

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

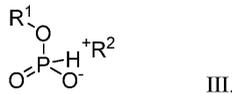
(11) **033911**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- |   |  |
|---|--|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента<br/><b>2019.12.09</b></p> <p>(21) Номер заявки<br/><b>201592047</b></p> <p>(22) Дата подачи заявки<br/><b>2014.05.26</b></p> | <p>(51) Int. Cl. <b>B27K 3/34</b> (2006.01)<br/><b>A01N 57/18</b> (2006.01)<br/><b>A01N 57/24</b> (2006.01)<br/><b>B05D 7/06</b> (2006.01)<br/><b>B05D 1/18</b> (2006.01)<br/><b>C08B 3/20</b> (2006.01)<br/><b>C08H 8/00</b> (2010.01)<br/><b>C09D 5/14</b> (2006.01)<br/><b>A01N 57/10</b> (2006.01)<br/><b>A01N 57/16</b> (2006.01)<br/><b>C09K 21/12</b> (2006.01)</p> |
|---|--|

(54) **СПОСОБ ОБРАБОТКИ И КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДРЕВЕСИНЫ ОТ МИКРООРГАНИЗМОВ И/ИЛИ ОГНЯ**

- |  |   |
|--|---|
| <p>(31) <b>20135568</b></p> <p>(32) <b>2013.05.24</b></p> <p>(33) <b>FI</b></p> <p>(43) <b>2016.07.29</b></p> <p>(86) <b>PCT/FI2014/050411</b></p> <p>(87) <b>WO 2014/188080 2014.11.27</b></p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:<br/><b>СТОРА ЭНСО ОИЙ; ТИККУРИЛА<br/>ОИЙ; МЕТСЯЛИИТТО<br/>ОСУУСКУНТА (FI)</b></p> <p>(72) Изобретатель:<br/><b>Карунен Пиркко, Матикайнен Йорма,<br/>Кюллёнен Лассе, Ахола Пирьо,<br/>Килпелайнен Илкка, Кинг Алистер В.<br/>Т. (FI)</b></p> <p>(74) Представитель:<br/><b>Нилова М.И. (RU)</b></p> | <p>(56) <b>US-A1-2009117200</b><br/><b>US-A-3501339</b><br/><b>GB-A-2257043</b></p> |
|--|---|

- (57) В изобретении предложен способ обработки древесины солью органического фосфоната для защиты от микроорганизмов и/или огня, включающий приведение ее в контакт по меньшей мере с одной жидкой солью органического фосфоната формулы III



где R<sup>1</sup> представляет собой алкильный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода; а R<sup>2</sup> представляет собой 1-этил-3-метилимидазолий. Также предложен продукт, представляющий собой образец древесины или изделие из древесины, обработанный способом согласно изобретению, композиция для защиты древесины или изделия из древесины от микроорганизмов и/или огня, содержащая соль органического фосфоната формулы III, а также применение указанной соли органического фосфоната для защиты древесины от нежелательных взаимодействий с микроорганизмами.

**B1****033911****033911****B1**

### Область техники

Настоящее изобретение относится к способу обработки поверхности древесины или поверхности изделия из древесины, такого как пиломатериалы, плиты из прессованной древесины, древесно-стружечная плита, твердая древесно-волоконная плита, древесно-волоконная плита средней плотности, фанера, ламинированные материалы, щепы и другие продукты из древесины согласно ограничительной части п.1 формулы изобретения.

В указанном способе жидкую соль органического фосфоната наносят на поверхность древесины или изделия из древесины для защиты от микроорганизмов и/или огня.

Также настоящее изобретение относится к продукту, представляющему собой образец древесины или изделие из древесины, обработанному агентом для защиты древесины от микроорганизмов и огня, согласно ограничительной части п.8 формулы изобретения и к композиции для защиты древесины или изделия из древесины согласно ограничительной части п.9 формулы изобретения.

Другой аспект настоящего изобретения относится к применению соли органического фосфоната согласно п.15 формулы изобретения.

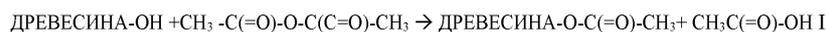
### Уровень техники

Древесина и продукты из древесины использовались на протяжении всей истории человечества. Известно, что при воздействии окружающей среды на необработанную древесину в ней протекают различные нежелательные реакции, например грибы и бактерии могут вызывать окисление, гидролиз и восстановление химических компонентов древесины и продуктов из древесины, например разрушение поверхности древесины и полимеров клеточных стенок (целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина) в химических и ферментативных процессах, что влияет на свойства древесины.

Известен ряд способов обработки древесины и продуктов из древесины для повышения стойкости к нежелательным реакциям. Указанные способы обычно включают осуществление контакта поверхности древесины или продукта из древесины с агентом, включающим ядовитые или коррозионные химические вещества, некоторые из которых коммерчески доступны, например хромированный арсенат меди (ССА), щелочное четвертичное соединение меди (АСQ) и т.д.

Недостатки известных из уровня техники способов заключаются в том, что хотя существуют эффективные способы придания стойкости к нежелательным реакциям, указанные химические свойства порождают экологические проблемы в случае, например, ССА и имеют очень высокую коррозионную активность в случае, например, АСQ.

Более современные технологические достижения обеспечивают химическую модификацию древесины. Наиболее изученным из указанных способов является взаимодействие древесины с уксусным ангидридом. Древесина содержит большое число свободных гидроксильных групп, которые легко связывают и отщепляют воду в зависимости от условий, в которых находится древесина. При взаимодействии с уксусным ангидридом свободные гидроксильные группы замещаются на ацетильные группы (схема реакции I).



Для достижения легкого ацетилирования древесина должна находиться в частично набухом состоянии, т.е. быть влажной. Недостаток этого заключается в том, что молекулы воды в древесине будут взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием уксусной кислоты, что приводит к потере реагента. Оптимальные условия ацетилирования включают температуру свыше 100°C, как описано в патенте США № 4804384. В данной области техники хорошо известно, что механические свойства древесины ухудшаются с повышением температуры, т.е. повышение температуры оказывает отрицательное воздействие на механические свойства, такие как модуль упругости, модуль сдвига, прочность при изгибе, прочность при растяжении, прочность при сжатии и прочность при сдвиге, см., например, Green et al. 2003.

Другие способы, в которых химическую модификацию осуществляют, например, при помощи соединений фосфора или при помощи стерически затрудненных аминов, описаны, например, в заявках на патенты США №№ 2011/108782, 4692355 и патенте США № 6653324.

### Краткое описание изобретения

#### Техническая задача

Было обнаружено, что токсичность и опасность для окружающей среды традиционных средств для защиты древесины, вызванные, например, вымыванием, а также жесткими условиями, в которых протекает химическая модификация для защиты поверхностей из древесины, делают затруднительным надлежащее обеспечение средств для защиты древесины, способов защиты древесины и защищенной древесины.

#### Решение задачи

Задачей настоящего изобретения является устранение по меньшей мере части проблем, связанных с известным уровнем техники, и обеспечение инновационного способа защиты древесины и изделий из древесины от нежелательных реакций.

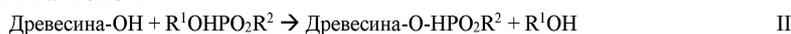
Также задачей настоящего изобретения является обеспечение обработки, способной к химической модификации поверхности древесины с целью улучшения ее стойкости к нежелательным реакциям. Дру-

гой целью является изменение внешнего вида поверхности древесины, благодаря чему обработанную древесину можно отличить от необработанной древесины.

Другой задачей настоящего изобретения является обеспечение продуктов из древесины, обработанных для защиты от микроорганизмов и/или огня.

В основу настоящего изобретения положен обнаруженный авторами изобретения факт, что осуществление контакта древесины с солью органического фосфоната приводит к химической модификации древесины. По-видимому, гидроксильные группы, присутствующие в древесине, взаимодействуют с солью органического фосфоната с образованием фосфоната древесины, что снижает вероятность вымывания реагентов.

Ниже приведена возможная схема реакции II, где фосфонатный анион уравновешен органическим или неорганическим катионом



где  $\text{R}^1$  представляет собой H или гидрокарбильный радикал и  $\text{R}^2$  обозначает органический или неорганический катион.

Неожиданно было обнаружено, что обработка такого типа, обеспечивающая, по меньшей мере, частичное фосфонилирование древесины, в частности поверхности древесины, будет защищать древесину от атаки микроорганизмов, а также препятствовать термическому разложению древесины, замедляя действие огня. Фосфонилирование поверхности также препятствует реакциям разложения, вызванным воздействием солнечного света.

При помощи указанного способа можно получить продукт из древесного сырья, имеющий поверхность, содержащую фосфонилированные группы, полученные путем химической реакции между солью органического фосфоната и гидроксильными группами, присутствующими в молекулах, образующих поверхность сырья.

Согласно настоящему изобретению также предложена новая композиция, подходящая для обработки поверхности древесины и аналогичных материалов, для повышения стойкости к нежелательным реакциям, вызванным микроорганизмами и повышенными температурами. Композиция содержит жидкую соль органического фосфоната. Необязательно, в композиции присутствуют добавки и присадки. Добавки и присадки включают, без ограничения, выравнивающие агенты и пеногасители. Соль фосфоната присутствует в количестве, достаточном для обеспечения защиты обработанной поверхности от указанных реакций.

Более подробно способ согласно настоящему изобретению охарактеризован в п.1 формулы изобретения.

Продукт согласно настоящему изобретению охарактеризован в пункте 8 формулы изобретения.

Композиция охарактеризована в пункте 9 формулы изобретения. Новое применение определено в пункте 15 формулы изобретения.

#### **Положительные эффекты изобретения**

Настоящее изобретение обеспечивает существенные преимущества. Простая, легкая в применении, недорогая обработка, применяемая в умеренных условиях, обеспечивает защиту от микроорганизмов. Указанная обработка не вымывается водой и, таким образом, обеспечивает долгосрочную защиту древесины, на которую ее наносят, от нежелательных реакций без вредного воздействия на окружающую среду.

Другие признаки и преимущества настоящего изобретения будут понятны из следующего описания.

#### **Краткое описание графических материалов**

Следующие предпочтительные варианты реализации будут рассмотрены более подробно в подробном описании изобретения и со ссылками на прилагаемые чертежи, на которых:

на фиг. 1 показан снимок необработанной древесины, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа;

на фиг. 2 показан снимок обработанной древесины, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа, на котором видно, что толщина стенки волокна увеличена в два раза.

#### **Описание вариантов реализации**

Для целей настоящей технологии термины "древесина" и "продукты из древесины" имеют широкие значения и включают широкий спектр материалов, содержащих большое число гидроксильных групп, например древесину, пиломатериалы, прессованную древесину, древесно-стружечную плиту, древесно-волоконистую плиту, древесно-волоконистую плиту средней плотности, фанеру, слоистые материалы или щепу, или, в сущности, любой продукт из древесины, имеющий поверхность.

Как уже указано выше, возможно сырье, например, содержащее древесину или полученное из древесины. Древесина может находиться в форме частиц (например, опилки), волокон, гранул и щепы, стружек и т.д., с большим диапазоном размеров частиц, обычно от 0,1 до 100,0 мм (наименьший размер частиц или части), хотя указанные пределы не являются абсолютными. Древесина может также находиться в форме пиломатериалов, обычно применяемых в строительной промышленности, с толщиной в диапазоне от 16 до 300 мм, шириной от 75 до 300 мм и длиной от 1,8 до 7,2 м, которые подходят для любых применений.

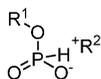
Включены любые источники древесины, как хвойные, так и лиственные виды, включая, без ограничения, ель, сосну, березу, тополь, осину, ольху и эвкалипт.

Все из вышеуказанных материалов могут быть использованы в исходном виде или механически или химически обработанными, например, в виде древесно-волоконистой плиты средней плотности или фанеры.

Предложен способ обработки древесины жидкой солью органического фосфоната для защиты от микроорганизмов и/или огня. Соли органических фосфонатов имеют формулу III



эквивалентную



где  $R^1$  представляет собой алкильный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, и  $R^2$  представляет собой 1-этил-3-метилимидазолий, причем указанный способ предпочтительно включает применение одного или более соединений солей формулы III. Также описаны продукты, содержащие сырье, обработанное согласно указанному способу, при помощи одной или более органических солей формулы III.

Согласно конкретному варианту реализации соль органического фосфоната формулы III, применяемая в способе согласно настоящему изобретению, представляет собой метилфосфонат 1-этил-3-метилимидазолия ([emim][MeHPO<sub>3</sub>]).

Согласно настоящему описанию под химической модификацией древесины понимают осуществление химической реакции по меньшей мере между одним органическим фосфонатом формулы III и одной или более гидроксильными группами на поверхности древесины.

Согласно различным вариантам реализации настоящего изобретения описаны способы обработки древесины, включающие, без ограничения, осуществление контакта поверхности древесины по меньшей мере с одной жидкой солью органического фосфоната с целью химической модификации древесины путем фосфонирования гидроксильных групп древесины.

Термин "жидкая соль" включает чистые ионные жидкости. "Не вымываемый водой" означает, что ионная жидкость для обработки не удаляется из обработанной древесины или продуктов из древесины или удаляется только в минимальных количествах, например в количестве не более 10 мг/л, предпочтительно 5 мг/л, преимущественно 1 мг/л воды, просачивающейся сквозь указанную обработанную древесину или продукты из древесины.

Как обсуждалось выше, осуществление контакта древесины с жидкой солью органического фосфоната в виде чистой ионной жидкости обеспечивает защиту от микроорганизмов.

Согласно одному из вариантов реализации количество соли органического фосфоната в жидкой фазе составляет от 0,1 до 100,0%, предпочтительно от 1,0 до 50,0%, преимущественно от 2,0 до 20,0% и, в частности, от 8,0 до 12,0% от общей массы жидкой фазы.

Согласно одному из вариантов реализации древесину модифицируют посредством химической реакции между солями органических фосфонатов и гидроксильными группами древесины, причем в результате указанной химической реакции получают фосфонаты древесины и процент увеличения массы (WPG) древесины 0,001-60,000%, предпочтительно 1,000-55,000%, преимущественно 5,000-50,000%, в частности 10,000-40,000%, от массы сухого вещества древесины. Такое потенциально низкое количество солей органических фосфонатов обеспечивает преимущество дешевой обработки для защиты древесины.

Согласно предпочтительному варианту реализации, жидкую соль наносят на древесину так, чтобы кроющая способность покрытия составляла от 1 до 20 м<sup>2</sup> на 1 л, предпочтительно от 5 до 16 м<sup>2</sup> на 1 л, преимущественно от 6 до 12 м<sup>2</sup> на 1 л жидкой соли, что типично для красок, креозотов, лаков, морилок для древесины и других покрытий, и т.д.

Согласно другому предпочтительному варианту реализации жидкую соль наносят при температуре от 20 до 300°C, предпочтительно от 35 до 270°C, преимущественно от 45 до 230°C, в частности от 60 до 180°C, в идеале от 65 до 120°C и согласно еще одному варианту реализации осуществляют нагревание во время нанесения или преимущественно после нанесения либо наиболее предпочтительно как во время, так и после нанесения.

Нанесение жидкой соли при температуре по меньшей мере 20°C оказывает полезный или увеличивающийся эффект, или оба указанных эффекта, на скорость химической модификации древесины, и фактически на количество гидроксильных групп древесины, подвергающихся модификации. Температура, при которой наносят жидкую соль, зависит от композиции жидкой соли и качества древесины, на которую ее наносят.

Для целей настоящего изобретения термин "фосфонирование" применяют для обозначения того, что по меньшей мере часть функциональных групп, в частности гидроксильных групп, присутствующих в обработанном образце, например, на обработанной поверхности, превращены в фосфонатные группы посредством указанной обработки. Обычно по меньшей мере 1% доступных функциональных групп,

которые обычно, по меньшей мере, частично состоят из гидроксильных или фенольных групп, вступают во взаимодействие и необязательно подвергаются превращению. В частности, по меньшей мере 5%, в частности примерно от 7 до 100%, например примерно от 10 до 100% гидроксильных групп, присутствующих на обработанной поверхности, вступают во взаимодействие и подвергаются превращению.

Термины "защита" и "защищенный" применяют для указания на то, что поверхность или объект, обработанные согласно настоящему описанию, обладают повышенной стойкостью к воздействию микроорганизмов, огня или атмосферных условий, включая, без ограничения, солнечный свет и влагу, или любую комбинацию указанных воздействий, по сравнению с соответствующей необработанной поверхностью. Обычно стойкость обработанной поверхности будет повышена по меньшей мере на 10%, предпочтительно по меньшей мере на 15%, в частности на 20% или более по сравнению с эталоном, т.е. необработанным образцом.

По-видимому, хотя настоящая технология не должна быть ограничена данным объяснением, реакция переэтерификации фосфонатом ускоряется при температурах свыше 100°C (и даже до 200-300°C), и по указанной причине при указанных температурах требуется меньшее время обработки. Необходимо принимать надлежащие меры, чтобы избежать излишнего разложения древесины или ионной жидкости при указанных температурах, хотя некоторая степень разложения может быть приемлемой или даже желательной.

В общем, предпочтительно поддерживать разложение обработанной древесины на уровне менее 25%, в частности 0,1-20%, рассчитанное как потеря массы. Разложение ионной жидкости и древесины можно легко измерить при помощи термогравиметрического анализа.

Другие варианты реализации предусматривают возможность нанесения жидкой соли в комбинации с катализатором или смесью катализаторов для ускорения реакции и минимизации времени или температуры обработки. Типичные катализаторы включают, без ограничения, супероснования (например, N-гетероциклические карбены, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU), 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ен (DBN), 1,1,3,3-тетраметилгуанидин (TMG), 1,1,2,3,3-пентаметилгуанидин (PMG)), кислоты Брэнстеда (например, соляная кислота, серная кислота, азотная кислота) и кислоты Льюиса.

Согласно другим вариантам реализации предложены способы нанесения жидкой соли. В одном из вариантов реализации жидкую соль наносят при помощи приспособления, выбранного из группы, состоящей из кисти, валика, губки и распылителя или комбинации указанных приспособлений.

Типичное нанесение на поверхность будет обеспечивать проникновение в поверхность древесины на глубину примерно от 0,1 до 5 мм от геометрической поверхности образца. Кроме модификации поверхности, настоящая технология также обеспечивает обработку объема образцов, т.е. под поверхностью.

В предпочтительном варианте реализации жидкую соль наносят путем погружения в нее древесины или продукта из древесины. Настоящий вариант реализации потенциально обеспечивает полное фосфонирование гидроксильных групп древесины с образованием фосфонатов древесины, таким образом обеспечивая высокую степень защиты от нежелательного воздействия микроорганизмов.

В конкретном варианте реализации жидкую соль наносят в способе древесины под давлением. Способ под давлением осуществляют в закрытом сосуде, например в автоклаве, таком как цилиндр, при повышенном или пониженном давлении. Способ под давлением обеспечивает более глубокое, более однородное проникновение жидкой соли в древесину или продукт из древесины, что, в свою очередь, обеспечивает высокую степень фосфонирования гидроксильных групп, потенциально даже полное фосфонирование гидроксильных групп древесины или продукта из древесины, и, таким образом, высокую степень защиты от любой комбинации нежелательных реакций, указанных в настоящем документе.

В предпочтительном варианте реализации сосуд заполняют древесиной или продуктом из древесины и удаляют из древесины воздух путем приложения давления, которое приблизительно на 10-99%, предпочтительно приблизительно на 70-95% ниже нормального давления, в течение приблизительно от 10 мин до 5 ч, предпочтительно приблизительно от 30 мин до 2 ч, до тех пор, пока 70-100%, предпочтительно 75-99%, в частности 80-98%, воздуха не будет удалено из древесины или продукта из древесины. Затем указанный сосуд заполняют жидкой солью до полного погружения древесины, и в одном из вариантов реализации повышают давление до 1,5-20 бар, предпочтительно 5-15 бар (абсолютное давление) в течение приблизительно от 1 мин до 24 ч, предпочтительно приблизительно от 10 мин до 5 ч.

Согласно другому варианту реализации применяют давление приблизительно 0,01-0,9 бар (абсолютное давление), предпочтительно приблизительно 0,1-0,5 бар (абсолютное давление) после обработки, при которой применяют давление выше нормального давления в течение приблизительно от 1 мин до 2 ч, предпочтительно приблизительно от 10 мин до 1 ч, с целью извлечения избытка жидкой соли для применения в последующих обработках.

Согласно альтернативному конкретному варианту реализации описанные выше способы с использованием вакуума и давления осуществляют при температуре приблизительно от 30 до 80°C, предпочтительно от 35 до 70°C.

В преимущественном варианте реализации давление внутри сосуда устанавливается в течение приблизительно 1-10 с, предпочтительно 2-5 с. Это обеспечивает возможность более глубокого проникнове-

ния жидкой соли в древесину или продукт из древесины и, следовательно, большую степень фосфонилирования гидроксильных групп.

В других вариантах реализации предложены продукты. В одном из вариантов реализации продукт получают из сырья, имеющего поверхность, причем указанная поверхность содержит фосфонилированные группы, полученные в химической реакции между солью органического фосфоната и гидроксильными группами, присутствующими в молекулах, составляющих сырье.

В предпочтительном варианте реализации предложен продукт, сырье для которого выбрано из древесины и продуктов из древесины, описанных в ранее описанных вариантах реализации, и комбинаций указанного сырья.

В преимущественном варианте реализации предложен продукт, в котором соли органических фосфонатов выбраны из солей, предложенных в других вариантах реализации, описанных выше, или комбинаций указанных солей. В наиболее предпочтительном варианте реализации предложены продукты, защищенные от нежелательных реакций, вызванных микроорганизмами, благодаря природе химически модифицированных поверхностей указанных продуктов.

При помощи инновационной технологии согласно настоящему изобретению обработанные субстраты будут защищены (как определено выше) от микроорганизмов.

Примеры таких микроорганизмов включают, без ограничения, вирусы, бактерии, грибы, например грибы синевы, и плесени, например бурую гниль. Это также способствует сбору жидкой фазы для применения для следующих партий древесины. В более предпочтительном варианте реализации поверхность, химически модифицированная солями фосфонатов, обеспечивает продукт, защищенный от воздействия огня.

В более предпочтительном варианте реализации красящий агент в композиции для защиты древесины представляет собой краситель или пигмент либо комбинацию указанных агентов, и в другом предпочтительном варианте реализации красящий агент выбран из группы, состоящей из кадмиевого желтого, кадмиевого красного, кадмиевого зеленого, кадмиевого оранжевого, углеродной сажи (включая виноградную чернь, ламповую сажу), сажи из слоновой кости (костяной уголь), хромового желтого и хромового зеленого, кобальтового фиолетового, кобальтового синего, церулеума голубого, ауреолина (кобальтового желтого), азурита, китайского фиолетового, китайского синего, египетской сини, малахита, парижской зелени, фталоцианинового синего BN, фталоцианинового зеленого G, ярь-медянки, виридиана, сангвины, капут-мортуума, красного оксида железа, красной охры, венецианского красного, берлинской лазури, желтой охры, натуральной сиены, жженой сиены, натуральной умбры, жженой умбры, свинцовых белил, кремнических белил, неаполитанского желтого, свинцового сурика, вермиллона, титанового желтого, титанового бежевого, титановых белил, титанового черного, ультрамарина, зеленого ультрамарина, цинковых белил, феррита цинка или комбинации указанных веществ.

В одном из вариантов реализации композиция для защиты древесины дополнительно содержит добавку или присадку. В другом варианте реализации добавка выбрана из группы, состоящей из пеногасителей, выравнивающих агентов и смесей указанных агентов. В предпочтительном варианте реализации присадка выбрана из группы, состоящей из пеногасителей, выравнивающих агентов и смесей указанных агентов.

Иногда желательно усилить и дополнить свойства защиты древесины композиции для защиты древесины путем введения дополнительного биоцида или биоцидов. В одном из вариантов реализации биоцид или биоциды выбраны из группы биоцидов согласно нормативному документу EU528-2012 и указанным в нем типам продуктов РТ8 (антисептики для древесины) и РТ6 (консерванты для хранения краски в таре). В одном из вариантов реализации композиция для защиты древесины дополнительно содержит добавочный биоцид, выбранный из группы, состоящей из азолов меди, боратов и 3-йод-проп-2-енил N-бутилкарбамата и смеси указанных соединений. В предпочтительном варианте реализации азолы меди для дополнительного биоцида выбраны из группы, состоящей из тебуконазола, пропиконазола и смеси указанных соединений. В особенно предпочтительном варианте реализации бораты для композиции для защиты древесины выбраны из группы, состоящей из бис-[нафталин-2,3-диолато-(2-)-О,О]бората тетра-н-бутиламмония, бис-[2,2-бифенолато-(2-)-О,О]бората тетра-н-бутиламмония, бис-[3-гидрокси-2-нафтоато-(2-)-О,О]бората тетра-н-бутиламмония, бис-(ортогидроксиметилфенолато)бората тетра-н-бутиламмония, бис-[катехолато-(2-)-О,О]бората тетра-н-бутиламмония, бис-[салицилато-(2-)-О,О]бората тетра-н-бутиламмония и смеси указанных соединений. В подходящем варианте реализации дополнительный биоцид для композиции для защиты древесины представляет собой 3-йод-проп-2-енил N-бутилкарбамат.

В одном из вариантов реализации описано применение солей органических фосфонатов для защиты древесины от вышеуказанных микроорганизмов, включающее нанесение по меньшей мере одной соли органического фосфоната на поверхность древесины, причем соли органических фосфонатов выбраны из любых солей органических фосфонатов, описанных до настоящего момента.

В другом варианте реализации описано применение солей органических фосфонатов, как описано выше, которое также обеспечивает защиту древесины от огня.

Следует отметить, что термин "обработка поверхности" в настоящем описании следует использо-

вать в широкой интерпретации. Так, например, возможно осуществлять настоящее изобретение путем модификации древесины с малым размером частиц по всему объему материала, не только на поверхности, при относительно умеренной обработке. Меньший размер частиц обеспечивает возможность лучшей диффузии раствора сквозь материал.

Следующие неограничивающие рабочие примеры иллюстрируют настоящее изобретение.

#### Примеры

Ниже приведены примеры, показывающие степень роста различных микроорганизмов на образцах древесины, обработанных фосфонатными солями согласно настоящему изобретению, а также степень роста различных микроорганизмов на контрольных и эталонных образцах.

Синтез метилфосфоната 1-этил-3-метилимидазолия ([emim][MeHPO<sub>3</sub>]).

1-Этилимидазол (96,1 г, 1,00 моль) добавляли по каплям (в течение 1 ч) к чистому диметилфосфиту (110,0 г, 1,00 моль) при 85°C. Оставляли реакционную смесь при перемешивании еще на 18 ч при 80°C. Выпаривали смесь на ротационном испарителе при 65°C в высоком вакууме в течение 18 ч с образованием прозрачного бледно-желтого масла (206,0 г, 100%). <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,50 (3H, т, J=7,3 Гц), 3,49 (3H, д, J=11,8 Гц), 4,00 (3H, с), 4,29 (2H, кв, J=7,3 Гц), 6,85 (1H, д, J=594 Гц), 7,36 (2H, м), 10,69 (1H, с); ИК (НПО, см<sup>-1</sup>) 3146 (CH<sub>3</sub>), 3048 (CH<sub>2</sub>), 2943 (CH<sub>3</sub>), 2300 (PH), 1571 (C=N, C=C), 1460 (CH<sub>3</sub>), 1231 (CH<sub>3</sub>), 1178 (MeHPO<sub>3</sub>), 1047 (MeHPO<sub>3</sub>).

Обработка древесины.

Сухие щепки (11,3 г, ель) и чистый [emim][MeHPO<sub>3</sub>] (91,8 г) помещали в сосуд, продуваемый аргоном, закрывали и нагревали в сушильном шкафу при 50°C в течение 48 ч. Полученные таким образом образцы быстро промывали водой (3×) и, наконец, заливали водой (500 мл) на 30 мин. После высушивания масса образца древесины составляла 15,3 г, увеличение массы 36%.

В табл. 1 показана степень роста белой гнили на различных образцах древесины в зависимости от времени.

В табл. 2 показана степень роста грибов синевы на различных образцах древесины в зависимости от времени.

В табл. 3 показана степень роста бурой гнили на различных образцах древесины в зависимости от времени.

Таблица 1

Подавление плесени в образцах (среднее по трем параллельным опытам)

	Образец	Рост плесени				
		1 неделя	2 недели	3 недели	4 недели	5 неделя
1	Образец ели, обработанный фосфонатом EMIM 13.9.2010 (небольшие кусочки древесины)	-	0	0	0	0,3
2	Образец ели, обработанный фосфонатом EMIM (+50 C) 28.3.2011	-	0	0	0	0
3	Ель, промытая ацетоном	-	0	1,3	1,3	1,3
4	Необработанная древесина сосны (эталон)	-	0	4,7	5	5

Таблица 2

Подавление грибов синевы в образцах (среднее по трем параллельным опытам)

	Образец	Рост грибов синевы				
		1 неделя	2 недели	3 недели	4 недели	5 неделя
1	Образец ели, обработанный фосфонатом EMIM 13.9.2010 (небольшие кусочки древесины)	-	0,3	0,3	0,3	0,3
2	Образец ели, обработанный фосфонатом EMIM (+50 °C) 28.3.2011	-	2	2	2	2
3	Ель, промытая ацетоном	-	0	5*	5*	5*
4	Необработанная древесина сосны (эталон)	-	4	5	5	5

Таблица 3

Подавление грибов гнили в образцах (среднее по трем параллельным опытам)

образец		Рост грибов гнили				
		1 неделя	2 недели	3 недели	4 недели	5 неделя
1	Образец ели, обработанный фосфонатом ЕММ 13.9.2010 (небольшие кусочки древесины)	-	1,3	2,7	2,7	2,7
2	Образец ели, обработанный фосфонатом ЕММ (+50 °С) 28.3.2011	-	0,7	0,7	2,7	2,7
3	Ель, промытая ацетоном	-	0	5	5	5
4	Необработанная древесина сосны (эталон)	-	1,7	4,7	5	5

\* 1/3 зараженного.

Кроме того, наблюдали, что при воздействии на обработанные образцы древесины пламенем с температурой в диапазоне 200-800°C, воспламенения образцов не произошло.

#### Применимость в промышленности

Настоящая технология подходит для применения в строительной промышленности, где ее можно применять для защиты пиломатериалов и других продуктов из древесины. Фактически, настоящую технологию можно применять в любой отрасли промышленности, где требуется защита лигноцеллюлозного материала, от транспортировки до .... Решения согласно настоящему изобретению обеспечивают простую, легкую в нанесении, недорогую обработку, применимую в умеренных условиях, которая обеспечивает защиту от микроорганизмов, защиту от огня, защиту от солнечного излучения и защиту от атмосферных воздействий и выветривания.

Настоящая обработка не вымывается водой и, следовательно, обеспечивает древесину, на которую наносят указанную обработку, долгосрочной защитой от нежелательных реакций, не оказывая вредного воздействия на окружающую среду или биосферу.

Список источников.

Патентная литература.

US 6653324,

US 4804384,

US 2011108782,

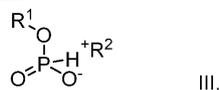
US 4692355.

Непатентная литература.

Green, D.W., Evans, J.W., and Craig, B. (2003). Durability of structural lumber products at high temperature. Part 1: 66°C at 75% RH and 82°C at 30% RH. Wood and Fiber Science, 35(4):499-523.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки поверхности древесины или поверхности изделия из древесины для защиты от микроорганизмов и/или огня, включающий приведение ее в контакт по меньшей мере с одной жидкой солью органического фосфоната формулы III



где R<sup>1</sup> представляет собой алкильный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, и R<sup>2</sup> представляет собой 1-этил-3-метилимидазолий.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанную жидкую соль наносят на поверхность древесины или на поверхность изделия из древесины с обеспечением покрытия от 2 до 20 м<sup>2</sup> на 1 л жидкой соли, при этом указанную жидкую соль наносят при температуре от 20 до 300°C, причем во время нанесения или после нанесения либо при комбинации указанных вариантов осуществляют нагревание.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что указанную жидкую соль наносят на поверхность древесины или на поверхность изделия из древесины при помощи приспособления, выбранного из группы, состоящей из кисти, валика, губки и распылителя или комбинации указанных приспособлений.

4. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что указанную жидкую соль наносят путем погружения в нее древесины или изделия из древесины.

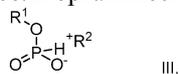
5. Способ по п.4, отличающийся тем, что указанную жидкую соль наносят на поверхность древесины или на поверхность изделия из древесины в закрытом сосуде при пониженном давлении при температуре приблизительно от 30 до 80°C.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что обработанную поверхность древесины или обработанную поверхность изделия из древесины подвергают затем воздействию повышенного давления.

7. Способ по п.5 или 6, отличающийся тем, что давление внутри сосуда устанавливается в течение приблизительно 1-10 с.

8. Продукт, представляющий собой образец древесины или изделие из древесины, обработанный согласно способу по любому из пп.1-7.

9. Композиция для защиты древесины или изделия из древесины от микроорганизмов и/или огня, содержащая по меньшей мере одну жидкую соль органического фосфоната формулы III



где R<sup>1</sup> представляет собой алкильный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода; а R<sup>2</sup> представляет собой 1-этил-3-метилимидазолий, причем количество указанной соли органического фосфоната в композиции составляет от 0,1 до 75,0% от общей массы композиции, при этом указанная композиция дополнительно содержит красящий агент, связующий агент или их комбинации.

10. Композиция по п.9, отличающаяся тем, что красящий агент представляет собой краситель или пигмент либо их комбинацию и выбран из группы, состоящей из кадмиевого желтого, кадмиевого красного, кадмиевого зеленого, кадмиевого оранжевого, углеродной сажи (включая виноградную чернь, ламповую сажу), сажи из слоновой кости (костяной уголь), хромового желтого и хромового зеленого, кобальтового фиолетового, кобальтового синего, церулеума голубого, ауреолина (кобальтового желтого), азурита, китайского фиолетового, китайского синего, египетской сини, малахита, парижской зелени, фталоцианинового синего BN, фталоцианинового зеленого G, ярь-медянки, виридиана, сангвины, капут-мортума, красного оксида железа, красной охры, венецианского красного, берлинской лазури, желтой охры, натуральной сиены, жженой сиены, натуральной умбры, жженой умбры, свинцовых белил, кремнических белил, неаполитанского желтого, свинцового сурика, вермиллона, титанового желтого, титанового бежевого, титановых белил, титанового черного, ультрамарина, зеленого ультрамарина, цинковых белил и феррита цинка.

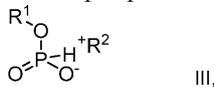
11. Композиция по п.9 или 10, отличающаяся тем, что указанную защиту обеспечивают от микроорганизмов, выбранных из группы, состоящей из грибов и плесеней или их комбинации.

12. Композиция по любому из пп.9-11, дополнительно содержащая добавку или присадку, выбранные из группы, состоящей из пеногасителей и выравнивающих агентов и их смесей.

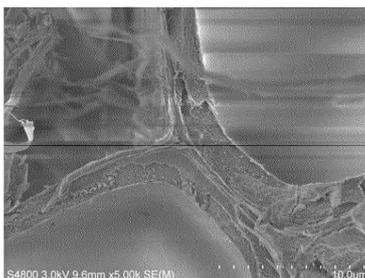
13. Композиция по любому из пп.9-12, дополнительно содержащая дополнительный биоцид, выбранный из группы, состоящей из азолов меди, боратов и 3-йодпроп-2-инил-N-бутилкарбамата, биоцидов согласно нормативному документу EU528-2012 и указанным в нем типам продуктов РТ8 (антисептики для древесины) и РТ6 (консерванты для хранения краски в таре) и их смеси, причем указанные азолы меди выбраны из группы, состоящей из тебуконазола, пропиконазола и их смеси, указанные бораты выбраны из группы, состоящей из бис-[нафталин-2,3-диолато-(2-)-О,О]бората тетра-н-бутиламмония, бис-[2,2-бифенолято-(2-)-О,О]бората тетра-н-бутиламмония, бис-[3-гидрокси-2-нафтоато-(2-)-О,О]бората тетра-н-бутиламмония, бис-(ортогидроксиметилфенолято)бората тетра-н-бутиламмония, бис-[катехолято-(2-)-О,О']бората тетра-н-бутиламмония, бис-[салицилато-(2-)-О,О']бората тетра-н-бутиламмония и их смеси.

14. Композиция по п.13, отличающаяся тем, что указанный дополнительный биоцид представляет собой 3-йодпроп-2-инил-N-бутилкарбамат.

15. Применение жидкой соли органического фосфоната формулы III

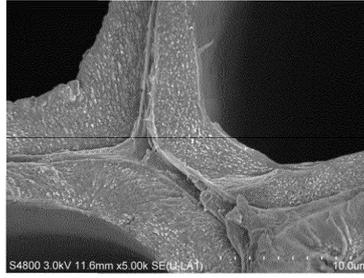


где R<sup>1</sup> представляет собой алкильный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, и R<sup>2</sup> представляет собой 1-этил-3-метилимидазолий, для защиты древесины от нежелательных взаимодействий с микроорганизмами.



Фиг. 1

033911



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ  
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2

---