



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

(FI)

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

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

83603

C (46) **Patent**
Patent **13 00 1991**

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

B 27K 3/52, 3/08

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	862429
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	06.06.86
(24) Alkupaivä - Löpdag	06.06.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	08.12.86
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.04.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
07.06.85 DE 3520394 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Dr. Wolman GmbH, Sinzheim, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Goettsche, Reimer, Waldstrasse 27, Baden-Baden, BRD, (DE)
2. Marx, Hans-Norbert, Mozartweg 8, Buehl-Weitenung, BRD, (DE)
3. Hettler, Wendelin, Panoramastrasse 9, Sinzheim-Muellhofen, BRD, (DE)
4. Stanek, Richard, Sertoriusring 67, Mainz-Finthen, BRD, (DE)
5. Heidenreich, Hans-Peter, Heiligensteinstrasse 3, Baden-Baden, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Aine massiivisen puun kyllästämiseksi
Medel för impregnering av massivt trä**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

**AU B 519146 (B 27K 3/52), DE A 2418859 (B 27K 3/52), DE B 2838930 (B 27K 3/52),
DE C 1077476 (45 1 13/00), EP C 58142 (B 27K 3/52)**

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

**Keksintö koskee ainetta massiivisen puun
kyllästämiseksi painemenetelmällä, joka
aine perustuu vedellä laimennettavissa
olevaan valmisteeseen, joka sisältää ku-
parisuolaa, alkanoliamiinia ja mahdolli-
sesti fungisidisen anionin sisältävää
suolaa, ja jonka aineen vesiliuoksen pH-
arvo on vähintään 8 ja tavanomainen käyt-
töpitoisuus noin 1 - 5p-%.**

**Uppfinningen avser ett medel för impreg-
nering av massivt trä enligt tryckför-
farande, varvid medlet grundar sig på
en med vatten utspäddbar tillredning av
ett kopparsalt, alkanolamin och eventu-
ellt ett salt med fungicid anjon, och
vid sedvanlig användningskoncentration
av ca. 1-5 vikt% icke-vattenhaltiga be-
ståndsdelar i den vattenhaltiga lösning-
en uppvisar ett pH-värde av åtminstone
8.**

Aine massiivisen puun kyllästämiseksi

Tämä keksintö koskee (massiivisen) puun painekyllästykseen tarkoitettujen aineiden valmistusta, jotka aineet perustuvat vesipitoisiin kuparisuolaa, monoetanoliamia-
5 nia ja mahdollisesti muita aineosia, erityisesti fungisidisesti vaikuttavia suoloja, joiden vaikutus perustuu anioniin, kuten boorihapposuoloja sisältäviin valmisteisiin.

Puun, joka joutuu alttiiksi ulkoilmalle tai kosteudelle tai kosketukseen maan kanssa, suojaamiseen on tähän
10 asti käytetty kromipitoisia, kiinnittyviä puunsuoja-aineita. Näitä puunsuoja-aineita käytetään vesiliuoksina, joissa pitoisuus on esimerkiksi 2-6 % kyllästettävän puun myöhempien käyttöolosuhteiden ankaruuden mukaan, ja kyllästys
15 tehdään teollisten kyllästyslaitteiden avulla (paineekyllästys).

Maakosketuksen yhteydessä käytetään vaadittavan lahoamisvaurioiden vastaisen tehon takia yksinomaan aineita, jotka sisältävät kromaatin lisäksi myös kuparia. Valmisteet
20 jaetaan CK-tyyppisiin (kupari-kromipohjaiset), CKB-tyyppisiin (kupari-kromi-booripohjaiset), CKF-tyyppisiin (kupari-kromi-fluoripohjaiset) ja CKA-tyyppisiin (kupari-kromi-arseenipohjaiset) tuotteisiin.

Nämä puunsuoja-aineet kiinnittyvät kromaattiaineosan
25 kautta: kromaatit reagoivat kyllästyksen jälkeen puun aineosien kanssa ja pelkistyvät kolmenarvoisiksi kromiyhdisteiksi, jolloin puussa vallitseva pH-arvo kohoaa, niin että puussa olevat kupari- ja kromiyhdisteet saostuvat veden liukenemattomina yhdisteinä eli kiinnittyvät.

30 Kromaatit, ts. kuudenarvoisen kromin yhdisteet ovat kuitenkin huomattava ympäristövaara, kun vuotojen tai kiinnittymisen aikana vallitsevien sääolosuhteiden takia tapahtuu huuhtoutumista, niin että pinta-, pohja- ja juomavesi saastuvat; siedettävänä pidetty maksimipitoisuus vedessä on
35 esimerkiksi 0,05 ppm. Myös silloin, kun kromi on puussa

liukenemattomassa kolmenarvoisessa muodossa, voi se palamisen yhteydessä tapahtuvan hapettumisen kautta muuttua takaisin kuudenarvoisiksi kromiyhdisteiksi, jotka voivat sitten uuttua tuhkasta; tämä aiheuttaa jätteidenkäsittelyongelmia.

Tähän asti on teolliseen kyllästykseen ehdotettu kromia sisältämättömiä, kuparipitoisia vesiliukoisia puunsuoja-aineita, joissa esimerkiksi kupariarsenaatit ja -boraatit on muutettu ammoniakin kanssa tapahtuvan kompleksimuodostuksen avulla vesiliukoiseen emäksiseen muotoon; ammoniakin haihtumisen ja puun aineosien aikaansaaman pH:n alenemisen (puun ominais-pH-arvo on noin 5) kautta tapahtuu näiden aineiden kiinnittyminen puuhun. Aiheuttamansa hajukuormituksen lisäksi voivat nämä kyllästysliuokset tai myös konsentraatit menettää stabiilisuutensa ammoniakin haihtumisen takia, niin etteivät liuokset ole enää käyttökelpoisia kyllästykseen. Ammoniakkipitoisuuden ollessa riittämätön estyy lisäksi suoja-aineen imeytyminen puuhun.

Myös amiineja, esimerkiksi etyleenidiamiinia, joilla on hyvät kompleksimuodostusominaisuudet, on suositeltu kuparia ja fluoria sisältäviin puunsuoja-aineisiin, joita käytetään puumateriaalien (esimerkiksi lastulevyjen) suojaamiseen; näitä aineita sekoitetaan hyvin väkevässä muodossa liimaan ja ruiskutetaan sen mukana lastuille. Ne eivät sovellu kokopuun suojaamiseen, sillä etyleenidiamiinikompleksit ovat pysyviä myös puun ominais-pH-arvoissa (5 - 6) eivätkä siten kiinnity; ne huuhtoutuvat puusta veden mukana.

Kuparin kiinnitys onnistuu vain silloin, kun voi muodostua orgaanisia, veteen liukenemattomia kuparisuoloja. Niinpä on kuvattu puunsuoja-aineita, jotka sisältävät N-nitrososykloheksyylihydroksyyliamiinin kuparisuoloja (uusi nimitys on N-sykloheksyyliidioksidiatseeniumoksidin kuparisuola, Cu-HDO). Cu-HDO muutetaan polyamiinien, esimerkiksi etyleenidiamiinin tai dietyleenitriamiinin avulla puun-

suoja-ainekonsentraateiksi, jotka liuotetaan veteen kyl-
lästystä varten. Ne kiinnittyvät puuhun pH:n laskiessa
puun aineosien vaikutuksesta noin arvoon 7,5. Tämä kiin-
nittyminen tapahtuu kuitenkin niin nopeasti, että paine-
5 kyllästyksen ollessa kyseessä Cu-HDO:n imeytyminen puun si-
sään estyy. Esimerkiksi männyn tapauksessa, johon imeytymi-
nen on luonnostaan helppoa, Cu-HDO saavuttaa vain uloim-
man, noin 10-15 mm paksun kerroksen; suoja-aineen määrä
pienenee nopeasti pinnasta syvemmälle siirryttäessä.

10 Jos kompleksinmuodostukseen käytetään muita amiineja,
esimerkiksi alkanoliamiineja, erityisesti monoetanoliामी-
nia, liukenee Cu-HDO täydellisesti vain hyvin väkeviin
liuoksiin, laimennettaessa seos vedellä käyttöpitoisuuteen
saostuu se jälleen.

15 Nyt on havaittu, että edellä kuvatut epäkohdat voi-
daan välttää, kun käytetään vedellä laimennettavissa ole-
via aineita, jotka saadaan (epäorgaanisista) kupariyhdis-
teistä (veteen liukenevista tai liukenemattomista, kuten
esimerkiksi kuparisulfaatista, kuparifluoriboraatista, ku-
20 parihydroksidista, kupariboraatista, kuparifluoridista,
kuparikarbonaatista tai kuparioksidikloridista) muodostamal-
la kompleksi monoetanoliamiinien kanssa vesiliuoksessa, jol-
loin käyttövalmiin laimennoksen pH:n tulee asettua vähin-
tään arvoon 8.

25 Vedellä laimennettavissa olevat aineet sisältävät -
väkevässä muodossaan - kuparia alkuaineena laskettuna yleen-
sä 1 - 15 paino-%.

Soveltuvat konsentraatit sisältävät esimerkiksi (pai-
noprocentteina)

30 5 - 50 % kuparisuolaa,
5 - 50 % monoetanoliamiinia,
korkeintaan 50 % fungisidisesti vaikuttavan anionin suolaa
ja
korkeintaan 5 % vapaata emästä,
35 jolloin summa kulloinkin on 100 (paino-%),

sekä mahdollisesti hyvin pieniä määriä muita aineosia, kuten amiineja, ammoniakkia, korroosionestoaineita ja tarvittaessa vettä, jonka osuus voidaan yleensä kuitenkin pitää pienenä ja jonka tarkoituksena on pääasiassa käsiteltävyyden parantaminen. Keksintö koskee kuitenkin samalla tavoin myös vedellä laimentamalla valmistettavissa olevia kyllästysliuoksia, joissa pitoisuus on vastaavasti pienempi.

Kompleksinmuodostus voi tapahtua fungisidisten anionien, kuten esimerkiksi boraattien tai fluoridien läsnä ollessa. Liuottamalla kupariyhdisteet monoetanoli-amiiniin, mahdollisesti vettä lisäten, saadaan hyvin väkeviä vesiliukoisia tahnoja tai juoksevassa muodossa olevia konsentraatteja, joita voidaan veteen liuotettuina käyttää puun kyllästämiseen. Vesipitoisen kyllästysliuoksen pH-arvo on vähintään 8, erityisesti 9 - 10 (pitoisuudesta riippuen). Tehtäessä kyllästys painemenetelmällä tunkeutuu kuparikomponentti hyvin puuhun. Keksinnön mukaisten puunsuoja-aineiden pH laskee kyllästyksen yhteydessä puun sisältämien happojen vaikutuksesta, ja kupari saostuu pH:n ollessa noin 7; monoetanoliamiinin kompleksinmuodostuskyky ei nimittäin ole enää riittävä, pH:n laskiessa alle arvon 7 - 7,5 kuparin pitämiseksi liuoksessa, niin että kupari kiinnittyy. Kuparin kiinnittymisaste on tällöin samaa suuruusluokkaa kuin tähänastisilla kromaatti- ja kuparipitoisilla puunsuoja-aineilla; ts. vähintään 85 %, keskimäärin 90 - 95 % kuparikomponenteista kiinnittyy. Kiinnittyminen on tällöin osittain riippuvainen monoetanoliamiiniylimäärästä, joka on välttämätön pH:n säätämiseksi vahvojen happojen tai fungisidisten anionien ollessa läsnä; tietty osa pH-arvoa säättävästä vaikutuksesta voidaan kuitenkin saada aikaan myös lisäämällä esimerkiksi alkalihydroksidia, esimerkiksi sen verran kuin tarvitaan pH:n muuttamiseen korkeintaan yhden yksikön verran. Yleensä tämä toimenpide vaikuttaa fungisidisten anionien

eli happotähteiden osuuteen; pH-arvo voidaan säätää halutuksi kompleksinmuodostuksesta riippumatta myös emäksillä, ammoniakilla tai muilla vesiliukoisilla amiineilla.

Kompleksinmuodostajaksi soveltuu taloudellisista syistä erityisesti monoetanoliini; keksinnön mukaisten puunsuoja-aineiden valmistus on mahdollista käyttämällä myös muita alkanoliamiineja, esimerkiksi isopropanoliamiinia, 1,1- tai 1,2-diaminoetanolia, aminoetyleenietanoliamiinia, dietanoliamiinia, dimetyylietanoliamiinia, jne.

10 Tällöin lisättävien alkanoliamiinien määrä on sellainen, että se riittää ensinnäkin kuparin kompleksointiin (1 gramma-atomia kuparia vaatii yleensä 4 mooliekvivalenttia amiinia) ja toisaalta mahdollisesti lisättyjen fungisidisten anionien (fluoridin, boraatin, fluoroboraatin) tai happoesterien al-

15 kanoliamiinisuolojen muodostamiseen, niin että vesipitoisen kyllästysliuoksen pH asettuu arvoon vähintään 8, edullisesti 9 - 10.

Keksinnön kokeilemiseksi käytännössä toimittiin seuraavasti: Kulloinkin ilmoitettu määrä (4 tai 3 %) konsentraattia laimennettiin vedellä, ja imeytettiin saatua liuosta mäntypölkkyihin.

20

Kuivauksen jälkeen mainittuja pölkkyjä huuhdottiin 4 viikkoa tislattulla vedellä, jolloin vesi vaihdettiin tuoreeseen päivittäin. Sen jälkeen määritettiin uuttuneen

25 kuparin määrä.

Esimerkki 1

Seosta, joka sisältää

33,3 p-% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:a,

33,3 p-% monoetanoliamiinia ja

30 33,4 p-% vettä

liuotettiin kulloinkin 40 g 1 l:aan vettä (tästä liuoksesta käytetään jäljempänä nimitystä "4-%:nen liuos").

Kuparista uuttuu 7,5 %.

Esimerkki 2

20,0 p-% $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$:a

40,5 p-% monoetanoliamiinia ja

40,0 p-% vettä

5 (4-%:nen vesiliuos); kuparista uuttuu 10,5 %.

Esimerkki 3

15,0 p-% $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$:a

16,0 p-% monoetanoliamiinia,

16,0 p-% aminoetyylietanoliamiinia,

10 25,0 p-% H_3BO_3 :a ja

38,0 p-% vettä

(4-%:nen vesiliuos); uuttuminen: Cu 10,5 %; B 85,5 %.

Esimerkki 4

13,5 p-% $\text{Cu}(\text{OH})_2$:a

15 25,0 p-% boorihappoa,

17,5 p-% monoetanoliamiinia,

17,5 p-% aminopropanolia ja

26,5 p-% vettä

(4-%:nen vesiliuos); uuttuminen: Cu 7,7 %; B 86,5 %.

20 Esimerkki 5

50 % $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ -liuosta (50-%:nen liuos vedessä),

30 % monoetanoliamiinia ja

20 % vettä

(3-%:nen vesiliuos; määrittely kuten edellä);

25 uuttuminen: Cu 10,5 %; F 70,0 %; B 75,0 %.

Esimerkki 6

16,5 % $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$:a,

10 % NH_4HF_2 :a,

36,0 % monoetanoliamiinia ja

30 3,5 % vettä

(3-%:nen vesiliuos); uuttuminen: Cu 0,5 %; F 78,5 %.

Esimerkki 7

15,0 % $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$:a

30 % aminoetanoliamiinia,

35 25,0 % boorihappoa ja

27,0 % vettä

(4-%:nen vesiliuos); uuttuminen: Cu 12,5 %; B 88,0 %.

Esimerkki 8

5 sä) ja 70 % kupariboraattitahnaa (50-%:nen dispersio vedes-

30 % monoetanoliamiinia

(4-%:nen vesiliuos); uuttuminen: Cu 7,5 %; B 85,0 %.

Esimerkki 9

10 sä) ja 75 % kupariboraattitahnaa (50-%:nen dispersio vedes-

25 % monoetanoliamiinia

(4-%:nen vesiliuos); uuttuminen: Cu 6,2 %; B 66,1 %.

Vertailukoe 1

Kromipitoiset suolat:

15 1a) Tyyppi CKB

Cu-pitoisuus 8,6 %

Cr-pitoisuus 13,6 %

B-pitoisuus 4,4 %

1b) Tyyppi CKF

20 Cu-pitoisuus 7,7 %

Cr-pitoisuus 25,5 %

F-pitoisuus 14,5 %

1a) Tyyppi CKB Uuttuminen (%)

Cu 8,0

25 Cr 2,0

B 93,5

1b) Tyyppi CKF Uuttuminen (%)

Cu 13,5

Cr 18,5

30 F 72,5

Vertailukoe 2 (ei keksinnön mukainen)

12,0 % CuO:a,

22,0 % etyleenidiamiinia,

12,0 % KHF₂:a ja

35 54,0 % vettä

Liuotetaan 3 % veteen. Uuttuminen: Cu 75,5 %; F 92,5 %.

Patenttivaatimukset

1. Aine massiivisen puun kyllästämiseksi, joka perustuu vedellä laimennettavissa olevaan valmisteeseen, jossa on kuparisuolaa, monoetanoliamiinia ja mahdollisesti fungisidisen anionin kanssa muodostettua suolaa, t u n - n e t t u siitä, että siinä on 5 - 50 paino-% monoetanoliamiinia ja mahdollisesti muuta emästä sellainen määrä, että laimennettaessa aine tavanomaiseen käyttöpitoisuuteen, jossa on noin 1 - 5 paino-% ei-vesimäisiä aineosia, vesiliuoksen pH asettuu vähintään arvoon 8.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, t u n - n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi boorihapon suolaa tai boorihappoa.

3. Menetelmä puun painekyllästämiseksi, t u n - n e t t u siitä, että käytetään patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisesta aineesta valmistettua, kuparisuolaa ja monoetanoliamiinia sisältävää vesiliuosta, jonka pH-arvo on vähintään 8.

4. Menetelmä kyllästysliuoksen valmistamiseksi patenttivaatimuksen 3 mukaista menetelmää varten, t u n - n e t t u siitä, että laimennetaan patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaista ainetta vedellä tai laimennetaan kuparisuolan ja mahdollisesti monoetanoliamiinin konsentraattia ja säädetään liuoksen pH vähintään arvoon 8 lisäämällä monoetanoliamiinia ja mahdollisesti emästä.

Patentkrav

1. Medel för impregnering av massivt trä, vilket medel grundar sig på ett med vatten utspädbart preparat,
5 som innehåller kopparsalt, monoetanolamin och eventuellt ett salt bildat med en fungicid anjon, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det innehåller 5 - 50 vikt-% monoetanolamin och eventuellt någon annan bas i en sådan
10 mängd, att då medlet utspäds till en vanlig användningskoncentration, som innehåller 1 - 5 vikt-% icke-vattenhaltiga beståndsdelar, vattenlösningens pH ställer sig minst på värdet 8.

2. Medel enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det dessutom innehåller ett borsyrat salt eller borsyra.
15

3. Förfarande för tryckimpregnering av trä, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder en vattenlösning framställd av medlet enligt patentkravet 1 eller 2, vilken lösning innehåller kopparsalt och monoetanolamin och har ett pH-värde på minst 8.
20

4. Förfarande för framställning av en impregneringslösning för förfarandet enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att medlet enligt patentkravet 1 eller 2 utspäds med vatten eller ett koncentrat
25 av kopparsalt och eventuellt monoetanolamin utspäds och lösningens pH justeras minst till värdet 8 genom tillsättning av monoetanolamin och eventuellt en bas.