



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8400339

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 Samenstelling en werkwijze voor het verduurzamen van hout.
⑤1 Int.Cl.: B27K3/16, B27K3/30.
⑦1 Aanvrager: Nederlandse Centrale Organisatie voor
Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek te 's-Gravenhage.
⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ⑳1 Aanvraag Nr. 8400339.
⑳2 Ingediend 3 februari 1984.
⑳3 --
⑳3 --
⑳1 --
⑳2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 2 september 1985.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Samenstelling en werkwijze voor het verduurzamen van hout.

De uitvinding heeft betrekking op een samenstelling en een werkwijze voor het verduurzamen van hout.

5 Het is algemeen bekend hout te verduurzamen door het hout al dan niet onder verminderde druk te impregneren met oplossingen, emulsies of suspensies, die houtverduurzamingsmiddelen bevatten. Nadelen van deze wijze van verduurzaming zijn, dat meestal veel meer verduurzamingsmiddel wordt gebruikt dan effectief voor de verduurzaming nodig is, omdat
10 men verliezen door uitlogen en verdampen wil compenseren en omdat men het verduurzamingsmiddel ook op plaatsen in het hout brengt, waar het niet direkt nodig is, dat het dikwijls moeilijk is de verduurzamingsmiddelen in het hout te brengen, dat de middelen in verband met hun toxiciteit veelal gevaarlijk zijn voor degenen die de houtverduurzaming
15 uitvoeren, en dat verbranding van aldus behandeld hout kan leiden tot milieuverontreiniging.

Daarom heeft men vele pogingen gedaan deze nadelen tegen te gaan. Zo heeft men volgens de Nederlandse octrooiaanvraag 77.03412 houtverduurzamingsmiddelen slechts plaatselijk in het hout gebracht door in
20 een in het hout aangebrachte uitsparing een houtverduurzamingsmiddel aan te brengen in vloeibare of pasta-achtige vorm en vervolgens de uitsparing dichtend af te sluiten. Op deze wijze wordt in het hout een bron van het houtverduurzamingsmiddel opgenomen, die het middel voortdurend afgeeft. Indien bijvoorbeeld het verduurzamingsmiddel is opgeno-
25 men in een langzaam verdampend oplosmiddel, treedt geleidelijk impregnering van het hout rondom de uitsparing op. Een nadeel van deze werkwijze is echter, dat ook penetratie van het middel in het hout optreedt wanneer dat niet nodig is, omdat er geen vocht aanwezig is en dus schimmels niet actief zijn. Derhalve is het middel na verloop van be-
30 trekkelijk korte tijd in het hout gefixeerd over een beperkte afstand, bijvoorbeeld 5-8 cm, rondom het inbrengpunt. Bij toepassing van handelsprodukten op deze basis in de vorm van capsules met daarin bijvoorbeeld tributyltinoxide in een organisch oplosmiddel, welke capsules in de uitsparing worden gebracht en daarna door het inbrengen van een deu-
35 vel worden gebroken en dan hun inhoud aan de omgeving afgeven, moet men zeer voorzichtig te werk gaan en zorgen, dat huid en kleding bij het breken van de capsules niet verontreinigd worden met de inhoud van de capsules.

Verder is uit de Nederlandse octrooiaanvraag 78.10841 een werkwijze bekend, waarbij men in boorgaten in het hout smeltlichamen brengt,

8400339

die een houtverduurzamingsmiddel bevatten, dat bij omgevingstemperatuur vast is. Als voorbeeld van een dergelijk middel wordt boortrioxide genoemd. Naast boortrioxide kunnen ook andere metaaloxiden aanwezig zijn, die dienen voor beheersing van de oplosbaarheid van het boortrioxide in water of voor vergroting van de verduurzamende werking. Geschikt zijn bijvoorbeeld oxiden van alkalimetalen, die de oplosbaarheid vergroten, oxiden van aardalkalimetalen of silicium, die de oplosbaarheid verlagen, of koper-, tin- of zinkoxide, die de verduurzamende werking van het boortrioxide versterken. Het smeltlichaam heeft de vorm van een staaf, blok of bol, die in het gemaakte boorgat past. Nadelen van deze werkwijze zijn, dat boortrioxide een betrekkelijk dure stof is en dat een hoge concentratie aan boortrioxide op bepaalde plaatsen hinderlijk is, omdat het leidt tot doorslaan van boortrioxide door een op het hout aangebrachte verflaag.

De uitvinding beoogt de nadelen van de bekende samenstellingen en werkwijzen te ondervangen en samenstellingen te ontwikkelen die bij toepassing op bepaalde plaatsen in hout en houtconstructies aanleiding geven tot langdurige verduurzaming, waarbij alleen dan afgifte van houtverduurzamingsmiddel plaats vindt op plaatsen, waar dat nodig is, en wanneer dat werkelijk nodig is.

Gevonden werd dat deze doelstellingen worden bereikt met samenstellingen, die de houtverduurzamingsmiddelen bevatten in een polymeer of polymeersamenstelling, dat (die) bij aanraking met water het houtverduurzamingsmiddel afgeeft. Dit polymeer of deze polymeersamenstelling met het houtverduurzamingsmiddel wordt in het hout of de houtconstructie opgenomen.

Wanneer dergelijke samenstellingen in het hout zijn aangebracht komen de eigenlijke houtverduurzamingsmiddelen alleen in het hout, wanneer dit vochtig wordt, met andere woorden wanneer rot dreigt. Wanneer het hout droog blijft, dringt het middel niet in het hout. Het blijft dus langer beschikbaar dan bij de tot dusver toegepaste werkwijzen het geval is. Verder is ook door de zeer geleidelijke afgifte van het houtverduurzamingsmiddel en de lagere plaatselijke concentratie daarvan dan tot dusverre mogelijk was het doorslaan van het middel door verflagen niet te verwachten.

Polymeren of polymeersamenstellingen, die voor de samenstellingen volgens de uitvinding geschikt zijn, zijn in water oplosbare en in water opzwellbare polymeren of polymeersamenstellingen. Tot de in water oplosbare polymeren behoren bijvoorbeeld in water oplosbaar polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkohol, polyethyleenglycol en polyacrylamide.

8400339

Bijzonder geschikt zijn in water opzwellbare polymeren of polymeersamenstellingen, bijvoorbeeld de zogenaamde polymeerlegeringen, die uit de Nederlandse octrooiaanvraag 79.08799 bekend zijn. Dit zijn tot hoge temperaturen stabiele en homogene polymeerlegeringen, bereid uit component (a) een of meer hoogmoleculaire polymeren met anhydridegroepen en component (b) een of meer hoogmoleculaire polymeren met groepen, die interactie kunnen geven met waterstofatomen, in welke legering de componenten (a) en (b) door gehele of gedeeltelijke protolyse van component (a) via een waterstofbrug met elkaar zijn verbonden. In het algemeen hebben de componenten (a) en (b) elk een molecuulgewicht van ten minste 10.000. Component (a) wordt bijvoorbeeld gevormd door één of meer hoogmoleculaire copolymeren van een alkenisch onverzadigd monomeer, bij voorkeur styreen en maleïnezuuranhydride en component (b) door polymeren met estergroepen, bijvoorbeeld polyvinylacetaat, een copolymeer van etheen en vinylacetaat, polyacrylaat, polymethacrylaat en celluloseësters. Deze polymeren kunnen bijvoorbeeld worden bereid, doordat eerst een oplossing wordt bereid van component (a) in een organisch oplosmiddel, aan welke oplossing vervolgens component (b) wordt toegevoegd, waarbij de aanwezige component (a) in opgeloste toestand, voor of na de toevoeging van component (b) geheel of gedeeltelijk wordt geprotolyseerd onder invloed van protolyserende middelen, waarna het oplosmiddel wordt verwijderd. Voorbeelden van uitstekend bruikbare polymeerlegeringen zijn copolymeren van styreen en maleïnezuuranhydride tezamen met polyvinylacetaat in gewichtsverhoudingen van 10:90 tot 70:30, bijvoorbeeld van 25:75 tot 60:40, en in het bijzonder van 30:70 tot 50:50.

Echter ook andere polymeren of copolymeren, die aan de eis voldoen, dat zij alleen bij aanraking met water de aktieve houtverduurzamingsmiddelen afgeven, zijn bruikbaar.

Het mechanisme, dat bij de toepassing van de samenstellingen voor het verduurzamen van hout optreedt, kan als volgt worden toegelicht aan de hand van de uit de octrooiaanvraag 79.08799 bekende polymeerlegeringen. Bij aanraking met water zwellen de polymeerlegeringen op en wordt het in de polymeerlegering opgenomen houtverduurzamingsmiddel aan de omgeving afgegeven. De zwelling is reversibel. Als de polymeerlegering niet meer met water in aanraking is, neemt de zwelling en daarmee de afgifte van het aktieve middel af. Zowel de snelheid van de zwelling als de graad van de zwelling zijn van invloed op de afgiftesnelheid van het houtverduurzamingsmiddel, waardoor de afgifte daarvan kan worden gereguleerd. Ook is de afgiftesnelheid afhankelijk van de vorm en

8400339

grootte van de deeltjes, die in het hout of de houtconstructie worden opgenomen. Men past de samenstelling veelal toe in de vorm van korrels, granulaten, pillen, cilinders en dergelijke.

Voor het nauwkeurig regelen van de afgifte van het houtverduurzamingsmiddel kan het gewenst zijn het polymeer of de polymeersamenstelling met daarin het houtverduurzamingsmiddel te bekleden met een deklaag, die water doorlaat, waardoor de afgifte van het houtverduurzamingsmiddel uit de eigenlijke samenstelling wordt vertraagd. Als materiaal voor de deklaag komen in aanmerking polymeren met een voldoende doorlaatbaarheid voor water. Bijvoorbeeld kan men voor de deklaag in water oplosbare of in water opzwellbare polymeren of polymeersamenstellingen gebruiken, zoals voor de eigenlijke samenstellingen met het houtverduurzamingsmiddel worden toegepast. Het bekleden kan bijvoorbeeld plaatsvinden door het polymeer of de polymeersamenstelling met daarin het houtverduurzamingsmiddel te dompelen in een bekledingsoplossing bestaande uit een polymeer of een polymeersamenstelling in een organisch oplosmiddel, zoals aceton, butanon-1 of butanon-2. De concentratie van het polymeer of de polymeersamenstelling in deze oplossing bedraagt bijvoorbeeld 10-30 gew.%, meestal omstreeks 20 gew.%. Door variaties van het polymeer of polymeersamenstelling van de deklaag en van het polymeer of de polymeersamenstelling met het houtverduurzamingsmiddel kan men de meest gewenste snelheid van afgifte van het gebruikte houtverduurzamingsmiddel proefondervindelijk instellen. Ook speelt de dikte van de deklaag een rol.

Als houtverduurzamingsmiddelen kunnen in de samenstelling en bij de werkwijze volgens de uitvinding in principe alle voor dit doel geschikte houtverduurzamingsmiddelen worden toegepast. Gebleken is echter, dat in het bijzonder boor- en fluorverbindingen voldoen.

Boorverbindingen hebben een lang aanhoudende werking, goede resultaten zijn verkregen met een mengsel van borax en boorzuur, bijvoorbeeld het handelsprodukt Basilit B (Bayer AG, Leverkusen, Bondsrepubliek Duitsland), welk produkt 15,2 gew.% boor bevat.

In de samenstellingen volgens de uitvinding is fluor in het algemeen aanwezig in de vorm van een bifluoride. Wanneer een fluor bevattende samenstelling in het hout met water in aanraking komt, wordt waterstoffluoride gevormd, dat zich snel door het hout verplaatst. In de praktijk wordt bijvoorbeeld als fluor bevattend houtverduurzamingsmiddel het handelsprodukt Improsol gebruikt, dat 42,5 gew.% KHF_2 , 52,5 gew.% NH_4HF_2 en 5 gew.% van een bevochtigingsmiddel bevat en in de handel wordt gebracht door Holz-Verf B.V. te Enschede.

8400339

Boor- en fluorverbindingen zijn voor de gebruiker minder toxisch dan de tot dusverre veel gebruikte tinverbindingen, zoals tributyltin-oxide, of organische chloorverbindingen, zoals pentachloorfenol. Doordat men voor de korrels, granulaten en dergelijke vormstukken polymeren of polymeersamenstellingen met in droge toestand een zeer lage diffusiecoëfficiënt voor het houtverduurzamingsmiddel toepast, heeft men bij het inbrengen van de vormstukken in hout weinig gevaar bij aanraking te duchten. Zodra echter de samenstelling in het hout met vocht in aanraking komt, geeft zij houtverduurzamingsmiddel af, dat dan zijn werk doet, d.w.z. de schadelijke micro-organismen vernietigt.

De samenstellingen volgens de uitvinding kunnen onder andere met zeer goed resultaat worden gebruikt bij het verduurzamen van vurehout, dat als zodanig niet zeer duurzaam is, maar moeilijk geïmpregneerd kan worden.

Op zichzelf was het bekend verduurzamingsmiddelen in polymeren op te nemen. Zo is uit de Nederlandse octrooiaanvraag 77.03306 een werkwijze voor het bereiden van aangroeiwerende verven, in het bijzonder voor schepen, bekend, waarbij men in een stadium van het bereidingsproces de vaste gifstoffen, bijvoorbeeld organotinverbindingen, toevoegt in de vorm van granules, schubben of stukken, die bestaan uit een matrix van één of meer polymere verfbindmiddelen met daarin de fijnverdeelde gifstofdeeltjes, eventueel aangevuld met andere in de verfindustrie gebruikelijke materialen. De granules, schubben of stukken van polymeermatrix en gifstof kunnen met een eenvoudige mengapparaat in een verfoplosmiddel worden opgelost en aldus een aangroeiwerende verf leveren. De hierbij gebruikte polymeren nemen echter geen of heel weinig water op en geven bij aanraking met water slechts uiterst langzaam gifstof af. Daarom zijn zij ongeschikt voor toepassing bij het verduurzamen van hout, waarbij snelle afgifte van houtverduurzamingsmiddel bij aanraking met water nodig is.

Voorts is het uit de Nederlandse octrooiaanvraag 77.03305 bekend verfsamenstellingen te bereiden, die bestaan uit een combinatie van één of meer in water onoplosbare polymere bindmiddelen, één of meer in water oplosbare polymere bindmiddelen en één of meer in water weinig oplosbare vaste gifstoffen, eventueel aangevuld met andere in de verfindustrie gebruikelijke materialen, waarbij de verhouding van de componenten zo wordt gekozen, dat de bij het verven van normaliter aan water blootgestelde oppervlakken de verkregen verflaag bij blootstelling aan het oppervlaktewater tijdens de vaart zodanig afslijpt, dat juist voldoende gif wordt vrijgemaakt om aangroeiing van het geverfde voorwerp

8400339

te voorkomen. Bij het afslijpen wordt de in water oplosbare component opgelost en verdwijnt de integriteit van de buitenste laag. Deze geeft daarin de aanwezige gifstof af, waarna hetzelfde gebeurt met de laag direkt onder de buitenste laag. De samenstellingen volgens de onderhavige uitvinding zijn voor deze bekende toepassing onbruikbaar. In de samenstellingen volgens de onderhavige uitvinding aanwezige oplosbare polymeren of polymeersamenstellingen zouden bij aanraking met water snel geheel daarin verdwijnen, terwijl in water opzwellbare polymeren of polymeersamenstellingen de gifstof veel te snel zouden afgeven, hoewel ze, in tegenstelling tot de volgens de octrooiaanvraag 77.03305 gebruikte combinaties van polymeren, hun integriteit niet verliezen. Voor toepassing bij het verduurzamen van hout zijn anderzijds de combinaties van polymeren volgens de octrooiaanvraag 77.03305 niet bruikbaar, omdat bij het verduurzamen van hout geen afslijping c.q. afschuifkrachten optreden.

Voorts is het uit de Nederlandse octrooiaanvraag 69.11410 bekend in granulaten, die stoffen met een biologische, in het bijzonder pesticide werking bevatten, synthetisch hoogmoleculaire polymeren als dragers toe te passen. In deze literatuurplaats wordt echter geen melding gemaakt van de toepassing van de granulaten voor het verduurzamen van hout, terwijl evenmin sprake is van een polymeer of polymere samenstelling, dat (die) bij aanwezigheid van water houtverduurzamingsmiddelen afgeeft respectievelijk een hydrogel vormt, die alleen in deze toestand van hydrogel in de samenstelling opgenomen houtverduurzamingsmiddelen langzaam afgeeft.

De volgende voorbeelden lichten de uitvinding toe zonder deze te beperken.

Voorbeeld I

In dit voorbeeld wordt de bereiding van een aantal samenstellingen beschreven, die boor bevatten in de vorm van het preparaat Basilit B, een mengsel van borax en boorzuur met een boorgehalte van 15,2 gew.%. De voor de samenstellingen gebruikte polymeren waren polymeerlegeringen verkregen volgens de Nederlandse octrooiaanvraag 79.08799.

De volgende samenstellingen werden bereid:

Samenstelling B1

Van een granulaat van een polymeerlegering bestaande uit 30 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 70 gew.% polyvinylacetaat, werden plaatjes geperst met de afmetingen 45x80x1 mm bij een temperatuur van 155°C onder een druk van 3432 kPa gedurende 5 minuten.

8400339

Deze plaatjes werden gedompeld in een waterige oplossing van 15 gew.% Basilit B bij een temperatuur van 70°C. Na 3 uren was een maximale zwellling bereikt, waarna de plaatjes in een geforceerde luchtstroom van 50°C werden gedroogd. De gewichtstoename bedroeg 50,7 %. Dit komt over-
5 een met een Basilit B-gehalte van 33,6 gew.%.

Samenstelling B2

Samenstelling B1 werd ondergedompeld in een 20-gewichtsprocents oplossing in butanon-2 van een polymeerlegering bestaande uit 10 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 90 gew.% polyvinyl-
10 acetaat. Na droging in een geforceerde luchtstroom bij 50°C werd de verkregen samenstelling nogmaals ondergedompeld in een 20-gewichtsprocents oplossing in butanon-2 van de genoemde polymeerlegering. Opnieuw werd gedroogd in een geforceerde luchtstroom bij 50°C. De dikte van de bekleding met de polymeerlegering van 10 gew.% copolymeer van styreen
15 en maleïnezuuranhydride en 90 gew.% polyvinylacetaat bedroeg 160 tot 170 µm.

Samenstelling B3

Op de wijze als beschreven voor samenstelling B2 werd samenstelling B1 tweemaal ondergedompeld in een 20-gew.procents oplossing in butanon-2 van een polymeerlegering bestaande uit 30 gew.% copolymeer van
20 styreen en maleïnezuuranhydride en 70 gew.% poly(etheen/vinylacetaat) en daarna gedroogd.

Samenstelling B4

Op de wijze als beschreven voor samenstelling B1 werden plaatjes
25 gemaakt van een polymeerlegering bestaande uit 50 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 50 gew.% polyvinylacetaat. Door impregneren werd hierin 40,5 gew.% Basilit B gebracht.

Samenstelling B5

Samenstelling B4 werd bekleed door onderdompeling met een 20-gew.-
30 procents oplossing in butanon-2 van een polymeerlegering bestaande uit 30 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 70 gew.% poly(etheen/vinylacetaat) op de wijze als beschreven bij samenstelling B3.

Samenstelling B6

35 Een poedervormig mengsel werd bereid, bestaande uit 33 gew.% Basilit B en 67 gew.% van een polymeerlegering bestaande uit 30 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 70 gew.% polyvinylacetaat. Dit mengsel werd eerst 15 minuten bij 155°C geperst en daarna gemalen en vervolgens nogmaals 15 minuten bij 190°C geperst tot plaatjes
40 met een dikte van 1 mm. Deze plaatjes waren tijdens de tweede persing

8400339

gesmolten en waren betrekkelijk helder en homogeen.

Samenstelling B7

Op de wijze als beschreven voor samenstelling B6 werden plaatjes met een dikte van 2 mm vervaardigd.

5

Samenstelling B8

Op de onder samenstelling B6 beschreven wijze werden plaatjes vervaardigd uitgaande van een poedervormig mengsel, bestaande uit 50 gew.% Basilit B en 50 gew.% van een polymeerlegering, bestaande uit 30 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 70 gew.% polyvinyl-
10 acetaat.

Samenstelling B9

Aan een mengsel van 50 gew.% gemalen goed zwelbaar schuim van een polymeerlegering bestaande uit 30 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 70 gew.% polyvinylacetaat werd met behulp van ver-
15 stuiving 10 gew.% triacetine toegevoegd. Door sinterpersen bij kamertemperatuur en napersen bij 160°C gedurende 15 minuten werden homogene plaatjes verkregen.

Samenstelling B10

Op de wijze als beschreven voor samenstelling B9 werd een mengsel
20 van 50 gew.% gemalen Basilit B en een poedervormige polymeerlegering bestaande uit 50 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 50 gew.% polyvinylacetaat tot plaatjes geperst.

Samenstelling B11

Basilit B-poeder werd bij 190°C tot plaatjes geperst. Deze plaat-
25 jes werden op dezelfde wijze als beschreven bij samenstelling B2 bekleed met een 20-gew.procents oplossing in butanon-2 van een polymeerlegering bestaande uit 30 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 70 gew.% poly(etheen/vinylacetaat).

Samenstelling B12

Basilit B-poeder werd bij 190°C tot plaatjes geperst. Deze plaat-
30 jes werden op de wijze als beschreven voor samenstelling B2 bekleed met een 20-gew.procents oplossing in butanon-2 van een polymeerlegering bestaande uit 10 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 90 gew.% polyvinylacetaat.

35

De aldus verkregen plaatjes van de samenstellingen B1 t/m B12 werden in een polyetheenfles met 150 ml gedestilleerd water gebracht. De fles met inhoud werd voorzichtig bij kamertemperatuur geschud met be-
40 hulp van een schudmachine, die een uitwijking van 10 cm en een frequen-

8400339

tie van 20 zwenkingen per minuut had. Na 30 minuten, 2 uren, 8 uren resp. 30 uren werd hieruit een monster van 100 µliter getrokken. Dit monster werd vervolgens 50 maal verdund en geanalyseerd op boor. Uit de verkregen resultaten werd de halfwaardetijd bepaald, dat is de tijd, waarbij de helft van het oorspronkelijk aanwezige boor uit de polymeermatrix is vrijgekomen. In onderstaande tabel A zijn deze halfwaardetijden vermeld.

TABEL A

10 Halfwaardetijden (t) voor de afgifte van boor uit de samenstellingen B1 t/m B12

	Samenstelling	t(min)	Samenstelling	t(min)
15	B1	10	B7	1060
	B2	1200	B8	10
	B3	960	B9	10
	B4	20	B10	10
	B5	850	B11	420
20	B6	90	B12	280

Uit tabel A blijkt, dat de samenstellingen B1, B4, B9 en B10 een snelle afgifte van boor vertonen vanwege het hydrofiele karakter van deze samenstellingen en bovendien vanwege de fragmentatie tijdens het schudden. Samenstelling B4 wordt daarbij ook nog gelei-achtig. De bekleeding heeft een duidelijk effect op de afgifte van het boor. Zo bleek de halfwaardetijd van beide samenstellingen B2 en B3 veel groter dan de halfwaardetijd van de niet-beklede samenstelling B1. Voorts bleek een bekleeding met een polymeerlegering, bestaande uit 10 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 90 gew.% polyvinylacetaat aanleiding te geven tot een langzamere afgifte van boor dan een bekleeding verkregen met een polymeerlegering van 30 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 70 gew.% poly(etheen/vinylacetaat). Ook bleken de mechanische eigenschappen van de eerstgenoemde bekleeding beter dan die van de laatstgenoemde bekleeding, hetgeen blijkt uit de afschilfering van de laatstgenoemde bekleeding tijdens de proef betreffende de afgifte van boor. Bij de beklede plaatjes van zuiver Basilit B (samenstelling B11 en B17) blijkt iets dergelijks. Ook hier bleek de afgifte uit monsters met de laatstgenoemde bekleeding sneller te verlopen dan

8400339

die vanuit plaatjes met de eerder genoemde bekleding. Uiteindelijk blijkt echter ook dat de niet-beklede plaatjes binnen 2 minuten geheel waren opgelost, terwijl de beklede plaatjes een aanzienlijke halfwaardetijd hadden (samenstelling B11 en B12). Uit het feit dat samenstelling B8 een aanzienlijk lagere halfwaardetijd laat zien dan samenstelling B6, kan worden geconcludeerd dat dat een deel van het in samenstelling B8 aanwezige Basilit B niet in de polymeermatrix is opgelost.

10 Voorbeeld II

Een aantal samenstellingen werd bereid met behulp van het preparaat Improsol, bestaande uit 42,5 gew.% kaliumbifluoride, 52,5 gew.% ammoniumbifluoride en 5 gew.% bevochtigingsmiddel. Een 10-gew.procents oplossing van dit preparaat in water heeft een pH van 3,8. Het fluoridegehalte van de droge stof bedraagt 56 gew.%.

De voor de samenstellingen F2 t/m F8 gebruikte polymeren waren polymeerlegeringen verkregen volgens de Nederlandse octrooiaanvraag 79.08799.

Samenstelling F1

20 Een oplossing van 5,0 g polyvinylpyrrolidon in 15 ml gedestilleerd water werd gemengd met een oplossing van 5 g in Improsol in 15 ml gedestilleerd water. Het mengsel werd bij 40°C voorzichtig onder verminderde druk drooggedampt tot een eindgewicht van 9,525 g. Het gewichtsverlies wordt veroorzaakt door ontwijken van waterstoffluoride.

25 Van het verkregen mengsel werden pillen geperst.

Samenstelling F2

Samenstelling F1 werd ondergedompeld in een 10-gew.procents oplossing in butanon-2 van een polymeerlegering bestaande uit 10 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 90 gew.% polyvinylacetaat, op zodanige wijze, dat na verwijdering van het oplosmiddel het gewicht van de pillen met 21% was toegenomen.

Samenstelling F3

Samenstelling F1 werd ondergedompeld in een 10 gew.procents oplossing van een polymeerlegering bestaande uit 30 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 70 gew.% poly(etheen/vinylacetaat), op zodanige wijze, dat na verwijdering van het oplosmiddel het gewicht van de pillen met 20% was toegenomen.

Samenstelling F4

40 Uit cellulosevezels vervaardigde Soxhlet-hulzen met afmetingen van 11 x 28 mm² en 9 x 40 mm² werden gebruikt als reservoir voor Improsol.

8400339

De lengte van de hulzen werd zodanig ingekort, dat de dunste huls met 300 mg Improsol volledig was gevuld. De wijdsten huls werd over de gevulde dunne huls geschoven en de afdichtingsnaad werd volgesmeerd met een suspensie van cellulosevezels.

5 Samenstelling F5

Hulzen volgens samenstelling F4 werden geïmpregneerd met een 10 gew.procents oplossing in butanon-2 van een polymeerlegering bestaande uit 30 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 70 gew.% poly(etheen/vinylacetaat) door de butanon-oplossing in de hulzen te
10 gieten, vervolgens weer snel te verwijderen en daarna de hulzen te laten uitlekken en te drogen. De toeneming in gewicht bedroeg 15%.

Samenstelling F6

Op de voor samenstelling F5 beschreven wijze worden de Soxlethulzen met samenstelling F4 geïmpregneerd met een 10 gew.procents oplossing in butanon-2 van een polymeerlegering bestaande uit 10 gew.%
15 copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 90 gew.% polyvinylacetaat. De toeneming in gewicht bedroeg 16%.

Samenstelling F7

15 g goed zweelbaar gemalen schuim van een polymeerlegering bestaande uit 30 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 70 gew.% polyvinylacetaat (deeltjesgrootte 0,5-1 mm) werden op een rollenbank intensief gemengd met 15 g Improsol (deeltjesgrootte 0,3-0,7 mm). Bij kamertemperatuur werden hiervan plaatjes met een dikte van 2 mm geperst.

25 Samenstelling F8

De plaatjes van samenstelling F7 werden bekleed met een 10 gew.procents oplossing in butanon-2 van een polymeerlegering bestaande uit 10 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 90 gew.% polyvinylacetaat. De toeneming in gewicht bedroeg 12%.

30

De pillen en hulzen met Improsol werden in een polyetheenfles met 100 ml gedestilleerd water gebracht en voorzichtig bij kamertemperatuur geschud met de in voorbeeld I beschreven schudmachine. Op regelmatige
35 tijdsintervallen werd een monster van 1 ml getrokken en gemengd met 20 ml van een mengsel van gelijke gewichtshoeveelheden gedestilleerd water en een buffer. In de verkregen oplossing werd het gehalte aan fluorideionen elektrometrisch bepaald. Uit de verkregen resultaten werd de halfwaardetijd bepaald, dat is de tijd, waarbij de helft van het oorspronkelijk aanwezige fluor uit de polymeermatrix is vrijgekomen. In onder-
40 staande tabel B zijn deze halfwaardetijden vermeld.

8400339

TABEL B

Halfwaardetijden (t) voor de afgifte van fluor uit de samenstellingen F1 t/m F8

	<u>Samenstelling</u>	<u>t(min)</u>
5	F1	16
	F2	35
	F3	8
10	F4	25
	F5	38
	F6	140
	F7	18
	F8	17

15

Uit tabel B blijkt in vergelijking met tabel A, dat de afgifte van de fluorverbinding in het algemeen veel sneller plaatsvindt dan de afgifte van boor. In beide gevallen blijkt een bekleding met een polymeerlegering bestaande uit 10 gew.% copolymeer van styreen en maleïnezuuranhydride en 90 gew.% polyvinylacetaat de afgifte het meest te vertragen.

Voorbeeld III

Met samenstelling B4 uit voorbeeld I en samenstelling F7 uit voorbeeld II werden verduurzamingsproeven uitgevoerd. Van de samenstelling B4 waren cilinders vervaardigd met een hoogte van 30 mm en een diameter van 11,8 mm, dat betekent dus een volume van 3338 mm³. Van de samenstelling F7 waren cilinders vervaardigd met een hoogte van 30 mm in een diameter van 12,0 mm, dat is dus een volume van 3394 mm³;

30 Er werden 100 proefblokken vervaardigd van de houtsoort Picea abies (vurehout). De afmetingen waren 40 x 70 x 300 mm (kopsvlak 40 x 70 mm). De hoek, die de jaarringen met de zijden van de kopse vlakken maakten, bedroeg 45°.

In het hart van het vlak van 40 x 300 mm werd een gat geboord met 35 een diepte van 50 mm. Bij 50 blokken, die bestemd waren voor de samenstellingen B4, bedroeg de diameter 12,5 mm en bij 50 blokken, die bestemd waren voor de samenstelling F7, bedroeg de diameter 13,0 mm.

Op 20 en 50 mm afstand van het hart van de geboorde gaten werden 4 gaten met een diameter van 3,2 mm en een diepte van 17 mm geboord. In 40 elk gat werd een geïsoleerde messingspijker geslagen. De spijkers dien-

8400339

den paarsgewijs als meetpunten voor het bepalen van het vochtgehalte in de proefblokken tijdens de proef.

In de blokken werden de bijbehorende samenstellingen gebracht, waarna de gaten werden afgedicht met een deuvel van beukehout met een
5 hoogte van 20 mm en een diameter van 12,5 resp. 13 mm.

Elke serie van 50 blokken werd in twee groepen van 25 blokken verdeeld, dat wil dus zeggen twee groepen per samenstelling. Een groep per samenstelling werd geplaatst bij een relatieve vochtigheid (RV) van 90% bij kamertemperatuur, terwijl de blokken van de andere groep met een
10 kopsvlak op de bodem van glazen potten werden geplaatst. Daarna werd zoveel gedemineraliseerd water in de potten gedaan, dat ca. 75 mm van de blokken onder water kwam te staan.

Het vochtgehalte van de proefblokken werd bepaald voor het inzetten van de proef en na 1, 2, 4, 8 en 12 weken. Hiertoe werd gebruik ge-
15 maakt van een elektrische vochtmeter, merk Siemens. Als meetpunten dienden de messingspijkers.

Na 2, 4, 8 en 12 weken werd van iedere groep van 25 blokken een aantal van 5 gedurende 3 dagen bij kamertemperatuur gedroogd. Daarna werden zij in lengterichting en evenwijdig aan het vlak van 70 x 300 mm
20 doorgezaagd. Op het zaagvlak van één van de verkregen helften van elk blok werd met een geschikt reagens de desbetreffende actieve stof aangekleurd.

De mate van diffusie werd bepaald door met behulp van een planimeter de oppervlakte van de aangekleurde zones vast te leggen. Bij de uit
25 water afkomstige blokken werden de van de water- en luchtzijde aangekleurde zones afzonderlijk gemeten.

Als kleurreagens voor boor werden een oplossing van 240 mg curcumine in 200 ml ethanol en een oplossing van 12,0 g salicylzuur in 40 ml geconcentreerd zoutzuur en 60 ml ethanol gebruikt. Het zaagvlak werd
30 achtereenvolgens met deze oplossingen bespoten. Bij aanwezigheid van boor ontstond een purperrode kleur. Als kleurreagens voor fluor werden een oplossing van 840 mg alizarine in 99,2 ml water en een oplossing van 840 mg zirkoonchloride in 40 ml 25 gew.procents zoutzuur en 59,2 ml water gebruikt. Het zaagvlak werd bespoten met een mengsel van beide
35 oplossingen in een verhouding van 1:1. Bij aanwezigheid van fluor ontstond een gele kleur.

De resultaten van de vochtmetingen zijn weergegeven in de tabellen C en D en de resultaten van de metingen van de aangekleurde oppervlakken in de tabellen E en F.

TABEL C

Vochtgehalten in procenten van blokken vurehout. Gemiddelden van 5 meetresultaten.

Meetpunt A: 20 mm vanaf het hart van het boorgat

Meetpunt B: 50 mm vanaf het hart van het boorgat

Samenstelling: B4

Omstandigheden	AANVANG		Na 1 week		Na 2 weken		Na 4 weken		Na 8 weken		Na 12 weken	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
90 % RV	9,2	9,5	11,5	11,6	16,2	16,9	18,2	18,0	18,0	18,0	20,3	20,1
Boven water	9,6	9,5	14,4	16,4	17,8	21,4	22,0	28	23,0	≥ 28	≥ 28	≥ 28

TABEL D

Vochtgehalten in procenten van blokken vurehout. Gemiddelden van 5 meetresultaten.

Meetpunt A: 20 mm vanaf het hart van het boorgat

Meetpunt B: 50 mm vanaf het hart van het boorgat

Samenstelling: F7

Omstandigheden	AANVANG		Na 1 week		Na 2 weken		Na 4 weken		Na 8 weken		Na 12 weken	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
90 % RV	9,8	9,7	12,4	11,4	19,2	16,3	24,6	18,2	>28	26,5	>28	>28
Boven water	9,8	9,8	14,4	16,1	23,1	21,2	26,0	>28	>28	>28	>28	>28

Tabel E

Diffusieoppervlak in cm^2 en in procenten van oppervlakte
doorsnede proefblok (= 210 cm^2)

Samenstelling: B4

	90 % RV				Boven water			
	Na 2 weken	Na 4 weken	Na 8 weken	Na 12 weken	Na 2 weken	Na 4 weken	Na 8 weken	Na 12 weken
Diffusieopper- vlak in cm^2	13,0	11,7 ⁴⁾	15,0	19,6	1) 6,1 2) 6,6 3) 12,7	7,3 6,2 13,5	11,4 11,2 22,6	17,8 18,2 36,0
Diffusieopper- vlak in procen- ten van opper- vlakke door- sneede proefblok	6,0	5,5 ⁴⁾	7,1	9,3	1) 2,9 2) 3,1 3) 6,0	3,4 2,9 6,3	5,4 5,3 10,7	8,4 8,6 17,0

1) waterzijde

2) luchtzijde

3) totaal

4) Omdat de kleurreacties op verschillende tijdstippen op
verschillende blokken hout werden uitgevoerd, moet rekening
worden gehouden met variaties in de resultaten. De relatief
lage waarde na 4 weken wordt hieraan toegeschreven.

8400339

Tabel F

Diffusieoppervlak in cm^2 en in procenten van oppervlakte
doorsnede proefblok (= 210 cm^2)

Samenstelling: F7

	90 % RV				Boven water			
	Na 2 weken	Na 4 weken	Na 8 weken	Na 12 weken	Na 2 weken	Na 4 weken	Na 8 weken	Na 12 weken
Diffusieoppervlak in cm^2	51,4	78,7	92,1	111,8	1) 30,1 2) 28,5 3) 58,6	51,1 43,4 94,5	59,2 50,0 109,2	59,7 54,0 113,7
Diffusieoppervlak in procenten van oppervlakte doorsnede proefblok	24,4	37,4	43,8	53,2	1) 14,3 2) 13,5 3) 27,8	24,3 20,6 44,9	28,2 23,8 52,0	28,4 25,7 54,1

- 1) waterzijde
- 2) luchtzijde
- 3) totaal

Uit de tabellen E en F blijkt, dat bij ongeveer hetzelfde vochtgehalte bij toepassing van fluor het diffusieoppervlak in een bepaalde periode veel groter is dan bij toepassing van boor.

C O N C L U S I E S

1. Samenstelling voor het verduurzamen van hout, die een houtver-
5 duurzamingsmiddel bevat in een polymeer of polymeersamenstelling, dat
(die) bij aanraking met water het houtverduurzamingsmiddel afgeeft.
2. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het po-
lymeer of de polymeersamenstelling in water opzwellbaar is.
3. Samenstelling volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de po-
10 lymeersamenstelling een polymeerlegering is, bereid uit component (a)
één of meer hoogmoleculaire polymeren met anhydridegroepen en component
(b) één of meer hoogmoleculaire polymeren met groepen, die interactie
kunnen geven met waterstofatomen, in welke legering de componenten (a)
en (b) door gehele of gedeeltelijke protolyse van component (a) via een
15 waterstofbrug met elkaar zijn verbonden.
4. Samenstelling volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de po-
lymeerlegering bestaat uit (a) een copolymeer van styreen en maleïne-
zuuranhydride en (b) polyvinylacetaat of een copolymeer van etheen en
vinylacetaat.
- 20 5. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het po-
lymeer of de polymeersamenstelling in water oplosbaar is.
6. Samenstelling volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het po-
lymeer uit polyvinylpyrrolidon bestaat,
7. Samenstelling volgens conclusie 1 tot 6, met het kenmerk, dat
25 het polymeer of de polymeersamenstelling met daarin het houtverduurza-
mingsmiddel is bekleed met een water doorlatende deklaag.
8. Samenstelling volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de dek-
laag bestaat uit een water doorlatend polymeer of een water doorlatende
polymeersamenstelling.
- 30 9. Samenstelling volgens conclusie 7 of 8, met het kenmerk, dat de
deklaag bestaat uit een polymeer of polymeersamenstelling, die in water
oplosbaar of in water opzwellbaar is.
10. Samenstelling volgens conclusies 1 tot 9, met het kenmerk, dat
het houtverduurzamingsmiddel één of meer boorverbindingen bevat.
- 35 11. Samenstelling volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het
houtverduurzamingsmiddel boorzuur en/of borax is.
12. Samenstelling volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het
houtverduurzamingsmiddel een mengsel van boorzuur en borax is.
13. Samenstelling volgens conclusies 1 tot 9, met het kenmerk, dat
40 het houtverduurzamingsmiddel een fluorverbinding bevat.

8400339

14. Samenstelling volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het houtverduurzamingsmiddel een mengsel van kaliumbifluoride en ammoniumbifluoride is.

15. Samenstelling volgens één of meer der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de samenstelling zowel een boorverbinding als een fluorverbinding als houtverduurzamingsmiddel bevat.

16. Samenstelling volgens één of meer der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de samenstelling de vorm van een korrel, granulaat, pil of cilinder heeft.

17. Werkwijze voor het verduurzamen van hout, met het kenmerk, dat men in een uitsparing in hout of een houtconstructie een samenstelling volgens één of meer van de voorafgaande conclusies brengt en de uitsparing afsluit.

18. Hout of houtconstructie met in een afgesloten ruimte binnen het hout of de houtconstructie een samenstelling volgens één of meer der conclusies 1 tot 16.

=====

8400339