

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770414 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770414

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification (IPC<sup>1</sup>)  
C08L

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 08.02.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 08.02.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 10.08.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

09.02.1976 US 656536

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Minnesota Mining An Manufacturing Co, 3M Center Saint Paul, Minn., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Graham, Joseph, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Fenolihartsia, polyisosyanaatteja ja paloöljyä sisältäviä seoksia

Fenolharts, polyisocyanat och petroleum innehållande blandningar

Minnesota Mining and Manufacturing Company, 3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, Yhdysvallat.

23

Fenolihartsia, polyisosyanaatteja ja paloöljyä sisältäviä seoksia  
- Fenolharts, polyisocyanat och petroleum innehållande blandningar

Tämä keksintö perustuu tarpeeseen saada aikaisempia parempia aineita puussa esiintyvien vikojen paikkaamiseksi, esim. vanerivii-  
lujen oksanreikien, onteloiden, halkeamien ja muiden viallisten  
kohtien täyttämiseksi. Polyuretaaniseokset ovat olleet yleisimmin  
käytettyjä paikkausmateriaaleja, mutta niihin liittyy merkittäviä  
rajoituksia. Ensiksi tällaisten seosten sisältämät polyisosyanaa-  
tit reagoivat puutuotteissa olevan veden kanssa aiheuttaen vaahto-  
mista, joka heikentää paikan ja siihen rajoittuvan puun välistä  
sidosta. Veden kanssa tapahtuva reaktio saadaan mahdollisimman vä-  
häiseksi käyttämällä tiettyjä metallipohjaisia katalyyttejä, mutta  
tällaisten katalyyttien mahdollinen toksisuus on rajoittanut niiden  
käyttöä. Toiseksi tavanomaiset polyuretaani-puunpaikkaseokset pilk-  
koutuvat korkeissa lämpötiloissa, joita käytetään laminoitaessa  
fenoli-kyllästeisiä papereita vaneriin pyrittäessä saamaan koristeel-  
lisia tai veden ja kemikaalien kestäviä pintoja. Näissä "pinnoitus-  
menetelmissä käytettävät lämpötilat ovat välillä 275<sup>o</sup>-300<sup>o</sup>F (135-150<sup>c</sup>

ja ajat välillä 5-10 minuuttia, ja sellaiset olosuhteet hajoittavat läsnä olevia polyuretaani-materiaaleja ja aiheuttavat heikon sidoksen pinnoitteen ja paikatun alueen välille.

Puun paikkaamiseen tai täyttämiseen on käytetty myös nopeasti kovettuvia polyesteri- ja epoksipohjaisia aineita, mutta näillä aineilla on muita varjopuolia. Pääasiallisen haittana on se, että niiden kovettumisreaktio on erittäin eksoterminen. Seurauksena on terminen pilkkoutuminen, värin muuttuminen, kuplien muodostuminen ja ei toivottua täytetyn alueen kutistumis- ja murtumisilmiöitä, minkä vuoksi fysikaaliset ominaisuudet heikkenevät.

Puutuotteiden paikkausmahdollisuuksia voitaisiin huomattavasti lisätä jos saatavilla olisi uusia aineita, joita käyttäen voitaisiin välttyä edellä mainituilta epäkohdilta, samoin kuin luoda muita puun paikkauksessa tarpeellisia ominaisuuksia. Sellaisia ominaisuuksia ovat käyttökelpoisuus massatuotantomenetelmissä ja mittansa säilyttävien sään kestävien paikkojen muodostaminen, joita voidaan leikata, muovata, hiekkapuhalttaa, liimata, naulata ja viimeistellä kuten puutuotteita. Sikäli kuin tiedetään aineita, joiden avulla voitaisiin sekä välttyä edellä mainituilta epäkohdilta että saada haluttuja ominaisuuksia, ei ole ollut saatavissa ennen tätä keksintöä.

Suppeana yhteenvedona mainiten keksinnön seokset sisältävät a) öljyliukoista fenolihartsia; b) polyisosyanaattia, jossa on molekyyliä kohden keskimäärin ainakin kaksi isosyanaattiryhmää, jotka pystyvät reagoimaan mainitun fenolihartsin hydroksyyli ryhmien kanssa muodostaen kovettuneen reaktiotuotteen; c) katalyyttiä, joka edistää mainitun isosyanaatin ja hydroksyyli ryhmien välistä reaktiota; ja d) fenolihartsin, polyisosyanaatin ja katalyytin liuottamiseen riittävän määrän paloöljyä. Seosten erikoispiirteenä on paloöljyn ja muiden aineosien väliset liukenevuus- tai sekoittuvuusominaisuudet: kuten mainittu, fenolihartsi, polyisosyanaatti ja katalyytti ovat alun perin paloöljyyn liukenevia; mutta reaktion edistyessä paloöljy erkanee reaktiotuotteesta yhtenäisenä dispersion tai erillisinä reaktiotuotteeseen sulkeutuneina pisaroina. Tästä paloöljyn eroittumisesta on seurauksena joukko merkittäviä ominaisuuksia.

Eräs sellainen ominaisuus on epäherkkyys kosteuden suhteen, mikä on

hämmästyttävää henkilöiden kannalta, jotka ovat selvillä isosyanaatin ja veden välisestä yleisestä reaktiotaipumuksesta keksinnön seokset eivät ainoastaan tarjoa mahdollisuutta puutuotteiden paikkaamiseksi siten, että ei muodostu vaahtoa; itse asiassa ne tarjoavat mahdollisuuden laimentamiseensa suurella tilavuusmäärällä, esim. 50 :lla vettä aiheuttamatta vaahtoutumista. Täydellistä selitystä tästä epäherkkyydestä veden suhteen ei ole tiedossa, joskin sen ajatellaan liittyvän paloöljyn hydrofobiseen luonteeseen, johon isosyanaatti ja fenolihartsit on liuotettu, ja paloöljyn eroittumiseen dispergoituneiksi pisaroiksi reaktion edistyessä; isosyanaatti ja fenolihartsit ilmeisesti reagoivat paloöljyssä, jossa isosyanaatti on vedestä eristettynä.

Oli selitys mikä tahansa, vedellä laimennettavuus on mielenkiintoinen edullinen asia. Se alentaa huomattavasti uusien seoksien kustannuksia lisäten samalla edullisia ominaisuuksia. Veden läsnäolo esimerkiksi parantaa edelleen keksinnön mukaisten kovettuneiden tuotteiden työstettävyyttä ja maalien ja pigmenttien imeytävyyttä niihin (työstettävyyys on parempi kuin aikaisemmin tunnetuilla polyuretaaniseoksilla myös keksinnön mukaisilla vedellä laimentatomilla seoksilla, koska paloöljy on seoksessa dispersoituneena.

Keksinnön mukaisten seosten muuna erityisen toivottuna ominaisuutena on seosten reaktiossa kehittynyt alhainen lämpö määrä. Tämä alhainen lämpö määrä poikkeaa suuresta lämpö määrästä, joka kehittyy tavanomaisin katalyytein suoritettavassa polyisosyanaattien ja polyolien välisessä reaktiossa. Dispergoitunut paloöljy ilmeisesti aiheuttaa lämmön alenemisen jarruttaen lämmön kehittymistä systeemin sisällä. Lämmön aleneminen riittää mahdollistamaan paksujen valosten, esim. 25 cm:n tai tätäkin paksumpien valosten valmistamisen siten, että ei tapahdu pilkkoutumista. Paitsi seoksen käyttökelpoisuutta reaktion aikana kehittyneen lämmön alentamiseksi, sen lämmön alentamisominaisuutta voidaan käyttää myös rajoittamaan lämmön kehittymistä keksinnön seoksia työstettäessä tai käytettäessä

Muita hyödyllisiä ominaisuuksia ovat erinomainen mittojen säilyvyys sekä reaktion aikana että myöhemmin tuotteen joutuessa alttiiksi erilaisille rasituksille; kestävyys korkeissa lämpötiloissa (mahdollistaen keksinnön seosten käytön pinnoittamiseen kuten edellä on selostettu); lyhyet kovettumisaajat; soveltuvuus B-vaihekovetusmenetelmissä; sisäinen voideltavuus; alhaiset kustannukset käytettäessä laimentimena paloöljyjä.

Potentiaalisesti merkittäviä keksinnön mukaisten seosten käyttömahdollisuuksia puun paikkauksen ohella ovat käyttöteollisina hartseina, esim. päällysteinä, valanteina ja muoviseoksina (keksinnön mukaisia seoksia voidaan käyttää jopa nesteruiskuvalutyöskentelyssä koska muotissa viipymisaika on seosten nopeasta kovettumisesta johtuen lyhyt); muovikonemassana; liimoina ja tiivistysaineina ja levyinä tai kalvoina (keksinnön mukaisista seoksista valmistetuista levyistä voidaan saada helposti tarttumattomia B-vaihe-levyjä, nämä voidaan sen jälkeen koristaa puunsyykuvioin tai muille malleja käyttäen, ja kovettaa sitten täyteen kovuuteensa; mikäli tiedetään, tällä tavalla valmistetut kovetetut, mittansa pitävät, pigmenttejä imevät polymeerilevyt ovat uusia tuotteita, joita voidaan käyttää tavoin, joita ei ole aikaisemmin ehdotettu käytettäväksi tai jotka eivät ole olleet toteutettavissa).

Lukuisissa Robins'ille myönnettyissä patenteissa, esim. US-patenteissa 3,409,579; 3,426,831; 3,429,848; 3,423,457; ja 3,676,392 fenolihartsi- ja polyisosyanaatti-pohjaisia seoksia ehdotetaan käytettäväksi hiekan tai muun täyteaineen sitomiseen valmistettaessa valusydämiä. Nämä seokset eroavat selvästi tämän keksinnön seoksista sekä koostumuksen että ominaisuuksien puolesta: patenteissa esitetyt seokset ovat pikemminkin laimennettuja polaaristen, aromaattisten ja haihtuvien liuottimien seoksilla kuin paloöljyillä; ja nämä liuottimet on valittu erityisesti seoksen muiden komponenttien välisen sekoittuvuuden takaamiseksi, mikä poikkeaa täysin paloöljyn ja reaktiotuotteen välisestä sekoittumattomuudesta, johon pyritään tämän keksinnön seoksilla. Patenteissa ei esitetä tai ehdoteta mahdollisuuksia saada seos kosteudelle epäherkäksi, kontrolloida lämmön kehittymistä, sisäisen voitelun mahdollisuutta samoin kuin muita toivottavia ominaisuuksia, joita on keksinnön mukaisilla seoksilla, ja patenttien seoksia ei voida käyttää hyväksi samalla tavalla kuin tämän keksinnön seoksia.

Toisen laatuista aikaisemmin tunnettua menetelmää edustaa Olstowski'lle ja muille myönnetty patenttisarja, esim. US-patentit 3,886,182; 3,879,329; 3,883,465; 3,883,466; 3,883,484; 3,892,705; 3,907,739; ja 3,917,571. Näissä patenteissa selostetaan seoksia, jotka sisältävät polyolia, polyisosyanaattia, katalyyttiä ja nesteistä modifiointiyhdistettä kuten syklistä eetteriä tai polyeetteriä

karboksyylihapoesteriä, orgaanista karbonaattia, lineaarista tai syklistä sulfonia, jne. Kirjallisuudessa mainostettujen muovimassojen perusteella, joita valmistetaan ilmeisesti näiden patenttien suojaamana ("Instant Set Polymer", Dow Chemical Company), näyttää siltä, että reaktion edistyessä tapahtuu modifioivan yhdisteen faasista irtautumista, ja modifiointiaineen faasista irtautuneiden pisaroiden sanotaan toimivan sekoituksen ja muovaussyklin aikana kehittyvän lämmön kontrollointiin soveltuvana lämpöä alentavana aineena. Keksinnön mukaiset seokset eroavat selostetuista seoksista eikä niitä ole ehdotettu luetteloiduissa patenteissa. Patenteissa ei esim. ehdoteta käytettäväksi fenolihartsia, ei ehdoteta käytettäväksi laimentimena paloöljyä, eikä ennakoida faasien eroittumista, jota tapahtuu paloöljyn ja keksinnön mukaisten seosten reaktiotuotteiden välillä.

Koska näistä eroavuuksista aiheutuu merkittäviä funktionaalisia eroja, selostettu epäherkkyys veden suhteen ja alhainen hinta mukaan luettuina, keksinnön mukaiset seokset tarjoavat merkittävää etua luoteltujen patenttien selostuksiin verrattuna.

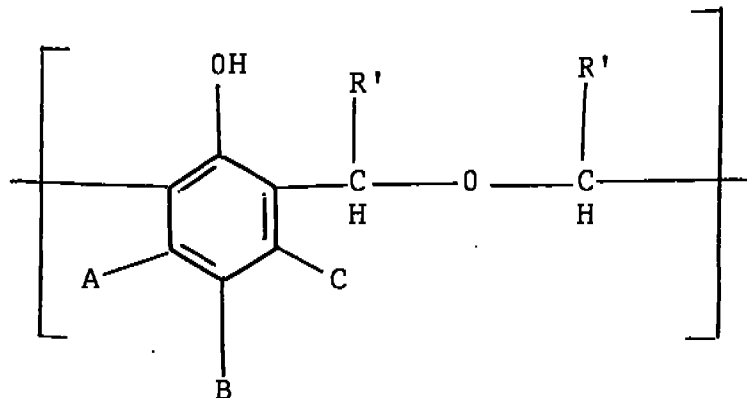
Fenolihartseja on kaupan hyvin erilaisina tuotteina, ja näistä voidaan valita erilaisia hartseja käytettäväksi tämän keksinnön yhteydessä, valinnan riippuessa seoksesta valmistettavan tuotteen lopullisesta käyttötarkoituksesta (termillä "fenolihartsi", jota käyttävät alan ammattimiehet ja jota käytetään tässä patentin määrittämisessä, tarkoitetaan polymeeristä kondensaatiotuotetta, jota on saatu fenolin ja aldehydin välisessä reaktiossa). Yleisesti luonnehtien keksinnön seoksissa käytettävät fenolihartsit reagoivat polyisosyanaattien kanssa muodostaen kovettunutta tuotetta, liukenevat seoksessa käytettyyn paloöljyyn ja ovat täten "öljyliukoisia" soveltuen käytettäväksi tässä mainittuihin tarkoituksiin, ja muodostavat polyisosyanaatin kanssa reaktiotuotteen, josta paloöljy erkanee pienen pieninä tai kolloidaalisina pisaroina.

Parhaat faasien eroittumistulokset on saavutettu fenolihartseilla, jotka on valmistettu alkyylisubstituoiduista fenoleista. Yleensä ainakin kaksi fenolimolekyylin valituista orto- ja para-asemista on substituomattomia; ja reaktio aldehydin kanssa tapahtuu näissä kohdissa, jolloin muodostuu polymeerinen rakenne. Alkyylisubstituentissa on yleensä 10 hiiliatomia tai tätä pienempi määrä

hiiliatomeja, ja lähinnä siinä on 4 hiiltä. Tyypillisiä alkyylisubstituoituja fenoleja ovat p-butyylifenoli, p-amyylifenoli, p-sykloheksyyllifenoli, p-oktyylifenoli, ja mahonkipähkinäfenoli.

Ensisijaisimpia fenolihartseja ovat fenolihartsit, jotka on valmistettu fenolista, jonka para-asemassa on substituenttina tertiäärinen alkyyli, ja näistä ensisijaisin on fenolista para-tertiäärinen-butyylifenoli saatu fenoliharts. Keksinnön mukaisten seosten, joiden sisältämästä fenolihartsista ainakin pääosa on valmistettu näistä fenoleista, kutistuma ja painohukka ovat seoksen kovettamisen jälkeen erittäin pienet. Ensisijaisimpienkin keksinnön mukaisten seosten fenolihartsista osa, lähinnä vähemmän kuin noin 20 paino-%, voi olla substituoimattomia fenoleja.

Tämän keksinnön puitteissa käytettäviä fenolihartseja valmistetaan tyypillisesti sellaisissa olosuhteissa, että ainakin hartsin pääosassa on metyleenieetterisidoksia. Sellaiset polymeerit sisältävät toistuvina yksikköinä yksiköitä, jotka vastaavat seuraavaa kaavaa:



jossa A, B ja C ovat erikseen vetyatomeja tai hiilivetyradikaaleja ja R' on vety tai hiilivetyradikaali. Useimmiten R' on vety koska yleisin fenolihartsien valmistuksessa käytettävä aldehydi on formaldehydi; käyttökelpoisia ovat kuitenkin muutkin aldehydit, joissa tavallisesti on vähemmän kuin 8 hiiliatomia.

Ensisijaisia fenolihartseja ovat novolakka-tyyppiset hartsit koska sellaisia novolakkahartseja käyttäen valmistettujen seosten varastointistabilisuus on erinomainen, joskin käyttökelpoisia ovat myös resolihartsit. Asiantuntijain mielestä novolakkahartsit ovat pysyvästi liukoisia, sulavia hartseja, joita valmistetaan antamalla seosten, joissa moolia kohden fenolia on vähemmän kuin mooli aldehyd

reagoida sopivalla tavalla. Resoli- ja resitolihartsit ovat kuumassa kovettuvia "yksivaihe"-hartseja, joissa on metyloli-sivuryhmiä ja joita valmistetaan antamalla seosten, jotka sisältävät moolia kohden fenolia ainakin moolin aldehydiä, reagoida sopivalla tavalla. Resolihartsit ovat A-vaiheessa, kun taas resitoli-hartsien molekyylipaino on suurempi, viskositeetti suurempi ja niissä on hieman ristisidoksia.

Keksinnön mukaisten seosten isosyanaattiyhdiste voi tavallisesti olla alifaattinen, sykloalifaattinen tai aromaattinen yhdiste, jossa molekyylissä kohden on keskimäärin ainakin kaksi isosyanaattiryhmää. Aromaattiset polyisosyanaatit ovat ensisijaisia, ja erityisen ensisijaisia ovat polymeeriset muunnelmat kuten difenyylimeetaanidi-isosyanaatti, trifenyylimetaanitri-isosyanaatti, ja niiden seokset koska niiden haihtuvuus on vähäinen. Lisäksi voidaan käyttää "esipolymeeri"-muodossa olevia polyisosyanaatteja, jotka on valmistettu antamalla ylimäärin käytettävän polyisosyanaatin reagoi-da polyhydrisen alkoholin kuten polypropyleeniglykolin kanssa.

Keksinnön mukaisissa seoksissa käytetään niin paljon isosyanaattiyhdistettä, että hydroksyyli ryhmien ja isosyanaattiryhmien välinen reaktio saadaan tapahtumaan pääasiallisesti täydellisesti. Yleensä tähän tarvitaan ylimäärin isosyanaattiryhmiä, ilmeisesti siksi, että isosyanaatti-yhdistettä voi olla liuenneena tai muussa tilassa reaktiotuotteesta eroittuneen öljyn kolloidaalisissa pisaroissa. Numeroina esittäen isosyanaattiryhmien ja hydroksyyli ryhmien suhde keksinnön mukaisissa seoksissa on yleensä rajoissa noin 0,8:1 3:1, lähinnä välillä noin 1,5:1 - 2:1.

Keksinnön puitteissa käytettävät paloöljyt omaavat aikaisemmin selostetun kyvyn liuottaa seoksen fenolihartsia ja eroittua fenolihartsin ja polyisosyanaatin reaktiotuotteesta. Paloöljyt ovat yleensä monien yhdisteiden, pääasiallisesti hiilivetyjen muodostamia seoksia, joita saadaan eroittamalla ja puhdistamalla raakaöljyä. Suurimmaksi osaksi ne sisältävät korkealla kiehuvia fraktioita, so. ainakin 50 paino-% paloöljystä sisältää  $C_{12}$ -yhdisteitä tai tätä suurimolekyyllisempiä yhdisteitä, joiden tislautumislämpötila on yli  $275^{\circ}\text{C}$ . Tästä johtuen raakaöljyn alemmat fraktiot eivät ole voitelevuudeltaan ja viskositeetiltaan niihin verrattavia; paloöljyt voivat sisältää näitä alempia fraktioita, mutta suurimman osan paloöljystä muodostavat korkeammat fraktiot.

Paloöljyt sisältävät yleensä sekä parafiinisia aineosia (tyydytettyjä hiilivetyjä, jotka voivat olla suora- tai sivuketjuisia) että aromaattisia aineosia; ja parafiinisten ja aromaattisten aineosien suhteelliset määrät vaikuttavat paloöljyn ja muiden aineiden kuten fenolihartsien sekoittuvuuteen. Parhaat tulokset on saatu keksinnön mukaisilla seoksilla, joissa paloöljyn aromaattisen osan pitoisuus on välillä noin 40-90 paino-%. Optimimäärä riippuu kuitenkin seoksissa kulloinkin käytettävistä fenolihartsista ja muista aineosista. Liukoisuuden ja eroittumisen haluttu tasapaino voidaan koestaa lisäämällä suunniteltua fenolihartsin, polyisosyanaatin ja katalyytin seosta kokeiltavan paloöljyn joukkoon ja havainnoimalla tapahtuuko seurauksena olevan reaktion aikana faasiutumista tai faasista eroittumista, mikä ilmenee seoksen samentumisena.

Paloöljyt sisältävät yleensä vain hyvin pieniä määriä sellaisia alkuaineita kuten typpeä, rikkiä tai happea, ja sen vuoksi niitä pidetään yleensä polaarittomina. Polaarisia laimentimia voidaan lisätä keksinnön mukaisiin seoksiin joko kaupan olevien modifioitujen petrolifraktioiden muodossa tai lisäämällä paloöljyyn polaarisia yhdisteitä. Sellaisten lisättävien polaaristen aineosien määrä riippuu kulloinkin käytettävästä fenolihartsista ja polyisosyanaattista, ja tällaisen polaarisen aineosan lisäämisen vaikutuksesta koko laimenninmäärän ja muiden aineosien väliseen sekoittuvuuteen; useimmissa tapauksissa lisättävien polaaristen aineosien määrä on kuitenkin keksinnön mukaisen seoksen määrästä laskien pienempi kuin 20 paino-%, ja lähinnä pienempi kuin 10 paino-%. Tyypillisiä polaarisia yhdisteitä, joita voidaan lisätä keksinnön mukaiseen seokseen, ovat pehmentimet kuten dioktyylyftalaatti ja synteettiset öljyt kuten polyhydritistä alkoholeista ja orgaanisista hapoista valmistetut polyesteri-voiteluaineet.

Seokseen lisätään paloöljyä niin paljon, että se riittää liuottamaan fenolihartsin, polyisosyanaatin ja katalyytin ja jättää seoksen juoksevaan muotoon, so. sellaiseen muotoon, että se juoksee ainakin levitys- tai aplikointityökalun paineen alaisena puutuotteen onteloihin. Jotta viskositeetti saataisiin halutunlaiseksi laimentimena käytettävien orgaanisten aineosien (so. paloöljyn ja kaikkien muiden systeemissä olevien reayoimattomien nestemäisten orgaanisten aineosien) määrä on lähinnä ainakin 50 paino-% seoksen orgaanisten aineosien määrästä. Jotta voitaisiin välttää reagoineen seoksen liiallinen öljymäisyys, laimentimina toimivien orgaanisten aineosien määrä on lähinnä pienempi kuin noin 80 paino-% orgaanisten aineosien määrästä.

Jotta kovettuminen saataisiin nopeaksi, keksinnön mukaisiin seoksiin voidaan lisätä erilaisia isosyanaatti- ja hydroksyyli-ryhmie reaktiota edistäviä katalyyttejä. Ensisijaisia katalyyttejä ovat tertiääriset amiinikatalyytit kuten trietyyliamiini, N,N-dimetyyli-sykloheksyyliamiini, ym. Käyttökelpoisia voivat olla myös metalli-ionikatalyytit kuten fenyyli-merkuri-asetaatti, sinkkinaftenaatti, stanno-oktoaatti. Katalyyttejä käytetään sellaisiin tyypillisiin katalyyttimäärin, joiden avulla reaktioaika saadaan halutun pituiseksi. Katalyytti sekoitetaan useimmiten suoraan johonkin seoksen osaan, joskin se voidaan aplikoida myös sen jälkeen kun seos on levitetty käsiteltävälle pinnalle. Esim. tertiääristä amiinia voidaan aplikoida kaasumaisena keksinnön mukaisiin seoksiin sen jälkeen kun nämä on levitetty alustalle.

Keksinnön mukaiset seokset on tavallisesti kaksiosaisina pakkauksina, jotka sekoitetaan sitten keskenään käyttöhetkellä. Sekoittamisen helpottamiseksi ainakin osa paloöljystä on lisätty fenolihartsin joukkoon hartsin liuottamiseksi. Tyypillinen reaktio tapahtuu nopeasti; ensisijaisia katalyyttejä käytettäessä kovettumisaikat ovat välillä 1-3 minuuttia, ja yleensä lyhyemmät kuin 5 minuuttia.

Kun laimentimena käytetään vettä, se lisätään seokseen tavallisesti sekoituksen aikana, jolloin se dispergoituu seokseen. Jotta se saataisiin pysymään emulgoituneena pidemmän ajan, voidaan käyttää pinta-aktiivisia aineita. Käytettävä vesimäärä riippuu ominaisuuksien luonteesta, joita kovettuneella tuotteella halutaan olevan, kuten lujuudesta ja työstettävyydestä, mutta seoksen laimentamiseksi käytettäessä vettä lisätään tavallisesti siten, että sen määrä seoksen painosta laskien on ainakin 5 tai 10 paino-%. Eräitä aplikointeja varten seoksen painosta 50 paino-% voi olla vettä; eräitä tarkoituksia varten sen määrä voi olla suurempi, mutta puun paikkaamiseksi käytettäessä sen määrä on 30 paino-% tai pienempi.

Käyttökelpoisia voivat olla myös kiinteät jatkoaineet, kuten puujauho, savimaa, kalsiumkarbonaatti, hiekka, tai muut epäorgaaniset aineet. Jotta saataisiin pienen ominaispainon omaavia aineita, joilla on halutut fysikaaliset ominaisuudet, erityisen käyttökelpoisia ovat lasista tai synteettisistä polymeereistä valmistetut

ontot mikropalloset. Ontot mikropalloset, joita lisätään tavallisest koko seoksen määrästä 10-40 tai 50 tilavuus-%:ttia, ovat erityisen käyttökelpoisia materiaaleissa, joita käytetään puun täyttämiseen, koska ne myötävaikuttavat puumaisten ominaisuuksien saamiseen kovettuneeseen hartsiin. Halutun värisävyn saamiseksi voidaan käyttää pigmenttejä.

Piirustus kuvaa tyypillisiä keksinnön mukaisia tuotteita. Piirros 1 esittää sahattua puupalasta 10, jossa on paikka 11, joka sisältää keksinnön mukaista kovettunutta seosta. Piirros 2 esittää valettua tuotetta 12, so. tuotetta, jolla on muotin muoto, jossa se on muodostettu, ja joka sisältää keksinnön mukaista seosta. Ja piirros 3 esittää levytuotetta 13, johon tässä tapauksessa on kuvioitu puun syitä, ja jossa on kerroksena 14 keksinnön mukaista kovettunutta seosta.

Keksintöä valaistaan edelleen seuraavin esimerkein (määrät ja prosentit ovat paino-% ellei toisin ole mainittu):

#### Esimerkit 1-4

Kahden litran reaktiopulloon pantiin taulukossa I ilmoitetuin määrin taulukossa mainitun tyyppistä alkyylisubstituoitua fenolia, 145 grammaa paraformladehydiä, 3 grammaa natriumhydroksidia ja 240 g vettä. Pullo suljettiin ja sisältö lämmitettiin 100°C:seen, ja sen jälkeen kiehutettiin tunnin ajan. Tämän ajan kuluttua vesi (pinta)-kerros dekantoitiin pois mahdollisimman tarkkaan. Seos neutraloitiin laimealla suolahapolla, pestiin jälleen kuumalla vedellä, ja pullo yhdistettiin jäähdyttäjän ja vasta-astian kautta vakuumpumppuun. Veden poistamista jatkettiin kunnes seoksen lämpötila oli kohonnut 250°F:seen (120°C), minkä jälkeen hartsin annettiin jäähtyä 200°F:seen (93°C) ja valutettiin pois.

Kolmekymmentä paino-osaa saatua polymeeriä liuotettiin 30 osaa Kenplast G:tä (paloöljyä, jota saadaan teknillisenä tuotteena valmistajalta Kenrich Petrochemicals, Inc. ja jossa on 96,2 % aromaattista öljyä ja 3,8 % parafiinista öljyä) ja 40 osaan Shellflex 293:tä (paloöljyä, jota saadaan teknillisenä tuotteena valmistajalta Chell Chemical Co. ja jossa on 45,0 % aromaattista öljyä, 528 % parafiinista öljyä ja 2,2 % muuta). Tähän liuokseen lisättiin 0,3 osaa N,N-dimetyylisykloheksyyliamiini-katalyyttiä ja 30 osaa difenyyylimetaanidi-isosyanaattia, trifenyyylimetaanitri-isosyanaattia ja näiden

seosta (Mondur MRS, saadaan teknillisenä tuotteena valmistajalta Mobay Chemical Company, Division of Baychem Corp., Pittsburgh, Pa.). Saatua liuosta sekoitettiin kunnes se oli homogeeninen ja sen jälkeen se kaadettiin silikonimuottiin, jonka mitat olivat 1/2" x 1/4" x 6" (1,25 cm x 0,6 cm x 15 cm). Reaktio edistyessä, 1-3 minuutin kuluessa) öljy erottui erilliseksi faasiksi, jolloin muodostui ensin samealta näyttävää nestettä ja sitten läpikuultamatonta kiinteätä ainetta. Öljy jäi sulkeuksiin kovettuneeseen tuotteeseen siten, että pinta jäi öljyttömäksi. Kovettuneita näytteitä varastoitiin sitten 125°F:ssa (52°C) 24 tuntia ja 275°F:ssa (135°C) 10 minuuttia, ja määritettiin kutistuma (tai laajentuma)-prosentti ja painohukka. Tulokset on ilmoitettu taulukossa I.

#### Taulukko I

Para-alkyyli-substituoitujen fenolihartsien ketjun pituuden vaikutus kutistumattomien uretaanien valmistuksessa

| Esim.<br>no. | Fenolihartsi       | Määrä<br>(g) | Painohukka-% |         | Kutistuma-%<br>(laajentuma) |         |
|--------------|--------------------|--------------|--------------|---------|-----------------------------|---------|
|              |                    |              | 125°F        | 275°F   | 125°F                       | 275°F   |
|              |                    |              | 25 t.        | 10 min. | 24 t.                       | 10 min. |
| 1            | p-t-butyyllifenoli | 300          | 0,41         | 0,41    | 0                           | 0       |
| 2            | p-t-amyylifenoli   | 330          | 1,1          | 1,8     | 0,78                        | 0       |
| 3            | p-t-oktyylifenoli  | 412          | 1,2          | 1,7     | (0,78)                      | (1,8)   |
| 4            | p-t-nonyylifenoli  | 441          | 3,3          | 4,5     | 0                           | (7,8).  |

#### Esimerkki 5

Öljiyliukoisen fenolihartsin valmistamiseksi noudatettiin esimerkin 1 menetelmää käyttämällä 600 g nestemäistä mahonkipähkinäfenolia, 145 g paraformaldehydiä, 3 g natriumhydroksidia ja 240 g vettä. Mahonkipähkinä-fenolin meta-asemassa on 15-hiiliatominen suoraketjuinen hiilivetyradikaali, jossa on yleensä 1-3 konjugoimatonta hiili-hiili-kaksoissidosta. Pääkomponenttina on monohydroksyyliyhdistettä, metapentadekenyyllifenolia, ja pieni määrä 3-hydroksyyliyhdistettä, 5-pentadekenyyllifenolia. Tätä fenolia saadaan teknillisenä tuotteena enemmän tai vähemmän puhtaassa muodossa mahonkipähkinäankuori-nesteenä.

Kolmekymmentä paino-osaa saatua polymeeriä liuotettiin 70 os Shellflex 293-öljyä. Tähän liuokseen lisättiin 0,3 osaa N,N-dimeyyliisokloheksyyliamiini-katalyyttiä ja 30 osaa Mondur MRS-valmis-

tetta. Saatua liuosta sekoitettiin kunnes se oli homogeeninen ja sen jälkeen se kaadettiin silikonimuottiin. Kovettunutta läpikuultamatonta tuotetta tutkittiin pyyhkimällä öljyisyyden toteamiseksi sen pintaa puhtaalla valkealla kankaalla, ja mittojen säilyminen määritettiin pitämällä näytettä 125°F:n (52°C) lämpötilassa 24 tuntia (muutosta ei havaittu) ja 275°F:ssa (135°C) 10 minuuttia (laajentuma 2 prosenttia).

#### Esimerkit 6-10

Kolmekymmentä osaa teknillisenä saatavaa (Union Carbide CKR 1634) öljyliukoista fenolihartsia, jota oli saatu para-t-butyy-lifenolista ja formaldehydistä, liuotettiin 70 osaan paloöljyä, jota oli saatu sekoittamalla keskenään eri määrien Kenplast G:tä ja Shellflex 293:a jotta saataisiin eri suhteissa aromaattisia ja parfinisia öljyjä sisältäviä paloöljyjä. Tähän liuokseen lisättiin 0,3 osaa N,N-dimetyylisykloheksyyliamiini-katalyyttiä ja 30 osaa Mondur MRS-valmistetta. Saatua liuosta sekoitettiin kunnes se oli homogeeninen ja sen jälkeen se kaadettiin selostettuun silikonimuottiin. Kovettunutta läpikuultamatonta tuotetta tutkittiin öljyisyyden toteamiseksi ja koestettiin, ja tulokset ovat ilmoitettu taulukossa II. Näiden erikoisseosten osalta paloöljyn parhaimmaksi aromaattisen osan pitoisuudeksi on osoittautunut 50-80 paino-%. Kahden parafiinisen ja aromaattisen osan pitoisuusyhdistelmän osalta painohukkamäärät ja kutistumamäärät katsottiin sopimattomiksi tämän tutkimuskohteen tarkoituksiin, ja nämä yhdistelmät on esitetty vertailuesimerkkeinä 1 ja 2.

Taulukko II

| Esimerkki<br>no.         | Parafii-<br>niset, % | Aromaattiset<br>% | Pinnan<br>öljyisyys | Painohukka-%   |                  | Kutistuma-%<br>(laajentuma) |                  |
|--------------------------|----------------------|-------------------|---------------------|----------------|------------------|-----------------------------|------------------|
|                          |                      |                   |                     | 125°F<br>24 t. | 275°F<br>10 min. | 125°F<br>24 t.              | 275°F<br>10 min. |
| 6                        | 17.8                 | 81.6              | ei öljyä            | 1.4            | 2.0              | .78                         | .78              |
| 7                        | 24.8                 | 74.2              | ei öljyä            | 0.41           | 0.41             | 0                           | 0                |
| 8                        | 31.8                 | 66.9              | ei öljyä            | 0.33           | 0.33             | 0                           | 0                |
| 9                        | 38.8                 | 59.6              | ei öljyä            | 0.75           | 0.99             | 0                           | 0                |
| 10                       | 45.8                 | 52.3              | öljyä               | 6.5            | 12.1             | 0                           | (.26)            |
| Vertailu-<br>esimerkki 1 | 3.8                  | 96.2              | ei öljyä            | 6.9            | 9.5              | 3.1                         | 4.7              |
| Vertailu-<br>esimerkki 2 | 8.1                  | 88.8              | ei öljyä            | 6.1            | 8.0              | 1.8                         | 3.4              |

Esimerkki 11

Kolmekymmentä osaa esimerkissä 6 käytettyä fenolihartsia liuotettiin seokseen, jossa oli 40 osaa Kenplast G-öljyä ja 30 osaa Shellflex 293-öljyä. Tähän liuokseen lisätään 1 paino-% vettä ja 0,3 osaa N,N-dimetyylisykloheksyyliamiini-katalyyttiä, ja aineita sekoitettiin kunnes seos oli homogeeninen. Sen jälkeen lisättiin 30 osaa Mondur MRS-tuotetta ja aineita sekoitettiin jälleen kunnes seos oli homogeeninen. Seosta kaadettiin 50 ml:n asteikolla varustettuun sylinteriin 30 ml:n korkeudelle ja annettiin kovettua, minkä jälkeen mitattiin vaahdon kohoaminen.

Tämä menettely toistettiin vielä kaksi kertaa, mutta veden määrä lisättiin 10 %:ksi ja vastaavasti 40 %:ksi.

Vertailua varten noudatettiin muuten samaa menettelyä, mutta Shellflex-293-öljy korvattiin samalla määrällä taulukossa III mainittua ja polaarisia liuottimia.

Taulukko III

| Esimerkki n:o Polaarinen liuotin tai<br>öljy |                                                                                            | Eri vesimäärien aiheuttama vaahdon<br>kohoama   |                                             |                                             |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
|                                              |                                                                                            | 1 %<br>H <sub>2</sub> O:ta<br>(pro-<br>senttia) | 10 %<br>H <sub>2</sub> O:ta<br>(prosenttia) | 40 %<br>H <sub>2</sub> O:ta<br>(prosenttia) |
| 11                                           | Shellflex 293                                                                              | 0                                               | 0                                           | 0                                           |
| Vertailu-<br>esimerkki 3                     | Furfuraali                                                                                 | 63                                              | -                                           | -                                           |
| Vertailu-<br>esimerkki 4                     | Furfurylialkoholi                                                                          | 97                                              | -                                           | -                                           |
| Vertailu-<br>esimerkki 5                     | Cellosolve-asetaatti                                                                       | 3,5                                             | 40                                          | -                                           |
| Vertailu-<br>esimerkki 6                     | Diasetonialkoholi                                                                          | 29                                              | -                                           | -                                           |
| Vertailu-<br>esimerkki 7                     | TP 740 Polyol<br>(Saatavana teknillisenä tuotteena valmistajalta Wyandotte Chemical Corp.) | 150                                             | -                                           | -                                           |

Esimerkit 12-18

Kolmekymmentä osaa esimerkissä 6 käytettyä fenolihartsia liuotettiin seokseen, jossa oli 30 osaa Kenplast G-öljyä ja 40 osaa Shellflex 293-öljyä. Tähän liuokseen lisättiin 0,3 osaa N,N-dimetyyl-

sykloheksyyliamiini-katalyyttiä ja eri määrien Mondur MRS:ää, siten, että isosyanaatti hydroksyyllisuhteet saatiin taulukossa IV mainituiksi. Saatua liuosta sekoitettiin kunnes se oli homogeeninen ja tämä kaadettiin sitten silikonimuottiin, jonka mitat olivat 1,25 cm x 0,6 cm x 15 cm. Määritettiin kovettuneen, läpikuultamattoman tuotteen pinnan öljyisyys ja kutistumaprosentti ja painohäviö; tulokset on esitetty taulukossa IV.

#### Taulukko IV

Riippuvuus isosyanaattipitoisuudesta kutistumattomia hartseja valmistettaessa.

| Esim. Mondur<br>no. | MRS:n<br>määrä | NCO/OH-<br>suhde | Pinnan<br>öljyisyys  | Painohukka-%   |                  | Kutistuma-%<br>(laajentuma) |                  |
|---------------------|----------------|------------------|----------------------|----------------|------------------|-----------------------------|------------------|
|                     |                |                  |                      | 125°F<br>24 t. | 275°F<br>10 min. | 125°F<br>24 t.              | 275°F<br>10 min. |
| 12                  | 20             | 0,96             | hyvin                | 0,46           | 3,7              | 0                           | (0,25)           |
| 13                  | 25             | 1,20             | vähäinen<br>ei öljyä | 0,12           | 1,2              | 0                           | (0,78)           |
| 14                  | 35             | 1,68             | ei öljyä             | 0,25           | 1,4              | 0                           | (0,52)           |
| 15                  | 40             | 1,92             | ei öljyä             | 0              | 1,2              | 0                           | (0,78)           |
| 16                  | 50             | 2,40             | ei öljyä             | 0,10           | 1,4              | 0                           | (0,78)           |
| 17                  | 60             | 2,88             | ei öljyä             | 0,28           | 1,3              | (0,5)                       | (1,3)            |
| 18                  | 70             | 3,73             | ei öljyä             | 0,9            | 1,1              | (0,26)                      | (3,6).           |

#### Esimerkit 19-21

Toistettiin esimerkin 8 mukainen menettely, mutta Mondur MRS korvattiin vastaavalla isosyanaatti-ekvivalenttimäärällä joko nestemäistä modifioitua polyisosyanaattia, jonka ekvivalenttipaino oli 186 (Mondur M 323, saatavana valmistajalta Mobay Chemical Corp.) (esimerkki 19), nestemäistä tolueenidi-isosyanaatin ja riisiiniöljyn esipolymeeriä, jonka ekvivalenttipaino on 235 (TDI Prepolymer), (esimerkki 20), tai Mondur MRS:n ja polypropyleeniglykolin nestemäistä esipolymeeriä, jonka molekyylipaino on 2025 (PPG 2025, Union Carbide'in tuote), ja jonka ekvivalenttipaino on 210 (esimerkki 21). Tulokset on esitetty taulukossa V.

Taulukko V

| Esim.<br>no. | Isosyanaatti-<br>tyyppi  | Pinnan<br>öljyisyys | Painohukka-%   |                  | Kutistuma-%    |         |
|--------------|--------------------------|---------------------|----------------|------------------|----------------|---------|
|              |                          |                     | 125°F<br>24 t. | 275°F<br>10 min. | 125°F<br>24 t. | 10 min. |
| 19           | Mondur 323               | ei öljyä            | .49            | 1.4              | 0              | 0       |
| 20           | TDI Pre-<br>polymer      | ei öljyä            | 1.4            | 3.4              | .78            | 2.1     |
| 21           | Mondur MRS<br>Prepolymer | ei öljyä            | .8             | 1.7              | 0              | .52     |

Esimerkit 22-26

Toistettiin muuten esimerkin 8 menettely mutta N,N-dimetyyli-sykloheksyyliamiini-katalyytin asemesta käytettiin muita hyvin tunnettuja uretaani-katalyyttejä, kuten on esitetty taulukossa VI.

Taulukko VI

| Esim.<br>no. | Katalyytti-<br>tityyppi           | Määrä<br>% | Pinnan<br>öljyisyys | Painohukka-%   |                  | Kutistuma-%<br>(laajentuma) |                  |
|--------------|-----------------------------------|------------|---------------------|----------------|------------------|-----------------------------|------------------|
|              |                                   |            |                     | 125°F<br>24 t. | 275°F<br>10 min. | 125°F<br>24 t.              | 275°F<br>10 min. |
| 22           | Trietyyli-<br>amiini              | 0.3        | ei öljyä            | 0              | 1.2              | 0                           | 0                |
| 23           | Dibutyli-<br>tinadi-<br>lauraatti | 0.5        | ei öljyä            | .55            | 1.3              | (.26)                       | (4.2)            |
| 24           | Stanno-<br>oktoaat                | 0.8        | ei öljyä            | .83            | 1.5              | (1.3)                       | (3.6)            |
| 25           | Lyijy-<br>oktoaat                 | 0.8        | ei öljyä            | .53            | .85              | (.78)                       | (8.6)            |
| 26           | Fenyyli-<br>merkuri-<br>oleaat    | 4.0        | ei öljyä            | .41            | .93              | (1.0)                       | (4.2)            |

Esimerkki 27

Valmistettiin puunpaikkausseos sekoittamalla keskenään seuraavat aineosat ja lisäämällä sitten kutakin 100 osaa kohden sekoitet-  
tujen aineosien seosta 25 osaa Mondur MRS-valmistetta:

|                                                                 | <u>Paino-osia</u> |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------|
| Esimerkin 6 fenolihartsia                                       | 25,65             |
| Shellflex 293                                                   | 34,20             |
| Kenplast G                                                      | 25,65             |
| Ontot lasiset mikropalloset, koko<br>välillä 20-130 mikrometriä | 12,50             |
| Cab-O-Sil Mt (piidioksidi, Cabot Corp.)                         | 1,70              |
| N,N-dimetyylisykloheksyyliamiini                                | 0,30              |

Tätä seosta käytettiin paikattaessa esikoverrettuja oksanrei-  
kiä ja halkeamia 5-viiluisten, 3/4-tuumaa paksujen (1,9 senttimetriä  
douglaskuusivaneerien pintavaneereissa. Kovettumisen jälkeen ylimää-  
räinen täyte poistettiin hiekkapaperilla. Fenolilla kyllästetyt,  
keskitiheyksiset pintakerrokset sidottiin panelipintoihin levypuris-  
timessa puristamalla kuuden minuutin ajan lämpötilan ollessa 285°F  
(140°C) ja paineen ollessa 200 paunaa neliötuumaa kohden (14 kg/cm<sup>2</sup>)  
Kovettuneen panelin jäähtyttyä huoneen lämpötilaan, korjatun alueen  
päällä ollut pintakerros tutkittiin ja sen todettiin olevan pää-  
asiallisesti tasassa muun panelipinnan kanssa.

Esimerkki 28

Valmistettiin puunpaikkausseos sekoittamalla seuraavaa seosta  
(vesi emulgoitiin öljyyn, jolloin muodostui vesi-öljyssä-emulsio) ja  
lisäämällä sitten 100 osaa kohden sekoitettujen aineosien seosta  
20 osaa Mondur MRS-valmistetta:

|                                  | <u>Paino-osia</u> |
|----------------------------------|-------------------|
| Esimerkin 8 fenolihartsia        | 19,92             |
| Shellflex 293                    | 26,56             |
| Kenplast G                       | 19,92             |
| Vesi                             | 33,3              |
| N,N-dimetyylisykloheksyyliamiini | 0,3               |

Tätä seosta käytettiin paikattaessa koverrettuja puutavaran  
oksanreikiä. Kovettumisen jälkeen puumateriaali höylättiin höyläko-

koneessa. Tällä tavalla paikattiin ja höylättiin tasaiseksi useita puukappaleita. Leikkaustyökalun leikkauspinnat tutkittiin tarkasti mikroskoopilla hätäisen kypsymisen aiheuttaman samennuksen havaitsemiseksi, mutta tätä ei havaittu.

#### Esimerkit 28-29

Kolmekymmentä osaa esimerkissä 6 käytettyä fenolihartsia liuotettiin seokseen, jossa oli 30 osaa Kenplast G-öljyä ja 40 osaa Shellflex-293-öljyä. Tähän liuokseen lisättiin 0,3 osaa N,N-dime-tyylisykloheksyyliamiini-katalyyttiä, joko 20 osaa dioktyyliftalaattia (esimerkki 28) tai 20 osaa polyesteri-öljyä (Tenneco Adnerol 456 oil) (esimerkki 29), ja 30 osaa Mondur MRS-tuotetta. Saatuja liuoksia sekoitettiin kunnes ne olivat homogeeniset ja kaadettiin sitten silikonimuottiin, jonka mitat olivat 1,25 cm x 0,6 cm x 15 cm. Kovettuneen tuotteen antamat koetulokset on ilmoitettu taulukossa VI

| Esim.<br>no. | Esteri-tyyppi<br>ja %-määrä     | Pinnan<br>öljyisyys  | Taulukko VII   |                  | Kutistuma-% |         |
|--------------|---------------------------------|----------------------|----------------|------------------|-------------|---------|
|              |                                 |                      | Painohukka-%   |                  | 125°F       | 275°F   |
|              |                                 |                      | 125°F<br>24 t. | 275°F<br>10 min. | 24 t.       | 10 min. |
| 27           | Dioktyyli-<br>ftalaatti<br>20 % | lievästi<br>öljyinen | 0              | 6,9              | 0           | 1,5     |
| 28           | Anderol 456<br>20 %             | ei öljyä             | 0              | 0,9              | 0,52        | 0,78    |

Patenttivaatimukset. 24

1. Kovettuva aineos, joka sisältää

a) öljyliukoista fenolihartsia; b) fenolihartsin kanssa reagoivaa polyisosyanaattia kovettuneen reaktiotuotteen muodostamiseksi; ja

c) katalyyttiä, joka edistää mainittua reaktiota, t u n - n e t t u siitä, että näiden lisäksi seokseen lisätään niin riittävästi paloöljyä, että se pystyy liuottamaan mainitun fenolihartsin, polyisosyanaatin, ja katalyytin juoksevaan muotoon; paloöljyn sisältäessä sellaista aromaattisten ja parafiinisten öljyjen seosta, että öljy eroittuu mainitusta reaktiotuotteesta reaktion aikana dispergoituneina pieninä pisaroina.

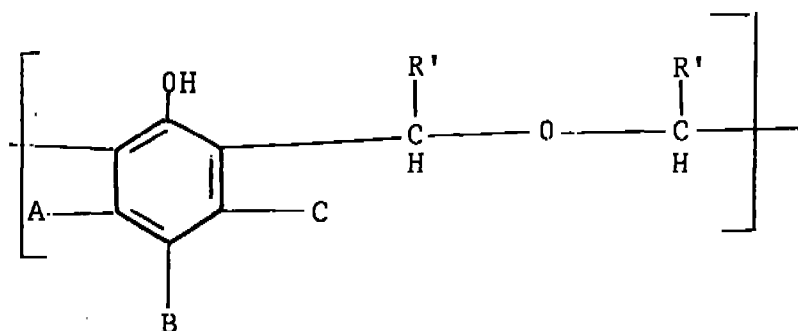
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, jossa mainittu fenoliharts on valmistettu alkyylisubstituoidusta fenolista.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, jossa mainittu fenoliharts on valmistettu fenolista, jonka para-asemassa on substituuttina tertiäärinen alkyylili.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen seos, jossa mainittu fenoliharts on para-tertiäärinen butyylifenoli.

5. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3 tai 4 mukainen seos, jossa mainittu fenoliharts on novolakka-harts.

6. Patenttivaatimuksen 1, 2, 3, 4 tai 5 mukainen seos, jonka fenolihartsissa on toistuvia yksiköjä, joiden kaava on:



jossa A, B ja C ovat toisistaan riippumatta vetyjä tai hiilivetyradikaaleja, ja R' on vety tai hiilivetyradikaali.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-6 mukainen seos, jossa mainittu polyisosyanaatti on aromaattinen polyisosyanaatti.

8. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-7 mukainen seos, jossa fenolihartsia ja polyisosyanaattia on lisätty sellaisiin määrin, että

isosyanaatti- ja hydroksyyli-ryhmien suhde saadaan välille noin 0,8:1 - 3:1.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-8 mukainen seos, jossa on ainakin 50 paino-% paloöljyä.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-9 mukainen seos, jossa mainitusta paloöljystä 50-80 paino-% on aromaattisia aineosia.

11. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-10 mukainen seos, joka sisältää lisäksi polaarisia laimenninaineosia enintään 20 paino-% seoksen määrästä.

12. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-11 mukainen seos, jossa mainittu katalyytti on tertiäärinen amiini.

13. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-12 mukainen seos, jossa on täytteenä onttoja mikropalloja.

14. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-12 mukainen seos, jossa on laimentimena vettä.

15. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-14 mukaisen seoksen käyttö puun paikkaukseen.

16. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-14 mukaisen seoksen käyttö valutuotteen muodostamiseen.

## Patentkrav: 25

1. Härdbar materialkomposition som omfattar

- a) ett oljelösligt fenolharts; b) polyisocyanat reaktivt med fenolharts för bildande av en härdad reaktionsprodukt; och
- c) en katalysator som befrämjar nämnda reaktion,

k ä n n e t e c k n a d därav, att ytterligare innesluts petroleumolja i en mängd som är tillräcklig att lösa nämnda fenolharts, polyisocyanat och katalysator till flytbar form; varvid petroleumoljan omfattar en blandning av aromatiska och paraffiniska oljor så, att oljan separerar från nämnda reaktionsprodukt under själva reaktionen i form av dispergerade droppar.

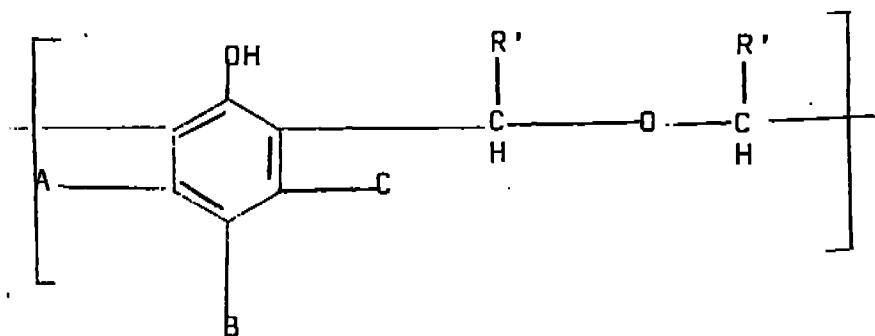
2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda fenolharts framställts av alkylsubstituerad fenol.

3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda fenolharts framställts av fenol, som substituerats med tertiär alkyl.

4. Komposition enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda fenol är paratertiär butylfenol.

5. Komposition enligt patentkravet 1,2,4 eller 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda fenolharts är ett novolackharts.

6. Komposition enligt patentkravet 1,2,3,4 eller 5, k ä n n e t e c k n a d därav att fenolharts har återkommande enheter med formeln



vari A, B och C individuellt är väte eller kolväteradikaler och R' är väte eller en kolväteradikal.

7. Komposition enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda polyisocyanat är aromatiskt polyisocyanat.

8. Komposition enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda polyisocyanat är aromatiskt polyisocyanat.

t e c k n a d därav, att fenolhartset och polyisocyanatet inkluderats i proportioner som tillhandahåller ett förhållande isocyanat till hydroxigrupper mellan ca. 0,8:1 och 3:1.

9. Komposition enligt något av patentkraven 1-8, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den inkluderar åtminstone 50 vikt% petroleumolja.

10. Komposition enligt något av patentkraven 1-9, k ä n n e - t e c k n a d därav, att mellan 50 och 80 vikt% av nämnda petroleumolja omfattar aromatiska ingredienser.

11. Komposition enligt något av patentkraven 1-10, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den ytterligare inkluderar polara utspädande ingredienser i en mängd av upp till 20 vikt% av kompositionen.

12. Komposition enligt något av patentkraven 1-11, k ä n n e - t e c k n a d därav, att nämnda katalysator är en tertiär amin.

13. Komposition enligt något av patentkraven 1-12, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den utdrysats med ihåliga mikrokulor.

14. Komposition enligt något av patentkraven 1-12, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den utdrysats med vatten.

15. Användning av en komposition enligt något av patentkraven 1-14 för att lappa trä.

16. Användning av en komposition enligt något av patentkraven 1-14 för att bilda en gjuten produkt.

26

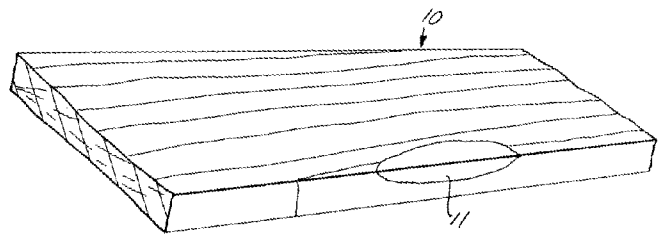


FIG. 1

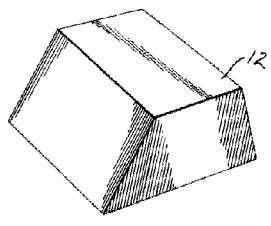


FIG. 2

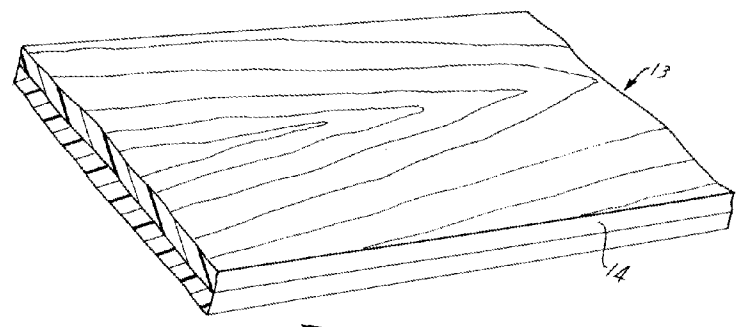


FIG. 3

FIG. 3-8-

ALAOFF