

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C04B 24/12 (2006.01)

B32B 21/00 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

专利号 ZL 200580034758.6

[45] 授权公告日 2009年2月4日

[11] 授权公告号 CN 100457665C

[22] 申请日 2005.8.3

[21] 申请号 200580034758.6

[30] 优先权

[32] 2004.9.27 [33] US [31] 60/613,577

[86] 国际申请 PCT/US2005/027495 2005.8.3

[87] 国际公布 WO2006/036294 英 2006.4.6

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.12

[73] 专利权人 禾逊专业化学公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 S·J·万特灵

[56] 参考文献

WO2004033581A1 2004.4.22

JP57059229B 1982.12.14

甲基纤维素钠的合成性质及其在化学建材中的应用. 吴自强. 化学建材, 第1991年第4期. 1991

羧甲基纤维素的生产与应用. 刘关山. 辽宁化工, 第31卷第10期. 2002

审查员 徐东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书3页 说明书25页

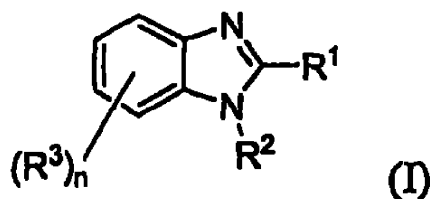
[54] 发明名称

蜡乳液防腐剂组合物和制备方法

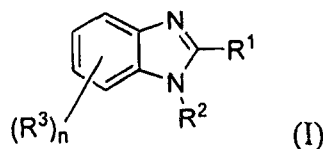
[57] 摘要

包含水作为连续相、蜡作为不连续相、乳化剂和具有以下结构的防腐剂的乳液: 其中 R¹ 可以是含氮和硫的杂环, 例如噻唑基、异噻唑基或噻二唑基, 它们可以任选地被 C₁-C₆ 烷基取代; R² 可以是氢或 C₁-C₆ 烷基, 尤其是氢; n 是 0、1、2 或 3; R³ 的每个例子可以独立地是氢、C₁-C₆ 烷基、苯氧基、C₁-C₆ 烷氧基、卤素、氨基、C₁-C₆ 烷基氨基、二 C₁-C₆ 烷基氨基、咪唑基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、萘基、苯基、卤代苯基、C₁-C₆ 烷基苯基或 C₁-C₆ 烷氧基苯基。可以在乳液形成之后将防腐剂添加到该乳液中。可以将乳液引入石膏制品如石膏板和石膏木质纤维板中。可以通过将含石膏、水、和所述乳液的浆料形成固体制品来制备所述石膏制品。改进木质素纤维复合制品的耐水性的方法, 该复合制品如下

制备: 将木质素纤维材料与粘结剂混合形成混合物并且以所选的构型固化该混合物以形成复合制品, 该方法包括向该混合物中添加上述乳液。



1. 一种乳液，包含：作为连续相的水、以及至少一种蜡、烷基酚、聚萘磺酸、羧甲基纤维素、和具有以下通式结构的防腐剂：



其中R¹是含氮和硫的杂环，它们任选地被C₁-C₆烷基取代；R²是氢或C₁-C₆烷基；n是0、1、2或3；R³的每种情况独立地是氢、C₁-C₆烷基、苯氧基、C₁-C₆烷氧基、卤素、氨基、C₁-C₆烷基氨基、二C₁-C₆烷基氨基、咪唑基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、萘基、苯基、卤代苯基、C₁-C₆烷基苯基或C₁-C₆烷氧基苯基。

2. 权利要求1的乳液，其中该防腐剂包含苯并咪唑化合物。

3. 权利要求1的乳液，其中该防腐剂包含噻苯咪唑。

4. 权利要求1-3中任一项的乳液，其中该防腐剂占该乳液的0.01-10wt%。

5. 权利要求1-3中任一项乳液，包含不可皂化蜡、可皂化蜡、烷基酚、聚萘磺酸、羧甲基纤维素、皂化剂和水。

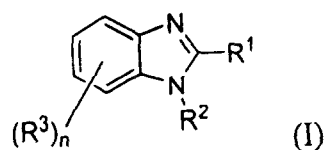
6. 权利要求1-3中任一项的乳液，包含：基于该乳液的总重量，25wt%-40wt%的量的至少一种蜡；基于该乳液的总重量，2.5wt%-4.5wt%的量的可皂化蜡；基于该乳液的总重量，0.25wt%-10.0wt%的量的烷基酚；基于该乳液的总重量，0.25wt%-5.0wt%的量的聚萘磺酸；基于该乳液的总重量，55wt%-65wt%的量的水；以0.5wt%-1wt%的量的碱金属氢氧化物。

7. 权利要求1-3中任一项的乳液，包含33wt%不可皂化蜡、3wt%可皂化蜡、0.5wt%烷基酚、0.5wt%聚萘磺酸、0.2wt%羧甲基纤维素、皂化剂和水。

8. 蜡乳液的制备方法，包括：

制备包含至少一种蜡、烷基酚、聚萘磺酸、羧甲基纤维素和水的乳

液，且后向其中加入防腐剂，该防腐剂具有以下通式结构：

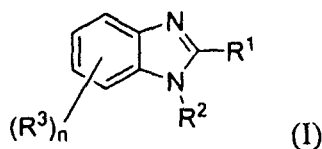


其中 R^1 是包含氮和硫的杂环，它们任选地被 C_1-C_6 烷基取代； R^2 是氢或 C_1-C_6 烷基； n 是0、1、2或3； R^3 的每种情况独立地是氢、 C_1-C_6 烷基、苯氧基、 C_1-C_6 烷氧基、卤素、氨基、 C_1-C_6 烷基氨基、二 C_1-C_6 烷基氨基、咪唑基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、萘基、苯基、卤代苯基、 C_1-C_6 烷基苯基、或 C_1-C_6 烷氧基苯基。

9. 权利要求8的方法，包括以糊剂形式添加该防腐剂。

10. 权利要求8的方法，包括以防腐剂与水的混合物的形式添加该防腐剂，按水-防腐剂混合物的重量计，固体含量为25%。

11. 包含石膏和分散于石膏中的蜡乳液的石膏制品，其中该乳液包含至少一种蜡、烷基酚、聚萘磺酸、羧甲基纤维素、水和具有以下通式结构的防腐剂：



其中 R^1 是包含氮和硫的杂环，它们任选地被 C_1-C_6 烷基取代； R^2 是氢或 C_1-C_6 烷基； n 是0、1、2或3； R^3 的每种情况独立地是氢、 C_1-C_6 烷基、苯氧基、 C_1-C_6 烷氧基、卤素、氨基、 C_1-C_6 烷基氨基、二 C_1-C_6 烷基氨基、咪唑基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、萘基、苯基、卤代苯基、 C_1-C_6 烷基苯基、或 C_1-C_6 烷氧基苯基。

12. 石膏制品的制备方法，包括由石膏、水、和权利要求1的乳液形成浆料。

13. 改进木质素纤维复合制品的耐水性的方法，该复合制品如下制备：将木质素纤维材料与粘结剂混合形成混合物并且以所选的构型固化该混合物以形成复合制品；该方法包括向该混合物中添加权利要求1中限定的乳液。

14. 如下制备的木质素纤维复合制品：将木质素纤维材料与粘结剂

混合形成混合物，向该混合物中添加权利要求 1 中限定的乳液，并将混合物和其中的乳液形成固体制品。

蜡乳液防腐剂组合物和制备方法

本申请是国际申请日为2004年6月3日的国际申请PCT/US04/17627的部分继续申请，该国际申请还没有按PCT 21(2)条公开；并且是国际申请日为2003年6月5日的国际申请PCT/US03/17771的部分继续申请，该国际申请于2004年4月22日以英语作为W02004033581公开，要求2002年10月11日提交的US 60/417,440和2003年3月12日提交的US 60/454,168的优先权。所有上述申请以它们的整体在此引入作为参考。

发明背景

石膏（硫酸钙二水合物）的某些性能使它在用于制造工业和建筑制品方面非常受欢迎；尤其是石膏板和石膏木质纤维（GWF）制品。它是一种丰富且通常廉价的原材料，通过脱水和再水合方法，可以将其铸造、模制或另外形成有用的形状。制造石膏板的基础材料是由通常称作灰泥的硫酸钙（石膏）的半水化合物形式，所述灰泥通过该二水合物的热转化制备，该二水合物中的水相已被除去。

石膏制品的制备通常包括：制备包含石膏和成品的其它组分的含石膏浆料，然后处理该浆料以除去水，并将剩余的固体成形干燥成所需的形状。在石膏板的制造中，必须让石膏浆料流到纸制基材上。在连续的方法中，通过让浆料/基材结合物穿过辊子来上浆。在这一上浆步骤的同时，将纸制衬板放在上过浆的石膏浆料上。因此，该石膏浆料必须具有足够的流动性以便能够制备适当上浆的石膏板。流动性是指石膏浆料流动的能力。

对于石膏板的制备，石膏浆料能够在有限的程度上起泡沫也是重要的。可起泡沫性是指起泡沫的能力。当该石膏浆料和纸制基材穿过上浆辊时，一定量的石膏浆料必须回流并蓄积在辊距（roller nip）中，使得稳定的石膏流被输送给上浆辊。可起泡沫性对石膏浆料在辊距处回流的这种能力是重要的。避免使用主辊可以使用成形板，但是

泡沫对成品的控制密度是重要的。由于石膏板制造方法（在该方法中，石膏浆料流到基材上，该基材然后通过上浆辊）的连续性，石膏浆料经上浆之后流动的程度对保持石膏板的成品尺寸是关键。石膏浆料停止其流动的时间称为初凝时间。因此，初凝时间是石膏浆料的重要性能。该石膏浆料的凝固时间也是重要的性能。凝固时间是指将石膏浆料在受热下干燥成最终的固体石膏板所花费的时间。在本领域中众所周知的是，在连续石膏板制造方法中，石膏浆料具有一致的凝固时间是重要的。

不同于石膏板的制备，石膏木质纤维（GWF）制品的制备通过常规造纸方法而得到了促进。将各种纤维质材料的稀释水分散体制成水毡（water felt）的方法是众所周知的用于制造许多类型的纸和板制品的工业方法。在这一方法中，让纤维、粘结剂和其它的成分（需要或必要的）的水分散体流到移动的多孔支撑丝（例如Fourdrinier或Oliver毡成型机的那些）上用于脱水。该分散体可以首先通过重力进行脱水，然后通过真空抽吸手段进行脱水；然后在辊子和支撑丝之间按压湿毡片到特定的厚度以除去额外水分。然后在加热的对流或强制气流干燥箱中干燥按压过的毡片，并且将干燥的材料切割到所需尺寸。可以同样地进行石膏木质纤维制品的制造，利用湿末端流浆箱分布机构将石膏木质纤维浆料分布到真空丝上用于初始毡片形成和脱水，接着通过一系列真空皮带辊压缩并进入干燥炉以进行最后脱水。该石膏木质纤维制品不包括纸制饰面和背衬纸，而是无纸的芯，该芯具有与现有的常规衬板（sheathing）制品类似的性能和用途。

石膏吸水，这降低了其中使用石膏的产物的强度，并且石膏使得有害的生物活动（例如霉、霉菌的生长）在产物中和产物上发生。现有技术产物，如普通石膏板、石膏瓦、石膏块、石膏铸件等具有较低的耐水性。例如，当将普通石膏板浸入水中时，板迅速地吸收大量的水，并且损失了很多强度。测试已经表明当将2英寸×4英寸石膏板芯材料的柱体浸入大约70°F的水中时，在浸渍40分钟之后该柱体显示36%的吸水率。

为石膏板提供耐水性的尝试包括向水性石膏浆料中引入沥青、金属皂、树脂和蜡添加剂。所得材料难于使用并且芯部性能难以控制。在赋予石膏板耐水性的尝试中也已经使用了聚硅氧烷-基体系。也已经用耐水薄膜或涂层涂覆成品石膏制品。过去尝试的提供耐水石膏制品的一个具体实例是将熔融石蜡、蜡或沥青喷入水性石膏浆料。

现有技术中提供耐水石膏制品的尝试的另一个实例是向水性石膏浆料中添加蜡例如石蜡和沥青的乳液，相对比例为大约1份到大约10份柏油/份蜡。在提供室温体系用于向石膏添加耐水性能的尝试中，已经使用聚乙烯醇。

一些乳液包括普通的淀粉物质，例如，选自玉米、西米、小麦、稻米等的物质与络合剂例如硼酸钠，该络合剂与其它化合物尤其是木质素硫酸钠、C24和更大聚合的烷基酚和各种蜡结合。虽然这一体系相对此前可获得的蜡乳液显示显著的优点，但是它具有许多缺陷，包括：由于长期储存中木质素硫酸的分解产生的细菌活动导致的pH值的降低，随着温度和老化的发生而粘度改变（这本身表明在水/蜡交界处稍微分离），和由于单独和结合发生的改变导致小于预计的在混合器中的使用率。

镶板业包括，但是不限于，胶合板、OSB（定向结构板）（通常称为大片刨花板或华夫板）、中密度纤维板、刨花板和其它的产物，这些在本文称为木质素纤维复合制品。在这些复合制品中的每一种中和在木材（砍伐并准备用作建筑材料的树的木料）（本文统称为“木质素纤维制品”）中，需要控制水吸收或“摄取”以及溶胀，两者都对制品的应用具有不利影响。例如，在用于地板底层的胶合板中，溶胀导致最终木料或瓷砖表层翘曲或蠕变。应用于将经受水分的区域的使用顶部构件的溶胀的OSB发生相似的问题。这些复合板材，如木材和其它木质素纤维制品，已知在露天储存的场所由于吸水而变劣，这导致由细菌、真菌和昆虫的生长和侵扰引起的生物降解。

木质素纤维复合制品通常通过将木质素纤维材料与蜡和热固性树脂热压来制备。这称为常规粘胶法。蜡是改进复合材料耐水性的施胶

剂。树脂是将包括复合材料的材料保持在一起的粘结剂，从而将它们形成整体型材。甲阶酚醛树脂通常用作木质素纤维复合制品的粘结树脂。

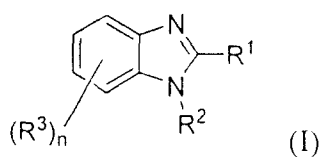
在木质素纤维复合制品的常规热压制造方法中，在掺混器或混合器中将木质素纤维材料与酚醛树脂和其它组分结合。通常在大于大气压的压力和大于室温的温度下，将所得的共混物或混合物压制以制备复合材料。在毡的制备中使用的木质素纤维材料可以选自木纤维、木材片、木质束、木屑和木材颗粒，和它们的混合物。在此列出的木质素纤维材料本领域中称作木料 (wood furnish)。然而，为人熟知的是也可以使用其它的木料，例如麦秆、甘蔗渣、树皮、再循环木纤维、再循环纸纤维和它们的混合物。一旦与酚醛树脂共混或混合，就将木料成形到载体材料上以制造与成品形状接近的预成形体。然后将预成形体放在热压机中的曲压机 (caul plater) 上，其中通过施加大于大气压的压力和大于室温的温度制备成品。高温和压力引起酚醛树脂聚合，从而将预成形体粘结成整体式成品。热压方法在Shui-Tung Chiu的美国专利号4,433,120中进行了进一步描述。

在赋予石膏制品抗生物生长性方面有用的且使用经济的添加剂仍是需要的。当将杀生物剂添加到石膏制品中时，通常用防霉化学物质过量喷涂该制品的面纸和/或衬纸。用于木质纤维复合制品的有用且有效的防腐剂仍是需要的。

发明概述

通过以下详细描述举例说明上述的和其它的特征。

包含水作为连续相、蜡作为非连续相、乳化剂和具有以下通式性结构的防腐剂的乳液：



其中R¹可以是含氮和硫的杂环，例如噻唑基、异噻唑基或噻二唑基，它们可以任选地被C₁-C₆烷基取代；R²可以是氢或C₁-C₆烷基，尤其

是氢；n是0、1、2或3；R³的每种情况可以独立地是氢、C₁-C₆烷基、苯氧基、C₁-C₆烷氧基、卤素、氨基、C₁-C₆烷基氨基、二C₁-C₆烷基氨基、咪唑基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、萘基、苯基、卤代苯基、C₁-C₆烷基苯基或C₁-C₆烷氧基苯基。

蜡乳液的制造方法，包括制造不含本文限定的防腐剂的乳液，然后向该乳液中添加该防腐剂。

石膏制品包含石膏和本文限定的防腐剂。

石膏制品的制造方法，包括：由石膏、水和含有本文描述的防腐剂的水包蜡乳液形成浆料，和将该浆料形成固体制品。

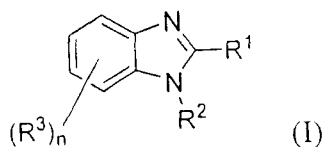
木质素纤维复合制品的耐水性的改进方法，该木质素纤维复合制品通过让木质素纤维材料与粘结剂混合以形成混合物并以所选的构型将该混合物固化以形成复合制品而制备，该改进方法包括将本文限定的乳液添加到上述混合物中。

如下制造的木质素纤维复合制品：让木质素纤维材料与粘结剂混合以形成混合物，将本文限定的乳液添加到该混合物中，和将该混合物以及其中的乳液形成固体制品。

详细描述

已发现一类防腐剂在蜡乳液中、特别是在用于制造石膏制品和木质纤维板以及其它木质素纤维复合制品的蜡乳液中是尤其有利的。

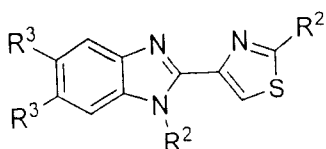
本文公开的防腐剂对抑制石膏制品上的生物生长，例如霉菌、真菌等的生长是有用的。本文所使用的“防腐剂”包括杀生物剂例如杀细菌剂、杀真菌剂、除藻剂、防霉剂或它们的组合。示例性的防腐剂包括Wagner等人的美国专利号3,370,957中公开的组合(该文献以其整体在此引入)，公开了根据通式结构(I)的防腐剂：



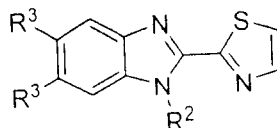
其中R¹可以是含氮和硫的杂环，例如噻唑基、异噻唑基或噻二唑

基，它们可以任选地被 C_1-C_6 烷基取代； R^2 可以是氢或 C_1-C_6 烷基，尤其是氢； n 是0、1、2或3； R^3 的每种情况可以独立地是氢、 C_1-C_6 烷基、苯氧基、 C_1-C_6 烷氧基、卤素、氨基、 C_1-C_6 烷基氨基、二 C_1-C_6 烷基氨基、咪唑基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、萘基、苯基、卤代苯基、 C_1-C_6 烷基苯基或 C_1-C_6 烷氧基苯基。

防霉剂的特定实施方案包括根据通式结构(II)和(III)的那些：



(I)



(II)

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 如先前所限定。

根据结构(I)的示例性的防霉剂包括：2-(4'-噻唑基)苯并咪唑；2-[3'-(1', 2', 5'-噻二唑基)苯并咪唑]；2-(4'-噻唑基)-5-甲氧基苯并咪唑；2-(4'-噻唑基)-5-苯氧基苯并咪唑盐酸盐；2-(2'-甲基-4'-噻唑基)苯并咪唑；2-[4'-(1', 2', 3'-噻二唑基)]苯并咪唑；1-乙酰基-2-(4'-噻唑基)-5-苯基苯并咪唑；2-(4'-异噻唑基)苯并咪唑；2-(4'-噻唑基)-6-氟代苯并咪唑；2-(4'-噻唑基)-5-氨基苯并咪唑；2-(2'-噻唑基)-5-(1'-咪唑啉基)苯并咪唑；2-(4'-异噻唑基)-5-氟代苯并咪唑；2-(4'-噻唑基)-5-苯基苯并咪唑；2-[4'-(1', 2', 3'-噻二唑基)]-5-(4'-甲苯基)苯并咪唑；1-乙酰基-2-(2'-噻唑基)-5-苯基苯并咪唑；1-甲基-2-(2'-异噻唑基)-5-(2'-甲氧基苯基)苯并咪唑；2-(4'-异噻唑基)-5-呋喃基苯并咪唑；2-(4'-噻唑基)-5-(4'-氟苯基)苯并咪唑盐酸盐；2-(4'-噻唑基)-5-溴代苯并咪唑；2-(4'-噻唑基)-5-氟代苯并咪唑；2-(2'-噻唑基)-5-甲氧基苯并咪唑；2-(4'-噻唑基)-5-(2'-氟苯基)苯并咪唑盐酸盐；2-[3'-(1', 2', 5'-噻二唑基)1-5-甲基硫代苯并咪唑]；2-(4'-噻唑基)-5,6-二氟代苯并咪唑；1-苯甲酰基-2-(4'-噻唑基)苯并咪唑；2-(2'-噻唑基)-5-(2'-吡咯基)苯并咪唑；1-甲基-2-(4'-异噻唑基)苯并咪唑盐酸盐；2-(4'-噻唑基)-5-苯氧

基苯并咪唑；2-[3'-(1',2',5'-噻二唑基)1-5-甲氧基苯并咪唑；1-乙基-2-(4'-噻唑基)-5-(2'-噻唑基)苯并咪唑；1-乙酰基-2-[3'-(1',2',5'-噻二唑基)]-5-(2''-呋喃基)苯并咪唑；2-(4'-噻唑基)-4-氟代苯并咪唑盐酸盐；2-(2'-噻唑基)苯并咪唑；1-乙酰基-2-(4'-噻唑基)苯并咪唑；和它们的组合。在下述的特定实施方案中，已发现噻苯咪唑(2-(4'-噻唑基)苯并咪唑)在抑制石膏板上生物制剂的生长方面是有效的，从而说明了总体上苯并咪唑化合物和本文指出的其它防腐剂的有利应用。

优选地，将防腐剂作为蜡乳液中的最后一种成分来添加，即将该防腐剂“后添加”到已形成的蜡乳液中。防腐剂可以以占蜡乳液(wt%)的0.01-10wt%，任选地，0.1-5wt%，例如，0.2-4wt%的量存在于该蜡乳液中。可以以任何方便的形式添加防腐剂，包括100%固体、作为水合糊剂或在水稀释的体系中，例如25-50%活性噻苯咪唑。优选在搅拌下添加防腐剂，据信这将防腐剂完全地分散到乳液的不连续蜡相中。任选地，可以以计算为占最终石膏制品的大约0.0025wt%-大约0.2wt%的量使用这些杀生物剂中的一种或多种或下面提及的其它杀生物剂。按体积计，在剧烈搅拌下以0.01-5体积%的量将防腐剂后添加到其中水相是连续相的任何所需蜡乳液中。所得的蜡乳液可用于制备石膏制品并且对制成品的所需性能，即强度、面粘结和耐水性(当合适时)不具有显著的影响。可以将该乳液添加到石膏和水的混合物中而不会不利地影响为制造石膏制品例如石膏板和GWF所必需的混合物的性能。此类性能包括流动性、可成形性和凝固时间。在石膏墙板制品的制造中，赋予成品耐水性是重要的，从而限制在所限定的板浸泡试验中墙板的最大吸水量。例如，美国材料测试标准ASTM 1396及其子部分描述了此种试验。

通常，该防腐剂可以用于用各种在制备石膏制品中有用的蜡乳液乳化的蜡乳液，包括：包含硬脂酸胺/油酸胺组合(其中胺结构可以为TEA、DEA、AMP、Morpoline和其它通常认为是已知技术的脂肪酸胺体系)的乳液；其中用作表面活性剂的木质素硫酸盐或磺酸盐与各种蜡

结合的乳液；和包含由淀粉化合物和金属盐和苯酚钙、长支链烷基酚钙、长直链烷基酚钙、有和没有胺连接物的马来酸的络合聚合物、和长链C30和更大的烷基酚、和蜡或蜡的组合构成的络合结合物的乳液。此类乳液的一些非限制性实例在下面提供。防腐剂的添加提供如下的乳液：当引入石膏浆料时将提供防止最终石膏制品产生霉菌和其它生物活性的抗力而同时保留成品的所需性能，即强度、面粘结和耐水性（当合适时）。此外，已发现使用这些防腐剂相对于使用其它防腐剂产生增加的产品强度。

也可以将含本文描述的防腐剂的蜡乳液添加到用于制造各种不含石膏的镶板的树脂中。

在一个实施方案中，防腐剂可以用于含淀粉，任选地，络合淀粉的蜡乳液。在一个实施方案中，此种乳液可以包括蜡、烷基酚、聚萘磺酸、碱金属氢氧化物和络合淀粉。聚萘磺酸和碱金属氢氧化物起反应以产生聚萘磺酸的盐。此类乳液可以如下制备：（a）将蜡和烷基酚混合以提供第一预混合物；（b）将聚萘磺酸、碱金属氢氧化物、水和络合淀粉混合以提供第二预混合物；（c）将第一预混合物和第二预混合物合并以提供混合物；和（d）将该混合物均化。

在制造本发明各种实施方案中有用的蜡可以选自任何商业上已知的具有大约120°F-大约150°F，优选大约135°F-大约145°F的熔点的蜡。此类蜡通常具有低的挥发性，这显示在标准热重分析过程中具有小于大约10%的重量损失。而且，这些蜡的含油量通常小于大约1wt%。这些蜡具有较高的分子量，具有C36（即36个碳的链长）或更大的平均链长。

在某些实施方案中，将蜡中的一种或多种皂化是有用的。这样，经皂化的蜡起附加的表面活性剂作用。在这方面有用的蜡限于具有酸值或皂化值且熔点大于大约180°F的蜡。此类蜡的皂化可以通过将蜡与强碱性材料例如氢氧化铵或碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾结合来完成。可以在本文描述的乳液的制备中被皂化的蜡包括得自煤的液化的蜡、植物蜡和由疏松石蜡、鳞状蜡或原油的加工和/或精炼产生的氧化石蜡。例如，可皂化蜡包括褐煤蜡、巴西棕榈蜡、蜂蜡、蜡果

杨梅-桃金娘蜡、小烛树蜡、棕榈蜡、蓖麻子蜡、西班牙草蜡、日本蜡、小冠椰子蜡、retano- (或retamo-) cerimimbi蜡、虫胶、鲸蜡、甘蔗蜡、羊毛-羊毛脂蜡等。碱金属氢氧化物可以按浓缩水溶液形式提供, 该水溶液可以包含大约45wt%碱金属氢氧化物。氢氧化铵可以呈固态形式提供。一些或全部皂化剂也可以就地与分散剂、和/或与乳液的其它组成成分反应。虽然由于氢氧化铵产生氨臭气有时受到反对, 但是认为氢氧化铵是有利的, 因为除了将蜡皂化之外, 氨可以用作与乳液一起使用的树脂中的甲醛的清除剂, 并因此可以降低甲醛从最终复合制品中的排放。氢氧化铵与甲醛的结合也改善氢氧化铵臭气, 所以在一些实施方案中, 为此可以将甲醛添加到乳液中, 例如, 以大约0.02-大约0.1wt%的量添加。此外, 对于乳液与包含北方木种, 即花旗松、白杨等的木质纤维材料一起使用时, 氢氧化铵是尤其有利的。将蜡皂化所需要的强碱性材料的量可以基于蜡的皂化值计算。例如, 皂化值除以1000等于相对于每克蜡要添加的氢氧化钾的克数。

适合的、不可皂化的蜡包括熔点大于大约120°F (大约49°C), 例如大约120°F-大约165°F (大约49°C-大约74°C), 任选地, 大约120°F-大约150°F (大约49°C-大约66°C), 优选大约135°F-大约145°F (大约57°C-大约63°C)的蜡。适合的不可皂化蜡包括石蜡、疏松石蜡和鳞状蜡。此类蜡商业上已知具有低的挥发性, 这显示在标准热重分析过程中具有小于大约10%的重量损失。此外, 这些蜡的含油量通常小于大约5wt%, 优选小于大约1wt%。这些蜡中的一些具有较高的分子量, 具有C36 (即36个碳的链长) 或更大的平均链长。石蜡通常衍生自轻质润滑油馏出液并且主要是平均链长为20-30个碳原子的直链烃。适合的石蜡包括可以从Honeywell/Astor, Duluth, Georgia获得的Wax 3816。疏松石蜡是含油量为3wt%-50wt%的石油蜡。适合的疏松石蜡包括Exxon 600 Slack Wax和Ashland 200 Slack Wax, 以及50份Exxon 600 Slack Wax和50份Ashland 200 Slack Wax的组合。

在本发明的乳液中所使用的淀粉是络合淀粉。可以在乳液的制造过程中就地 将淀粉络合, 或者可以在添加到乳液中之前将淀粉预络合。

优选通过让淀粉与络合剂如硼酸盐化合物、钼酸盐化合物或钼化合物混合来将淀粉络合。例如，优选的硼酸盐化合物是四硼酸钠十水合物。例如，优选的钼酸盐化合物是氯七钼酸盐。例如，优选的钼化合物是二硫化钼。在络合淀粉方面有用的其它化合物包括酸式硼酸铵、五硼酸铵、五硼酸钾、四硼酸钾、四硼酸锂和硼酸镁化合物；酸式钼酸铵、七钼酸铵、钼酸钡、钼酸钙、钼酸锂、钼酸镁、钼酸钠和钼酸钾；和其它的钼化合物等。

在制备本发明的络合淀粉方面有用的淀粉包括，但不限于，玉米、稻谷、小麦、马铃薯、西米和其它淀粉。

络合剂（硼酸盐化合物、钼酸盐化合物或钼化合物）与淀粉的比例对该络合淀粉在乳液中的功能是重要的。已经发现，基于重量/重量，络合剂（硼酸盐化合物、钼酸盐化合物或钼化合物）与淀粉的比例可以低到1:20。该比例可以高达1:3.5，然而已经发现在这种比例和更高的比例下，在乳液中需要更大量的络合淀粉以维持石膏混合物和最终石膏制品中的所需性能的平衡。这些所需性能包括流动性、可成形性和耐水性。

硼酸盐化合物、钼酸盐化合物和钼化合物是惊人有效的络合剂。有用的络合剂的实例包括，但不限于，硼酸钠（硼砂）、硼酸镁和其它硼酸盐化合物，钼酸铵、钼酸钠、钼酸镁和其它钼酸盐化合物，二硫化钼和其它钼化合物。络合剂（例如，四硼酸钠十水合物、钼酸钠脱水物、二硫化钼或其它化合物）与改性淀粉的比例显著地影响板/浆料工艺中其它必要性能（即泡沫载体和浆料添加剂相容性）的控制。

已发现将烷基酚引入乳液中在实现石膏制品低的水吸收性方面是有用的。本文所使用的“烷基酚”是指具有长链烷基的酚类化合物。长链烷基可以是直链或支化的。长链烷基可以是C₂₄-C₃₄（24-34个碳的链长），优选C₂₄-C₂₈。此类烷基酚包括长链、C₂₄-C₃₄（24-34个碳的链长）聚合的亚甲基偶合的烷基酚、酚盐、酚钙、长支链烷基酚钙，长直链烷基酚钙以及有和没有胺基取代基的马来酸的络合聚合物。

烷基酚的烷基可以衍生自相应的烯烃；例如，C₂₆烷基衍生自C₂₆

烯烃，优选1-烯烃，C₃₄烷基衍生自C₃₄烯烃，混合长度基团衍生自相应的烯烃的混合物。然而，当烷基是含至少大约30个碳原子的烷基时，它可以是由含2-10个碳原子的一和二烯烃，例如乙烯、丙烯、丁烯-1、异丁烯、丁二烯、异戊二烯、1-乙烯和1-辛烯的均聚物或互聚物（例如，共聚物、三元共聚物）制成的脂族基团（或此类基团的混合物）。脂族烷基基团也可以衍生自此类均聚物或互聚物的卤化（例如，氯化或溴化）类似物。然而，此类基团可以衍生自其它来源，例如单体高分子量烯烃（例如，1-四十烯）和它们的氯化类似物和氢氯化类似物、脂族石油馏分，尤其是石蜡和它们的裂化和氯化类似物和氢氯化类似物、白油、合成烯烃如通过齐格勒-纳塔方法制备的那些（例如，聚（乙烯）脂油）和为本领域技术人员所知的其它来源。如果需要的话，可以根据本领域中已知的程序通过氢化将烷基基团中的不饱和性减少或消除。考虑到环境原因，通过基本上不含氯或其它卤素的方法和材料进行制备有时是优选的。可以存在多于一个烷基，但是对于芳基中的每个芳核来说通常至多存在2或3个。非常通常地，每个芳族结构部分上仅存在一个烷基基团，尤其是当烷基取代的酚基于单个苯环时。

在本文描述的乳液中有用的烷基酚的一个实例可以从Lubrizol Chem. Corp. Wycliffe, Ohio以商品名319H获得并描述为C₂₄-C₃₄聚合的亚甲基偶合的烷基酚。可以用于这些乳液的各种其它的可商购烷基酚包括以下物质（通过下表 1 中的任意的编码区分）：

表1

说明		
编号	描述	来源
319A	马来酸的络合聚合物 (没有胺基取代)	"Flozol 140" Lubrizol Chem. Corp. Wycliffe, Ohio
319B	马来酸的络合聚合物 (具有胺基取代)	"Flozol 145" Lubrizol Chem. Corp. Wycliffe, Ohio
319C	直链、长链烷基酚	Lubrizol Chem. Corp. Wycliffe, Ohio
319D	苯酚钙	Lubrizol Chem. Corp. Wycliffe, Ohio
319E	支链、长链烷基酚	Lubrizol Chem. Corp. Wycliffe, Ohio
319H	C ₂₄ -C ₃₄ 聚合的亚甲基偶合的烷基酚	Lubrizol Chem. Corp. Wycliffe, Ohio

烷基酚以及烷基酚与皂化剂或与乳液的任何其它组分的反应产物在本文称作烷基酚组分。

此类乳液提供了此前既用作共表面活性剂又用作分散助剂的木质素硫酸钠或木质素磺酸钠的替代方案，从而进一步减少对控制生物活性的杀生物剂的需要。（然而，本文公开的防腐剂可以用于包含木质素硫酸盐或木质素磺酸盐的乳液。）基于重量/重量，淀粉：硼酸盐，或淀粉：钼酸盐，或淀粉：钼化合物的比例可以为大约4:1-大约20:1。

乳液可以通过在一个容器中将蜡和表面活性剂（“蜡混合物”）加热，在另一个容器中将水、络合剂（硼酸盐化合物、钼酸盐化合物或钼化合物）和玉米淀粉（“水混合物”）加热来制备。在搅拌下将两种混合物加热到大约185°F（85°C）。接下来，在搅拌下将蜡混合物倒入水混合物中。然后将所得的混合物放入均化器。

在均化下，优选获得大约0.6微米-大约1.8微米的胶束直径分布。胶束直径分布可以为大约0.5微米-大约2.5微米。这一均化水平可以例如通过使用在大约2,000-大约4,000 psi下工作的双孔均化器来达到。

优选在均化步骤之后将经均化的混合物冷却。

非常优选将经均化的混合物从大约185°F冷却到大约100°F。这可以通过让该经均化的混合物穿过浸于维持在室温下的水中的冷却管来完成。

更具体地说，乳液可以如下制备：将水、络合剂（即，硼酸盐化合物、钼酸盐化合物或钼化合物）和淀粉合并以制造在某些实施方案中有用的络合淀粉。将聚萘磺酸和氢氧化钾添加到络合淀粉的水溶液中。让这一混合物达到大约185°F-大约205°F的温度并保持直到该淀粉达到其最大凝胶化状态，这通常在大约20-大约30分钟内发生。让该蜡化合物与聚合的烷基酚混合并使其达到大约185°F-大约205°F的温度。然后，将蜡相添加到水相中并使其反应以就地形成表面活性剂。通过聚合的烷基酚和聚萘磺酸的合并和反应形成清净剂/分散剂，这用来改性蜡晶体并允许蜡晶体抵抗压光（plating）和彼此连接并反而保持分离状态直到它们由于极性移动到石膏。然后让反应的体系穿过在大约

2,000-大约4,000psi的压力下的均化器然后在预定速度下冷却以控制最终蜡乳液的稳定性和粘度。经均化的组合物以大约135°F-大约145°F的温度离开均化器。然后将该混合物冷却到大约80°F-大约110°F。将冷却速度加以控制以避免引起蜡再结晶和溶液的破乳。

通过结合使用改性淀粉化合物和与其它所指出的化合物的适当比例,可以开发低粘度体系,其允许可以获得和使用宽范围的固体含量(大约40wt%-大约60wt%)。

在使用单一蜡添加剂的某些实施方案中,已经发现双表面活性剂体系提供在室温和高温下都稳定的乳液。可以将此类稳定的乳液添加到例如热水或沸水中而不会导致乳液分离或凝聚。

双表面活性剂的一个实例是十二烷基异丙醇胺苯磺酸盐和非离子乙氧基化芳基酚的组合。

十二烷基异丙醇胺苯磺酸盐可以从Unichema, Wilmington, Delaware以商品名SD1121获得。一种非离子乙氧基化芳基酚是可以从Ethox Corp., Greenville, South Carolina获得的Ethox 2938。或者,烷氧基化脂肪酸酯可以与十二烷基异丙醇胺苯磺酸盐结合以形成双表面活性剂体系。一种烷氧基化脂肪酸酯是Ethox 2914,其也可以从Ethox Corp获得。还发现,在本发明的某些实施方案中,分散助剂,或流动性改进剂对维持石膏/乳液混合物的流动性是有用的。此类分散剂是强亲油体,因此是良好的消泡剂。一种这样的分散剂是聚(氧-1,2-乙烷二基(ethanedyl)), α 苯基- Ω -羟基苯乙烯盐(styrenate)。

可以通过将单一蜡、双表面活性剂体系、烷基酚和络合淀粉结合和均化来形成乳液。下表1提供了实例。

表1

组分/参数	乳液A	乳液B	乳液C
(组分的量, 克)			
Wax 3816	135.0	134.5	134.5
319H	4.0	4.0	4.0
Ethox 2914	14.0	12.0	12.0
SD1121	4.0	4.0	4.0
水	240.0	240.0	240.0
硼砂	0.5	0.5	0.5
玉米淀粉	2.5	5.0	5.0
KOH	3.0	3.0	3.0

可以包括本文公开的防腐剂的其它蜡乳液包括含(1)其中胺结构可以为TEA、DEA、AMP、Morpoline其它脂肪酸胺的简单的硬脂酸胺/油酸胺组合,和(2)与各种蜡组合的用作表面活性剂的木质素硫酸盐或磺酸盐。

可以通过将两种或更多种蜡、共表面活性剂、烷基酚和络合淀粉合并和均化来形成乳液。二蜡乳液的典型组成范围提供在下表2中。

表2

组分	典型量 (wt%)
第一蜡	25-40
可皂化蜡	2.5-4.5
烷基苯酚	0.25-10.0
聚萘磺酸	0.25-5.0
水	55-65
淀粉 + 络合剂 (4:1-20:1)	1.5-3.5
碱金属氢氧化物	根据可皂化蜡的量使用;通常为0.5-1.5

下表3提供了根据双蜡实施方案制备的乳液的实例。

表3

组分/参数	乳液D	乳液E	乳液F	乳液G
(组分的量, wt%)				
Wax 3816D	33.0	33.0	36.0	38.0
褐煤蜡	3.30	3.30	3.60	3.80
烷基苯酚	0.50	0.50	0.50	0.50
DISAL GPS	1.00	1.00	1.20	1.50
水	59.50	59.10	55.58	52.97
硼砂	0.37	0.37	0.37	0.37
酸改性的C150 淀粉	1.60	1.60	1.60	1.60
45%KOH	0.75	0.75	0.818	0.864
METASOL D3TA		0.40	0.40	0.40

表3的乳液可以与水混合,并且可以将石膏添加到该水乳液混合物中。然后可以将该水/乳液/石膏混合物形成石膏制品。

在另一个实施方案中,在制造石膏制品中有用的蜡乳液可以包括木质素磺酸盐或木质素硫酸盐,如下表4所示。

表4

组分/参数	乳液H	乳液I	乳液J
(组分的量, 克)			
Wax 3816	134.0	132.0	130.0
褐煤蜡	12.0	12.0	12.0
319H	10.0	4.0	6.0
木质素磺酸钠	4.0	4.0	4.0
水	239.0	237	237
硼砂	1.5	1.5	1.5
玉米淀粉	6.5	6.5	6.5
KOH	3.0	3.0	3.0

在其它的实施方案中,有用的蜡乳液可以包含羧基甲基纤维素。此类乳液可与木质素纤维制品一起使用。用于对制造石膏制品有用的石膏浆料的含羧甲基纤维素的蜡乳液的一个实例包含不可皂化蜡、皂化的蜡、烷基酚组分、分散剂/表面活性剂、羧甲基纤维素组分和水。

在一个特定实施方案中，不可皂化蜡可以占乳液的大约33wt%到大约35wt%，皂化的蜡可以占乳液的大约3wt%-大约5wt%，烷基酚组分可以占乳液的大约0.5wt%-大约2.5wt%，分散剂可以占乳液的大约0.5wt%-大约2wt%，羧甲基纤维素组分可以占乳液的大约0.2wt%-大约5wt%。

本文描述的乳液包含蜡组分，该蜡组分包含不可皂化蜡和可皂化蜡。

适合的可皂化蜡具有酸值或皂化值和大于大约180°F（大约82°C）的熔点。

优选地，蜡不包含大于大约5%（以重量计）作为杂质的极性化合物。

基于乳液的总重量，蜡组分可以以大约25wt%-大约50wt%，优选大约30wt%-大约40wt%的量存在。优选地，蜡组分包含不可皂化蜡和可皂化蜡的组合，该不可皂化蜡具有大于或等于大约120°F的熔点和皂化值。不可皂化蜡可以占乳液总重量的大约25wt%-大约44wt%，该可皂化蜡可以占乳液总重量的大约0.5wt%-大约5wt%。蜡的优选的组合是作为第一蜡的石蜡如Honeywell 3816和可皂化蜡如褐煤蜡的组合。在一个实施方案中，基于乳液的总重量，蜡组分以大约25wt%-大约45wt%，优选大约30wt%-大约40wt%的量包含石蜡，以大约2.5wt%-大约5wt%，优选大约3.5wt%-大约4.5wt%的量包含可皂化蜡。

将本文描述的强碱性化合物添加到乳液混合物中以将可皂化蜡皂化。可以以占乳液的大约0.15wt%-大约4.5wt%，任选地，大约0.5wt%-大约3wt%的量提供该皂化剂。任选地，可以以占乳液的大约0.5-大约3wt%的量提供浓缩的含水皂化剂；可以以占乳液的大约0.15-大约3wt%的量添加固态的氢氧化铵。皂化剂的量可以随所使用的可皂化蜡的类型，或木材的类型而变化。由于皂化剂的结果，本文描述的乳液可以具有大约8.5-大约12.5，例如，大约8.5-大约9.5的pH值。

在这些乳液中有用的示例性羧甲基纤维素材料具有大约20-大约50个碳的分子碳链长度。适合的羧甲基纤维素的实例是可以从Penn Carbose, Somerset, Pennsylvania以商品名LT-30获得的羧基甲基纤

纤维素钠，它被描述为具有大约26-30个碳的碳链长度。其它适合的羧甲基纤维素材料包括Penn Carbose LT-20和LT-42。羧甲基纤维素以及其与皂化剂或与乳液中任何其它组分的反应产物本文称作“羧基甲基纤维素组分”。

聚萘磺酸的盐在本文描述的乳液中是有用的，并且（不希望受到理论的束缚）据信起分散剂/表面活性剂的作用。该盐可以是聚萘磺酸和皂化剂，例如碱金属氢氧化物的就地反应产物。一种可商购的聚萘磺酸是可以从Handy Chemical, Montreal, Quebec, Canada获得的DISAL GPS。该酸和酸式盐统称为聚萘磺酸组分，或更广泛地（包括代用材料）称为分散剂/表面活性剂。该分散剂/表面活性剂可以占乳液的大约0.1wt%-大约5wt%，任选地，大约0.25wt%-大约5wt%。

已发现将烷基酚引入乳液中会促进木质素纤维复合制品的低水吸收。优选地，烷基酚经选择使得烷基部分的平均碳链长度与羧基甲基纤维素的平均碳链长度匹配，即大约相同或接近。例如，平均链长为大约C₂₄-大约C₃₄的烷基酚可以用于包含平均链长为大约26-大约32个碳的羧基甲基纤维素，例如Carbose LT-30羧基甲基纤维素的乳液。

基于乳液的总重量，存在于该乳液中的烷基酚组分的量可以为大约0.25wt%-大约10wt%，任选地，大约0.5wt%-大约2.5wt%。

本文描述的乳液的一种制造方法实现了时间、能量、操作者和生产效率。该方法包括：在单个容器中将乳液的成分混合，然后在如下的条件下将该混合物送入均化器。这一方法的优点是在单个容器中制备乳液混合物；没有必要在将乳液的成分的部分混合物结合在一起之前在单独的容器中制备和分别地存储它们。

在“单个容器”方法的一个实施方案中，将不可皂化蜡（例如，3816蜡，下面将进一步描述）熔融和以熔融形式存储，例如在比其熔融点温度大大约10°F的温度下存储，并在不会引起该蜡固化的温度下提供水。然后以下面说明的方式向容器进料：

a. 在大约189°F-大约192°F（大约87°C-大约89°C）的温度下加入熔融的不可皂化蜡，例如3816蜡；

- b. 开始加热和搅拌;
- c. 在继续搅拌下加入熔融的可皂化蜡和烷基酚;
- d. 加入大部分水, 例如95%, 并继续搅拌;
- e. 加入分散剂/表面活性剂(例如, DISAL聚萘磺酸, 在本文的别处进一步描述), 羧基甲基纤维素和皂化剂;
- f. 加入其余的水, 优选包括计算并从总量当中扣除的用来冲洗管子
- g. 让槽达到例如大约190°F-大约210°F(大约88°C-大约100°C)的温度;
- h. 继续搅拌的同时维持温度大约30-大约150分钟;
- i. 穿过在大约1500-大约3500PSI(大约10MPa-大约24MPa)下的均化器;
- j. 冷却, 任选地以提供两个放热的方法冷却, 包括从均化器出口温度到大于环境温度的第一放热, 和达到环境(储存)温度的第二放热。例如, 任选地在搅拌之下, 让该乳液组合物从均化器通过冷却器以获得比均化器出口温度低例如大约10°F-大约20°F的第一放热, 然后通过冷却槽以再获得降低例如大约5°F-大约15°F的第二放热。在一个实施方案中, 可以通过从大约130°F冷却到大约110°F进行第一放热, 可以通过从大约110°F冷却到大约70°F进行第二放热。

不希望受到任何特定理论的束缚, 使用两个放热冷却过程允许形成乳液的定相过程进行到完成。结果, 与如果使用单个放热冷却过程相比, 乳液的粘度随着时间更稳定并且当乳液经受剪切搅拌时更稳定。在乳液的一个替代制备方法中, 可以使用间歇法, 其中可以制备包含熔融的蜡和烷基酚的第一预混合物, 和包含水、羧基甲基纤维素和聚萘磺酸和皂化剂的第二预混合物(水性预混合物), 然后可以在混合槽中将第一和第二预混合物合并一段至少使该蜡足以变得皂化的时间, 例如1-3小时, 然后如上所述可以让所得的混合物通过均化器并冷却。

在本文描述的乳液的一些实施方案中成分的说明性范围在下表5

中提供。

表 5. 说明性实施方案 (CMC)

组分	典型量 (wt%)
不可皂化蜡	33-35
可皂化蜡	3-5
烷基苯酚	0.5-2.5
聚萘磺酸	0.5-2
羧甲基纤维素	0.2-5
皂化剂	根据可皂化蜡的量使用; 通常为0.5-3
水	剩余量 (达到100)

下表6提供在本文描述的乳液的一个具体实施方案中的成分的实例比例。

表 6

组分-乳液K	wt%
Wax 3816	33.0
可皂化蜡	3.0
烷基苯酚	0.50
聚萘磺酸 (DISAL GPS)	0.50
羧甲基纤维素	0.2
45% KOH (皂化剂)	0.75
水	剩余量 (达到100)

此种乳液可以具有在布氏粘度计上测量的大约10-大约100厘泊的粘度。一个样品乳液在大约40%固体下具有9 cps的粘度。

当引入到石膏浆料时, 本文描述的乳液等在石膏制品的制备中是有用的, 并且本文公开的防腐剂可以与它们的全部一起使用。

实施例

用下面的组分制备蜡乳液制剂: G Wax (石蜡) 33%、褐煤蜡3.3%、烷基苯酚0.5%、Disal 0.5%、氢氧化钾0.75%、七钼酸铵0.01%、淀粉0.09%、polyfon H (木质磺酸, 钠盐) 0.5%、水61.35%。向这一蜡乳液中后添加0.2%噻苯咪唑, 其可从Supreme Chemical of Cumming, GA以商品名MC-2商购。使用该蜡乳液制备石膏制品。所得的石膏制品根据ASTM D3273测试。在这个四星期测试过程中, 将目标材料的样品,

例如石膏板，连同灌封污物 (potting soil) 和霉菌培养物一起放入在大约90°F (32.2°C) 的恒温 and 95%-98% 的相对湿度下的封闭室中。每周监测试样的状况以确定霉菌生长 (如果有的话) 的程度。如上所述制备的样品在第一星期的测试期间没有显示生物生长。

在其它测试中，使用如上所述的测试乳液制备包含脲醛粘结剂的样品刨花板试件。一些测试乳液包含占该乳液中的蜡的1%的噻苯咪唑，其它的包含2%。以该木料的重量计，将该乳液以0.4%固体的量添加到形成试件的木料中。在测试之前将一些试件浸泡在水中二十四小时。对于该测试，将各种经浸泡和未经浸泡的试件放入各种环境中，包括：恒湿条件 (72°F (22.2°C)，72%相对湿度 (RH))、户外屋顶环境条件 (暴露在空气中但是防护由于坠落的直接冲击)；和在不受控仓库中的和在实验室环境中的户内，此外还有水浴。也将同样制备和处理的对照试件放入这些环境中。在第一个星期之后，对照试件显示可见的生物生长，但是在六个星期之后，没有一个用噻苯咪唑制成的样品试件在其上具有任何可见的生长。

不希望受到任何特定理论的束缚，据信用含噻苯咪唑的蜡乳液制成的样品石膏制品与其它石膏制品的视觉对比评价表明据信噻苯咪唑的晶体嵌入到石膏固体中。据信这表明当石膏浆料湿润时，噻苯咪唑和上面指出的有关化合物被蜡输送进入石膏，然后，随着石膏浆料脱水而形成石膏制品和蜡乳液破乳而结晶，该防腐剂恢复成其结晶形态并变得嵌入在该石膏晶体中。因此，防腐剂浸入石膏晶体结构中并且可以与石膏晶体结构接合，而不是仅仅残留在该制品的表面上或局限于残留在蜡的离散块体 (在蜡乳液破乳之后可能保留) 中。将该防腐剂引入石膏中延长了防腐剂的有效寿命，这是因为与从石膏制品的表面或从该石膏制品中的蜡块体浸出相比，该防腐剂更不可能从石膏晶体的内部结构中浸出。它也可能是在含这一防腐剂的样品石膏制品中所发现的增加的制品强度的成因。

任选地，任何有效量的其它防腐剂也可以用于石膏制品。此类防腐剂包括，例如杀细菌剂/杀真菌剂、防霉剂、或其它杀生物剂，任选

地，可以通过将防腐剂引入乳液或含浆料的石膏中而使此类防腐剂包含在石膏制品中。适合于石膏制品的防腐剂的一个实例是商业上称作 METASOL D3TA 的杀细菌剂/杀真菌剂，其包含 3,5-二甲基-四氢-1,3,5,2H-噻二嗪-2-硫酮。METASOL D3TA 可以从 Ondo-Nalco, Houston, Texas 获得。防霉剂可以包括任何可商购的防霉剂，包括甲醛。其它适合的杀生物剂包括双硫苯、丙环唑和氧化双(三丁基锡)。

在木质素纤维制品中有用的并且除了本文公开的噻苯咪唑和/或与其有关的防腐剂之外可以任选使用的防腐剂可以是无机或有机的，并且可以包括，例如，杀生物剂如杀虫剂、杀真菌剂、杀细菌剂和包含上述杀生物剂中一种或多种的组合，所述木质素纤维制品包括，例如 GWF 制品和其它包含木纤维或其它木质纤维材料的石膏制品。杀生物剂可以根据 (1) 目标有机体；(2) 溶解度特性；(3) 对温度和 pH 值的稳定性；和在复合材料的制造中发现的其它条件来选择。杀生物剂包括杀死或抑制微生物，例如霉菌、粘菌、真菌、细菌等生长的物质。杀虫剂、杀真菌剂和杀细菌剂全部都是杀生物剂的实例。杀真菌剂包括杀死或抑制真菌生长的物质。杀细菌剂包括杀死细菌的试剂。杀虫剂是杀死昆虫的试剂。杀生物剂的更多具体实例包括，但不限于，氯化烃、金属有机化合物、释放卤素的化合物、金属盐、有机硫化物和酚类物质。优选的杀生物剂包括但不限于铬化砷酸铜 (CCA)；例如氨溶铜季铵 (ACQ)、氨溶砷酸铜锌 (ACZA)、双(二甲基二硫代氨基甲酸)铜 (CDDC)、氨溶柠檬酸铜和铜唑、环烷酸铜、环烷酸锌、季铵盐、五氯苯酚、戊唑醇 (TEB)、百菌清 (CTL)、毒死蜱、异噻唑酮 (isothiazolones)、丙环唑、其它三唑、拟除虫菊酯、和其它杀虫剂、imidichloprid、啞啉铜等，和包含上述杀生物剂中一种或多种的组合。除了有机杀生物剂之外，可以使用包括此类无机防腐剂如硼酸、硼酸钠盐、锌、硼酸锌、硅酸盐化硼酸盐、铜盐和锌盐的具有可变释放率的纳米颗粒。

适合的一般性杀微生物剂包括，例如，3-异噻唑酮、3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸盐、1,2-二溴-2,4-二氰基丁烷、亚甲基双硫氰酸盐

(MBT)、2-氟硫基-甲基硫代苯并噻唑、四氯间苯二氟、5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷、2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇、2,2-二溴-3-次氨基丙酰胺 (DBNPA)、N,N'-二甲基羧基-5,5'-二甲基-乙内酰脲、溴氯二甲基乙内酰脲、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、4,5-三亚甲基-2-甲基-3-异噻唑酮、5-氯-2-(2,4-二氯苯氧基)-酚、3,4,4'-三氯碳酰替苯胺、环烷酸铜、铜-8-羟基喹啉、硼酸锌、硼酸、三甲基硼、氧化锌、戊二醛、1,4-双(溴-乙酰氧基)-2-丁烯、4,5-二氯-1,1-二噻环戊烯-3-酮、百菌清、季铵基化合物,和包含上述杀微生物剂中一种或多种的结合物。

适合的杀真菌剂包括,例如,二甲基二硫氨基甲酸锌、2-甲基-4-叔丁基氨基-6-环丙基氨基-s-三嗪、2,4,5,6-四氯间苯二氟、N,N-二甲基二氯苯基脲、硫氰酸铜、N-(氟二氯甲基硫)邻苯二甲酰亚胺、N,N-二甲基-N'-苯基-N'-氟二氯甲基硫代磺酰胺;2-吡啶硫醇-1-氧化物的铜、钠和锌盐;四甲基秋兰姆二硫化物、2,4,6-三氯苯基-马来酰亚胺、2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰基)-吡啶、二碘甲基对甲苯基砷、苯基(双吡啶基(bispyridil))二氯化铋、2-(4-噻唑基)苯并咪唑、吡啶三苯基硼烷、苯基酰胺、卤炔丙基化合物、丙环唑、环唑醇,戊唑醇和2-卤烷氧基芳基-3-异噻唑酮(例如2-(4-三氟甲氧基苯基)-3-异噻唑酮、2-(4-三氟甲氧基苯基)-5-氯-3-异噻唑酮、2-(4-三氟甲氧基苯基)-4,5-二氯-3-异噻唑酮),和包含上述杀真菌剂中一种或多种的组合。

杀真菌剂可以是农业杀真菌剂,例如,二硫代氨基甲酸盐和其衍生物例如福美铁、福美锌、代森锰(亚乙基双二硫代氨基甲酸锰)、代森锰锌、代森锌(亚乙基双二硫代氨基甲酸锌)、丙森锌、威百亩、福美双、代森锌和聚亚乙基秋兰姆二硫化物的配合物、棉隆、和这些与铜盐的混合物;硝基苯酚衍生物例如二硝巴豆酸酯、乐杀螨和2-仲丁基-4,6-二硝基苯基异丙基碳酸盐;杂环形结构例如克菌丹灭菌丹、果绿定、二氟蒽醌、克杀螨、苯菌灵、噻菌灵、乙烯菌核利、异菌脲、腐霉利、三唑醇、三唑酮、联苯三唑醇、氟氯菌核利、啞菌醇、放线

菌酮、乙嘧酚、十二环吗啉、烯酰吗啉、噻呋酰胺和灭螨猛；其它卤化杀真菌剂例如：四氯对醌、二氯茶醌、氯苯甲醚、杀草畏、氯硝胺和聚氯硝基苯；杀菌剂抗菌素例如：灰黄霉素、春雷霉素和链霉素；其它杀真菌剂例如二苯砷、多果定、甲氧基，1-氯硫基-2,4-二硝基苯、1-苯基-氨基硫脲、甲基硫菌灵和霜脍氰；Acylalanines类例如呋霜灵、酯菌胺、呋酰胺、苯霜灵和噁霜灵；氟啶胺、氟酰菌胺、苯基苯酰胺衍生物例如EP 578, 586-A中公开的那些、氨基酸衍生物例如EP 550, 788-A中公开的缬氨酸衍生物、甲氧基丙烯酸酯例如甲基(E)-2-(2-(6-(2-氟基苯氧基)嘧啶-4-基氧基)苯基)-3-甲氧基丙烯酸酯、苯并(1,2,3)噻二唑-7-羧硫代酸S-甲酯、霜霉威、抑霉唑、多菌灵、腈菌唑、腈苯唑、十三吗啉、吡菌磷、氯苯嘧啶醇、拌种咯、嘧霉胺，和包含上述杀真菌剂中一种或多种的组合。

结合杀菌剂/杀真菌剂可以包括在防腐剂组合物中。杀菌剂/杀真菌剂的实例是METASOL D3TA，其是可以从Ondo-Nalco, Houston, Texas获得的3,5-二甲基-四氢-1,3,5,2H-噻二嗪-2-硫酮。

适合的杀虫剂包括，例如，乙酰甲胺磷、涕灭威、 α -氯氟菊酯、保棉磷、联苯菊酯、乐杀螨、噻嗪酮、甲萘威、克百威、杀螟丹、毒死蜱、甲基氯吡磷、四螨嗪、氟氯氟菊酯、三环锡、氯氟菊酯、苯醚氟菊酯、溴氟菊酯、内吸磷、内吸磷-S-甲基、内吸磷-O-甲基、内吸磷-S、砷吸磷、田乐磷-O、田乐磷-S、氯亚胺硫磷、二嗪磷、三氯杀螨醇、百治磷、除虫脲、乐果、二硝巴豆酸酯、硫丹、因毒磷、S-氟戊菊酯、乙硫苯威、乙硫磷、益硫磷、灭线磷、乙嘧硫磷、苯线磷、抗螨唑、苯丁锡、杀螟硫磷、苯氧威、丰索磷、倍硫磷、氟戊菊酯、氟环脲、氟虫脲、氟胺氟戊菊酯、地虫硫磷、丁苯硫磷、呋线威、噻螨酮、氯唑磷、异柳磷、噁唑磷、甲胺磷、杀扑磷、甲硫威、灭多威、甲基对硫磷、速灭磷、兹克威、久效磷、烟碱、氧乐果、杀线威、对硫磷、氯菊酯、甲拌磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、磷胺、抗蚜威、嘧啶磷、丙溴磷、猛杀威、炔螨特、哒螨灵、苜呋菊酯、鱼藤酮、虫酰肼、双硫磷、TEPP、特丁磷、硫双威、甲基立枯磷、唑蚜威、三唑磷、蚜

灭磷，和包含上述杀虫剂中一种或多种的组合。

除了其它杀虫剂之外还可以使用抗蚁剂，条件是它们不损害其它杀虫剂的性能。抗蚁剂包括Permetorin、Imidachlopride、Etpfenplox和包含上述试剂中一种或多种的组合。

适合的防腐剂的具体实例包括烷基铵化合物例如二癸基二甲基氯化铵 (DDAC)、BARDAP (N,N-二癸基-N-甲基聚氧乙基丙酸铵)、苯扎氯铵铜 (copper benzalconium chloride) 或N-烷基苄基二甲基氯化铵 (BKC)；环烷酸的金属盐例如环烷酸铜 (NCU) 或环烷酸锌 (NZN)；Versatic酸的金属盐例如Versatic酸锌；三唑型化合物例如环唑醇 [(2RS, 3RS; 2RS, 3SR) -2-(4-氯苯基) -3-(环丙基-1-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基) 丁烷-2-01]、戊唑醇 [(RS) -1-对氯苯基-4, 4-二甲基-3-(1H-1, 2, 4-三唑-1-基甲基) 戊烷-3-01]、丙环唑 [1-[2-(2, 4-二氯苯基) -4-丙基-1, 3-dioxoran-2-基甲基]-1H-1, 2, 4-三唑]、1-[2-(2', 4-二氯苯基-1, 3-dioxoran-2-基甲基)-1H-1, 2, 4-三唑-1-乙醇或1-[2-(2', 4'-二氯苯基) -4-丙基-1, 3-dioxoran-2-基甲基]-1H-1, 2, 4-三唑-1-乙醇；和有机碘化合物例如IF-1000 [4-氯苯基-3-碘炔丙基缩甲醛]、IPBC [3-碘-2-丙炔基-N-丁基氨基甲酸酯]，和包含上述防腐剂中一种或多种的组合。

可以结合使用木质纤维防腐剂。优选的结合物包括环唑醇和DDAC；环唑醇和BARDAP；戊唑醇和丙环唑等。

有效抑制或防止木材腐烂土壤细菌和木材软腐烂真菌，主要是木材软腐真菌例如球毛壳霉的生长的化合物也可以用作防腐剂。此类化合物包括对枯烯基苯酚 (PCP) 和其盐例如对枯烯基苯酚的钠盐、对枯烯基苯酚的乙胺盐，和包含上述木材防腐剂中一种或多种的组合。PCP抑制木材腐烂土壤细菌、子囊菌和半知类真菌的生长，并且它作为防霉剂和抗蚁剂是有效的。因此，PCP是尤其优选的。以大约200-1,000克/立方米木材 (g/m^3) 的处理量 (应用量)，PCP可以显示对木材的充分效果。

本文公开的全部范围是包括端值的和可组合的，例如，“大约120-

大约165°F，任选地，135-145°F”的范围包括该范围的端点和所有中间值和它们的结合，包括，例如，大约120-大约145°F，大约130-大约150°F等。本文的术语“第一”、“第二”等不表示任何次序、数量、或重要性，而是用来区别一个要素与另一个要素，本文的术语“the”、“a”和“an”不表示数量的限制，而是表示存在至少一个所指项目。

虽然本文描述了本发明的某些实施方案和最佳方式，但是这些实施方案仅是说明性的。对本领域技术人员来说，显而易见的是，在不脱离本发明的精神和所附权利要求书的范围的情况下可以对那些实施方案作出修改。