

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 002**

51 Int. Cl.:

**A01N 59/16** (2006.01)

**A01N 59/20** (2006.01)

**B27K 3/22** (2006.01)

**A01N 25/30** (2006.01)

**A01N 33/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2012 E 12784640 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2775846**

54 Título: **Aditivos para usar en la conservación de la madera**

30 Prioridad:

**04.11.2011 GB 201119139**

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

**30.08.2016**

73 Titular/es:

**ARCH TIMBER PROTECTION LIMITED (100.0%)  
Wheldon Road  
Castleford West Yorkshire WF10 2JT, GB**

72 Inventor/es:

**HUGHES, KEVIN;  
MARS, CRAIG ANDREW y  
HUGHES, ANDREW**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 581 002 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**

Aditivos para usar en la conservación de la madera

5 La presente invención se refiere a formulaciones conservantes de la madera y a métodos para tratar la madera y otro material celulósico. En particular se refiere a formulaciones que contienen un polímero cargado positivamente que mejora la penetración de los ingredientes activos, también presentes en la formulación, en la madera u otro material celulósico.

10 Hoy en día existen en el mercado muchos tipos de tratamientos para conservación de la madera. Estos se pueden aplicar directamente a la superficie, en pintura, o por tratamientos de inmersión por vacío y presión. Durante la aplicación industrial de agentes de conservación, el maderaje se impregna normalmente con la disolución de tratamiento para lograr la penetración de tipo cortical o celular completa en el sustrato.

Dependiendo de la especie de madera a tratar y el uso final, la profundidad de penetración de la disolución conservante en el maderaje puede tener una incidencia significativa en la vida útil del maderaje tratado.

15 Una planta típica de tratamiento industrial consistirá en un depósito de almacenamiento para mantener la disolución de tratamiento y un autoclave. El maderaje se carga en el autoclave y éste se inunda después con disolución de tratamiento. Se aplican combinaciones de vacío y presión para lograr la penetración requerida de agente de conservación en el maderaje.

20 Durante el proceso de tratamiento se usa una cantidad de disolución conservante de manera que sea absorbida en el maderaje. Esto representa normalmente una cantidad relativamente pequeña del volumen total de disolución usada para inundar el autoclave. Esto genera un escenario en el que la disolución de tratamiento se expone repetidamente al maderaje. La edad media de la disolución de tratamiento aumenta en función de las frecuencias de renovación de la disolución. Esta se puede extender desde varios días a muchos meses. Por tanto la disolución se expone repetidamente al maderaje.

25 Se ha observado que la capacidad del agente de conservación para penetrar en el sustrato del maderaje a medida que la disolución se expone repetidamente al maderaje puede deteriorarse muy significativamente. Esto puede tener consecuencias significativas en la vida útil del artículo tratado.

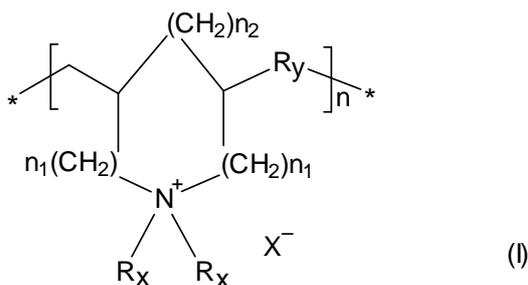
Los agentes de conservación de la madera tienden a ser neutros o alcalinos y los pHs altos pueden disolver las sustancias químicas que se encuentran en el maderaje y durante el proceso de impregnación el maderaje genera subproductos aniónicos. Esta combinación de subproductos aniónicos y extractos de maderaje pueden dificultar entonces la penetración de los agentes de conservación de la madera a través del maderaje.

30 Se ha descubierto que la adición de ciertos polímeros muy catiónicos a las disoluciones conservantes de la madera puede mejorar significativamente las absorciones de disoluciones conservantes y la penetración en la madera a tratar.

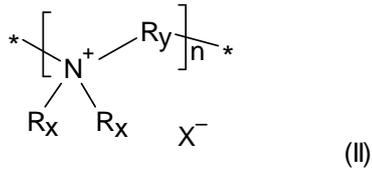
35 Los documentos WO 2011/080051, WO 2009/092775 y Nikiforova et al. en el Russian Journal of Applied Chemistry (2010) vol. 83, no 7, pp 1170-1175 describen formulaciones con uno o más de los componentes de las formulaciones de la presente invención, pero no describen o sugieren las formulaciones de la presente invención o su capacidad para mejorar la absorción de los biocidas contenidos en ellas.

40 Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención proporciona una formulación conservante de la madera que comprende un agente biocida que es un ión de cobre o de cinc complejoado con un compuesto aminado seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, una amina soluble en agua o alcanolamina y un ácido aminocarboxílico, y un polímero catiónico seleccionado del grupo que consiste en:

(i) un compuesto de la fórmula (I)

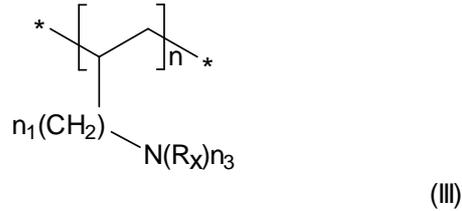


(ii) un compuesto de la fórmula (II)



; y

(iii) un compuesto de la fórmula (III)



en las que:

$n = 3$  a 5000;

$n_1 = 0, 1$  ó 2;

5  $n_2 = 0$  ó 1;

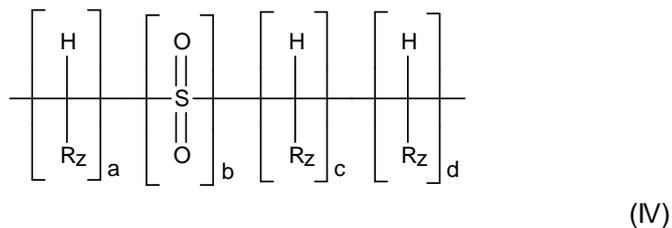
$n_3 = 2$  ó 3 y cuando  $n = 3$  el átomo de nitrógeno lleva una carga positiva y un contraión  $\text{X}^-$  está presente;

los grupos  $\text{R}_x$ , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico, alquenoilo, alquinilo, alcanoxilo, arilo,  $-(\text{C}=\text{O})\text{H}$ ,  $-(\text{C}=\text{O})\text{R}_n$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}_n$ ,  $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}_n$ ,  $\text{CH}_2\text{NR}_n\text{R}_n$ ,  $-(\text{C}=\text{O})\text{NR}_n\text{R}_n$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-(\text{CH}_2)_{\text{n}_4}-\text{O}-\text{R}_n$ , en los que:

10 los grupos  $\text{R}_n$ , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico, alquenoilo, alquinilo, alconoxilo o arilo;

$n_4 = 2$  ó 3;

$\text{R}_y$  es de la fórmula (IV)



en la que;

15  $\text{R}_z = \text{H}$  o  $\text{OH}$ ;

$a = 0$  a 10;

$b = 0$  ó 1;

$c = 0$  a 10;

$d = 0$  a 10;

20  $\text{X}^-$  es cualquier anión seleccionado de cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, sulfato, fosfato, carboxilato especialmente propionato y lactato, carbonato, bicarbonato, nitrato, nitrito, hidróxido, cianuro; y

\* representa los enlaces que conectan las unidades repetitivas en la cadena principal del polímero.

Los grupos  $R_x$  son preferiblemente de  $C_{1-22}$ , más preferiblemente de  $C_{1-16}$ , por ejemplo alquilo( $C_{1-8}$ ), alquenilo, alquinilo o alcanoxilo, o de  $C_{5-22}$ , más preferiblemente arilo de  $C_{6-10}$ .

5 Del mismo modo, los grupos  $R_n$  son preferiblemente de  $C_{1-22}$ , más preferiblemente de  $C_{1-16}$ , por ejemplo alquilo( $C_{1-8}$ ), alquenilo, alquinilo o alcanoxilo, o de  $C_{5-22}$ , más preferiblemente arilo de  $C_{6-10}$ . Los grupos arilo pueden ser heteroaromáticos.

El peso molecular de los polímeros anteriores es normalmente de hasta 1.000.000, preferiblemente hasta 500.000, preferiblemente al menos 1.000, más preferiblemente entre 1.000 y 50.000.

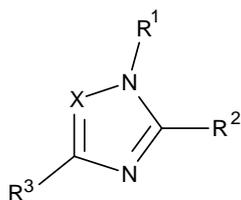
10 Como se discute con más detalle más adelante, muchos agentes de conservación de la madera contienen compuestos metálicos biocidas, tales como compuestos de cobre, en los que el ión metálico actúa como fungicida primario. Se conoce en la técnica el uso de compuestos que contienen nitrógeno, tales como monoetanolamina, como agentes complejantes para el ión metálico para mejorar la distribución del metal en la madera. En tales sistemas el compuesto nitrogenado complejante está normalmente presente entre 5 y 25% en peso de los ingredientes de la formulación concentrada que se fabrica para conservación de la madera. En cambio, según la presente invención, en donde los polímeros catiónicos no se incluyen con fines de complejar un ión de cobre u otro metálico sino para manejar extractos cargados negativamente y subproductos, la formulación para conservación de la madera contiene preferiblemente 0,01 a 4%, más probablemente 0,05 a 2% en peso de un polímero catiónico como se ha definido anteriormente, más preferiblemente 0,1 a 1%, lo más preferiblemente 0,15 a 0,6%. Estos valores se refieren a la cantidad de polímero catiónico presente en el concentrado conservante de la madera como el fabricado y suministrado al sitio de tratamiento. Tales formulaciones se diluyen normalmente con agua para formar disoluciones de tratamiento que son disoluciones al 2-6% sobre una base de m/v (masa/volumen). Por tanto, la cantidad de polímero catiónico aplicado a la madera será proporcionalmente menor en términos del porcentaje en peso de la disolución de impregnación.

25 Las formulaciones conservantes de la madera de la invención pueden comprender uno o más de los siguientes agentes activos; biocidas que contienen boro tales como ácido bórico, óxidos y sales del mismo y fungicidas orgánicos que incluyen amidas fungicidas tales como procloraz, pentiopirad, diclofluanida, toliifluanida; anilidas fungicidas tales como sedaxane y penflufeno; anilnopyrimidinas fungicidas tales como pirimetanilo, ciprodinil o mepanipirim; compuestos aromáticos fungicidas tales como clortalonil, cresol, dicloran, pentaclorofenol, pentaclorofenol sódico, 2-(tiocianatometil)-1,3-benzotiazol (TCMBC), diclorofeno, fludioxonilo y 8-hidroxiquinolina; compuestos heterocíclicos fungicidas tales como dazomet, fenpropimorf, betoxazina y ácido deshidoacético; 30 estrobilurinas tales como azoxistrobina; compuestos de amonio cuaternario; azoles; isotiazolonas; HDO potásico (sal potásica de 1-óxido de ciclohexilhidroxidiazeno); compuestos de pyrion tales como piritiona sódica, piritiona de cinc, piritiona de cobre, 1-hidroxi-2-piridinona y disulfuro de pyrion y sus mezclas. Agentes fungicidas orgánicos particularmente preferidos son compuestos de amonio cuaternario, azoles, y sus mezclas.

35 Los compuestos de amonio cuaternario preferidos son compuestos de alquiltrimetilamonio cuaternario tales como cloruro de cocotrimetilamonio; compuestos de dialquildimetilamonio cuaternario tales como cloruro de didecildimetilamonio, carbonato de didecildimetilamonio, bicarbonato de didecildimetilamonio, cloruro de dioctildimetilamonio y cloruro de octildecildimetilamonio, o sus mezclas; sales de alquildimetil o dietilbencilamonio tales como cloruro de benzalconio e hidróxido de benzalconio; compuestos de amonio cuaternario polietoxilado tales como propionato de N,N-didecil-N-metil-poli(oxietil)-amonio (Bardap 26) o lactato de N,N-didecil-N-metil-poli(oxietil)- 40 amonio; y compuestos de piridinio N-sustituídos tales como cloruro de cetilpiridinio.

Los compuestos de amonio cuaternario particularmente preferidos son cloruro de benzalconio, cloruro de didecildimetilamonio y carbonato de didecildimetilamonio, con cloruro de didecildimetilamonio y carbonato de didecildimetilamonio que son los más preferidos.

45 El compuesto azólico, es decir, un compuesto que comprende un grupo azol, puede ser un imidazol o un 1,2,4-triazol y se representa preferiblemente por la fórmula general (V)



(V)

en donde

X indica  $CR^4$  o N;

R<sup>1</sup> indica hidrógeno o un grupo de C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> lineal, ramificado, cíclico, aromático o cualquiera de sus combinaciones, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido

en donde cualquier átomo de carbono distinto a los unidos al átomo de nitrógeno mostrado en la fórmula (V) puede ser reemplazado con un heteroátomo opcionalmente sustituido;

- 5 R<sup>2</sup> indica hidrógeno, alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), alqueno(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>), aromático de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, heteroaromático de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> o carbamato de alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); y

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> indican hidrógeno; o

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> conjuntamente pueden proporcionar un grupo bencimidazol (es decir, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se pueden combinar para formar -(CH)<sub>4</sub>).

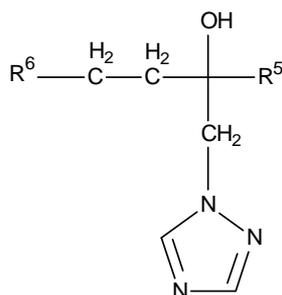
- 10 Las formulaciones de la invención pueden contener uno o más compuestos azólicos, tales como mezclas de un imidazol y un 1,2,4-triazol, o mezclas de dos o más 1,2,4-triazoles. Sin embargo, se prefiere usar 1,2,4-triazoles en las formulaciones de la invención.

El compuesto imidazólico incluye un anillo diinsaturado de cinco miembros compuesto por tres átomos de carbono y dos átomos de nitrógeno en posiciones no adyacentes. El compuesto imidazólico puede ser un bencimidazol. Los compuestos preferidos incluyen tiabendazol, imazalilo, carbendazima y procloraz.

- 15 El compuesto 1,2,4-triazol incluye un anillo diinsaturado de cinco miembros compuesto por tres átomos de nitrógeno y dos átomos de carbono en posiciones no adyacentes.

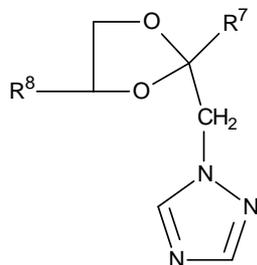
El compuesto 1,2,4-triazol incluye un anillo diinsaturado de cinco miembros compuesto por tres átomos de nitrógeno y dos átomos de carbono en posiciones no adyacentes.

Los compuestos triazólicos preferidos incluyen un compuesto triazólico seleccionado de compuestos de la fórmula (VI):



- 20 en donde R<sup>5</sup> representa un grupo alquilo(C<sub>1-5</sub>) ramificado o de cadena lineal (por ejemplo, *t*-butilo) y R<sup>6</sup> representa un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de átomos de halógeno (por ejemplo, cloro, flúor o bromo) o grupos alquilo(C<sub>1-3</sub>) (por ejemplo metilo), alcoxilo(C<sub>1-3</sub>) (por ejemplo metoxi), fenilo o nitro.

Alternativamente, el compuesto triazólico se selecciona convenientemente de compuestos de la fórmula (VII):



- 25 en donde R<sup>7</sup> es como se ha definido para R<sup>6</sup> anteriormente y R<sup>8</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C<sub>1-5</sub>) ramificado o de cadena lineal (por ejemplo *n*-propilo).

Los triazoles particularmente preferidos incluyen, pero no se limitan a, triadimefon, triadimenol, triazbutilo, propiconazol, ciproconazol, difenoconazol, fluquinconazol, tebuconazol, flusilazol, uniconazol, diniconazol, bitertanol, hexaconazol, azaconazol, flutriafol, epoxiconazol, tetraconazol, penconazol, ipconazol, protioconazol y sus mezclas.

- 30 En particular, preferiblemente la formulación conservante de la madera comprende un ión cobre biocida. El cobre biocida se puede incluir convenientemente en la formulación en forma de sales de cobre inorgánicas, tales como

carbonato, bicarbonato, sulfato, nitrato, cloruro, hidróxido, borato, fluoruro u óxido. Alternativamente, el cobre puede estar en forma de una simple sal orgánica, tal como formiato o acetato, o como un complejo tal como N-nitroso-N-ciclohexil-hidroxilamina-cobre (cobre-HDO) o piritiona de cobre (1,1'-dióxido de bis(2-piridiltio)cobre, CAS número 14915-37-8).

- 5 Preferiblemente, el ión cobre biocida es un ión cobre (II). Las formas preferidas de cobre (II) incluyen carbonato básico de cobre ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), acetato de cobre (II), hidróxido de cobre (II), óxido de cobre (II) y sulfato de cobre (II) pentahidratado, con el carbonato básico de cobre que es el más preferido. Los compuestos de cobre (I) preferidos que se pueden usar son óxido de cobre (I) y cobre-HDO.

- 10 Compuestos de cobre biocidas particularmente preferidos se seleccionan de carbonato básico de cobre, acetato de cobre (II), sulfato de cobre (II) pentahidratado, hidróxido de cobre (II), óxido de cobre (II), óxido de cobre (I), y cobre-HDO.

- 15 En realizaciones alternativas preferidas, el ión metálico biocida puede ser un ión de cinc biocida. El cinc biocida se puede incluir convenientemente en la formulación en forma de sales inorgánicas de cinc, tales como carbonato, bicarbonato, cloruro, hidróxido, borato, óxido o fosfato. Alternativamente el cinc puede estar en forma de un compuesto orgánico de cinc tal como una simple sal orgánica, tal como formiato o acetato, o como un complejo tal como N-nitroso-N-ciclohexil-hidroxilamina-cinc (cinc-HDO), naftenato de cinc o piritiona de cinc (1,1'-dióxido de bis(2-piridiltio)cinc – CAS número 13463-41-7).

Los compuestos de cinc preferidos incluyen óxido de cinc, carbonato de cinc, cloruro de cinc, borato de cinc y piritiona de cinc, con el óxido de cinc, carbonato de cinc y borato de cinc que son los más preferidos.

- 20 El metal está presente en la formulación de la invención como un ión metálico disuelto. Se conocen en la técnica métodos adecuados para disolver iones metálicos tales como cobre y cinc, por ejemplo del documento WO93/02557. Agentes complejantes adecuados para el ión de cobre o de cinc son el amoníaco; aminas solubles en agua y alcanolaminas capaces de complejarse con cationes de cobre o de cinc y ácidos aminocarboxílicos tales como glicina, ácido glutámico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido hidroxietildiaminotriacético, ácido nitrilotriacético y N-dihidroxietilglicina. Cuando los agentes complejantes son de naturaleza ácida pueden utilizarse ya sea como ácidos libres o como sus sales de metales alcalinos o de amonio. Estos agentes complejantes se pueden usar solos o en combinación unos con otros. Los agentes complejantes preferidos se seleccionan de alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monopropanolamina, dipropanolamina, y tripropanolamina. Se prefieren las etanolaminas, con la monoetanolamina que es particularmente preferida.

- 30 Las formulaciones de la invención comprenden un agente biocida que es un ión de cobre o de cinc complejado con un compuesto aminado seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, una amina soluble en agua o alcanolamina y un ácido aminocarboxílico. En esta memoria se discuten compuestos aminados preferidos, y compuestos aminados particularmente preferidos son amoníaco, monoetanolamina y aminas primarias, secundarias y terciarias que incluyen un alquilo ( $\text{C}_{8-14}$ ), preferiblemente alquilo ( $\text{C}_{12}$ ), por ejemplo laurilamina o dimetil-laurilamina.

- 35 Alternativamente consideradas, las formulaciones preferidas contienen un compuesto de cinc o de cobre y un compuesto aminado seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, una amina soluble en agua o alcanolamina y un ácido aminocarboxílico. El compuesto aminado forma complejo con el ión metálico para disolverlo.

- 40 En algunas realizaciones, en particular cuando la formulación contiene cinc, puede ser conveniente tener dos agentes disolventes y/o complejantes, por ejemplo un compuesto aminado como se ha discutido anteriormente y una sal gluconato tal como gluconato sódico.

- 45 Formulaciones conservantes de la madera preferidas de la invención se conocen como sistemas de cobre cuaternarios alcalinos, que comprenden un compuesto de cobre y un compuesto de amonio cuaternario, por ejemplo como se ha definido anteriormente. Formulaciones conservantes de la madera más preferidas contienen un azol como se ha definido anteriormente. Más formulaciones preferidas contienen un compuesto de cobre y un triazol, preferiblemente junto con una alcanolamina. Las formulaciones particularmente preferidas contienen carbonato de cobre presente como un complejo de etanolamina y tebuconazol, por ejemplo como se vende bajo las marcas Tanalith®.

Los polímeros catiónicos preferidos para usar en las formulaciones de la invención incluyen:

Polivinilformamidas,

- 50 Poliamidas,

Polivinilamidas,

Poliaminas, ramificadas o lineales, concretamente poliaminas derivadas de epihalohidrina,

Polivinilaminas (PVAm),

Poli(DADMAC)s,

Poliálaminas (PAAm),

Poli(DADMAC-sulfona)s, y

Copolímeros de vinilamina/vinilformamida.

- 5 Particularmente preferidos son las polivinilaminas, poli(DADMAC) y poli(DADMAC-sulfona) y poliaminas (poliaminas tanto de alto como bajo MW (peso molecular)). El más preferido es una poliamina, en particular una poliamina con un peso molecular de aproximadamente 1.000 a 10.000, por ejemplo 2.000 a 4.000.

10 En algunos casos es preferible preparar la formulación conservante de la madera a partir de dos o más productos poco antes de la administración, por tanto en un aspecto adicional la presente invención proporciona un producto combinado conservante de la madera que comprende,

(a) un agente biocida que es un ión de cobre o de cinc complejo con un compuesto aminado seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, una amina soluble en agua o alcanolamina y un ácido aminocarboxílico; y

(b) un polímero catiónico como se ha definido en esta memoria.

15 El producto contendrá normalmente un primer compartimento o recipiente que contiene una formulación que comprende (a) y un segundo compartimento o recipiente que contiene el polímero (b). El producto puede ser suministrado con instrucciones escritas para mezclar y diluir (en cualquier orden) las dos partes.

20 La formulación o producto se diluye normalmente antes de la aplicación al maderaje como una disolución de impregnación o de tratamiento, la parte que contiene agente biocida de cobre o de cinc se puede diluir primero antes de la adición del polímero. La dilución es preferiblemente con agua, por ejemplo en una relación de concentrado:agua v/v de 10:1 a 200:1, preferiblemente 20:1 a 100:1, más preferiblemente 20:1 a 50:1.

La disolución de tratamiento contendrá preferiblemente 10 ó 50 a 1000 ppm de polímero catiónico, más preferiblemente 50 ó 100 a 500 ppm (ppm = partes por millón en peso).

25 En un aspecto adicional, la invención proporciona un método de conservación de la madera u otro material celulósico que comprende aplicar a la madera u otro material celulósico una formulación de la invención como se ha descrito anteriormente o aplicar los componentes individuales a la madera/material de tal manera que la madera/material recibe efectivamente una formulación de la invención como se ha descrito.

30 La referencia a "componentes individuales" no se debe entender como que requiere la aplicación separada de cada ingrediente activo, sino como que indica que el complemento entero de ingredientes activos y otros no se aplican de forma simultánea. Por tanto, el material se trata de tal manera que significa que recibe eficazmente una formulación de la invención conservante de la madera.

Los tipos de madera que pueden beneficiarse del tratamiento con las formulaciones de la invención incluyen maderaje aserrado, troncos, madera laminada encolada, madera contrachapada, madera estratificada (LVL), productos de materiales compuestos a base de madera tales como tableros de virutas orientadas (OSB), tableros de fibras de densidad media (MDF), tableros de fibras, tableros duros y tableros de partículas.

35 Se entenderá que "madera" en el contexto de esta invención no abarca árboles vivos u otras plantas.

40 Otros materiales celulósicos que pueden beneficiarse del tratamiento con las formulaciones de la invención son sustratos lignocelulósicos, materiales compuestos de madera y plástico, cartón y productos de la construcción con caras de cartón tales como placas de escayola, y materiales celulósicos tales como algodón. También, el cuero, materiales textiles e incluso fibras sintéticas, arpillera, cuerdas y cordajes, así como materiales compuestos de madera. Por conveniencia, la invención se describe con referencia al tratamiento de la madera, pero se apreciará que se pueden tratar de manera análoga otros materiales celulósicos. La referencia al tratamiento de la "madera" o "maderaje" se aplica, mutatis mutandis, a tales sustratos, a menos que sea evidente por el contexto. Preferiblemente, aunque no exclusivamente, las formulaciones se aplican a maderaje aserrado, troncos o madera estratificada, OSB o MDF. Lo más preferiblemente, las formulaciones se aplican a maderaje sin secar.

45 Convenientemente, las formulaciones de la presente invención se aplican como una composición líquida. También se pueden aplicar como un implante sólido o pasta. Preferiblemente, las formulaciones se aplican como una composición líquida, por ejemplo en forma de una emulsión compuesta por pequeñas gotas de líquido disueltas. Preferiblemente, las emulsiones son en forma de una micro-emulsión. El experto en la técnica de preparar emulsiones sabe cómo preparar una emulsión según la invención mediante el uso de disolventes adecuados y  
50 agentes emulsionantes.

Preferiblemente, cuando se aplica en forma líquida, es en una disolución acuosa, pero podrían utilizarse también uno o más disolventes orgánicos o una mezcla de agua y un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos

adecuados incluyen disolventes hidrocarbonados tanto aromáticos como alifáticos tales como aguarrás mineral, destilado de petróleo, queroseno, gasóleos y naftas. También, éteres glicólicos, alcohol bencílico, 2-fenoxietanol, metilcarbitol, carbonato de propileno, benzoato de bencilo, lactato de etilo y lactato de 2-etilhexilo.

5 La aplicación de estas formulaciones puede ser en una o más de inmersión, inundación, pulverización, cepillado u otro medio de revestimiento de superficies o por métodos de impregnación, por ejemplo impregnación a alta presión o doble vacío en el cuerpo de la madera u otro material, siendo todas las técnicas bien conocidas por el experto en la técnica. La impregnación a presión es particularmente conveniente cuando el sustrato es madera o un material compuesto de madera que se fabrica para convertirse en húmedo durante su vida, por ejemplo madera para marcos de ventanas, maderaje usado por encima del suelo en ambientes expuestos tales como entablados y maderaje usado en contacto con el suelo o ambientes de agua dulce o agua salada.

10 Las formulaciones de la invención se usan preferiblemente en tratamientos de la madera por inmersión, en particular tratamientos por inmersión que utilizan un vacío y/o presión. Por tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un sistema de tratamiento de la madera que comprende un depósito de almacenamiento adaptado para recibir la madera a tratar y en dicho depósito un volumen de disolución de tratamiento que comprende un agente biocida que comprende un ión de cobre o de cinc como se ha definido en esta memoria y un polímero catiónico como se ha definido en esta memoria. Opcionalmente el sistema comprende además un autoclave. Opcionalmente, el sistema comprende medios para aplicar un vacío o presión, por ejemplo 25-95% de un vacío total y 8-12 bares (800-1200 kPa) de presión.

15 Los sustratos hechos de madera o material celulósico que han sido tratados con una formulación o producto o por un método según la invención como se ha descrito en esta memoria, comprenden aspectos adicionales de la presente invención. Además, los sustratos hechos de madera u otro material celulósico que contienen un agente biocida que comprende un ión de cobre o de cinc como se ha definido en esta memoria y un polímero catiónico (por ejemplo una formulación) según la invención comprenden un aspecto adicional de la presente invención.

20 También se describe el uso de formulaciones y productos de la presente invención en el tratamiento o preservación de la madera u otro material celulósico.

Aún en un aspecto adicional, la invención proporciona un método de fabricación de una formulación conservante de la madera que comprende mezclar un agente biocida que comprende un ión de cobre o de cinc como se ha definido en esta memoria y un polímero catiónico como se ha definido en esta memoria.

25 Como se ha descrito anteriormente, los polímeros catiónicos definidos en esta memoria mejoran la penetración de agentes biocidas en la madera tratada; por tanto en un aspecto adicional la presente invención proporciona el uso de un polímero catiónico como se ha definido en esta memoria para mejorar la penetración, en la madera u otro material celulósico, de agentes biocidas que comprenden un ión de cobre o de cinc como se ha definido en esta memoria que se co-administran a la madera u otro material en un método de conservación. "Conservación" (y conservar) se refiere a la protección de la madera u otro material frente a la descomposición por hongos, barrenadores y termitas. También se describe el uso de un polímero catiónico como se ha definido en esta memoria para mejorar el impacto sobre la penetración en la madera (u otro material celulósico) de agentes biocidas que está causado por subproductos aniónicos y extractos del maderaje como parte de un método para conservar la madera u otro material celulósico. Métodos de aplicación y biocidas preferidos están descritos anteriormente.

La invención se describirá más ahora con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes y Figuras en las que:

30 La Figura 1 es un gráfico que muestra los % de aumentos en la absorción de disolución logrados durante la impregnación de una disolución de MEA-cobre en *Pinus sylvestris* con diversos polímeros catiónicos aditivos de la invención.

35 La Figura 2 es un gráfico que muestra los % de aumentos en la absorción de disolución logrados durante la impregnación de una disolución de MEA-cobre en *Pinus sylvestris* con diversas concentraciones de un polímero catiónico aditivo de la invención.

La Figura 3 es un gráfico que muestra el % de aumento en la absorción de disolución logrado durante la impregnación de una disolución de cinc/gluconato/MEA en *Pinus sylvestris* con un polímero catiónico aditivo de la invención.

#### Ejemplo 1

50 Materiales y métodos

Se preparó una disolución acuosa de iones de cobre  $2^+$  haciendo reaccionar carbonato básico de cobre con monoetanolamina (MEA) para dar una concentración de cobre de 5% peso/peso y concentración de MEA de 19,2% peso/peso, equivalente a una relación molar de MEA:cobre de 4:1.

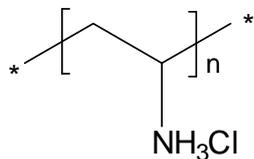
Se prepararon disoluciones acuosas al 3% peso/volumen del complejo aminado de cobre con disoluciones separadas dosificadas con 200 ppm de los polímeros catiónicos aditivos de la presente invención. Los aditivos 1 a 6 se incorporan como sigue:

Aditivo No.	Grupo Químico	CAS No.	Concentración de la disolución de producto, %	Viscosidad, cps, 22°C Sp 2, Sp 60	Peso molecular aproximado	Propiedades físicas			
						pH	Densidad, g/cm <sup>3</sup>	Punto de congelación, °C	Punto de inflamación, °C
1	Poli(vinilamina)	913068-94-7	24	10	1.000-4.000*	4-6	1,12 - 1,14	<0	N/D
2	Poli(amina) de bajo peso molecular	25988-97-0	50	12	2.000-4.000*	4-7	1,12 - 1,16	-3	>100
3	Poli(amina) de alto peso molecular	25988-97-0	55	147	500.000-1.000.000*	4-7	1,12 - 1,16	-3	>100
4	Poli(DADMAC)	26062-79-3	40	45	30.000-50.000	3-4	1,1	-3	N/D
5	Poli(DADMAC-Sulfona)	26470-16-6	40	6	4.000	3	1,14	-5	N/D
6	Poli(alilamina)	30551-89-4	20	15	3.000	12	1,03	-5	N/D

\* son cálculos basados en la viscosidad

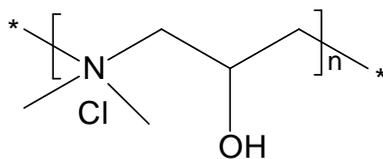
Aditivo 1

Poli(vinilamina), CAS 913068-94-7, cloruro de 2-propen-1-amino, N,N-dimetil-N-2-propen-1-ilo (1:1), polímero con 2-propenamida, descarboxilado, hidroclouros



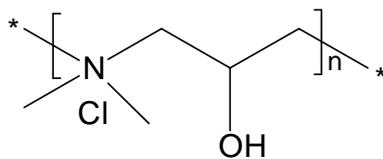
Aditivo 2

5 Poli(amina), poli(cloruro de 2-hidroxiopropildimetilamonio) CAS 25988-97-0, bajo peso molecular



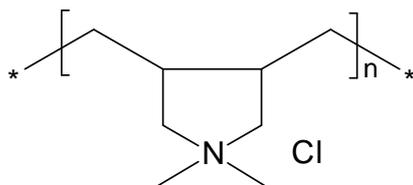
Aditivo 3

Poli(amina), poli(cloruro de 2-hidroxiopropildimetilamonio) CAS 25988-97-0, alto peso molecular



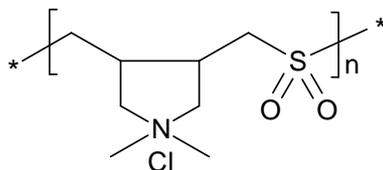
Aditivo 4

Poli(DADMAC) (cloruro de dialildimetilamonio), CAS 26062-79-3



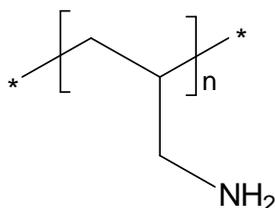
10 Aditivo 5

Poli(DADMAC-sulfona), CAS 26470-16-6



Aditivo 6

Poli(alilamina), CAS 30551-89-4



Se envejecieron disoluciones acuosas del complejo aminado de cobre al 3% peso/volumen que contenía la sustancia activa, para reproducir disoluciones para plantas de tratamiento comerciales, mediante la adición de serrín albura de *Pinus Sylvestris*, 3,5% peso/volumen, y se agitó durante 1 hora. El serrín se filtró de la disolución acuosa de amina y cobre antes del tratamiento de bloques emparejados a realizar.

- 5 Secciones de *Pinus Sylvestris* (12 cm x 12 cm x 2,75 cm) secadas al horno se impregnaron después con disolución al 3% peso/volumen del complejo aminado de cobre, usando un procedimiento de doble vacío.

Procedimiento del tratamiento:

- Pesarse la muestra de maderaje antes del tratamiento.
  - Colocar la muestra de maderaje en un desecador de vacío, aplicar vacío al maderaje, 760 mm de Hg, mantener en vacío durante 20 minutos.
  - Inundar el recipiente a vacío
  - Eliminar el vacío, y remojar a presión atmosférica durante 1 hora
  - Retirar la muestra de la disolución, separar la disolución superficial residual, después volver a pesar la muestra de maderaje.
- 15 Se determinaron las absorciones y éstas se expresaron como un aumento de peso para la sección de muestra de maderaje. También se calcularon las retenciones como Kg/m<sup>3</sup>, (peso de disolución de tratamiento por m<sup>3</sup> de albura de pino).

Se observó la profundidad de penetración por corte transversal de las muestras y pulverizando con un reactivo que reacciona con el cobre para generar una coloración oscura (azul oscuro a negro).

- 20 Reactivo de pulverización para el cobre:

Disolución de acetato sódico al 5%

Disolución alcohólica de ácido rubeánico (ditioxamida) al 0,5%

Disolver 5 g de acetato sódico en 100 ml de agua desionizada.

Disolver 0,5 g de ácido rubeánico en 100 ml de etanol o metanol.

- 25 La disolución de acetato sódico se pulverizó sobre una cara de reciente corte transversal de maderaje y después se pulverizó la disolución de ácido rubeánico sobre la cara de reciente corte transversal de maderaje. El maderaje penetrado con cobre cambia a un color azul oscuro a negro instantáneamente.

Resultados

Grupo químico	Peso pre-tratamiento, g	Peso post-tratamiento/g	Absorción/g	Absorción Kg/m <sup>3</sup>	% de absorción frente a ningún aditivo
Ningún aditivo	162,83	225,85	63,02	204,0	0
Poli(vinilamina)	161,09	348,05	186,96	605,3	197
Poli(amina)	156,37	286,96	130,59	422,8	107
Poli(amina)	161,83	246,19	84,36	273,1	34
Poli(DADMAC)	156,46	295,36	138,9	449,7	120
Poli(DADMAC-sulfona)	158,29	282,61	124,32	402,5	97
Poli(alilamina)	158,62	243,70	85,08	275,4	35

Para todos los productos probados, las mejoras en absorción de disolución (reflejadas también en la profundidad de penetración del agente de conservación en el maderaje) aumentaron ~20-200% en comparación con una disolución sin aditivo alguno. Los resultados se muestran también en la Figura 1.

Ejemplo 2

- 5 Se preparó la disolución de cobre<sup>2+</sup>-MEA, con concentración de cobre al 5% peso/peso y una relación molar de MEA:cobre de 4:1, de acuerdo con el método del ejemplo 1.

Se prepararon seis disoluciones acuosas al 3% peso/volumen del complejo aminado de cobre, con disoluciones separadas dosificadas con 0, 10, 20, 30, 50 y 200 ppm del aditivo polimérico catiónico, aditivo no. 1 de la presente invención, respectivamente.

- 10 Los métodos para el envejecimiento de la disolución y tratamiento de bloques emparejados de *Pinus Sylvestris* estaban de acuerdo con los datos en el ejemplo 1.

Los resultados se muestran en la Figura 2.

Ejemplo 3

- 15 Se preparó una disolución acuosa de iones cinc<sup>2+</sup> haciendo reaccionar cloruro de cinc con gluconato sódico y monoetanolamina para dar una concentración de cinc de 0,50% en peso/volumen y una relación molar de gluconato:Zn de 2:1, y una relación molar de MEA:Zn de 2:1.

Disoluciones acuosas separadas del complejo gluconato de cinc/amina preparado se dosificaron con 0 y 200 ppm del aditivo polimérico catiónico, aditivo no. 1 de la presente invención, respectivamente.

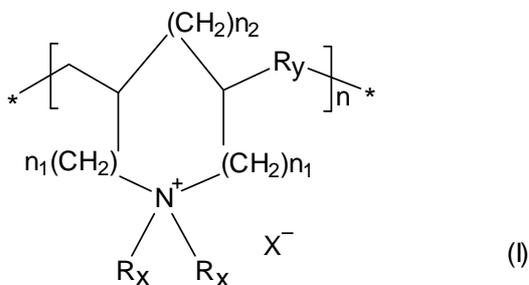
- 20 Los métodos para el envejecimiento de la disolución y tratamiento de bloques emparejados de *Pinus Sylvestris* estaban de acuerdo con los datos en el ejemplo 1.

Los resultados se muestran en la Figura 3.

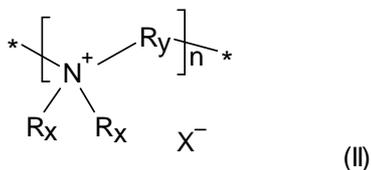
REIVINDICACIONES

1. Una formulación conservante de la madera que comprende un agente biocida que es un ión de cobre o de cinc complejoado con un compuesto aminado seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, una amina soluble en agua o alcanolamina y un ácido aminocarboxílico, y un polímero catiónico seleccionado del grupo que consiste en:

5 (i) un compuesto de la fórmula (I)

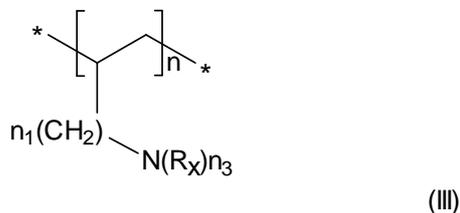


(ii) un compuesto de la fórmula (II)



; y

(iii) un compuesto de la fórmula (III)



en las que:

$n = 3$  a 5000;

$n_1 = 0, 1$  ó 2;

$n_2 = 0$  ó 1;

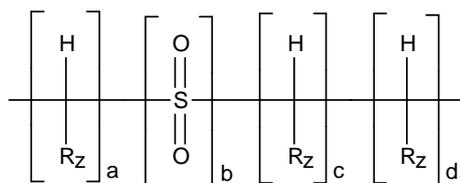
$n_3 = 2$  ó 3 y cuando  $n = 3$  el átomo de nitrógeno lleva una carga positiva y un contraión  $X^-$  está presente;

10 los grupos  $R_x$ , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico, alquenoilo, alquinoilo, alcanoxilo, arilo,  $-(C=O)H$ ,  $-(C=O)R_n$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R_n$ ,  $-CH_2CO_2H$ ,  $-CH_2CO_2R_n$ ,  $CH_2NR_nR_n$ ,  $-(C=O)NR_nR_n$ ,  $-CN$ ,  $-(CH_2)_{n_4}-O-R_n$ , en los que:

los grupos  $R_n$ , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico, alquenoilo, alquinoilo, alcanoxilo o arilo;

15  $n_4 = 2$  ó 3;

$R_y$  es de la fórmula (IV)



(IV)

en la que;

$R_z = \text{H}$  o  $\text{OH}$ ;

$a = 0$  a  $10$ ;

$b = 0$  ó  $1$ ;

5  $c = 0$  a  $10$ ;

$d = 0$  a  $10$ ;

X es cualquier anión seleccionado de cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, sulfato, fosfato, carboxilato especialmente propionato y lactato, carbonato, bicarbonato, nitrato, nitrito, hidróxido, cianuro; y

\* representa los enlaces que conectan las unidades repetitivas en la cadena principal del polímero.

10 2. La formulación conservante de la reivindicación 1, en donde el polímero tiene un peso molecular entre 1.000 y 100.000, preferiblemente entre 1.000 y 50.000.

3. La formulación conservante de la madera de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde la formulación contiene 0,01 a 4% en peso del polímero catiónico, preferiblemente 0,1 a 1%.

15 4. La formulación conservante de la madera de cualquier reivindicación precedente, en donde el compuesto aminado es monoetanolamina o amoníaco.

5. La formulación conservante de la madera de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto aminado es laurilamina o dimetil-laurilamina.

6. La formulación conservante de la madera de cualquier reivindicación precedente que comprende además un compuesto azólico.

20 7. La formulación conservante de la madera de cualquier reivindicación precedente que comprende además cloruro o carbonato de didecildimetilamonio.

8. La formulación conservante de la madera de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero catiónico se selecciona del grupo que consiste en:

polivinilformamidas,

25 poliamidas,

polivinilamidas,

poliaminas,

polivinilaminas (PVAm),

poli(DADMAC)s,

30 polialilaminas (PAAm),

poli(DADMAC-sulfona)s, y

copolímeros de vinilamina/vinilformamida.

9. La formulación conservante de la madera de la reivindicación 8, en donde el polímero catiónico es una poliamina, preferiblemente con un peso molecular de 2.000 a 4.000.

35 10. Un producto combinado conservante de la madera que comprende

- (a) un agente biocida que es un ión de cobre o de cinc complejoado con un compuesto aminado en donde dicho compuesto aminado es como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 ó 5; y
- (b) un polímero catiónico como se ha definido en cualquier reivindicación precedente.
- 5 11. Una disolución acuosa para tratamiento conservante de la madera, que comprende una formulación conservante de la madera como se define en la reivindicación 1 ó 2 ó cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, conteniendo dicha disolución 10 a 1000 ppm de polímero catiónico.
12. Una disolución para tratamiento conservante de la madera como se define en la reivindicación 11, que contiene 50 a 1000 ppm de polímero catiónico.
- 10 13. Un método de conservación de la madera u otro material celulósico, que comprende aplicar a la madera u otro material celulósico una formulación o disolución como se ha definido en cualquier reivindicación precedente, o aplicar
- (a) un agente biocida que es un ión de cobre o de cinc complejoado con un compuesto aminado en donde dicho compuesto aminado es como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 ó 5; y
- (b) un polímero catiónico como se ha definido en cualquier reivindicación precedente
- 15 a la madera/material de tal manera que la madera/material recibe eficazmente una formulación como se ha definido en cualquier reivindicación precedente.
14. Un sistema de tratamiento de la madera que comprende un depósito de almacenamiento adaptado para recibir la madera a ser tratada y en dicho depósito un volumen de disolución de tratamiento que comprende
- 20 (a) un agente biocida que es un ión de cobre o de cinc complejoado con un compuesto aminado, en donde dicho compuesto aminado es como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 ó 5; y
- (b) un polímero catiónico como se ha definido en cualquier reivindicación precedente.
15. Un sustrato de madera u otro material celulósico que contiene
- (a) un agente biocida que es un ión de cobre o de cinc complejoado con un compuesto aminado, en donde dicho compuesto aminado es como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 ó 5; y
- 25 (b) un polímero catiónico como se ha definido en cualquier reivindicación precedente.
16. Un método para fabricar una formulación conservante de la madera, que comprende mezclar
- (a) un agente biocida que es un ión de cobre o de cinc complejoado con un compuesto aminado en donde dicho compuesto aminado es como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 ó 5; y
- (b) un polímero catiónico como se ha definido en cualquier reivindicación precedente.
- 30 17. El uso de un polímero catiónico como se ha definido en cualquier reivindicación precedente para mejorar la penetración, en la madera u otro material celulósico, de un agente biocida que es un ión de cobre o de cinc complejoado con un compuesto aminado en donde dicho compuesto aminado es como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 ó 5 que se co-administra a la madera u otro material celulósico en un método de conservación.

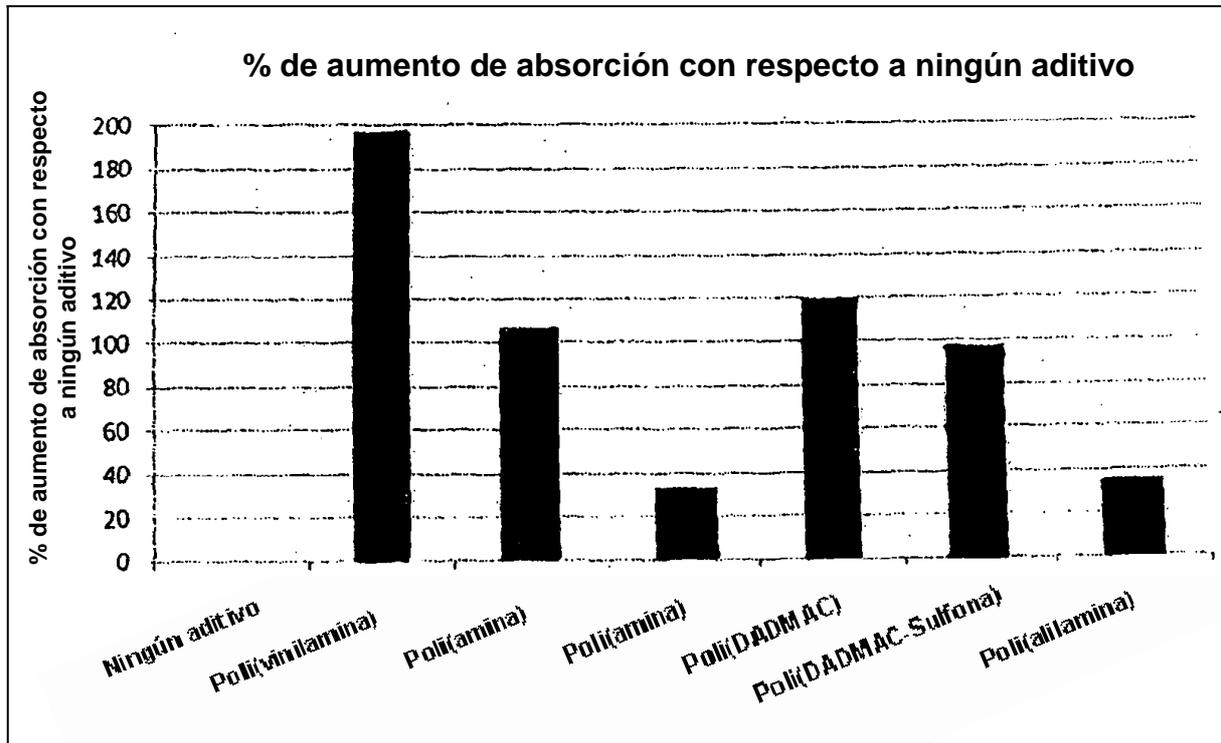


Figura 1

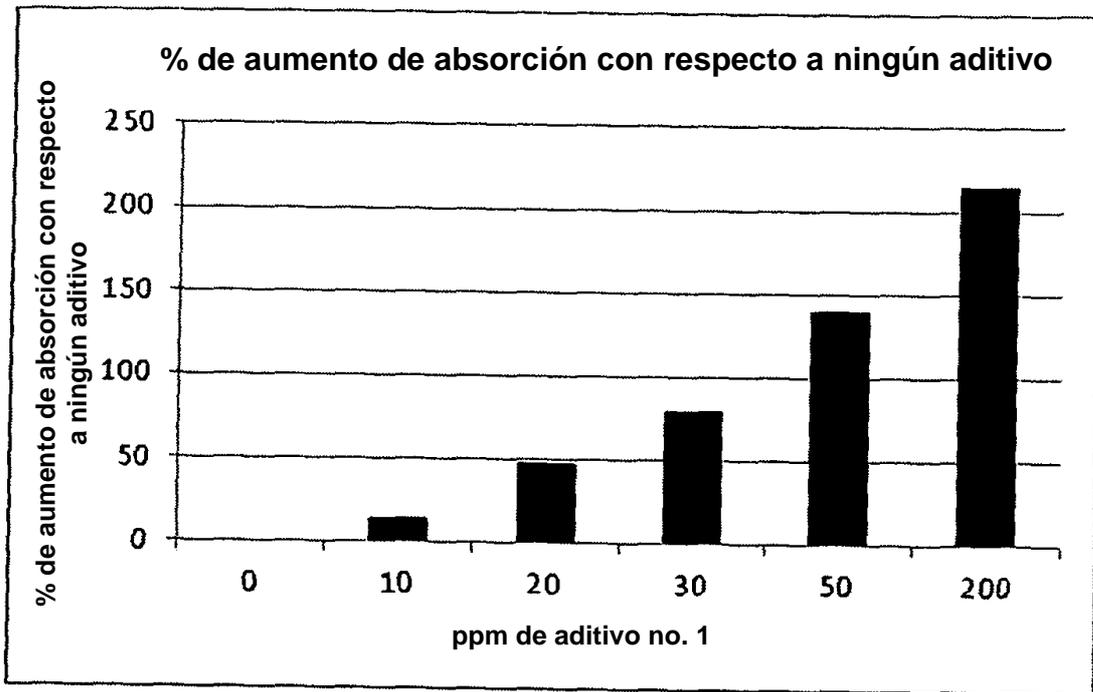


Figura 2

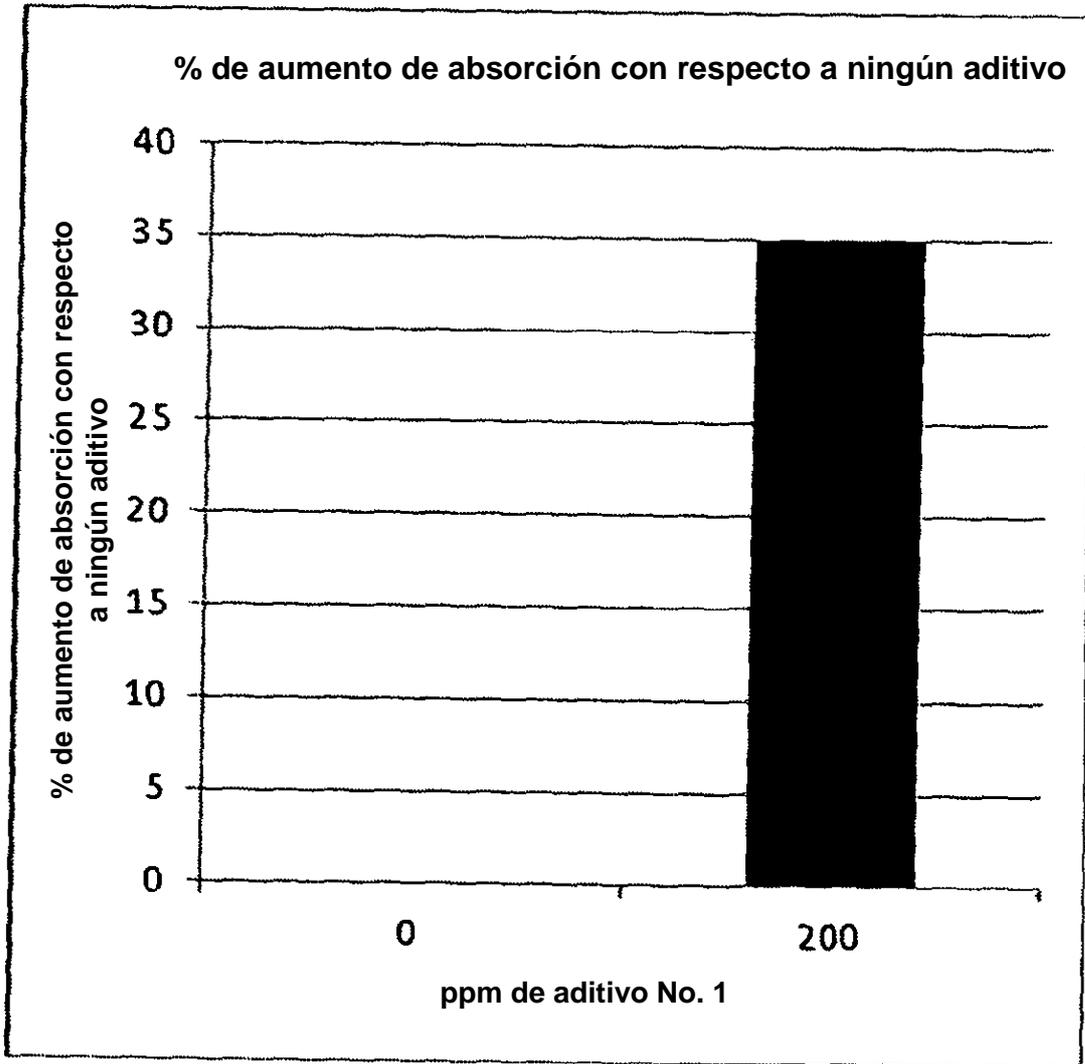


Figura 3