



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGKNINGSSKRIFT 57893

C

(45) Patentti myönnetty 10 11 1980
Patent meddelat

(51) Kv.kk.³/Mc.Cl.³ B 27 K 3/50, C 09 J 3/16

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	1716/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	05.06.74
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	05.06.74
(41) Tulut julkaisuksi — Bifvrt offentlig	06.12.74
(44) Nähtävöisyys ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	05.06.73

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2328432.4

- (71) BASF Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Manfred Siegler, Frankenthal, Wolfgang Eisele, Ludwigshafen, Wolfgang Reuther, Ziegelhausen, Paul Raff, Ludwigshafen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Puunsuojausaktiivisen seoksen käyttö fungisidina alkalisesti kovettuvassa fenoli-formaldehydikondensaattipuuliimassa - Användning av en träskyddsaktiv blandning såsom fungicid i alkaliskt härdande fenol-formaldehydikondensatträlim

Keksinnön kohteena on puunsuojausaktiivisen vesipitoisen seoksen käyttö alkalisesti kovettuvan fenoli-formaldehydikondensaattipuuliiman valmistukseen, joka seos sisältää fungisidina N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin alkalisuolaa ja formaldehydiä.

On tunnettua suojata puuta suoja-aineiden avulla puuta turmelevien mikro-organismien ja hyönteisten vaikutusta vastaan. Tällä menetelmällä on merkitystä myös puutyöaineiden (lastulevyjen, ristivanerin) yhteydessä.

SE-patenttijulkaisusta 352 561 tunnetaan N-nitroso-N-sykloalkyylihydroksyyliamiinin käyttö yhdessä pentakloorifenolin kanssa puunsuoja-ainefungisidina. Kyseessä ei kuitenkaan ole käyttö puuliimassa, kuten esillä olevassa keksinnössä. Lisäksi esitetyt koostumukset ovat vedettäviä ja sisältävät liuotusvälittäjänä syklistä eetteriä, kuten trioksaania.

SE-patenttijulkaisussa 352 271 on tosin esimerkeissä mainittu myös N-nitroso-N-sykloalkyylihydroksyyliamiinin mahdollinen käyttö puuliimaan, mutta myös tässä julkaisussa esitettyjen koostumusten tulee sisältää syklistä eetteriä, nimittäin dioksoolaania.

On olemassa erilaisia mahdollisuuksia saattaa puunsuoja-aine puutyö-aineisiin; eräs varsin edullinen menetelmä on puunsuoja-aineen sekoittaminen sideaineliuokseen. Se takaa puunsuoja-aineen tasaisen jakautumisen.

On tunnettua, että N-nitroso-N-sykloheksyyli-hydroksyyliamiinilla (NCH) ja sen suoloilla on hyvä fungisidinen vaikutus. Suolat sekoitetaan vesiliuoksessa sideaineliuoksiin, mikä happamien liuosten ollessa kysymyksessä (happamasti kovettuvissa aminomuoveissa) ei aiheuta mitään vaikeuksia.

Alkalisten sideaineliuosten (alkalisesti kovettuvat fenolimuovit) ollessa kysymyksessä voi kuitenkin tapahtua seoksen hajoamista. Näin on erityisesti asian laita kysymyksen ollessa väkevöidyistä natronalkalisista fenoli-hartseista, koska NCH:n natriumsuola on vaikealiukoinen tällaisiin sideaineliuoksiin.

Tämä seikka rajoittaa mainitun puunsuoja-aineen käyttöä, sillä toisaalta käytännöllisesti katsoen kaikki teknillisesti puutyöaineiden liimaukseen käytetyt fenolihartsit on kondensoitu natronlipeällä, toisaalta varustetaan juuri ulkona käytettäväksi tarkoitettut vaativampaan käyttöön tulevat fenolihartsilla liimatut puutyöaineet fungisidilla.

Tämän vuoksi on valmistettu fenolihartseja, jotka on kondensoitu kalilipeällä ja joiden liuoksiin NCH:n K-suola on hyvin liukeneva. Taloudellisista ja teknillisistä syistä (lyhyempi varastoitavuus) eivät nämä hartsit kuitenkaan voineet saavuttaa menestystä.

Myöskään vedellä voimakkaammin laimennettujen liimaliuosten käyttäminen ei käy päinsä, koska lastulevyjen puristusajat tulevat sen johdosta liian pitkeiksi.

Keksinnön mukaisesti käytetyn seoksen avulla N-nitroso-N-sykloheksyyli-hydroksyyliamiinin alkalisuolan vesiliuos saadaan teknisesti käyttökelpoisiin alkalisesti kondensoituihin fenolihartsi-liimoihin stabiiliksi liuokseksi. Keksinnön mukaan aikaansaa formaliinin vesiliuoksen lisääminen liukoisuuden ratkaisevan paranemisen. Lisääminen voi tapahtua puunsuoja-aineeseen tai liimaan. Lisäys tapahtuu edullisesti puunsuoja-aineeseen.

Lisänä voidaan käyttää myös pieniä määriä, esim. 2-3 % etyleeniglykolia, laskettuna käytetystä sideainemäärästä. Formaliinia (formaldehydin 40-%:nen vesiliuos) lisätään edullisesti 10-20 % laskettuna NCH-suolojen vesiliuoksen (tavallisesti n. 30-%:inen) suhteen. Tällöin saadaan NCH-suolojen stabiileja liuoksia liimaliuoksessa, jolloin vain vähäisiä formaldehydin lisämääriä joutuu liimapanokseen. Nämä joutuvat liimahartsin kovetusolosuhteissa rakennusosaksi syntyvään makromolekyyliin.

Eräänä etuna tässä menettelyssä on se, että liukenemista edistävä formaliini poistuu liuoksesta kovettumistapahtuman johdosta, ja NCH-suola kiinnittyy lujasti puuhun.

Vesipitoisilla, alkalisesti kondensoiduilla fenolihartseilla ymmärretään keksinnön tarkoittamassa mielessä esim. fenolin ja formaldehydin kondensaatteja moolisuhteessa noin 1 : 1,4 - 1 : 2,2, jotka kondensaatit ovat 30-60 %:ssa vesiliuoksessa ja sisältävät jokaista moolia kohti fenolia 0,2 - 2 moolia alkalihydroksidia. Ne ovat tavallisia kaupallisia tuotteita, ja niitä voidaan valmistaa tavallisten ja tunnettujen menetelmien avulla.

Puunsuojausaktiivisen seoksen käyttö ei millään tavalla vaikuta haitallisesti tällaisilla sideaineliimoilla valmistettujen puutyöaineiden teknologisiin ominaisuuksiin.

Seuraavissa esimerkeissä ovat ja prosentit tarkoittavat paino-osia ja painoprosentteja.

Esimerkki 1

100 paino-osaa fenolihartsia (kiinteäainepitoisuus 48 %) sekoitetaan hyvin 3 paino-osan kanssa etyleeniglykolia ja sen jälkeen hämmennetään joukkoon 5 paino-osaa NCH-suolan 30 %:tista vesiliuosta. Tämä seos ei osoita muutamien viikkojen varastointiajan jälkeen mitään hajoamista.

Seosta käyttäen valmistetaan lastulevyjä. Muuttumattomien teknisten ominaisuuksien osoittamiseksi toimii tavallisella fenolihartsilla liimattu levy. Kysymys on kuusilastuista valmistettu 18 mm:n paksuinen 1-kerroksinen levy; se sisältää lastupainosta (kuivapainoa) laskettuna 9 % kiinteätä hartsia ja 1 % parafiinia. Puristuslämpötila oli 165°C, puristusaika 8 minuuttia.

Levyjen koestus DIN 52 368 - 65:n mukaan

	ilman suoja-ainetta	suoja-aineen kanssa
tiheys (kg/m ³)	643	646
taivutuslujuus (kp/cm ²)	313	306
poikittaisvetolujuus (kp/cm ²)		
V 20	8,3	8,2
V 100	3,8	3,4
turpoaminen 24 tuntia kestäneen vedessä varastoinnin jälkeen (%)	13,2	13,0

Vertailu: sekoitettaessa kulloinkin vastaava määrä NCH-suolan 30 %:tista vesiliuosta 48 %:sen fenolihartsiliuoksen kanssa ilman etyleeniglykolin lisäystä saostuu suoja-aine heti erilleen.

Esimerkki 2

10 paino-osaa NCH-suolan 30 %:tista vesiliuosta sekoitetaan 2 paino-osan kanssa formaldehydin (noin 40 %:tista) vesiliuosta. Tästä seoksesta sekoitetaan 6 paino-osaa 100 paino-osan kanssa fenolihartsin vesiliuosta (kuivahartsipitoisuus 48 %). Suoja-aine ei tällöin saostu erilleen.

Tätä seosta käyttäen valmistetaan lastulevyjä. Ei-suojattu fenolihartsilla sidottu levy ei teknillisessä mielessä osoita mitään vertailukelpoisia etuja:

18 mm:n paksuiset kuusilastuista valmistetut kolmikerroslevyt

Annostus	Keskikerroksessa	Peitekerroksessa
kiinteätä hartsia/abs.		
kuivia lastuja	8 %	11 %
kiinteätä vahaa/abs.		
kuivia lastuja	1 %	1 %
puristuslämpötila 165°C, puristusaika: 6 minuuttia		
Levyjen koestus DIN 52 360 - 65:n mukaan		
	ilman suoja-ainetta	suoja-aineen kanssa
tiheys (kg/m ³)	639	642
taivutuslujuus (kp/cm ²)	331	340
poikittaisvetolujuus (kp/cm ³)		
V 20	7,9	6,8
V 100	3,3	3,2
turpoaminen 24 tuntia kestäneen vedessä varastoinnin jälkeen (%)	14,7	13,4

Vertailu: jos sekoitetaan 10 paino-osaa NCH-suolan 30 %:tista vesiliuosta vielä 4 paino-osan kanssa vettä ja siitä lisätään 7 paino-osaan fenoli-hartsia, niin NCH-suola saostuu noin 10 minuutin kuluttua. Tasainen liimaus ei ole mahdollinen.

Patenttivaatimus

Puunsuojausaktiivisen vesipitoisen seoksen käyttö alkalisesti kovet-
tuvan fenoli-formaldehydikondensaattipuuliiman valmistukseen, joka seos sisäl-
tää fungisidina N-nitroso-N-sykloheksyylihydroksyyliamiinin alkalisuolaa ja
formaldehydiä.

Patentkrav

Användning av en träskyddsaktiv vattenhaltig blandning till fram-
ställning av ett alkaliskt härdande fenol-formaldehydkondensatträlim, vilken
blandning innehåller såsom fungicid ett alkaliskt av N-nitroso-N-cyklohexyl-
hydroxylamin och formaldehyd.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 352 271, 352 561
(B 27 k 3/50).