



S U O M I - F I N L A N D

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT**

88686

**C (17) Patenti ja rekisteri
Patent- och registerstyrelsen**

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

B 27K 3/34, 3/08 // A 01N 55/02

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	862275
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	29.05.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	29.05.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	09.01.87
(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.03.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
08.07.85 US 752881 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Mooney Chemicals, Inc., 2301 Scranton Road, Cleveland, Ohio 44113, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

**1. Hein, Richard W., 51 Nantucket Drive, Hudson, Ohio 44236, USA, (US)
2. Kelso, William C., P.O. Box 408, Goldwater, Miss. 38618, USA, (US)**

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä puun suojaamiseksi
Förfarande för träkonservering**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

SE B 430865 (B 27K 3/36), US A 2749256 (117-59)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään puun suojaamiseksi kyllästämällä puuta metallisuoloilla. Tarkemmin sanottuna, menetelmä käsittää vaiheet

(A) puun saattamisen kosketukseen astiassa liuoksen kanssa, joka sisältää orgaanisen karboksyylihapon vähintään yhtä liukoista metallisuolaa, olosuhteissa ajan, lämpötilan ja paineen suhteen, jotka ovat riittävät

(i) liuoksen tunkeutumisen suorittamiseksi puuhun ja

(ii) metalli/happo-suhteen säilyttämiseksi puusta vaiheessa (B) poistetussa liuoksessa oleellisesti samana kuin metalli/happo-suhde on liuoksessa, jota käytetään puun kyllästämiseen tässä vaiheessa (A),

(B) liuoksen vähintään osan poistamisen puusta alentamalla painetta astiassa ja

(C) puun kuumentamisen sitten lämpötilaan, joka on riittävä metallin kiinnittämiseksi puuhun. Edellä esitettyssä menetelmässä käytetyt liuokset voivat olla joko vesiliuoksia tai hiilivetyliuoksia ja liuokset voivat sisältää myös muita edullisia aineosia metallisuolojen lisäksi, kuten hyönteismyrkkyyä, palamista hidastavia aineita, vettä torjuvia aineita jne. Suositeltavassa toteutuksessa menetelmässä käytetty orgaanisen karboksyylihapon metallisuola on sienimyrkky.

Uppfinningen avser ett förbättrat förfarande för konservering av trä genom impregnering av detsamma med metallsalt. Mera i detalj omfattar det förbättrade förfarandet steg för (A) kontaktande av träet i ett kärl med en lösning som innehåller åtminstone ett lösligt metallsalt av en organisk karbonsyra, under tids-, temperatur- och tryckförhållanden som är tillräckliga att (i) åstadkomma inträngning av lösningen i träet, och att (ii) hålla metall:syra-förhållandet i den från träet i steget (B) avlägsnade lösningen väsentligen lika med metall:syraförhållandet i lösningen, som används för impregnerande av träet i detta steg (A), (B) avlägsnande av åtminstone en del av lösningen från träet genom reducerande av trycket inne i kärlet, och (C) sedan uppvärmande av träet till en temperatur, vilken är tillräcklig att fixera metallen vid träet. De i ovannämnda förfarande använda lösningarna kan antingen bestå av vattenlösningar eller av kolvätelösningar, och lösningarna kan innehålla andra önskvärda komponenter utöver metallsalten, såsom insekticider, brandhindrande medel, vattenavstötande medel, osv. I ett prefererat utförande består det i förfarandet använda metallsaltet av den organiska karbonsyran, av en fungicid.

Menetelmä puun suojaamiseksi

Esillä oleva keksintö kohdistuu menetelmään puun suojaamiseksi. Tarkemmin sanottuna esillä olevassa menetelmässä käytetään peräkkäisiä vaiheita valvotuissa olosuhteissa ajan, lämpötilan ja paineen suhteen ja erikoisesti lämpötilan suhteen. Keksintö kohdistuu myös puuhun, jota on käsitelty esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä.

10 Puun ja rakennuspuutavaran lahoamisen estämiseksi ja siten niiden iän pidentämiseksi on yleinen käytäntö kyllästyttää puu tai puutavarat suoja-aineella, kuten kreosootilla, epäorgaanisilla yhdisteillä, jotka on liuotettu tai dispergoitu veteen, tai määrätyillä orgaanisilla
15 yhdisteillä, jotka on liuotettu maaöljytisleisiin. Suojaus, joka saadaan näitä materiaaleja käyttämällä, riippuu suojamateriaalin tunkeutumisen syvyydestä ja kohtuullisesta tasaisuudesta puuhun tai puutavaraan.

Puun käsittelyä ja puun suojausta on käsitelty verrattain yksityiskohtaisesti kaksiosaisessa tutkimuksessa, jonka nimi on "Wood Deterioration and its Prevention by Preservative Treatments", Darrel D. Nicholas, julkaisija
20 Syracuse Wood Science Series 5, Syracuse University Press, Syracuse, N.Y., 1973. Esimerkkejä puun suoja-aineista, joita siinä on esitetty, ovat erilaiset kreosootikoostumukset, pentakloorifenoli, kuparinaftenaatti, kupari-8-kinolinolaatti, organotinayhdisteet, organoelohopeayhdisteet, sinkkinaftenaatti, klooratut hiilivedyt, ammoniakkipitoinen kupariarseniitti (ACA), hapan kuparikromaatti
25 (ACC), sinkkisuolat kuten sinkkikloridi, sinkkioksidi ja sinkkisulfaatti, kromatoitu kupariarsenaatti (CCA) jne.

Menetelmiä ja laitteita puun käsittelyä on käsitelty osassa II, luku 3, sivut 279 - 298. Paineenkäsittely on esitetty tehokkaimmaksi menetelmäksi puun suojaamiseksi lahoamiselta, hyönteisiltä, tulelta jne. Paine-
35

tonta käsittelyä on myös tarkasteltu tässä luvussa. Kastoa pidetään pääasiassa tyydyttävänä pinnan käsittelynä, vaikka hieman tunkeutumista havaitaan. Toinen paineeton menettely on diffuusiomenetelmä kostealle puutavaralle. Kirjoittaja toteaa, että menetelmä vaatii pitkiä käsittelyaikoja, koska diffuusionopeudet ovat pieniä.

Puun suoja-aineita, kuten edellä esitettyjä, on levitetty puuhun liuoksina, emulsioina, tahnoina tai dispersioina nestemäisissä hiilivedyissä ja/tai vesipitoisissa järjestelmissä. Useissa sovellutuksissa vesipitoisten järjestelmien käyttö on suositeltavampaa kuin nestemäisten hiilivetyjen käyttö hajun, syttyvyyden ja usein myrkyllisen luonteen vuoksi. US-patenttijulkaisussa 4 507 152 kuvataan vesipitoisia koostumuksia, joilla on sieniä ja hyönteisiä tuhoavia ominaisuuksia ja joita voidaan käyttää puun käsittelyyn. Vesipitoiset koostumukset sisältävät orgaanisten karboksyylihappojen liukoisia metallisuoloja, halopyridyylifosfaatteja ja pintaaktiivisia aineita. Koostumuksia voidaan käyttää tunkeutumista varten sekä kuivaan tuoreeseen puuhun ja tällä vesipitoisella järjestelmällä käsitelty puu on vastustuskykyinen sekä sienien että hyönteisten suhteen.

Puunsuoja-aineita, joita käytetään rasvahapposuolojen ammoniakkipitoisina vesiliuoksina, on esitetty US-patenttijulkaisussa 4 001 400 ja karboksyylihappojen metallisuolojen ja ammoniakkin ja/tai ammoniumyhdisteiden vesiliuoksia on esitetty US-patenttijulkaisussa 4 193 993. Ammoniakkia ja/tai ammoniumyhdisteitä käytetään säilyttämään metallisuola liuoksessa. GB-patenttijulkaisu 2 049 430 koskee vesipohjaisia sienimyrkkykoostumuksia, jotka sisältävät C_{1-4} -monokarboksyylihapon kuparioksidiammoniakkikompleksia ja maa-alkalimetallien, sinkin ja mangaanin joukosta valitun metallin C_{1-4} -monokarboksylaattia. Koostumuksia voidaan käyttää viljakasvien kuten viinirypäleiden, kahvin, teen, omenien, persikoiden jne. käsitte-

lyyn, ja koostumuksia voidaan käyttää maaliaineiden biosideina ja puunsuoja-aineina.

Eräs menettely polyhalofenolien vesipitoisten järjestelmien käyttämiseksi on esitetty US-patenttijulkaisussa 4 090 000. Lyhyesti esitettynä menetelmä käsittää vesiliuoksen käytön, joka sisältää polyhalofenolin vesiliuokosta suolaa ja hapon muodostavaa materiaalia, joka voi reagoida liuoksessa ja vapauttaa happoa, joka poistaa polyhalofenolin mainitusta suolasta, kun liuos on imeytetty puuhun.

Huolimatta käytetystä kemiallisesta kyllästysjärjestelmästä, yleisimmässä kaupallisessa menetelmässä puun kyllästämiseksi puu altistetaan suoja-aineelle verrattain korkeissa paineissa, kuten 1,0 - 1,4 MPa (10 - 14 kp/cm²) olevissa paineissa verrattain pitkäksi aikaa, kuten 1 - 24 tunnin ajaksi. Menetelmä voi myös vaatia verrattain korkeita lämpötiloja, kuten noin 75 °C:sta noin 90 - 95 °C:seen. Lisäksi paineen käyttö voi aiheuttaa puun uloimpien kerrosten kokoonpuristumista, erikoisesti jos puuta on heikennetty ja pehmennetty höyrystämillä. Puun solujen murtuminen on todennäköistä erikoisesti, jos käsitellään verrattain pehmeää, kosteaa puuta, jonka tiheys on pieni. Puun solujen murtuessa määrättyllä alueella muodostuu verrattain läpäisemätön kerros, joka rajoittaa tai jopa estää täysin suoja-aineiden virtauksen puun sisäosaan.

On myös ehdotettu painekäsittelymenetelmän parantamista suorittamalla ensin puulle tyhjiökäsittely. Esimerkkeihin alan aikaisemmista menetelmistä, jotka esittelevät puun kyllästämistä käyttäen tyhjiötä ja sitten painetta, kuuluvat US-patenttijulkaisut 2 668 799, 3 200 003 ja 3 968 276.

US-patenttijulkaisussa 3 677 805 esitetään modifioitu painekäsittely. Tässä menetelmässä puu upotetaan käsittelynesteseen paineastiassa ja paine nostetaan käyttöpaineeseen, minkä jälkeen astian sisältöön kohdistetaan

sykkivän pumpun vaikutus, joka muodostaa sinimuotoisia painepulsseja astiaan. Toisin sanoen painepulsseja syötetään toistuvasti voimakkuutta moduloiden muuttuvien paine-
huippujen muodostamiseksi, jotka ovat suurempia tai pie-
5 nempiä kuin paineastiassa ylläpidetty keskipaine. Tämä menetelmä vaatii laitteen, johon kuuluu sykkivä pumppu, joka toimii paineenpoistovälineillä varustetussa paineas-
tiassa.

Kuten edellä on mainittu, yleisin kaupallinen mene-
10 telmä puun kyllästämiseksi käsittää puun altistamisen suo-
ja-aineelle verrattain korkeissa paineissa ja joskus ver-
rattain korkeissa lämpötiloissa. Normaalisti menetelmä käsittää puun sijoittamisen astiaan, astian täyttämisen
suoja-aineseoksella ja paineen nostamisen astiassa halut-
15 tuun tasoon liuoksen tunkeutumisen suorittamiseksi puuhun. Joskus astiassa olevan nesteen lämpötila nostetaan koro-
tettuun lämpötilaan. Kun puu on altistettu kyllästysjär-
jestelmälle halutun ajan, paine alennetaan yleensä normaali-
paineeseen ja kun painetta lasketaan, osa puun sisältä-
20 mästä kyllästysliuoksesta pakotetaan ulos puusta puussa
olevan ilman laajentumisen vaikutuksesta, kun ulkoista
painetta alennetaan. Tätä kyllästysliuosta, joka vapautuu
puusta ja otetaan talteen, kun ulkoista painetta alenne-
taan, kutsutaan alalla yleensä "palautukseksi". Kun tätä
25 termiä käytetään tässä selityksessä, on sillä sama merki-
tys. On havaittu, että menetelmissä, joissa kyllästysliuos
sisältää karboksyylihappojen suoloja, palautus sisältää
usein vähemmän metallia ja enemmän karboksyylihappoa kuin
alunperin on läsnä kyllästysliuoksessa. Palautuksen koos-
30 tumuksen muutos on ongelma, koska palautus yleensä sekoit-
tuu alkuperäisen liuoksen kanssa astiassa, jolloin tapah-
tuu yleinen metallipitoisuuden lasku ja happopitoisuuden
nousu. Vaikka metallipitoisuuden aleneminen liuoksessa
voidaan korvata lisäämällä metallisuolaa, vapaan hapon
35 kasvanutta määrää liuoksessa ei voida helposti poistaa ja

väkevyys kasvaa edelleen prosessin jatkuessa. Lisääntyneen hapon aiheuttaman laimennusvaikutuksen lisäksi seoksessa oleva ylimääräinen happo voi aiheuttaa vähäisiä teräksen korroosio-ongelmia kosteissa järjestelmissä.

5 Edellä esitetty alan aikaisempi kuvaus on pieni kooste niistä ehdotuksista, joita on tehty puun käsittelmiseksi vedellä ja/tai suojamateriaaleilla lahoamisen estämiseksi. Huolimatta näistä alalla aikaisemmin tehdyistä lukuisista ehdotuksista esiintyy tarve halvan, turvallisen, myrkyttömän ja ei-syövyttävän käsittelyn kehittämiseksi, joka on tehokas ja joka antaa suoja-aineen ja muiden kemikaalien tasaisen tunkeutumisen puun ytimeen.

10 Keksinnön kohteena on menetelmä puun suojaamiseksi, jossa menetelmässä puu saatetaan kosketuksiin paineen alaisena, poistamatta tästä ensin ilmaa, liuoksen kanssa, jossa on yksi tai useampia orgaanisen karboksyylihapon metallisuoloja orgaanisessa tai vesiliuoksessa tai vesi/-orgaanisen liuottimen seoksessa, jolloin puu impregnoidaan tällä tavoin mainitulla liuoksella, ja impregnoitu puu 20 kuumennetaan metallin kiinnittämiseksi siihen, mainitun menetelmän sisältäessä vähintään yhden korkeapaineisen syklin, jota seuraa alennettupaineinen sykli, jossa korkeapaineisen syklin aikana puuhun impregnoituneen liuoksen annetaan tihkua ulos puusta, minkä jälkeen impregnoitu 25 puu saatetaan kuumakäsittelyyn metallikyllästysaineen kiinnittämiseksi siihen.

Menetelmälle on tunnusomaista, että korkeapaineinen sykli(t) suoritetaan lämpötila- ja paineolosuhteissa niin, että alennettupaineisen syklin (syklien) aikana puusta 30 ulostihkuneen liuoksen metalli/happo-suhde on oleellisesti sama kuin sen liuoksen metalli/happo-suhde, jota on käytetty korkeapaineisen syklin (syklien) aikana puun impregnoimiseksi, ja että ulostihkunut liuos, joka on sekoitettu ylimäärän kanssa alkuperäistä käsittelyliuosta, joka ei 35 absorboidu puuhun korkeapaineisen syklin aikana, käytetään

joko mahdollisessa seuraavassa korkeapaineisessa syklissä ja/tai loppukuumennuskäsittelyvaiheessa, jossa impregnoitu puu kuumennetaan impregnoituneen metallin kiinnittämiseksi siihen, suoritettaessa viimeinen vaihe lämmönsiirtoaineena toimivan käsittelynesteen läsnäollessa.

Tarkemmin sanottuna, menetelmä käsittää vaiheet:

- (A) puun saattamisen kosketukseen astiassa olevan liuoksen kanssa, joka sisältää orgaanisen karboksyylihapon vähintään yhtä liukenevaa suolaa, olosuhteissa ajan, lämpötilan ja paineen suhteen, jotka ovat riittävät
- (i) aiheuttamaan liuoksen tunkeutumisen puuhun ja
- (ii) ylläpitämään metalli/happo-suhde liuoksessa, joka poistetaan puusta vaiheessa (B), oleellisesti samana kuin metalli/happo-suhde liuoksessa, jota käytetään puun kyllästämiseen tässä vaiheessa (A),
- (B) liuoksen vähintään osan poistamisen puusta alentamalla painetta astiassa ja
- (C) puun kuumentamisen sitten lämpötilaan, joka on riittävä metallin kiinnittämiseksi puuhun.

Edellä esitetyssä menetelmässä käytetyt liuokset voivat olla joko vesiliuoksia tai hiilivetyliuoksia ja liuokset voivat sisältää muita edullisia komponentteja metallisuolojen lisäksi, kuten hyönteismyrkkyjä, palamista hidastavia aineita, vettä torjuvia aineita jne. Suositelussa toteutuksessa orgaanisen karboksyylihapon metallisuolaa käytetään menetelmässä sienimyrkkynä.

Esillä oleva keksintö on parannettu menetelmä puun suojaamiseksi kyllästämällä puuta metallisuoloilla peräkkäisissä vaiheissa, jotka suoritetaan valvotuissa olosuhteissa ajan, lämpötilan ja paineen suhteen, jotka ovat riittävät liuoksen tunkeutumisen aikaansaamiseksi puuhun, jolloin metalli/happo-suhde palautusliuoksessa säilytetään oleellisesti samana kuin metalli/happo-suhde alkuperäisessä kyllästysliuoksessa.

Tarkemmin sanottuna, esillä olevan keksinnön mukainen parannettu menetelmä käsittää vaiheet:

- (A) puun saattamisen kosketukseen astiassa olevan liuoksen kanssa, joka sisältää orgaanisen karboksyylihapon ainakin yhtä liukenevaa suolaa, olosuhteissa ajan, lämpötilan ja paineen suhteen, jotka ovat riittävät
- 5 (i) aiheuttamaan liuoksen tunkeutumisen puuhun ja
- (ii) ylläpitämään metalli/happo-suhde liuoksessa, joka poistetaan puusta vaiheessa (B), oleellisesti sama
- 10 mana kuin metalli/happo-suhde liuoksessa, jota käytetään kyllästämään puu tässä vaiheessa (A),
- (B) liuoksen vähintään osan poistamisen puusta alentamalla painetta astiassa ja
- (C) puun kuumentamisen sitten lämpötilaan, joka on riittä-
- 15 vä metallin kiinnittämiseksi puuhun.

Termillä "liuos" käytettynä kauttaaltaan tässä selityksessä ja patenttivaatimuksissa ei tarkoiteta pelkästään todellisia liuoksia vaan myös emulsioita, mikroemulsioita jne. Jos tällaisia emulsioita, mikroemulsioita jne.

20 käytetään, termi "liukeneva metallisuola" tarkoittaa sitä, että suola liukenee ainakin yhteen tällaisen emulsion, mikroemulsion jne. faasiin.

Esillä olevan keksinnön mukaisen parannetun menetelmän ratkaiseva piirre on ensimmäinen vaihe, jota kutsutaan nimellä vaihe (A). On havaittu, että halutut parannetut tulokset saadaan, jos vaiheessa (A) käytetyn liuoksen lämpötila pidetään arvossa, joka ei riitä "kiinnittämään metallia puuhun". Ilmaisusta "metallin kiinnittäminen puuhun" tarkoittaa, että metallisuola, jolla puu on kyllästetty

25 esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän avulla, ei uutu puusta sen altistuessa vedelle ja/tai hiilivetyliuotimille. Alan asiantuntijoille ei ole täysin selvää ja vahvojen arvelujen aiheena on, onko suolan kiinnittyminen puuhun tuloksena kemiallisesta reaktiosta metallisuolan ja

30 funktionaalisten ryhmien välillä, joita sisältyy selluloo-

35

sarakenteeseen tai ligniiniin tai puun sisältämiin muihin reaktiivisiin materiaaleihin, vai onko metallisuolan kiinnittyminen fysikaalinen ilmiö, joka kiihtyy lämpötilan noustessa. Koska eräissä tapauksissa palaute, joka saadaan tyhjäsolumenetelmässä, sisältää vähemmän metallia ja enemmän happoa kuin mitä käsittelyliuos sisältää, tukee tämä teoriaa, että metallin kiinnittyminen puuhun ja vapaan hapon vapautuminen aiheutuu kemiallisesta vaihtoreaktiosta metallisuolan metallin ja puun selluloosarakenteen vetypitoisen aktiivisen ryhmän välillä, jolloin vapautuu vapaata happoa.

Esillä olevassa menetelmässä vaiheessa (A) käytettyjä lämpötila- ja paineolosuhteita valvotaan metalli/happo-suhteen säilyttämiseksi myöhemmin vaiheesta (B) puusta talteenotetussa palautusliuoksessa oleellisesti samana kuin metalli/happosuhte liuoksessa, jota käytettiin puun kyllästämiseen vaiheessa (A). Suositellussa toteutuksessa edullinen tulos vaiheessa (A) saadaan ylläpitämällä imeytyvän liuoksen lämpötila vaiheessa (A) lämpötilassa, joka on sen lämpötilan alapuolella, jossa metallin kiinnittyminen puuhun tapahtuu. Eräissä toteutuksissa vaiheessa (A) käytetyn liuoksen lämpötila pidetään yleensä välillä noin 20 - 80 °C. Korkeampaa lämpötilaa voidaan käyttää eräiden metallisuolaliuosten kanssa, kunhan metallisuola ei liity puuhun, mikä ilmenee metallipitoisuuden alenemisena ja happopitoisuuden suurenemisena palautuksessa. Painetta astiassa vaiheessa (A) voidaan vaihdella laajoissa rajoissa ja tämä paine on yleensä suurempi kuin normaalipaine (0 psig) ja korkeintaan noin 1,4 MPa yli normaalipaineen. Paineen suuruus astiassa ohjaa liuoksen tunkeutumista puuhun ja jos pienempiä paineita käytetään, vaihetta (A) jatketaan pitemmän ajan, kunnes haluttu imeytyminen on saavutettu. Samoin jos vaiheessa (A) käytetty lämpötila on alueen 20 - 60 °C alarajalla, niin vaiheen (A) suoritus aika pitenee.

Kun kyllästysliuos on tunkeutunut puuhun halutussa laajuudessa, ainakin osa kyllästysliuoksesta poistetaan puusta alentamalla painetta astiassa. Tässä toisessa vaiheessa (vaihe (B)), kun paine astiassa laskee, puussa oleva ilma laajenee vapauttaen ja pakottaen ainakin osan tunkeutuneesta liuoksesta pois puusta. Tämä vapautunut liuos on palaute, joka sekoittuu alkuperäisen käsittelyliuoksen kanssa.

Kyllästettyä puuta käsitellään sitten kolmannessa vaiheessa (vaihe (C)), joka käsittää puun kuumentamisen lämpötilaan, joka on riittävä metallin kiinnittämiseksi puuhun. Vaikka vaiheessa (C) käytetty lämpötila voi vaihdella riippuen menetelmässä käytetyn metallisuolan luonteesta, lämpötilat, jotka ovat yleensä riittäviä kiinnittämään metalli puuhun, ovat noin 90 °C:sta noin puun haantumislämpötilaan tai noin 120 °C:seen.

Puun kuumennus vaiheessa (C) voidaan suorittaa käsittelyliuoksen ja vaiheessa (B) poistetun palautusliuoksen seoksen läsnäollessa ja näissä tapauksissa seos toimii lämmönvaihtoineena astiassa. Kun liuosten seosta käytetään lämmönvaihtoineena, suoritetaan kuumennus vaiheessa (C) edullisesti vakioapaineessa, joka voi olla normaali ilmanpaine tai hieman kohotettu paine. Vakioapaineen käyttäminen vaiheessa (C) on edullista materiaalien siirtymisen estämiseksi edelleen puusta liuokseen, mukaanluettuna mahdollinen vapaa happo, jota muodostuu tuloksena metallin kiinnittymisestä puuhun. Ilmeisesti tarkka vakioapaine ei ole käytännöllinen eikä vaadittava ja suotavaa on vain, että paine pidetään oleellisesti vakiona ja se voi vaihdella tekijän noin 14 kPa:n (0,14 kp/cm²) verran.

Eräässä vaihtoehtoisessa toteutuksessa liuosten seos, joka saadaan vaiheesta (B), voidaan poistaa astiasta ja korvata toisella inertillä nestemäisellä aineella, kuten mineraaliöljyllä ennen puun altistamista lämmitysvaiheeseen (C). Tässä toteutuksessa öljy toimii kuumennusai-

neena ja vaiheesta (B) poistettua ja talteenotettua liuos-
seosta voidaan käyttää seuraavassa puun käsittelyproses-
sissa. Tämä on suositeltava toteutus, kun seos vaiheesta
(B) on emulsion muodossa ja vaiheessa (C) käytetty lämpö-
5 tila aiheuttaa todennäköisesti faasinerottumisen.

Toisessa toteutuksessa liuosseos, joka saadaan vai-
heessa (B), voidaan poistaa astiasta vaiheen (B) lopussa
ja puu voidaan kuumentaa vaiheessa (C) käyttäen esimerkik-
si vesihöyryä lämmönsiirtoaineena. Tämä toteutus ei ole
10 yhtä edullinen kuin edellä mainitut toteutukset, koska
vesihöyry ei ole yhtä tehokas lämmönsiirtoaine kuin liuos-
ten seos tai öljy ja koska höyryn käyttö voi aiheuttaa
tunkeutuneiden metallisuolojen uuttautumista ennen, kuin
ne voidaan kiinnittää puuhun. Tämä toteutus on kuitenkin
15 suositeltava toteutus, kun vaiheesta (B) saatujen liuosten
seos on emulsion muodossa ja vaiheessa (C) käytetty lämpö-
tila aiheuttaa todennäköisesti faasinerottumisen.

Liuokset, joita käytetään kyllästysliuoksina esillä
olevan keksinnön vaiheessa (A), voivat olla joko hiilive-
20 tyliuoksia tai vesiliuoksia. Kuten edellä on mainittu, nä-
mä liuokset voivat olla myös emulsioita tai mikroemulsioi-
ta. Näiden emulsioiden tai mikroemulsioiden jatkuva faasi
voi olla joko hiilivety- tai vesipitoinen. Vaiheessa (A)
käytettyjen liuosten metallisuolapitoisuus on yleensä se
25 pitoisuus, joka riittää muodostamaan liuoksen metallipi-
toisuudeksi noin 0,1 - 5 painoprosenttia liuoksen painosta
laskettuna.

Eräässä suositeltavassa toteutuksessa liuokset ovat
metallisuolan liuoksia hiilivetyliuottimessa. Esimerkkei-
30 hin käyttökelpoisista hiilivetyliuottimista kuuluvat aro-
maattiset ja alifaattiset liuottimet ja aromaattisten ja
alifaattisten hiilivetyjen seokset. Määrättyihin esimerk-
keihin hiilivetyliuottimista kuuluvat lakkabensiinit, nafa-
ta, kevyt mineraaliöljy, ksyleeni, tolueeni ja kaupalliset
35 hiilivetyliuottimien seokset, kuten maaöljyhiilivedyt. Ha-

petetut hiilivedyt, kuten alkoholit, ketonit, eetterit ja esterit ovat myös käyttökelpoisia hiilivetyliuottimia.

Kun hiilivetyliuoksia käytetään esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä, ovat metallisuolat edullisesti öljyliukoisia tai hiilivetyihin liukenevia suoloja. Keksinnön mukaisten metallisuolojen öljyliukaisuuden oletetaan vaikuttavan edullisesti saatuihin suotaviin tuloksiin. Koska orgaaninen yhdiste on öljyliukoinen ja oleellisesti hydrofobinen, ei sillä siten ole taipumusta uuttua käsitellystä puusta edes pitkien aikojen kuluessa.

Erikoisen edullisia öljyliukoisia suoloja, jotka ovat käyttökelpoisia esillä olevan keksinnön mukaisissa vesipitoisissa järjestelmissä, ovat orgaanisten karboksyylihappojen happamat, neutraalit ja emäksiset suolat. Nämä suolat tunnetaan alalla myös nimellä "saippuat".

Suolojen sisältämän metallin valinta riippuu niistä ominaisuuksista, jotka halutaan muodostaa käsiteltävään puuhun, saatavuudesta, hinnasta ja tehokkuudesta. Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään tavallisemmin määrättyjä metalleja ja näihin kuuluvat kupari, sinkki, sirkonium, kromi, rauta, antimoni, lyijy ja elohopea. Suoloja, jotka sisältävät kahden tai useamman näiden metallien ionien seosta, voidaan myös käyttää.

Kuten mainittiin, suolat voivat olla happamia, neutraaleja tai emäksisiä. Happamat suolat eivät sisällä riittävästi metallia hapon neutraloimiseksi. Neutraalit suolat sisältävät metallikationia määrän, joka on juuri riittävä neutraloimaan suolan anionissa olevat happamat ryhmät. Emäksiset suolat sisältävät ylimäärän metallikationia ja niitä kutsutaan yliemäksisiksi, hyperemäksisiksi tai superemäksisiksi suoloiksi. Nämä happamat, neutraalit ja emäksiset suolat ovat edullisesti öljyliukoisten orgaanisten karboksyylihappojen ja näiden happojen seosten suoloja.

Karboksyylihappoihin, joista voidaan valmistaa sopivia happamia, neutraaleja ja emäksisiä suoloja, kuuluvat

alifaattiset, sykloalifaattiset ja aromaattiset mono- ja polyemäksiset karboksyylihapot. Orgaaniset karboksyylihapot voivat olla joko luonnosta saatuja tai synteettisiä tai näiden seoksia. Esimerkkeihin luonnon hapoista, vaikka
5 ne tavallisesti ovat puhdistettuja, kuuluvat suora- ja haaraketjuiset karboksyylihapot ja näiden seokset, kuten taliöljyhapot ja sykliset karboksyylihapot, kuten nafteenihapot. Lukuisat synteettiset karboksyylihapot ja erikoisesti alifaattiset karboksyylihapot ja näiden seokset ovat
10 käyttökelpoisia ja ne sisältävät yleensä kuusi tai useampia hiiliatomeja.

Metallisuoloja tai saippuoita voidaan valmistaa yhtymisreaktion tai saostamismenetelmien avulla. Saippuota valmistetaan normaalisti inertissä nestemäisessä väliaineessa, kuten hiilivetyöljyssä tai -liuottimessa. Orgaaniset karboksyylihapot sisältävät yleensä vähintään kuusi
15 hiiliatomia ja jopa 30 hiiliatomia, mutta jos käytetään useampaa kuin yhtä karboksyylihappoa, karboksyylihappoja, jotka sisältävät vain kaksi hiiliatomia, voidaan käyttää
20 yhtenä seoksen hapoista. Esimerkkeihin käyttökelpoisista orgaanisista karboksyylihapoista kuuluvat etikkahappo, propionihappo, voihiappo, isovaleriaanahappo, heksaanihappo, 2-etyyliibutyryrihappo, nonyylihappo, dekaanihappo, 2-etyyliheksaanihappo, iso-oktaanihappo, isononaanihappo,
25 neodekaanihappo, lauriinihappo, palmitiinihappo, steariinihappo, öljyhappo, linoleenihappo, nafteenihappo ja kaupallisesti saatavat kahden tai useamman karboksyylihapon seokset, kuten nafteenihapot, taliöljyhapot, hartsihapot jne.

30 Esimerkkejä happamista suoloista ovat happamat kuparisuolat, jotka sisältävät pienemmän kuin stökiometrisesti ekvivalentin määrän kuparia yhtä ekvivalenttia kohti happoa. Muille metalleille kuin kuparille emäksiset suolat tai saippuat ovat suositeltavia, koska ne sisältävät suuremman määrän metallia. Esimerkiksi monokarboksyylihappo-
35

jen, kuten neodekaanihapon normaalien sinkkisuolojen liuokset sisältävät noin 6 painoprosenttia sinkkiä, kun taas emäksisen sinkkineodekanoaatin liuos sisältää noin 16 painoprosenttiin saakka tai enemmän sinkkiä.

- 5 Karboksyylihappojen emäksisiä metallisuoloja tai saippuoita voidaan valmistaa myös alalla hyvin tunnettujen menetelmien mukaan. Esimerkkejä neutraaleista ja emäksisistä suoloista sekä metallisuolakomplekseista ja niiden valmistuksesta on esitetty esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 2 251 798, 2 955 949, 3 723 152 ja 3 941 606, jotka 10 julkaisut tässä viitteinä mainittakoon. Eräitä emäksisistä suoloista kutsutaan komplekseiksi, koska ne eivät ole yksinkertaisia suoloja. Esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 941 606 esitettyjä emäksisiä koostumuksia kutsutaan "metallikarboksylaatti-alkoksialkoholaatti"-komplekseiksi. 15 Esillä olevan keksinnön tarkoituksia varten tällaiset emäksiset kompleksit kuuluvat metallisuoloihin tai saippuihin tässä selityksessä ja patenttivaatimuksissa käytettynä.
- 20 Määrättyihin esimerkkeihin suoloista ja saippuoista, jotka ovat keksinnössä käyttökelpoisia, kuuluvat seuraavassa taulukossa I ja seuraavissa esimerkeissä esitetyt.

25

Taulukko I

Karboksylaattimetallisuoloja

<u>Aineosa</u>	<u>Metalli</u>	<u>Metallipitoisuus (paino-%)</u>	<u>Happo</u>
S-1	Cu	16	neodekaani
S-2	Cu	11	neodekaani
30 S-3	Cu	10	nafteeni
S-4	Zn	18	2-etyyliheksoni
S-5	Zn	8	nafteeni
S-6	Zn	10	C ₈ -C ₁₃ -happojen seos

35

Edellä esitettyjen metallisuolojen valmistus esitetään seuraavissa esimerkeissä, jolloin kaikki osat ja prosenttiluvut ovat painon mukaan, ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki S-1

5 Valmistetaan seos, joka sisältää 260 osaa raakaa neodekaanihappoa, 103 osaa propionihappoa, 400 osaa lakkabensiiniä, 172 osaa kuparijauhetta, 91 osaa metyyliisello-solvea, 14 osaa dipropyleeniglykolia, 70 osaa vettä, 10 osaa oktyylifenoksi-polyetoksietanolia (Triton X-15; myy 10 Rohm & Haas Company) ja 3 osaa Santoflex-77, ja siihen puhalletaan ilmaa kuumentaan samalla noin 80 °C:n lämpötilaan. Reaktio jatkuu näissä olosuhteissa noin 6 tuntia. Lisätään pieni määrä (7 osaa) boorihappoa ja kuumennusta 15 jatketaan 80 °C:n lämpötilassa ilmaa puhaltaen. Reaktiota jatketaan tässä lämpötilassa kunnes saavutetaan hapon 180-prosenttinen neutraloituminen (kaikkiaan 14 tuntia). Seosta kuumennetaan edelleen 2 tuntia noin 150 °C:n lämpötilassa 190-prosenttiseen hapon neutraloitumiseen saakka. Ilman puhallus lopetetaan ja muodostetaan inertti typpi-atmosfääri 20 kuumentaan samalla seos hitaasti noin 150 °C:n lämpötilaan 8 tunnin ajaksi poistaen ylimääräinen vesi.

Neljä likimain yhtäsuurta osuutta amyylifosfaattia, kaikkiaan 176 osaa, lisätään 3 tunnin välein ja säilytetään typpi-atmosfääri ja lämpötila noin 145 °C:ssa. Seos 25 jäähdytetään sitten noin 125 °C:n lämpötilaan ja annetaan laskeutua ylimääräisen kuparin poistamiseksi ja suodatetaan.

Suodatettu tuote voidaan kuumentaa tyhjiössä noin 150 °C:n lämpötilaan lakkabensiinin poistamiseksi, jolloin 30 saadaan haluttu metallipitoisuus.

Taulukon I esimerkkien S-2 - S-6 koostumukset voidaan valmistaa samanlaisten menetelmien avulla kuin edellä esimerkissä S-1 on esitetty tai alalla tunnettujen vaihtoehtoisten menetelmien mukaan.

Esimerkki S-7

Seos, joka sisältää 840 osaa tislattua nafteenihappoa, 176 osaa 2-etyyliheksaanihappoa, 512 osaa lakkabensiiniä, 48 osaa Carbitolia (dietyleeniglykolieetteri, jota myy Union Carbide Corp.), 4,8 osaa etikkahappoa, 1,6 osaa vettä ja 10,9 osaa vaahtoamista estävää ainetta, panostetaan reaktoriin ja seos kuumennetaan sekoittaen noin 65 °C:n lämpötilaan. Seoksen lävitse puhalletaan hiilidioksidia ja 214,4 osaa sinkkioksidia lisätään seokseen, joka sitten kuumennetaan noin 105 °C:n lämpötilaan. Reaktion annetaan jatkua tässä lämpötilassa tarkastaen ajoittain prosentuaalinen sinkkimäärä, happoluku ja prosentuaalinen vesimäärä. Tarvittaessa happoluku säädetään arvoon -33 ... -38 10 %:n sinkkimäärää varten. Jos vesipitoisuus on yli 0,4 %, poistetaan seoksesta vettä.

Noin 100 osaa suodatusapuaainetta lisätään sekoittaen seokseen, joka sitten suodatetaan. Suodos on kirkas neste, jonka sinkkipitoisuus säädetään 10 prosenttiin lakkabensiinillä halutun tuotteen saamiseksi.

Edellä esitettyä tyyppiä olevia karboksylaattimetallisuoloja myy kaupallisesti esimerkiksi Mooney Chemicals, Inc., Cleveland, Ohio, kauppanimillä TEN-CEM, CEM-ALL, NAP-ALL, HEX-CEM, LIN-ALL ja NEO-NAP. Näitä lakkabensiiniliuoksia voidaan sovittaa käytettäväksi valmistettaessa esillä olevan keksinnön mukaisia kyllästysliuoksia sekoittamalla mainittuja lakkabensiiniliuoksia edelleen lakkabensiinin tai muiden hiilivetyliuottimien kanssa.

Karboksyylihapposuolojen, kuten edellä taulukossa I esitettyjen, seoksia valmistetaan helposti ja käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä. Esimerkiksi keksinnön mukainen seos valmistetaan yhtäsuurista osista komponentteja S-1 ja S-6, jolloin saadaan seos, joka sisältää 8 % kuparia ja 5 % sinkkiä. Seos, jossa on kaksi osaa komponenttia S-1 ja yksi osa komponenttia S-6, sisältää 10,7 % kuparia ja 3,3 % sinkkiä.

Metallisuoloja, joita käytetään esillä olevan keksinnön mukaisissa liuoksissa, voidaan valmistaa myös tavanomaisten menetelmien avulla, kuten antamalla kuparimetallin tai kuparisuolan reagoida hapon, esimerkiksi nafteenihapon kanssa. Jos happo on nestemäinen, liuottimia ei yleensä vaadita. Tällä tavalla valmistetut metallisuolat voivat olla joko happamia tai neutraaleja suoloja kuten edellä on esitetty ja niitä voidaan liuottaa hiilivetyliuottimiin käytettäväksi esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Esimerkkeihin muista neutraaleista ja happamista suoloista kuuluvat lyijynaftenaatti, lyijyneodekanaatti, lyijy-2-etyyliheksaatti, lyijytallaatti, sinkkitallaatti, kromi-2-heksaatti, kromitallaatti, kromioleaat, antimonioleaat, rautanaftenaatti, rautatallaatti, fenyylielohopeaoleaat, elohopeadioleaat jne.

Vaikka lukuisia metallisuoloja voidaan käyttää esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä, on yleensä edullista, jos menetelmässä käytetty metallisuola on sienimyrkky ja siten metallisuolan metalli on yleensä vähintään yksi metalleista sinkki, kupari, kromi, sirkonium, rauta, antimoni, lyijy tai elohopea. Edellä esitettyjen metallisuolojen lisäksi muita alalla tunnettuja metallisuoloja voidaan levittää puuhun esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän avulla. Esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 4 374 854 on esitetty metallisuola-koostumuksia, jotka ovat primääristen ja/tai sekundääristen, tyydytettyjen asyklisen karboksyylihappojen ja tertiäärisen, tyydytetyn, asyklisen karboksyylihapon suolojen seoksia sinkin tai kuparin kanssa. Nämä suolat ovat käyttökelpoisia esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Toisessa toteutuksessa metallisuolojen liuokset, joita käytetään esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä, voivat olla vesiliuoksia. Näissä tapauksissa on edullista, jos metallisuola on vesiliukoinen metallisuola,

ja alalla on aikaisemmin esitetty näitä suoloja. Lukuisia veteen liukenemattomia metallisuoloja voidaan muuttaa vesiliukoisiksi liuottamalla metallisuoloja ammoniakkipitoiseen vesiliuokseen ja/tai valmistamalla niitä siinä. Näitä suoloja on esitetty esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 4 001 400 ja 4 193 993, jotka kaksi julkaisua, jotka kohdistuvat tällaisten vesiliukoisten suolojen valmistamiseen, tässä viitteenä mainittakoon. Lisäksi US-patenttijulkaisu 4 193 993 esittää vesiliukoisten metallisuolojen valmistamista, jolloin käytetään ammoniumsuoloja, kuten ammoniumkarbonaattia, ammoniumbikarbonaattia ja näiden ammoniumsuolojen seoksia ammoniakin kanssa.

Liuoksia, joita käytetään esillä olevan keksinnön vaiheessa (A), voidaan valmistaa alalla tunnettujen menetelyjen avulla, kuten liuottamalla kiinteää metallisuolaa haluttuun liuottimeen, joka voi olla joko hiilivetyliuotin tai vesi. Vaihtoehtoisesti jos metallisuolaa on saatavana väkevöitynä liuoksena, voidaan tiiviste laimentaa sopival- la liuottimella käsittely- tai kyllästysliuoksen muodosta- miseksi, joka sisältää halutun määrän metallisuolaa.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt liuokset voivat sisältää myös muita lisäaineita, jotka muodostavat haluttuja ominaisuuksia käsiteltävään puuhun. Esimerkiksi liuokset voivat sisältää vaahtoamista estäviä aineita, pinta-aktiivisia aineita, antioksidanteja, palamista hidastavia koostumuksia, värjäysaineita, hyönteismyrkkyjä, tuoksuaineita, homeyrkkyjä, puuta stabiloivia aineita jne. Lisättäessä veteen dispergoituviin koostumuksiin voi näitä lisäaineita olla läsnä noin 0,01 - 30 painoprosentin määrinä. Näiden keksinnön mukaisiin liuoksiin lisättävien lisäaineiden määrä voi vaihdella verrattain laajalla alueella, vaikka näiden koostumusten noin 0,01 - 5 painoprosenttia olevat määrät ovat yleensä riittäviä.

Epäorgaaniset palamista hidastavat aineet ovat erikoisen käyttökelpoisia keksinnön mukaisissa liuoksissa.

Esimerkkeihin epäorgaanisista materiaaleista kuuluvat alalla hyvin tunnetut metallioksidit, kuten antimonioksidi jne. Esimerkkeihin orgaanisista palamista hidastavista aineista kuuluvat halogenoidut ja organofosforiyhdisteet, joita voidaan dispergoida liuoksiin.

Vaikka puun, jota käsitellään keksinnön mukaisen menetelmän avulla, ulkonäkö voi olla tyydyttävä useimpia tarkoituksia varten, voidaan ulkonäköä haluttaessa muuttaa muodostamalla erilaisia värivaikutuksia. Esillä oleva keksintö käsittää värjäysaineiden lisäämisen keksinnön mukaisiin liuoksiin. Jokaista hyvin tunnettua öljyliukoista tai veteen dispergoitavaa värjäysainetta voidaan käyttää. Näitä aineita sekoitetaan joko edellä esitettyjen metallisuolo-latiivisteiden tai liuosten kanssa ja upotettaessa puu värjäysaineita sisältävään liuokseen, tunkeutuu värjäysaine puuhun metallisuolojen kanssa ja antaa halutun väritymisen, joka useissa tapauksissa korostaa puun syitä. Esimerkkeihin värjäysaineista, joita voidaan käyttää halutuista tuloksista riippuen, kuuluvat: Bruco Creosote Brown RGY (myy Bruce Chemical Co.); Iron Cem-All (myy Money Chemical Inc.), ja Pylaklor Red Brown LX-6249 (myy Pylam Dye Co.).

Hyönteismyrkkyjä voidaan myös lisätä keksinnön mukaisiin liuoksiin ja on edullista, että hyönteismyrkky liukenee joko öljyyn tai veteen. Esimerkkeihin näistä hyönteismyrkyistä kuuluvat Dursban TC (myy Dow Chemical ja Ficom 76WP (myy BFC Chemicals Inc.).

Hajusteita voidaan lisätä keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyihin liuoksiin ja eräs suositeltava hajuste on mäntyöljy. Muitakin yhdisteitä, joiden tuoksu on haluttu, voidaan lisätä liuoksiin.

Puuta stabiloivia aineita voidaan lisätä keksinnössä käytettyihin liuoksiin parantuneen mittastabiilisuuden omaavan puun saamiseksi. Nämä aineet jäävät solujen seinille, kun puuta kuivataan, ja tämä tukkeutuminen estää

puun kutistumisen. Lukuisia kemikaaleja on esitetty tähän tarkoitukseen puun käsittelyalalla. Käyttökelpoisen ryhmän stabiloivia aineita muodostavat polyalkyleeniglykolit ja erikoisesti polyetyleeniglykolit. Glykolien molekyylipaino
5 valitaan siten, että glykolit ovat vesiliukoisia. Täten polyetyleeniglykolit, joiden molekyylipaino on noin 6000 saakka, ovat suotavia, koska ne tavallisesti ovat vesiliukoisia. Useita näitä polyetyleeniglykoleja on saatavana kaupallisesti.

10 Esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä käsittää vaiheet:

(A) puun saattamisen kosketukseen liuoksen kanssa, joka sisältää orgaanisen karboksyylihapon vähintään yhtä liukoista metallisuolaa, olosuhteissa ajan, lämpötilan
15 ja paineen suhteen, jotka ovat riittävät

(i) aiheuttamaan liuoksen tunkeutumisen puuhun ja
(ii) ylläpitämään metalli/happo-suhde liuoksessa, joka poistetaan puusta vaiheessa (B), oleellisesti sama
20 mana kuin metalli/happo-suhde liuoksessa, jota käytetään puun kyllästämiseen tässä vaiheessa (A),

(B) liuoksen vähintään osan poistamisen puusta alentamalla painetta astiassa ja

(C) puun kuumentamisen sitten lämpötilaan, joka on riittävä metallin kiinnittämiseksi puuhun.
25

Kuten on mainittu, metallisuolan liuos voi olla joko hiilivetyliuos tai vesiliuos.

Ellei toisin ole mainittu, seuraavissa esimerkeissä ja muualla tässä selityksessä ja patenttivaatimuksissa
30 kaikki prosenttiluvut ovat painoprosentteja ja kaikki lämpötilat ovat Celsius-asteita.

Esimerkki 1

Valmistetaan kuparinaftenaatin hiilivetyliuos, joka sisältää 1 % kuparia, liuottamalla kuparinaftenaattia kaupalliseen maaöljyhiilivetyyn, jonka nimi on P9, Type A
35

öljy (maaöljyhiilivety voidaan korvata muilla hiilivetyliuottimilla, joiden kiehumispiste on sopiva).

Vaihe A

Ilmakuivattu puutukki sijoitetaan teräksiseen paineastiaan. Muodostetaan 308 kPa (30 psig) oleva alkuyli-
5 paine ja astiaan pumpataan kuparinaftenaatin hiilivetyseosta 308 kPa:n (30 psig) ylipaineessa ja noin 24 °C:n lämpötilassa, kunnes astia on hydrostaattisesti täytetty. Hydrostaattinen paine nostetaan arvoon 998 kPa (130 psig)
10 ja tämä paine ylläpidetään 4 tuntia.

Vaihe B

Hydrostaattinen paine lasketaan arvoon noin 377 - 515 kPa (40 - 60 psig) ainakin osan puuhun tunkeutuneesta liuoksesta poistamiseksi. Tämä poistettu liuos (palaute)
15 sekoittuu astiaan sisältyvän alkuperäisen liuoksen kanssa. Jos halutaan poistaa lisää liuosta puusta, painetta voidaan alentaa edelleen esimerkiksi normaalipaineeseen tai arvoon 0 kPa (-15 psig) säilyttäen liuoksen lämpötila astiassa noin 24 °C:ssa tai alempana.

Vaihe C

Kun haluttu määrä palautetta on saatu, liuoksen lämpötila nostetaan astiassa noin 94 °C:seen oleellisesti vakio-
20 paineessa, kuten 108 kPa:ssa (1 psig), kuparin kiinnittämiseksi puuhun. Puu pidetään tässä lämpötilassa riittävän pitkän ajan kuparin kiinnittämiseksi, ja yleensä
25 tämä aika on noin 1 - 24 tuntia ja vielä yleisemmin noin 4 - 12 tuntia. Käytettäessä edellä esitettyä määrättyä kuparinaftenaattiliuosta, kuparin kiinnittyminen puuhun ilmenee vihreän Kelly-värin muuttumisesta suklaanruskeaksi
30 väriksi.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukainen menettely toistetaan paitsi, että kuparinaftenaatin hiilivetyliuos korvataan vesiliuok-
sella, joka valmistetaan sekoittamalla keskenään 56,6 osaa
35 kuparikarbonaattia (53 % kuparia), 38,8 osaa ammoniumkar-

bonaattia, 74 osaa ammoniakkiliuosta, jonka tiheys on 0,88 ja 405,1 osaa vettä huoneen lämpötilassa US-patenttijulkaisun 4 193 993 esimerkin 11 mukaisesti.

5 Ilmakuivatulla puulla, jota on käsitelty esillä olevan keksinnön mukaisesti, kuten edellä olevissa esimerkeissä on esitetty, on parantunut vastustuskyky sieniä vastaan ja jos liuosta modifioidaan lisäämällä siihen hyönteismyrkkyä, esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän avulla käsitelty puu on vastustuskykyinen sieniä ja
10 hyönteisiä vastaan.

Vertailuesimerkki A

Esimerkin 1 vaiheen (A) menettely toistetaan ja vaiheen (A) päätyttyä pumpataan kuparinaftenaattikäsitte-
15 lyliuos pois astiasta 377 - 515 kPa:n (40 - 60 psig) ylipaineessa. Paine alennetaan sitten arvoon noin 5 kPa (-14 psig) palautteen saamiseksi vielä 24 °C:n lämpötilassa. Tällä tavalla saatu palaute analysoidaan ja sen havaitaan sisältävän 1 % kuparia ja liuoksen metalli/happo-suhde on noin 0,9, mikä on suunnilleen sama kuin alkuperäisessä liuoksessa.
20

Vertailuesimerkki B

Vertailuesimerkin A menettely toistetaan paitsi, että liuoksen lämpötila astiassa pidetään noin 94 °C:ssa vaiheen (A) aikana. Tässä esimerkissä saatu palaute sisältää vain 0,5 % kuparia ja metalli/happo-suhde on vain 0,5.
25 Tämä osoittaa kuparin häviön ja hapon kasvun palautteessa.

Kuten edellä olevista esimerkeistä voidaan havaita, jos liuoksen lämpötila astiassa vaiheessa (A) pidetään noin 24 °C:ssa, ei kuparipitoisuudessa eikä metalli/happo-suhteessa palautteessa tapahdu oleellista muutosta alkupe-
30 räiseen liuokseen verrattuna. Kuitenkin jos kyllästysliuoksen lämpötila on huomattavasti korkeampi, esimerkiksi noin 94 °C, tapahtuu muutos kuparipitoisuudessa ja metalli/happo-suhteessa palautteessa, mikä voi aiheutua metallisuolan ja puun reaktiivisten ryhmien välisestä reaktios-
35

ta. Metallihappo-suhteen aleneminen osoittaa happomäärän kasvun, mikä aiheutuu kyllästysliuoksen epäedullisesta laimentumisesta. Lisäksi nafteenihapon kasvaneen määrän läsnäolo on epäsuotavaa, koska nafteenihappo syövyttää metallia.

Esillä olevan keksinnön mukaista menetelmää voidaan soveltaa lukuisille puutyypeille. Puun todellinen kosketusaika liuoksen kanssa vaiheessa (A) vaihtelee lukuisista tekijöistä riippuen, kuten esimerkiksi (1) astiassa olevan paineen suuruudesta, (2) puuhun lisättävän metallisuolan määrästä, (3) tunkeutumisvaikeudesta määrättyyn, käsiteltävään puutyyppiin ja (4) siitä, onko puu tuoretta puuta vai ilmakuivattua puuta. Kaikkia puutyyppejä, kuivia ja tuoreita, voidaan käsitellä keksinnön mukaisilla liuoksilla. Tuore puu määritellään yleensä puuksi, joka sisältää 30 % tai enemmän vettä. Kuiva tai ilmakuivattu puu määritellään puuksi, joka sisältää vähemmän kuin 30 % vettä uunikuivasta puusta laskettuna. Esimerkkeihin puulajeista, joita voidaan käsitellä esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän avulla, kuuluvat eteläinen keltamänty, läntinen punaseetri, douglaskuusi, sisämaakuusi, hemlocki, sokerivaahtera, saarni, pähkinäpuu, kirsikkapuu, strobusmänty, punamänty, koivu, punatammi, valkotammi, jalava, hikkoripuu, lehmus, pyökki, sykomor i jne.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä puun suojaamiseksi, jossa menetelmässä puu saatetaan kosketuksiin paineen alaisena, poistamatta
5 tästä ensin ilmaa, liuoksen kanssa, jossa on yksi tai useampia orgaanisen karboksyylihapon metallisuoloja orgaanisessa tai vesiliuoksessa tai vesi/orgaanisen liuottimen seoksessa, jolloin puu impregnoidaan tällä tavoin mainitulla liuoksella, ja impregnoitu puu kuumennetaan metallin
10 kiinnittämiseksi siihen, mainitun menetelmän sisältäessä vähintään yhden korkeapaineisen syklin, jota seuraa alennettupaineinen sykli, jossa korkeapaineisen syklin aikana puuhun impregnoituneen liuoksen annetaan tihkua ulos puusta, minkä jälkeen impregnoitu puu saatetaan kuumakäsittelyyn metallikyllästysaineen kiinnittämiseksi siihen,
15 t u n n e t t u siitä, että korkeapaineinen sykli(t) suoritetaan lämpötila- ja paineolosuhteissa niin, että alennettupaineisen syklin (sykliden) aikana puusta ulostihkuneen liuoksen metalli/happo-suhde on oleellisesti sama
20 kuin sen liuoksen metalli/happo-suhde, jota on käytetty korkeapaineisen syklin (sykliden) aikana puun impregnoimiseksi, ja että ulostihkunut liuos, joka on sekoitettu ylimäärän kanssa alkuperäistä käsittelyliuosta, joka ei absorboidu puuhun korkeapaineisen syklin aikana, käytetään
25 joko mahdollisessa seuraavassa korkeapaineisessa syklistä ja/tai loppukuumennuskäsittelyvaiheessa, jossa impregnoitu puu kuumennetaan impregnoituneen metallin kiinnittämiseksi siihen, suoritettaessa viimeinen vaihe lämmönsiirtoaineena toimivan käsittelynesteen läsnäollessa.

30 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että paine korkeapaineisessa syklistä (sykleissä) on suurempi kuin normaalipaine ja korkeintaan noin 1,4 MPa yli normaalipaineen.

35 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että lämpötila korkeapaineisessa syklistä (sykleissä) on välillä 20 - 80 °C.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalli kiinnitetään puuhun kuumentamalla impregnoitu puu mainitun alennettupaineisen syklin (syklien) jälkeen 90 - 120 °C:n lämpötilaan.

5

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että korkea- ja alennettupaineinen sykli (syklit) suoritetaan samassa paineas-
tiassa annettaessa näin alennettupaineisesta syklistä
10 (sykleistä) ulostihkuneen liuoksen sekoittua impregnointiliuoksen kanssa, jota käytetään korkeapaineisen syklin (syklien) aikana, ja että tämänjälkeinen impregnoidun puun kuumentaminen metallin kiinnittämiseksi suoritetaan impregnointi/ulostihkuneen -liuosseoksen läsnäollessa läm-
15 mönsiirtoaineena oleellisesti vakiopaineessa.

15

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä käytetään orgaanisten karboksyylihappojen kupari- tai sinkkisuoloja, korkeapaineinen sykli (syklit) suoritetaan korkeintaan noin
20 1,4 MPa yli normaalipaineen olevassa paineessa ja että alennettupaineisesta syklistä (sykleistä) ulostihkunut liuos sekoitetaan impregnointiliuoksen kanssa, jota käytetään korkeapaineisen syklin (syklien) aikana, ja tämän jälkeen impregnoitu puu kuumennetaan metallin kiinnittämiseksi käytettäessä impregnointi/ulostihkunutta -liuosseosta lämmönsiirtoaineena.

20

25

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että puu saatetaan kosketukseen impregnointi/ulostihkuneen -liuosseoksen kanssa korkeapaineisessa syklissä (sykleissä) noin 80 °C:seen saakka olevassa lämpötilassa ja paineessa, joka on korkeintaan noin
30 1,0 MPa yli normaalipaineen.

30

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kyllästetty puu kuumennetaan loppukäsittelyvaiheessa noin 120 °C:seen saakka olevaan
35 lämpötilaan.

35

9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että liuos sisältää myös hyönteis-
myrkkyä.

5 10. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että liuos sisältää myös palamista
hidastavaa ainetta.

Patentkrav

1. Förfarande för träkonservering, i vilket förfarande träet, under tryck och utan att först ha avluftats, bringas i kontakt med en lösning innehållande en eller flera metallsalter av organisk karboxylsyra i ett organiskt eller vattenhaltigt lösningsmedel eller en blandning av ett vattenhaltigt och organiskt lösningsmedel, varvid träet impregneras på detta sätt med nämnda lösning, och det impregnerade träet upphettas för att fästa metallen därvid, varvid nämnda förfarande innehåller åtminstone en högtryckscykel, som följs av en cykel med sänkt tryck, i vilken lösningen, som under högtryckscykeln impregnerats i träet, tillåts sippra ut från träet, varefter det impregnerade träet utsätts för en värmebehandling för att fästa metallimpregneringsmedlet därvid, k ä n n e t e c k n a t därav, att högtryckscykeln/(-cyklerna) utförs under sådana temperatur- och tryckförhållanden, att under cykeln (cyklerna) med sänkt tryck är förhållandet metall/syra i lösningen som sipprat ur från träet väsentligen samma som förhållandet metall/syra i den lösning som använts under högtryckscykeln/(-cyklerna) för att impregnera träet, och att den utsipprade lösningen, som blandats med ett överskott av den ursprungliga behandlingslösningen, som inte absorberas i träet under högtryckscykeln, används antingen i en eventuell följande högtryckscykel och/eller i värmebehandlingens slutsteg, där det impregnerade träet upphettas för att fästa den impregnerade metallen därvid, då det sista steget utförs i närvaro av en behandlingsvätska som fungerar som värmeöverföringsmedel.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att trycket i högtryckscykeln (-cyklerna) är större än normaltryck och högst ca 1,4 MPa över normaltryck.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen i högtryckscykeln (-cyklerna) är mellan 20 och 80 °C.

5 4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att metallen fästs vid träet genom att det impregnerade träet upphettas efter nämnda cykel (cykler) med sänkt tryck till en temperatur av 90 - 120 °C.

10 5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att högtryckscykeln (-cyklerna) och cykeln (cyklerna) med sänkt tryck utförs i samma tryckkärl genom att sålunda låta lösningen, som sipprat ut under cykeln (cyklerna) med sänkt tryck, blandas med den impregneringslösning som används under högtryckscykeln (-cyklerna), och att därpåföljande upphettning av det impregnerade träet för att fästa metallen utförs i närvaro av den impregnerade/utsipprade lösningsblandningen som ett värmeöverföringsmedel vid väsentligen konstant tryck.

20 6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att i förfarandet används koppar- och zinksalter av organiska karboxylsyror, högtryckscykeln (-cyklerna) utförs under ett tryck som är högst ca 1,4 MPa över normaltryck och att lösningen som sipprat ut under cykeln (cyklerna) med sänkt tryck blandas med impregneringslösningen, som används under högtryckscykeln (-cyklerna), och att herefter upphettas det impregnerade träet för att fästa metallen genom att använda den impregnerade/utsipprade lösningsblandningen som värmeöverföringsmedel.

30 7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att träet bringas i kontakt med den impregnerade/utsipprade lösningsblandningen i högtryckscykeln (-cyklerna) vid en temperatur av upp till ca 80 °C och under ett tryck som är högst ca 1,0 MPa över normaltryck.

35

8. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det impregnerade träet upphettas
i behandlingens slutsteg till en temperatur av upp till ca
120 °C.

5 9. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att lösningen även innehåller ett
insektgift.

10 10. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att lösningen även innehåller ett
brandhindrande medel.