente a los siguientes intervalos horarios: 6, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 288, 336 y 384 horas. Se analizó en las disoluciones de lixiviado individuales el contenido de cobre mediante el siguiente procedimiento: se evaporó la muestra de lixiviado hasta sequedad en un bote usando una estufa fijada a $95\text{ }^\circ\text{C}$. Se añadió entonces 1 g de ácido sulfámico y 50 ml de agua desionizada y se calentó el bote a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. Se enfrió el bote a temperatura ambiente y se añadieron entonces 6 g de sulfato de aluminio octadecahidratado. Se usó una disolución de carbonato de sodio al 15 % para llevar el pH a neutralidad, seguido de la adición de 1 a 3 ml de ácido acético glacial para llevar el pH a aproximadamente 4. Se añadieron entonces 7 g de NaI a la disolución a temperatura ambiente. Se tituló la disolución con una disolución de tiosulfato de sodio 0,00919 M. Cuando apareció un color pajizo en la disolución, se añadió una disolución recién preparada de 1 g de almidón soluble en 100 ml de agua y 1 g de tiocianato de potasio.

Se tituló entonces la disolución con una disolución de tiosulfato de sodio 0,00919 M para liberar el color de almidón/yoduro azul. Se calculó la cantidad de cobre presente en cada muestra de lixiviado mediante la ecuación:

$$\text{g de Cu} = (\text{ml de tiosulfato de sodio } 0,00970 \text{ M}) (0,00970 \text{ equivalentes}/1000 \text{ ml}) (63,546 \text{ g de Cu/eq})$$

5 A partir de la titulación del lixiviado recogido en cada momento dado anteriormente, se calculó la cantidad total de cobre restante en los 6 bloques como la diferencia entre la cantidad determinada por titulación de la disolución de lixiviación y el valor del punto temporal anterior (véase la Tabla 3).

Tabla 3. Lixiviación de cobre de bloques de madera de PAS tratados con disolución amoniacal de copolímero de octano/anhídrido maleico hidrolizado complejado con cobre

Horas	Vol. de tiosulfato 0,01 N	g de Cu en el lixiviado	g de Cu calculados restantes en los bloques
0	0,00	0,00000	0,04491
6	1,20	0,00074	0,04417
24	0,46	0,00028	0,04389
48	0,19	0,00012	0,04377
96	0,10	0,00006	0,04371
144	0,10	0,00006	0,04365
192	0,05	0,00003	0,04362
240	0,05	0,00003	0,04359
288	0,05	0,00003	0,04356
336	0,00	0,00000	0,04356
384	0,00	0,00000	0,04356
Totales	2,2	0,0135	-

10 Se trataron 6 bloques de control no tratados, se lixiviaron como anteriormente y se titularon con tiosulfato 0,00937 N, procurando 0,000178 g de fondo de cobre lixiviable. Se restó esta cantidad de cobre de la cantidad total de cobre que se lixivió de los bloques tratados (0,00135 g, Tabla 3), dando 0,001172 g de cobre lixivado del conservante. La cantidad de cobre inicialmente embebida en la madera era de 0,04491 g. Por lo tanto, solo aproximadamente un 2,61 %= [(0,001172/0,04491)(100)] del cobre se lixivaba de la madera en estas condiciones vigorosas de lixiviación. Este resultado muestra que existe una excelente retención del cobre en la madera cuando se compleja con copolímero de octano/anhídrido maleico hidrolizado.

Después de lixiviar, se pesaron los bloques. Se dan los pesos de bloque (peso después de la prueba de lixiviación) en la Tabla 2 anterior. Este dato muestra que los bloques pesan ligeramente menos después de la lixiviación.

D) Procedimiento de tratamiento de preparación de madera y ensayo ambiental de estacas de descomposición

Los siguientes métodos están basados en la norma AWWA, método E7-01, Sec. 4, 5, 6 y 7 y E11-97.

20 Se obtuvieron tableros de PAS de 5/4" x 14" x 8 pies (3,175 cm X 35,56 cm X 243,84 cm) y 5/4" x 12" x 8 pies (3,175 cm X 30,48 cm X 243,84 cm) en Delaware County Supply (Boothwin, PA). Se cortaron los tableros en estacas de predescomposición de 3/4" X 3/4" X 38" (19 mm x 19 mm x 96,5 cm) de tamaño (norma AWWA, método E7-01, Sec 4.2, con la excepción que los tableros se serraron sin equilibrado). Se segregaron las estacas por inspección visual (norma AWWA, método E7-01, Sec. 4.1) y se eliminaron las estacas que tenían nudos, fisuras, resina y bolsas de savia, signos de infección por moho, manchas y hongos destructores de la madera. Se clasificaron las estacas restantes en grupos por peso (norma AWWA, método E7-01, Sec. 5). Se eligió el grupo de estacas de predescomposición de peso entre 200 y 220 g para el experimento de imbibición y se dispusieron en una cámara de entorno controlado a 23 °C y HR del 50 % (modelo 1-60LLVL Humidity Cabinet, Percival Scientific Inc., Boone, IO) durante 21 días (norma AWWA, método E7-01, Sec. 4 y E11-97, Sec. 3). Después del equilibrado en la cámara ambiental, se equipó cada estaca con dos marcadores de identificación de A/I y se fijaron con clavos de A/I de 24,6 mm. Se pesó entonces cada estaca (pesos dados en la Tabla 4: peso seco), se dimensionó y se registraron los resultados.

Procedimiento de tratamiento de conservación de madera:

5 Se llevó a cabo el tratamiento en un recipiente a presión de acero inoxidable diseñado y fabricado en la DuPont Experimental Station (Wilmington, DE). Se suministró la presión por una bomba de diafragma (modelo S216J10; Sprague Products Div. of Curtiss-Wright Flow Control Corp., Brecksville, OH). Se construyó el recipiente a presión a partir de tubería de A/I de cédula 80 que mide 12,7 cm (5") de diámetro y se cerró en cada extremo con bridas y topes de A/I. La longitud de la tubería variaba dependiendo de la longitud de la madera para tratar. Típicamente, se eligió una longitud de 40" (101,6 cm) para tratar especímenes de madera de 38" (96,5 cm). Se añadieron otras longitudes de tubería mediante bridas para ampliar la longitud del recipiente a presión para acomodar especímenes de 8 pies (243,84 cm) o se usaron longitudes más cortas de tubería para tratar especímenes de 10" (25,4 cm).

10 Se cargaron 10 estacas marcadas en un almacén de separación de acero inoxidable (para simular el apilamiento con rastreles, que es la separación física de los maderos disponiendo piezas pequeñas de madera entre los tableros para separarlos), así como 2 estacas testigo (en total 12 estacas) y se dispusieron en el recipiente a presión. Se selló el recipiente a presión y se aplicó un vacío de 91,8 kPa durante un periodo de 30 minutos. Se rompió el vacío mediante la introducción del fluido de imbibición para rellenar el recipiente a presión y cubrir la madera. Se preparó el fluido de imbibición usado en el Ejemplo 1 A1 y contenía 1485 ppm de cobre. Se retiraron las bolsas de aire haciendo circular fluido de imbibición a través del recipiente y se aplicó una presión de 1136 kPa con una bomba de diafragma durante un periodo de 30 minutos. Se liberó la presión y se dejaron equilibrar las estacas en la disolución de imbibición durante 15 minutos. Se drenó el recipiente a presión y se retiró el almacén de tratamiento portador de las estacas. Se limpiaron ligeramente las estacas con una toalla de papel, se secaron (pesos dados en la Tabla 4: peso húmedo) y se dispusieron en almacenes abiertos en un recinto ventilado para secar. El peso seco original restado del peso húmedo para cada bloque indicaba la cantidad de captación de la disolución de tratamiento, como se da en la Tabla 4.

Tabla 4. Retención de la disolución de tratamiento en estacas predescomposición de PAS

ID de estaca	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Retención bruta (g)
WO727	217,76	460,21	242,45
WO729	218,82	458,7	239,88
WO731	209,56	456,32	246,76
WO733	217,67	455,91	238,24
WO735	208	458,72	250,72
WO737	224,83	445,52	220,69
WO739	213,13	454,8	241,67
WO741	221,28	467,07	245,79
WO743	219,88	455,35	235,47
WO745	211,66	455,53	243,87

25 Después 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 (norma AWWA, método E7-01, Sec. 6). La similitud en los pesos a los 14 y 21 días indicaba que el nivel de humedad interior había alcanzado un valor constante.

30 Se cortaron las 10 estacas predescomposición marcadas a longitudes de 45,7 cm (18") (longitud de estaca de descomposición), cortando desde cada extremo y dejando una sección testigo de 5,1 cm (2") del centro de la estaca. Se ensayó en todas las secciones testigo la penetración de cobre usando la prueba de Chromazurol S descrita en los Métodos Generales. Todas las secciones testigo se volvieron azul oscuro, indicando la penetración completa de la madera por la disolución de tratamiento conservante de la madera.

35 Se pesó cada estaca de descomposición de 45,7 cm (18"), se dimensionó y se registraron los resultados. Se empaquetó conjuntamente el grupo de 10 estacas de cada mitad y se marcó para inserción en el terreno en dos sitios de prueba separados (Newark, DE y Starke, FL). Se almacenaron los haces en una zona fría (norma AWWA, método E7-01, Sec. 7) hasta que se instalaron las estacas en el terreno. Se dispusieron en el terreno las estacas tratadas, junto con estacas de control no tratadas, según la norma AWWA E7-01. Se aleatorizó la colocación de las estacas en los sitios de prueba según la norma AWWA E7-01. Después de 12 meses, se retiraron las estacas del terreno y se catalogaron visualmente la descomposición y el ataque de termitas según el protocolo AWWA E7-01. Se dan en la Tabla 5 las catalogaciones para las estacas ensayadas en Starke, FL.

40

ES 2 546 793 T3

Tabla 5. Datos de descomposición y daño por insectos para estacas tratadas con disolución amoniacal de complejo de octeno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre ensayadas en Starke, FL.

Tratamiento	ID de estaca	Catalogación/puntuación a los 12 meses		
		Descomposición	Daños por insectos	
1485 ppm de cobre/OAM hidrolizado	728	10	10	
	730	9,5	9	
	732	10	10	
	734	10	10	
	736	10	10	
	738	10	10	
	740	10	10	
	742	10	10	
	744	8	10	
	746	10	10	
	Media	9,75	9,9	
	DE	0,60	0,3	
Controles no tratados	1440	0	0	
	1442	8	6	
	1444	0	0	
	1446	6	6	
	1448	6	6	
	1450	6	4	
	1452	6	6	
	1454	6	4	
	1456	0	0	
	1458	6	6	
	Media	4,4	3,8	
	DE	2,94	2,6	

Se trataron estacas adicionales con diluciones 1:2 y 1:4 de la misma disolución de tratamiento y se ensayaron en Starke, FL y Newark, DE. Se da en la Tabla 6 un compendio de los resultados de descomposición y ataque por insectos para las estacas con tratamientos no diluidos y diluidos en los dos sitios.

5

Tabla 6. Medias de los datos de descomposición y daño por insectos para estacas tratadas con diferentes concentraciones de disolución amoniacal de complejo de octeno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre ensayadas en Newark, DE y en Starke, FL.

Localización	Tratamiento: conc. en ppm	Tiempo (meses)	Descomposición media	Daño por insectos medio
Starke, FL	Cu 1485/OAM hidrolizado	12	9,75	9,9
	Cu 743/OAM hidrolizado	12	9,65	9,9
	Cu 371/OAM hidrolizado	12	8,7	8,9
	Control	12	4,4	3,8

Localización	Tratamiento: conc. en ppm	Tiempo (meses)	Descomposición media	Daño por insectos medio
Newark, DE	Cu 1485/OAM hidrolizado	12	10	10
	Cu 743/OAM hidrolizado	12	10	10
	Cu 371/OAM hidrolizado	12	9,65	9,9
	Control	12	8,8	9,75

Se observó por el daño a los controles una fuerte y extensa protección por todas las disoluciones de tratamiento en el sitio de Starke, FL. Había poca descomposición y daño por insectos en el sitio de Newark a los 12 meses debido al clima más frío y la menor cantidad de precipitaciones. Se espera que, durante periodos más largos de tiempo, las estacas de descomposición tratadas en el sitio de Newark muestren menos ataque fúngico y daño por insectos con respecto a los controles.

Ejemplo 2

Preparación de sal de cobre de copolímero de octeno/anhídrido maleico en forma de un polvo fácilmente solubilizado

Con fines de expedición, puede ser deseable preparar el complejo de cobre en forma de polvo para evitar expedir disoluciones acuosas diluidas. Se preparó un polvo fácilmente soluble como sigue.

Se preparó una disolución de 11,7 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 40 g de agua. Se añadió a esta disolución una mezcla de 1,87 g de NaOH y 43,3 g de sal monosódica de copolímero de octeno:anhídrido maleico 1:1 hidrolizado en forma de una disolución al 27,8 % p/p en agua. Se formó un precipitado. Se filtró la suspensión a través de papel de filtro Whatman n° 1, aislando el precipitado. Se secó al aire parcialmente el precipitado seguido de secado adicional en estufa a 90 °C durante 2 horas hasta un peso final de 26,5 g. El sólido contiene un 57 % de complejo de sal de cobre de copolímero de octeno/anhídrido maleico 1:1 y un 43 % de agua. El precipitado era soluble en amoníaco acuoso al 1,4 %.

Ejemplo 3

Preparación de copolímero de estireno/anhídrido maleico (EAM)

Se describe en el documento US 3.404.135 la copolimerización de estireno y anhídrido maleico usando alcohol isopropílico tanto como disolvente como agente de transferencia de cadena para limitar el peso molecular del copolímero (EAM). Sin embargo, se ha encontrado que aproximadamente un 20 % del anhídrido maleico reaccionaba formando éster maleato de monoisopropilo durante la polimerización. El Mn del copolímero resultante del uso de alcohol isopropílico como disolvente era típicamente de aproximadamente 7.200 y el Mw era de aproximadamente 17.000. Cuando se usaba tolueno como disolvente y agente de transferencia de cadena no se formaba éster, pero el producto de reacción era una masa pegajosa que no era fácil de recuperar por filtración. El Mn del copolímero resultante del uso de tolueno como disolvente de reacción era de aproximadamente 9.000 y el Mw era de aproximadamente 35.000. Se ha encontrado que una combinación de tolueno y alcohol isopropílico sirve tanto como disolvente para los monómeros como agente de transferencia de cadena para limitar el peso molecular del copolímero. El Mn del copolímero era de aproximadamente 20.900 y el Mw era de aproximadamente 47.400. La cantidad de éster formado en la polimerización era de aproximadamente 1 %. El producto de reacción, EAM, era un polvo que era insoluble en el disolvente de reacción y que era fácil de recoger por filtración.

Preparación de EAM a pequeña escala:

Se cargaron 71 g de tolueno y 4 g de alcohol isopropílico en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador mecánico, condensador, alojamiento de termopar, burbujeador de nitrógeno relleno con aceite mineral y embudo de adición. Se calentó a 60 °C la mezcla de disolventes usando un baño de aceite como fuente de calor. Se añadieron al disolvente caliente 9,8 g de anhídrido maleico. Se agitó la mezcla para disolver el anhídrido maleico y se calentó entonces a 70 °C. Se añadió a esta mezcla una disolución de 0,125 g de AIBN en 5 g de tolueno. Se barrió el matraz con nitrógeno y se añadieron entonces gota a gota durante 2 minutos 10,4 g de estireno a través del embudo de adición. Después de unos pocos minutos, empezó a formarse un precipitado. Se mantuvo la temperatura de reacción a 72 °C durante 150 minutos, se elevó entonces a 80 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se enfrió entonces la reacción a temperatura ambiente y se recogió el copolímero por filtración. Se lavó el polvo polimérico con 20 g de tolueno y se secó entonces al aire a 80 °C en una estufa, dando 19,3 g de un polvo blanco fluido. Mw= 54.400 y Mn= 23.200. Se evaporaron los lavados, dando 0,4 g adicionales de maleato de monoisopropilo (RMN-¹H (THF-d₈): δ 1,23 (d, CH₃, 6H), 5,2 (m, CH, 1H), 6,2 (m, CH, 2H) ppm.

Se repitió el proceso usando tolueno y ácido acético o diferentes relaciones de tolueno e isopropanol, así como diferentes temperaturas como se dan en la Tabla 7. Los Mn y Mw del producto EMA variaban según se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Efecto del disolvente sobre Mn y Mw de EMA

Sistema disolvente	Mn	Mw	Comentarios
Tolueno/ácido acético 80:1	24.400	162.200	Temperatura de reacción no controlada
Tolueno/ácido acético 80:1	28.700	90.000	Temperatura de reacción controlada a 80 °C
Tolueno/isopropanol 76:4	28.200	95.800	Temp. de reacción inicial 60 °C, entonces 72 °C durante 2,5 horas
Tolueno/isopropanol 76:4	23.000	54.400	Temp. de reacción inicial 50 °C, entonces 72 °C durante 2,5 horas y 80 °C durante
Tolueno/isopropanol 25:55	11.900	25.900	Temp. de reacción inicial 60 °C, entonces 70 °C durante 1 hora y entonces reflujo durante 1 h
Tolueno/isopropanol 40:40	2.920	22.100	Temp. de reacción 60 °C, entonces 70 °C durante 1 hora y entonces 80 °C durante 1 h
Tolueno/isopropanol 40:40	13.200	33.300	Temp. de reacción inicial 60 °C, entonces 70 °C durante 2,5 horas
Tolueno/isopropanol 40:40	4.810	26.500	Temp. de reacción inicial 60 °C, entonces 84 °C durante 2 horas
Tolueno/isopropanol 40:40	5.080	21.100	Temp. de reacción inicial 60 °C, entonces 84 °C durante 2 horas
Tolueno/isopropanol 40:40	10.900	26.400	Temp. de reacción inicial 60 °C, entonces 83 °C durante 1 hora
Tolueno	9.400	35.400	Reacción exotérmica a 100 a 110 °C
Isopropanol	7.230	17.700	Reflujo durante 1 hora
Tetrahidrofurano	1.080	7.330	Reflujo durante 3 horas

Preparación a gran escala

5 Se equipó un matraz de múltiples bocas de 18 l con dos embudos de decantación, condensador de reflujo, camisa calefactora, agitador mecánico y burbujeador de nitrógeno. Se cargó el matraz con 9500 g (11 l) de tolueno y 500 g (640 ml) de isopropanol. Se añadieron a esta disolución 1276 g de polvo de anhídrido maleico. Se preparó una disolución de 15 g de AIBN disuelto en 500 g (578 ml) de tolueno y se dispuso en uno de los embudos de decantación. Se cargó el segundo embudo con 1302,6 g de estireno. Se selló el aparato y se purgó con nitrógeno. Se calentó la disolución de anhídrido maleico a 60 °C y se añadió aproximadamente 1/3 de la disolución de AIBN. Se añadieron entonces aproximadamente 150 ml de estireno al matraz desde el embudo. Hubo un periodo de inducción de aproximadamente 5 minutos durante el que se consumió oxígeno. Después de empezar a formarse 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 60 minutos. La adición de estireno y AIBN mantuvo la temperatura de reacción a aproximadamente 70 a 80 °C sin mucho calor adicional de la camisa. Después de completar la adición, se mantuvo la temperatura de reacción aproximadamente a 80 °C durante 2 horas adicionales usando la camisa calefactora. Se enfrió entonces la suspensión blanca de copolímero aproximadamente a temperatura ambiente, se filtró, se lavó con tolueno caliente y se secó en una estufa a vacío a 90 °C, obteniéndose 2460 g (95,5 % de rendimiento) de EMA y 40 g de maleato de monoisopropilo. Mw= 40.400 y Mn= 18.600. Se evaporaron los lavados, dando 0,4 g de maleato de monoisopropilo (RMN-¹H (CDCl₃): δ 1,32 (d, J = 1,2, CH₃, 6H), 5,15 (m, CH, 1H), 6,36 (m, CH, 2H) ppm.

20 Ejemplo 4

Disolución amoniacal de sal de cobre de copolímero de poli(estireno/anhídrido maleico 1:1) hidrolizado como conservante

A) Preparación de sal de cobre de copolímero de poli(estireno/anhídrido maleico 1:1) hidrolizado en disolución amoniacal

25 Se añadió una disolución de 37,44 g de NaOH y 100 g de agua a 94,63 g de copolímero de estireno/anhídrido maleico 1:1. Se agitó la mezcla y se calentó a 50 °C para disolver e hidrolizar el polímero. Se dejó enfriar la disolución transparente a temperatura ambiente (25 °C). Se preparó una disolución de 116,85 g de CuSO₄·5H₂O en una mezcla de 250 g de hidróxido de amonio concentrado y 500 g de agua. Se diluyó la disolución concentrada de complejo de cobre de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado con disolución de amoniacal al 1,4 %, preparando 20 kg de disolución conservante de 1485 ppm de Cu.

30

ES 2 546 793 T3

B) Penetración de la disolución amoniacal de complejo de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre en bloques de madera

5 Se embebió la disolución amoniacal de complejo de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre preparada en el Ejemplo 4A en madera usando un sistema de impregnación de madera similar al descrito por la Asociación Estadounidense para la protección de la madera (AWPA) como norma AWPA, método E11-97 como se describe en el Ejemplo 1B. La Tabla 8, que incluye cálculos de la retención bruta, muestra que los bloques ganaron peso, indicando que la disolución amoniacal de complejo de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre se embebía exitosamente en la madera.

10 Tabla 8. Retención bruta en bloques de PAS tratados con disolución amoniacal de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado complejado con cobre

Nº ID	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Retención bruta (g)	
E2000111.00172A1	4,1137	8,9459	4,8322	
E2000111.00172A2	4,0574	8,3662	4,3088	*
E2000111.00172A3	4,1159	8,2682	4,1523	
E2000111.00172A4	4,1074	8,5934	4,4860	
E2000111.00172A5	4,1219	8,4841	4,3622	
E2000111.00172A6	4,0980	8,4226	4,3246	
E2000111.00172A7	4,0554	9,0485	4,9931	*
E2000111.00172A8	4,0819	9,0566	4,9747	*
E2000111.00172A9	4,0255	9,0116	4,9861	
E2000111.00172A10	4,1210	9,0059	4,8849	
E2000111.00172A11	4,0455	9,0284	4,9829	*
E2000111.00172A12	4,0474	8,9949	4,9475	*
E2000111.00172A13	4,0632	9,0342	4,9710	*
E2000111.00172A14	4.0345	8,9042	4,8697	
E2000111.00172A15	4,0836	8,2797	4,1961	
E2000111.00172A16	4,0391	9,0340	4,9949	
E2000111.00172A17	4,0880	9,1013	5,0133	
E2000111.00172A18	4,0659	8,9378	4,8719	*
E2000111.00172A19	4,0614	9,0690	5,0076	
E2000111.00172A20	4,0723	8,1971	4,1248	
E2000111.00172A21	4,0264	8,3285	4,3021	
E2000111.00172A22	4,0388	8,9164	4,8776	
E2000111.00172A23	4,0601	8,5134	4,4533	*
E2000111.00172A24	4,1043	8,8101	4,7058	*
E2000111.00172A25	4,0556	8,3608	4,3052	
E2000111.00172A26	4,0399	8,2314	4,1915	
E2000111.00172A27	4,0112	9,1009	5,0897	
E2000111.00172A28	4,0442	8,2796	4,2354	

ES 2 546 793 T3

Nº ID	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Retención bruta (g)	
E2000111.00172A29	4,0291	9,0393	5,0102	
E2000111.00172A30	4,0620	8,4588	4,3968	
E2000111.00172A31	4,1368	8,8352	4,6984	
E2000111.00172A32	4,0673	8,9195	4,8522	*
	130,1747		149,4028	
* marca los bloques que tienen una retención bruta que entra dentro de ± 5 % de la media del grupo				

A partir de los 32 bloques de PAS tratados como anteriormente, se eligieron 6 bloques que tienen una retención bruta que entra dentro de un ± 5 % de la media del grupo y se enumeran en la Tabla 9. Se trataron los bloques y se realizaron los cálculos como se describe en el Ejemplo 1B. Se retuvieron un total de 29,7411 g de disolución de imbibición de 1485 ppm de cobre o se retuvieron 0,04417 g de cobre.

5 Tabla 9. Pesos de bloques de madera de PAS en diferentes etapas del tratamiento

Nº ID	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Retención bruta diferencial (g)	Peso antes de lixiviación (g)	Peso después de lixiviación (g)	Diferencia (g)
E2000111.00172A7	4,0554	9,0485	4,9931	4,1022	4,0064	0,1156
E2000111.00172A8	4,0819	9,0566	4,9747	4,1506	4,0279	0,1227
E2000111.00172A11	4,0455	9,0284	4,9829	4,1022	3,9829	0,1193
E2000111.00172A12	4,0474	8,9949	4,9475	4,0979	3,9902	0,1077
E2000111.00172A13	4,0632	9,0342	4,9710	4,1181	4,0047	0,1134
E2000111.00172A18	4,0659	8,9378	4,8719	4,1128	4,002	0,1108
	24,3593		29,7411	24,7036	24,0141	

C) Retención de la disolución amoniacal de complejo de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre en madera

10 Se sometieron los 6 bloques seleccionados en el Ejemplo 2B a lixiviación como se describe en el Ejemplo 1C. Se dan los resultados en la Tabla 10. Se trataron 6 bloques de control no tratados, se lixiviaron como anteriormente y se titularon con tiosulfato 0,00937 N, procurando 0,000178 g de fondo de cobre lixiviable. Se restó esta cantidad de cobre de la cantidad total de cobre que se lixivió de los bloques tratados (0,003294 g, Tabla 10), dando 0,003116 g de cobre lixiviado del conservante. La cantidad de cobre inicialmente embebida en la madera era de 0,04417 g. Por lo tanto, solo aproximadamente un 7,05 % = $[(0,003116/0,04417)(100)]$ del cobre se lixivaba de la madera en estas condiciones de lixiviación vigorosas. Este resultado muestra que hay una excelente retención de cobre en la madera cuando se compleja con copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado.

Después de lixiviar, se pesaron los bloques. Se dan los pesos de bloque (peso después de la prueba de lixiviación) en la Tabla 9 anterior. Este dato muestra que los bloques pesan ligeramente menos después de la lixiviación.

Tabla 10. Lixiviación de cobre de bloques de PAS tratados con disolución amoniacal de complejo de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre

Horas	Vol. de tiosulfato 0,00919 N	g de Cu en el lixiviado	g de Cu restante en los bloques calculados
0	0,00	0,000000	0,044270
6	2,75	0,001604	0,042566
24	1,30	0,000758	0,041808
48	0,75	0,000438	0,041370
96	0,40	0,000233	0,041137

Horas	Vol. de tiosulfato 0,00919 N	g de Cu en el lixiviado	g de Cu restante en los bloques calculados
144	0,15	0,000087	0,041050
192	0,10	0,000058	0,040992
240	0,10	0,000058	0,040934
288	0,10	0,000058	0,040876
336	0,00	0,000000	0,040880
384	0,00	0,000000	0,040880
Totales	5,65	0,003294	

Se analizó el contenido de cobre restante de los bloques por incineración. Se dejaron secar los bloques a temperatura ambiente y se calentaron entonces los 6 bloques conjuntamente a 250 °C durante 2 horas, y entonces a 580 °C durante 18 horas. Se dan la cantidad de ceniza resultante y el peso de la muestra de madera inicial en la Tabla 11.

5 Tabla 11. Muestra de madera inicial y pesos de ceniza

Peso de crisol + tapa + muestra (g)	115,6366
Peso de crisol + tapa (g)	91,6237
Peso de muestra (g)	24,0129
Peso de crisol + ceniza + tapa (g)	91,7647
Peso de ceniza (g)	0,141

10 Se analizó en el residuo el cobre mediante la adición de 1 g de ácido sulfúrico y 50 ml de agua desionizada al residuo en un bote, y se continuó siguiendo el procedimiento de titulación anteriormente descrito. Mediante XRF, se encontró que estaban presentes otros metales tales como manganeso, hierro, arsénico y plomo en la ceniza. Estos metales estaban unidos a la madera de tal modo que no eran titulables en el lixiviado, pero eran titulables por tiosulfato/yoduro de la ceniza. Se encontró que la cantidad de cobre en la ceniza, determinada por titulación, era de 91,7 % del contenido de metal tituable. Mediante titulación de la ceniza, la cantidad de cobre que permanecía en los bloques tratados después de la lixiviación era de 0,0416 g. Por tanto, mediante el ensayo de incineración, se lixiviaba un 5,82 % de cobre de los bloques (0,00257 g lixiviados de 0,044170 g iniciales). A partir de la ceniza total de los 6 bloques tratados y lixiviados, se obtuvieron 0,141 g de ceniza. Mediante análisis de XRF, la ceniza contenía un 28,7 % de cobre o 0,0399 g de cobre, dando como resultado una pérdida calculada de cobre de un 9,67 %. Los diversos métodos de determinación del porcentaje de cobre lixiviado de los bloques coinciden bien entre sí, puesto que estos métodos de análisis son bastantes diferentes. Los resultados se dan en la Tabla 12.

15 Tabla 12. Comparación de los cálculos de pérdida de cobre

Métodos analíticos	% de Cu perdido
Titulación de lixiviados	7,05
Titulación de bloques incinerados	5,82
XRF de ceniza	9,67

20 C) Preparación y ensayo ambiental de estacas de Fahlstrom tratadas con disolución amoniacal de complejo de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre

Selección y preparación de estacas de Fahlstrom

Los siguientes métodos están basados en la norma AWWA, método E7-01, Sec. 4, 5, 6 y 7 y E11-97.

25 Se obtuvieron tableros de PAS de 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 24384 cm (5/4" x 12" x 8 pies) en Delaware County Supply (Boothwin, PA). Se cortaron los tableros en estacas de Fahlstrom de 4 mm x 38 mm x 254 cm (0,156" X 1,5" X 10") de tamaño (norma AWWA, método E7-01, Sec 4.2, con la excepción de que los tableros se serraron sin equilibrado). Se segregaron las estacas por inspección visual (norma AWWA, método E7-01, Sec. 4.1) y se eliminaron las estacas que tenían nudos, fisuras, resina y bolsas de savia, signos de infección por moho, manchas y hongos destructores de la madera. Se clasificaron las estacas

restantes en grupos por peso (norma AWPA, método E7-01, Sec. 5). Se eligieron estacas de peso entre 20 y 25 g para el experimento de imbibición y se dispusieron en una cámara de ambiente controlado a 23 °C y HR del 50 % (modelo 1-60LLVL Humidity Cabinet, Percival Scientific Inc., Boone, IO) durante 21 días (norma AWPA, método E7-01, Sec. 4 y E11-97, Sec. 3). Después del equilibrado en la cámara ambiental, se identificó cada estaca por un número pintado. Se pesó entonces cada estaca, se dimensionó y se registraron los resultados.

Se llevó a cabo el tratamiento de las estacas de Fahlstrom en un recipiente a presión de acero inoxidable diseñado y fabricado en DuPont Experimental Station (Wilmington, DE). Se suministró la presión por una bomba de diafragma (modelo S216J10; Sprague Products Div. of Curtiss-Wright Flow Control Corp., Brecksville, OH). Se construyó el recipiente a presión a partir de tubería de A/I de cédula 80 que mide 12,7 cm (5") de diámetro y cerrada en cada extremo con bridas y topes de A/I. La longitud de la tubería variaba dependiendo de la longitud de la madera para tratar. Típicamente, se eligió una longitud de 101,6 cm (40") para tratar especímenes de madera de 38" (96,5 cm). Se añadieron otras longitudes de tubería mediante bridas para ampliar la longitud del recipiente a presión para acomodar especímenes de 243,84 cm (8 pies) o se usaron longitudes más cortas de tubería para tratar especímenes de 25,4 cm (10").

Se cargaron lotes de 10 estacas marcadas en un armazón de separación de acero inoxidable (para simular el apilamiento con rastreles, que es la separación física de los maderos disponiendo piezas pequeñas de madera entre los tableros para separarlos), así como 2 estacas testigo (en total 12 estacas) y se dispusieron en el recipiente a presión. Se selló el recipiente a presión y se aplicó un vacío de 93,08 kPa durante un periodo de 30 minutos. Se rompió el vacío mediante la introducción del fluido de imbibición, la disolución amoniacal de sal de cobre de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado preparada en el Ejemplo 4A, para rellenar el recipiente a presión y cubrir la madera. Se retiraron las bolsas de aire haciendo circular fluido de imbibición a través del recipiente y se aplicó una presión de 1136 kPa con una bomba de diafragma durante un periodo de 30 minutos. Se liberó la presión y se dejaron equilibrar las estacas en la disolución de imbibición durante 15 minutos. Se drenó el recipiente a presión y se retiró el armazón de tratamiento portador de las estacas. Se limpiaron ligeramente las estacas con una toalla de papel y se secaron. Las estacas de Fahlstrom ganaron peso de manera similar a las estacas de las Tablas 1 y 2, lo que indicaba que la disolución amoniacal de complejo de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre se embebía exitosamente en la madera.

Las estacas de Fahlstrom descritas se dispusieron en el terreno, según la norma AWPA E7-01, en Hialeah, FL, Starke, FL, Newark, DE y LaPlace, LA. Se dispusieron también estacas adicionales tratadas con diluciones 1:2 y 1:4 de la misma disolución de tratamiento en el terreno en los mismos sitios. Además, se dispusieron estacas de control no tratadas en el terreno de cada localización. Se aleatorizó la colocación de las estacas en los sitios de prueba según la norma AWPA E7-01. Se evaluó en las estacas tratadas con disolución de tratamiento no diluida en Hialeah, FL la descomposición a los 11, 17 y 23 meses frente a estacas de control no tratadas según la norma AWPA E7-01, y se dan los resultados en la Tabla 13. Las estacas tratadas exhibieron mucha menos descomposición fúngica que las estacas de control.

Tabla 13. Clasificación de la descomposición de estacas de Fahlstrom tratadas con disolución amoniacal de complejo de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado y ensayadas en Hialeah, FL.

Instalada el 21-09-04			17/8/2005	2/2/2006	1/8/2006
			11 meses	17 meses	23 meses
Tratamiento	ID de estaca		Descomposición	Descomposición	Descomposición
1485 ppm de Cu/EAM hidrolizado	199-04		10	10	9,5
	199-09		10	10	9
	199-13		10	10	10
	199-14		10	10	9,5
	199-15		10	10	9,5
	199-18		10	10	9
	199-21		10	10	9
	199-25		10	10	9,5
	199-36		10	10	9,5
	199-43		10	10	9
	Media		10	10	9,35
	DE		0	0	0,32

ES 2 546 793 T3

Instalada el 21-09-04			17/8/2005	2/2/2006	1/8/2006
			11 meses	17 meses	23 meses
Tratamiento	ID de estaca		Descomposición	Descomposición	Descomposición
Controles no tratados	188-11		9	8	4
	188-12		0	0	0
	188-13		0	0	0
	188-14		0	0	0
	188-15		0	0	0
	188-16		9	9	4
	188-17		0	4	Faltante
	188-18		0	0	0
	188-19		0	0	0
	188-20		0	0	0
	Media		1,8	2,1	0,89
	DE		3,79	3,42	1,66

Se clasificaron las estacas tratadas con las disoluciones no diluida y diluida ensayadas en los sitios de Starke, Newark, y LaPlace en los momentos enumerados en la Tabla 14, y se comparan las medias de los resultados de descomposición e insectos de estos sitios con las medias en el sitio Hialeah a los 17 meses en la Tabla 14.

5 Tabla 14. Medias de clasificaciones de descomposición y daño por insectos de estacas de Fahlstrom tratadas con disolución amoniacal de complejo de copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado y cobre y ensayadas en cuatro sitios

Localización	Tratamiento: conc. en ppm	Tiempo (meses)	Descomposición media	Daño por insectos medio
Starke, FL	Cu1485/EAM hidrolizado	18	9,4	10
	Cu742/EAM hidrolizado	18	8,7	9,7
	Cu371/EAM hidrolizado	18	9,1	8,9
	Control	18	4,8	4,4
Newark, DE	Cu1485/EAM hidrolizado	12	9,65	9,9
	Cu742/EAM hidrolizado	12	9,7	10
	Cu371/EAM hidrolizado	12	8,95	9,8
	Control	12	7,9	9,4
Hialeah, FL	Cu1485/EAM hidrolizado	17	10	xxxx
L	Cu742/EAM hidrolizado	17	9,1	xxxx
	Cu371/EAM hidrolizado	17	7,6	xxxx
	Control	27	2,1	xxxx

Localización	Tratamiento: conc. en ppm	Tiempo (meses)	Descomposición media	Daño por insectos medio
LaPlace, LA	Cu1485/EAM hidrolizado	7	9,9	10
	Cu742/EAM hidrolizado	7	9,6	10
	Cu371/EAM hidrolizado	7	9,2	10
	Control	7	8,9	9,9
xxxx significa que no se observó daño por insectos en ese sitio				

5 Se observó por el daño a los controles una fuerte y extensa protección mediante todas las disoluciones de tratamiento en los sitios Hialeah y Starke, FL. Hay poca descomposición y daño por insectos en los sitios de Newark y LaPlace a los 12 y 7 meses, respectivamente. Se espera que, durante periodos más largos de tiempo, Las estacas de descomposición tratadas en los sitios de Newark y LaPlace mostrarán menos ataque fúngico y daño por insectos con respecto a los controles.

Ejemplo 5

Ejemplo comparativo: Insolubilidad del complejo de cobre/celulosa en disolución amoniacal

10 Se realizó el siguiente experimento para mostrar que no todos los polímeros que forman sales de cobre pueden solubilizarse en amoniaco acuoso. Como se muestra a continuación, el producto resultante era una masa viscosa que no pudo usarse para embeber madera, así que no pudo usarse como conservante de la madera.

15 Se dispusieron 250 g de agua y 5 g de celulosa sulfato en un vaso de precipitados de 500 ml. Se agitó la mezcla y se calentó a ebullición para disolver la celulosa sulfato. Se enfrió la temperatura ambiente la disolución siruposa y se añadió a una disolución preparada a partir de 3,7 g de sulfato de cobre pentahidratado en 50 ml de agua. Se formó una disolución viscosa verde que era inadecuada para la conservación de madera debido a que la sal de cobre del celulosa sulfato era soluble en agua y no se fijaría a la madera. Se combinaron entonces 3 ml de esta disolución con 4 ml de hidróxido de amonio conc. Dio como resultado una masa viscosa que, debido a su insolubilidad en agua, era inadecuada para un tratamiento a presión de madera.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para conservar material celulósico, o un artículo que comprende material celulósico, que comprende poner en contacto el material o artículo celulósico con una composición acuosa que comprende mezclados (a) un complejo que comprende (i) iones de cobre, iones de cinc o una mezcla de los mismos y (ii) un copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado de peso molecular de al menos aproximadamente 2.000 y (b) amoniaco y/o etanolamina; en el que el componente (b) está presente en una cantidad suficiente para solubilizar el complejo, y en el que el copolímero es un copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado, un copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado o una mezcla de los mismos.
- 10 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el copolímero tiene un peso molecular entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 1.000.000.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el copolímero tiene un peso molecular entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 80.000.
- 15 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición comprende adicionalmente un componente (c) seleccionado de uno o ambos de un componente antifúngico adicional y un componente termicida adicional.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material celulósico se selecciona del grupo consistente en madera, maderos, contrachapado, tablero de virutas orientadas, celulosa, hemicelulosa, lignina, algodón y papel.
- 20 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende sumergir, cepillar, pulverizar, recubrir por pintado, rodillos o tratar a presión el material o artículo celulósico con la composición.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente una etapa de incorporación del material o artículo celulósico a una estructura o a un dispositivo consumible.
- 25 8. Material celulósico, o un artículo que comprende un material celulósico, en el que se adsorbe sobre y/o se absorbe en el material celulósico una composición acuosa que comprende mezclados (a) un complejo que comprende (i) iones de cobre, iones de cinc o una mezcla de los mismos y (ii) un copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado de peso molecular de al menos aproximadamente 2.000 y (b) amoniaco y/o etanolamina; en el que el componente (b) está presente en una cantidad suficiente para solubilizar el complejo y en el que el copolímero es un copolímero de octeno hidrolizado/anhídrido maleico, un copolímero de estireno hidrolizado/anhídrido maleico o una mezcla de los mismos.
- 30 9. El material o artículo de la reivindicación 8, en el que el material celulósico se selecciona del grupo consistente en madera, papel, celulosa, algodón, lignina y hemicelulosa.
10. Una estructura o dispositivo consumible que comprende el material o artículo celulósico de la reivindicación 8.
- 35 11. Una composición acuosa que comprende mezclados (a) un complejo que comprende (i) iones de cinc o una mezcla de iones de cobre e iones de cinc y (ii) un copolímero de olefina/anhídrido maleico hidrolizado de peso molecular de al menos aproximadamente 2.000 y (b) amoniaco y/o etanolamina; en la que el componente (b) está presente en una cantidad suficiente para solubilizar el complejo y en la que el copolímero es un copolímero de octeno/anhídrido maleico hidrolizado, un copolímero de estireno/anhídrido maleico hidrolizado o una mezcla de los mismos.
- 40 12. La composición de la reivindicación 11, que comprende adicionalmente un componente (c) seleccionado de uno o ambos de un componente antifúngico adicional y un componente termicida adicional.
13. La composición de la reivindicación 11 o 12, en la que el copolímero tiene un peso molecular entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 1.000.000.
- 45 14. La composición de la reivindicación 11 o 12, en la que el copolímero tiene un peso molecular entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 80.0000.

Figura 1

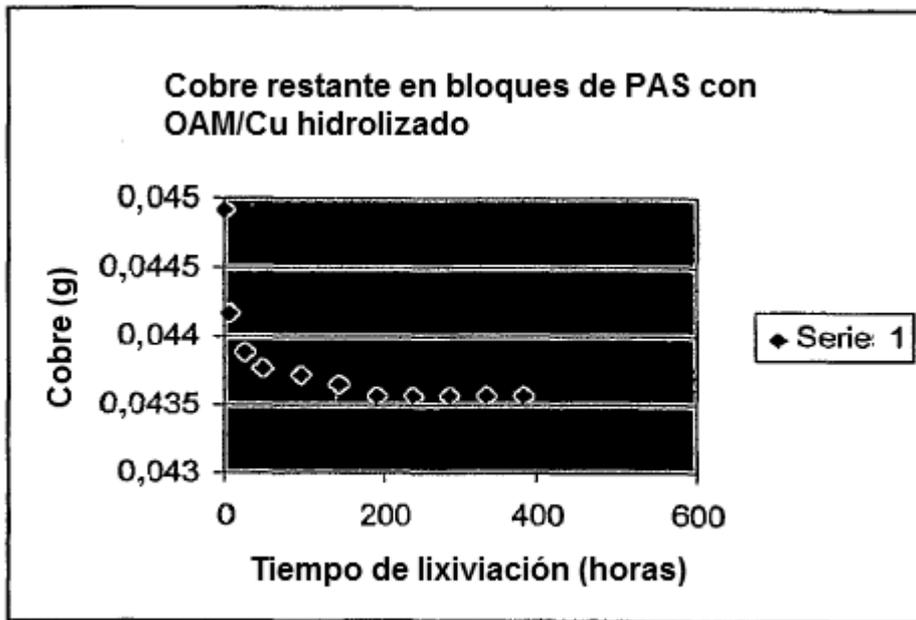


Figura 2

