

Kupferkoordinationsverbindungen als Holzschutzmittel

Copper Complexes as Wood Preservatives

Projektleiter

Project leader:

Dr. Andreas Fischer

Projektbearbeiter

Persons in-charge:

Dr. Andreas Fischer

Fördermittelgeber

Co-funded by:

BMW i (INNO-KOM-Ost)

Kupferhaltige Holzschutzmittel werden aufgrund ihrer Effektivität und ökonomischen Verfügbarkeit als dominierendes Produkt zur Erhaltung von Holz im Außenbereich eingesetzt. Der Verzicht auf gesundheitlich bedenkliche Biozide wie Chrom- und Arsenverbindungen erfordert ein Umdenken und liefert Bedarfe nach ökologisch vertretbaren Holzschutzmitteln. Diese werden insbesondere über eine geringe Auswaschbarkeit, und nicht wesentlich über die holzschützenden Eigenschaften hinausgehende biozide Wirkung, charakterisiert.

Ziel des Projektes war es, durch kreative Ansätze die wissenschaftlichen Voraussetzungen für auf natürlichen Rohstoffen basierende Holzschutzmittel zu schaffen. Es sollten Stickstoff- und Bor-freie, kupferbasierte Formulierungen auf Basis nativer Rohstoffe entwickelt und getestet werden, die ein gutes Tränkverhalten haben, sich langfristig im Holz fixieren lassen und über eine biozide Aktivität in Verbindung mit guter Witterungs- und Auswaschbeständigkeit verfügen.

Im Projekt wurden verschiedene organische Säuren als Liganden für Kupferkomplexe eingesetzt (Abb. 1). Weiterhin wurden kupferhaltige polymere Agenzien auf Polyester-, Polyacryl- und Polyvinylalkohol-Basis untersucht. Hierbei konnten eine Reihe von Verbindungen mit potenziell fungiziden Eigenschaften identifiziert werden. Auf Basis der Agar-Screenings (Abb. 2) wurden Tränkversuche entspr. DIN EN 113 und DIN ENV 807 durchgeführt, um die fungiziden Eigenschaften entspr. DIN EN 350 im Holz nachzuweisen. Die teilweise sehr guten fungiziden Eigenschaften einiger Verbindungen im Screening konnten durch die Tränkversuche

Due to their effectiveness and economic availability, wood preservatives containing copper are used as the dominant product for the preservation of wood in outdoor areas. The rejection of biocides, such as chromium and arsenic compounds, which are hazardous to health, requires rethinking and creates a demand for toxicologically and ecologically acceptable wood preservatives. These are characterised in particular by low leaching properties and biocidal effects that do not significantly exceed wood protection properties.

The aim of the project was to use creative approaches to generate the scientific basis for wood preservatives based on natural raw materials. Copper-based formulations based on native raw materials and free from nitrogen and boron were to be developed and tested. These new compounds have to combine good impregnation behaviour and the possibility to be fixated in the wood matrix for a long time while still being biocidally active and showing good weathering and leaching resistance.

In the project, various organic acids were used as ligands for copper complexes (Fig. 1). Furthermore, copper-containing polymeric agents based on polyester, polyacrylic and polyvinyl alcohol were investigated. A number of compounds with potential fungicidal properties were identified. Based on the agar screenings (Fig. 2), impregnation tests according to DIN EN 113 and DIN ENV 807 were carried out to prove the fungicidal properties according to DIN EN 350 in wood. The partly very good fungicidal properties of some compounds in the screening could only be partially confirmed, by the impregnation tests and showed a weakened performance.



Abb. 1: Kupferkomplexe

Fig. 1: Copper complexes

nur teilweise und in abgeschwächter Form bestätigt werden. Keine der identifizierten Verbindungen erreichte die Dauerhaftigkeitsklasse DC 1 (x -Wert $\leq 0,15$). Zur Untersuchung potenziell hydrophobierender Eigenschaften lipophiler Kupferkomplexe wurden vier Komplexe mit Liganden ausgewählt, die über vergleichsweise lange Kettenlängen verfügen (durchschnittliche Kettenlänge 11,5). Die hydrophobierende Wirkung wurde mittels Wasserkontaktwinkelmessung nachgewiesen. Weiterhin wurden zwei kupferfreie Polymergemische ebenso über Wasserkontaktwinkelmessungen auf hydrophobierende Eigenschaften hin untersucht. Es zeigte sich eine gute Hydrophobierung für den Decansäure-Komplex sowie für mit Polymeren getränkte

None of the identified compounds achieved durability class DC 1 (x -value ≤ 0.15). To investigate potentially hydrophobic properties of lipophilic copper complexes, four complexes with ligands were selected, which have comparatively long carbohydrate chain lengths (average chain length 11.5). The hydrophobic effect was proven by water contact angle measurement. Furthermore, two copper-free polymer mixtures were also tested for hydrophobic properties by water contact angle measurements. Good hydrophobicity has been found for the decanoic acid complex and for wood impregnated with polymers. In the further course of the project, both polymerisation reactions and precipitation reactions for copper compounds in wood

Hölzer. Im weiteren Projektverlauf wurden sowohl Polymerisationsreaktion als auch Fällungsreaktionen für Kupferverbindungen im Holz durchgeführt und durch Verwendung reaktiver Tränkmittelmischungen betrachtet, um eventuelle Synergien zwischen Bioziden und Liganden/Polymer nachzuweisen. Es wurden zum einen der biozidfreie Schutz durch Hydrophobierung und das Verschließen der Gefäße im Holz untersucht und zum anderen die Depotwirkung von Kupfer(I)-Verbindungen als Reservoir für fungizide Kupfer(II)-Ionen betrachtet. Als Alternative zur Oxidation der Holzmatrix mit Chromverbindungen wurden Manganverbindungen in Kombination mit Kupfer(II)-Ionen eingesetzt. Alle reaktiven Tränkmittel wurden entsprechend DIN EN 113 und DIN ENV 807 verwendet und nach DIN EN 350 bewertet. Die hydrophobierenden Eigenschaften von Polymerholz sind eine Möglichkeit zum biozidfreien Schutz von Holz und durch Fällung von Kupfer(I)-Verbindungen ist es möglich im Holz Kupferdepots zu schaffen, auch wenn hierbei die Umsetzung zu Kupfer(II) noch durch weitere Entwicklungen verbessert werden muss.

Die Projektergebnisse werden im IHD für weitere Projekte im Bereich der Holzmodifikation und Hydrophobierung verwertet. Zum Transfer der Ergebnisse finden Gespräche mit interessierten Unternehmen statt. Die Projektergebnisse ermöglichen es, die Tränkmittelformulierungen der mittelständischen Industrie hinsichtlich organischer Biozide/Cobiozide zu prüfen und zu verbessern. Weiterhin sind Produktentwicklungen im Oberflächenbereich sowie im Bläueschutz denkbar. Eine Reihe der in nachfolgenden Entwicklungsarbeiten angestrebten Applikationen sind typische Betätigungsfelder

were carried out and examined by using reactive impregnating agent mixtures, in order to demonstrate possible synergies between biocides and ligands/polymers. On the one hand, biocide-free protection by hydrophobicity and sealing of vessels in the wood was investigated and, on the other, the depositing effect of copper(I) compounds as a reservoir for fungicidal copper(II) ions was considered. As an alternative to oxidation of the wood matrix with chromium compounds, manganese compounds in combination with copper(II) ions were used. All reactive impregnating agents were used according to DIN EN 113 and DIN ENV 807 and evaluated according to DIN EN 350. The hydrophobic properties of polymer wood are a possibility for the biocide-free protection of wood and, by precipitation of copper(I) compounds, it is possible to create copper deposits in the wood, even if the conversion to copper(II) has yet to be improved by further developments.

The project results will be used at the IHD for further projects in the field of wood modification and hydrophobic treatment. Talks with interested companies are taking place to transfer the results. The project results will enable the medium-sized industry to test and improve their impregnating agent formulations with regard to organic biocides/co-biocides. Furthermore, product developments in the surface area as well as in blue-stain protection are conceivable. A number of the applications targeted in subsequent development work are typical fields of activity for SME manufacturers and users. This addresses formulators and processors of wood preservatives and their application by industrial vacuum-pressure impregnation processes. The aim is to achieve relevant

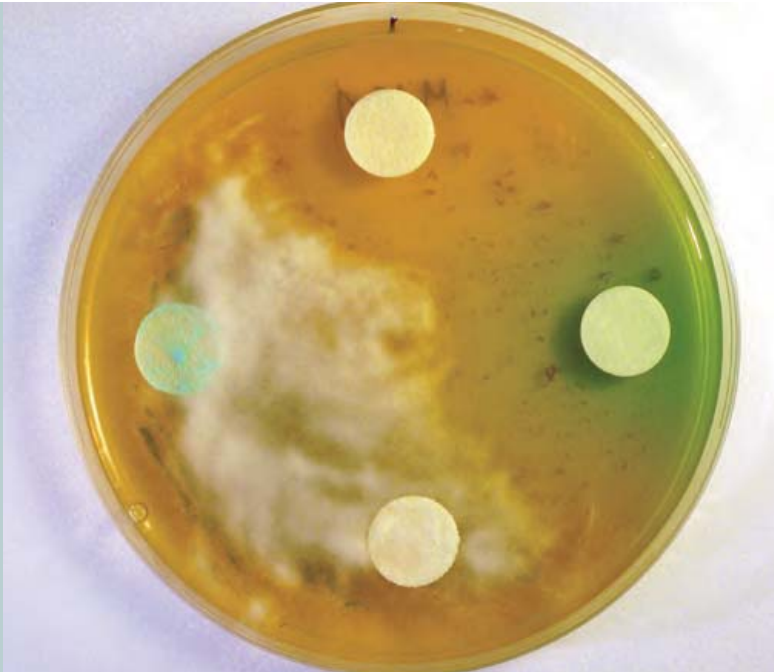


Abb. 2: Agar Diffusionstest

Fig. 2: Agar test of diffusion

der mittelständischen Produzenten und Anwender. Gemeint sind Formulierer und Verarbeiter von Holzschutzmitteln sowie deren Anwendungen durch industrielle Vakuum-Druck-Tränkverfahren. Abgezielt wird auf relevante Ergebnisse für Anwendungen im Bereich des Holzschutzes in Gebrauchsklasse 4 sowie dem biozidfreien Holzschutz durch Hydrophobierung und Modifizierung.

results for applications in the field of wood protection in use class 4, as well as biocide-free wood protection by hydrophobicity and modification.