

(19)



(10) **LT 3756 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3756**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **B27K 3/50**

(21) Paraiškos numeris: **IP1817**

(22) Paraiškos padavimo data: **1994 01 28**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 08 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 03 25**

(60) SU duomenys: **SU 4355395, 1988 01 29**

(31, 32, 33) Prioritetas: **8702055, 1987 01 30, GB**

(72) Išradėjas:

**Kevin Michael Smith, GB**

(73) Patent savininkas:

**ALBRIGHT & WILSON UK LIMITED, P.O. Box 3, 210-222 Hagley Road West,  
Oldbury, Warley, West Midlands B68 ONN, GB**

(74) Patentinis patikėtinis:

**Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

**Medienos apdorojimo mišinys**

(57) Referatas:

Išradimas priklauso medienos apdorojimo pramonei. Siūlomi mišiniai medienos atsparumui ugniai padidinti, pavyzdžiui, vandeninių tirpalų pavidalu, turintieji tetrakis(oksometil)fosfonio druską, oksimetilmelaminą, su ne mažiau kaip 3,5 alkilintomis ir nealkilintomis grupėmis, tenkančiomis melamino branduoliui, polifunkcinį azoto junginį su mažiausiai 2 N-H grupėmis, pavyzdžiui, šlapalą, ir bazę, pavyzdžiui, trietanolaminą.

Šis išradimas yra skirtas medžio apdorojimo mišiniams ir apdorojimo būdams, būtent tokiems, kurie sulėtina jo užsiliepsnojamą.

Anglijos patente 761195 aprašytas medienos atsparumo ugniai padidavimo būdas, kuris susideda iš medienos įmirkymo tetrakis (oksimetil) fosfonio druskos, toliau vadinamos TOF, ir polifunkcinio azoto turinčio organinio junginio (Carba dalinai polimerinto jo reakcijos produkto) tirpalu ir po to vykdomos polimerizacijos. Polifunkcinio junginio pavyzdys - šlapalas ir melaninas ir jų oksimetilinti ir alkiloksimetilinti dariniai. Šlapalo, trimetilolmelaninio (product BT 309 British Industrial Plastics - Anglijos plastmasių pramonės produktas BT309) naudojimas yra patvirtintas pavyzdžiais. Įmirkymo skystio pH galima reguliuoti karbonatu arba trietanolaminu, kuris taip pat gali veikti kaip katalizatorius. Mes nustatėme, kad įmirkymo tirpalas, šviežiai pagamintas iš druskos TOF, šlapalo, trietanolamino, turi neilgą veikimo trukmę. Stovint prasideda jo rišimasis. Priešlaikinis rišimasis ir yra pagrindinė problema. Dėl priešlaikinio rišimosi sutrumpėja įmirkymo vonios skystio veikimo laikas, kartu sumažėja medienos kiekis, kuris gali būti apdorojamas tam tikru skystio tūriu.

Mes nustatėme, kokių būdu galima padidinti įmirkymo skysčio stabilumą, naudojant specialius galimai alkilintus oksimetilmelaminus.

Pagal šį išradimą galima gauti medienos apdorojimo jos užsiliepsnojimui sulėtinti mišinį, kurį sudaro junginys TOF ir triazino junginys, kuris gali būti dalinai alkilintas oksimetilaminas, kurio kietėjimo laikas, kaip žemiau nurodyta, ne mažiau 40 min., esant 70°C temperatūrai, arba turintis vienam triazino branduoliui tenkančias vidutiniškai 3,5-6 galimai alkilintas oksimetilines grupes, polifunkcinis azoto turintis junginys, kuriame yra mažiausiai 2 N-H grupės, pavyzdžiui, šlapalas, ir bazė pavyzdžiui, organinė bazė, tokie kaip trietanolaminas.

Šis išradimas taip pat įgalina gauti šio mišinio tirpalą vandenyje. Šiame išradime taip pat pateikiamas medžio nešiklių, kuriais yra mediena arba iš jos pagamintas produktas, apdorojimo būdas, kurį sudaro nešiklių įmirkymas nurodytu tirpalu ir po to įmirkytų nešiklių džiovinimas, pavyzdžiui, polimerizacijai įvykdyti.

Junginys TOF paprastai yra druska, pavyzdžiui, vienbazė arba dvibazė stiprios rūgšties druska, tokia kaip TOF chloridas, TOF sulfatas, arba silpnos rūgšties, pavyzdžiui, organinės karboninės rūgšties druska, tokia kaip TOF acetatas arba formiatas. Gali būti naudojami TOF fosfatas arba TOF druskų mišiniai, bet geriau jų nenaudoti. TOF junginys taip pat gali būti mažiausiai dalinai neutralinta TOF druska, tokia kaip TOF "hidroksidas" arba tris (oksimetil)

fosfinoksidas. TOF junginys taip pat gali turėti nedidelį laisvo formaldehido kiekį. Junginys turi 4 oksimetilines grupes, tenkančias P atomui, ir nebuvo kondensuojamos bet kurio azoto junginio atveju arba pats vienas.

Galimai iš dalies alkilintas oksimetilmelaminas turi 135 triazino branduolius ir tris amino grupes 2, 3, 6 padėtyse. Būna prijungtos vidutiniškai 3,5-6, atskirai imant 4-5,5 oksimetilinės grupės, ir šios oksimetilinės grupės gali būti mažiausiai jų alkilo eterių pavidalu. Triazino rišimosi laikas paprastai yra ne mažiau, kaip 40 minučių, esant 70°C temperatūrai. Rišimosi laikas buvo nustatytas tokiu būdu. Prie inde esančio 20 g vandeninio triazino tirpalo, turinčio 80% kietų medžiagų, buvo pridėta 0,8g 50 svorio % koncentracijos cinko nitrato heksahidrato vandeninio tirpalo ir maišoma iki buvo gautas šviesus tirpalas, po to inde esančio tirpalo temperatūra buvo palaikoma lygi 70°C, naudojant tam reikalui termostatuojamą vonią, iki tokio laiko momento (toliau vadinamo rišimosi laiku), kai buvo pasiektas toks rišimosi laipsnis, kuriam esant medžiagos nebebuvo galima maišyti metaline lentele. Pradinės šviesaus tirpalo pH dydis paprastai būna 5,8-6,2. Esant reikalui vandeninio triazino tirpalo arba šviesaus tirpalo pH dydis gali būti reguliuojamas dedant azoto rūgštį arba natrio šarmą, kol šviesaus tirpalo pH pasidaro 5,8-6,2. Rišimosi laikas esant 70°C temperatūrai paprastai būna 40 minučių - 10 valandų, pavyzdžiui, nuo 40 minučių iki 6 valandų, toks kaip 40-200 arba 40-140 ir, atskirai imant 40-75 minutes arba 70-140

minučių. Mažiausiai kai kurios iš oksimetilinių grupių, esančių triazine, buvo eterifikuotos, pavyzdžiui, nuo 10 iki 100% ir, atskirai imant, nuo 30 iki 80% arba nuo 30% iki 60%. Buvo eterifikuojama alkilinėmis grupėmis, pavyzdžiui, turinčiomis 1-10, atskirai imant, 1-5 anglies atomus, pavyzdžiui, metilinėmis, etilinėmis ir butilinėmis grupėmis. Eterifikacijos laipsnis didėja didėjant oksimetilinių grupių kiekiui, tenkančiam triazino branduoliui. Esant vidutiniam oksimetilinių grupių kiekiui 4,5-5,5 alkilinimo laipsnis gali sudaryti 30-60%, esant vidutiniam grupių kiekiui 5,6-6, laipsnis gali būti 60-90%. Triazinas gali vidutiniškai turėti 3,5-6, geriau 4-5,5, alkoksietilines ir oksietilines grupes, tenkančias vienai molekulei, vidutiniškai 0,1-4, atskirai imant, 0,5-2 arba 1-3,5 ir ypač 1,5-3,5 oksimetilinių grupių, tenkančių vienai molekulei, ir vidutiniškai 1-5,9, atskirai imant, 4-6 arba 1,5-5, geriau 1,5-3,5 alkoksietilinių grupių, tenkančių vienai molekulei. Oksimetilinių grupių skaičius, tenkantis triazino branduoliui, ir jų eterifikavimo laipsnis paprastai būna pagrįstas formaldehido ir alkoholio, naudojamų jų gamybai, molekulių skaičiavimui, bet taip pat gali būti nustatomas fizikiniais ir cheminiais analizės metodais. Eterifikacija gali būti įvykdyta panaudojant reakcijoje oksimetilmelaminą su atitinkamu alkanoliu, dalyvaujant rūgštiniam katalizatoriui. Triazino junginys būna, geriau, monomero pavidalu, bet taip pat gali būti žemo molekulinio svorio monomero savaiminis kondensatas; geriau, kad triazino

junginys būtų sudarytas iš 55-100%, atskirai imant, 70-90% monomero ir 45-0%, pavyzdžiui 30-10% savaiminio kondensato. Rinkoje parduodamų galimai alkilintų oksimetilmelaminų pavyzdžiai yra tokie: parduodamas firmos British Industrial Plastics markės BT 370, kurio rišimosi laikas esant 70°C temperatūrai, yra lygus 264 minutėms, ir iš dalies alkilinti heksametilalmelaminai, tokie kaip Cibamin Mh 1000 GB, parduodamas firmos Ciba Geigy, kurio rišimosi laikas, esant 70°C temperatūrai, yra lygus 290 minučių. Bet geriau yra iš dalies metilintas oksimetilmelaminas toks, kurį parduoda firma British Industrial Plastics ir kurio markė BT 336: jo rišimosi laikas 70°C temperatūroje yra 50 minučių; arba toks, kurį parduoda firma Ciba Geigy ir kurio markė hyofix SN- rišimosi laikas 70°C temperatūroje yra 108 minutes.

Polifunkcinis azoto turintis junginys, kuriame yra mažiausiai 2 grupės N-H, geriau mažiausiai 1 ir ypač 2 grupės  $NH_2$ , paprastai yra toks, kuris gali reaguoti su junginiu TOF ir/arba triazino junginiais vandeniniuose tirpaluose ir ypač toks, kuris iššaukia medienos brinkimą vandeniniame tirpale. Polifunkcinis junginys skiriasi nuo triazino junginio ir paprastai yra neciklinis ir neturintis metilolinių grupių. Pirmiausia neturi būti šlapalo ir formaldehido kondensatų. Pageidaujamų junginių pavyzdžiai - šlapalas, jis labiausiai pageidaujamas, guanidinas, biuretas, cianamidas, diciandiamidas ir semikarbazidas.

Mišinys paprastai yra toks, kurio vandeninio tirpalo, pavyzdžiui, esant jame 20-60% kietų medžiagų pH yra 4-8,5 ir,

atskirai imant, esant jame 52% kietų medžiagų, yra 6-7,5. Tirpalo pH paprastai yra nuo 4 iki 8,5, pavyzdžiui, 5,0-7,5, ypač nuo 6,0 iki 7,2 ir, atskirai imant, 6,5-7. Kuo žemesnis rūgštingumas, tuo didesnis įmirkymo vonios stabilumas, bet ir tuo lėtesnis įmirkyto medžio rišimasis. Norima pH reikšmė paprastai gaunama dedant tokį TOF junginį, kaip druska, reguliuojant jo pH dedant šarmo, paprastai šarminio metalo hidroksido, karbonato, bikarbonato arba fosfato, tokio kaip divalenčio metalo fosfatas ir/arba tretinis organinis aminas, toks kaip trialkilaminas, turintis galimai pakeistą hidroksilą 3-12 anglies atomais ir 0-3, atskirai imant, 3 hidroksilinėmis grupėmis, tokiomis kaip trietilaminas, tripropanolaminas ir, atskirai imant, trietanolaminas. Kaip bazė, galinti sudaryti tirpale buferį, pageidautinas yra fosfatas arba organinis aminas. Bazės kiekis paprastai dedamas toks, kuris yra reikalingas reikiamam pH gauti. Tačiau net ir esant pastoviems likusių ingredientų tūriams dėl TOF junginių pH kitimo gali reikėti dėti skirtingus bazės kiekius. Įmirkymo tirpalai pagal šį išradimą gaunami tirpale maišant TOF druską ir bazę, po to su šiuo tirpalu sumaišant triazino junginį ir šlapalą. Tokiu būdu gali būti gaunami sumaišant kai kurias ir, geriau, visas komponentes dviejų pakuočių, kurių pirmojoje pakuotėje yra druska ir bazė, o antrojoje - triazino junginys ir šlapalas; tokios dvi komponentių pakuotės yra kitas šio išradimo aspektas. Pagal šį išradimą mišiniai gali turėti 1-15, pavyzdžiui, 6-15 dalių, atskirai imant, 6-12 dalių triazino junginio, 2-20

dalių, pavyzdžiui, 5-15 dalių ir, atskirai imant, 7-11 dalių šlapalo Carba kito polifunkcinio junginio N ekvivalentinių kiekių), 10-30 dalių, pavyzdžiui, 15-25 dalis TOF junginio, sakysim, TOF chlorido, arba ekvivalentinį kiekį TOF druskų, ir 2-30 dalių, pavyzdžiui, 5-18 dalių ir, atskirai imant, 10-18 dalių trietanolamino Carba kitos bazės ekvivalentinį kiekį). Pageidautini tokie kiekvieno iš ingredientų dalių kiekiai, esančių pagal šį išradimą, kuriems esant šios dalys yra procentiniai kiekiai tirpaluose. Triazinas, šlapalas, TOF junginys ir trietanolaminas turėtų būti paimti tokiais santykiais 1-15:10-30:2-20:2-30 ir, atskirai imant, 6-15:5-15:15-25:5-18. Tirpale turi būti apskaičiuotų bendram kiekiui sausų medžiagų - druskos TOF, trietanolamino, šlapalo ir triazino junginio - svoriai), 5-30%, pavyzdžiui, 10-30% ir, atskirai imant, 20-30% trietanolamino Carba kitos bazės ekvivalentinis kiekis), 5-30%, pavyzdžiui 10-25% ir, atskirai imant, 15-25% šlapalo, 5-30%, pavyzdžiui, 10-27% ir, atskirai imant, 15-25% triazino junginio ir 30-50%, pavyzdžiui, 30-40% ir, atskirai imant, apytikriai 35% grupės TOF junginyje TOF. Šlapalo ir triazino junginio (neįskaitant vandens ir bazės kiekio), apskaičiuotų išimtinai pagal bendrą grupės TOF kiekį, tirpaluose gali būti 6-30%, pavyzdžiui, 13-30%, atskirai imant 17-25% šlapalo, 6-35%, pavyzdžiui, 15-35% ir, atskirai imant, 20-30% triazino ir 35-75%, pavyzdžiui, 40-65% ir, atskirai imant, 45-55% TOF grupės. Tokiu būdu kiekvienoms 22 dalims TOF chlorido Carba kitų TOF junginių ekvivalentiniams kiekiams) tirpaluose gali būti 2-16,



pavyzdžiui, 5-16 ir, atskirai imant, 9-16 dalių trietanolamino Carba kitos bazės ekvivalentinis kiekis), 2-14, pavyzdžiui, 6-12 dalių triazino ir paprastai 45-75 dalys, atskirai imant, 55-65 dalys vandens. Tokiu būdu grupės TOF ir triazino junginio svorių santykiai paprastai yra lygūs 1:0,1-1, pavyzdžiui, 1:0,2-9,8, atskirai imant, 1:0,3-0,6, grupės TOF ir šlapalo Carba kitų polifunkcinių junginių ekvivalentai) svorių santykiai paprastai būna 1:0,1-1, pavyzdžiui, 1:0,2-0,8, atskirai imant, 1:0,3-0,6, ir grupės TOF ir trietanolamino Carba kitų bazų ekvivalentai) svorių santykiai paprastai būna 1:0,1-1, pavyzdžiui, 1:0,2-0,9, atskirai imant, 1:0,5-0,9.

Tirpalai, pagal šį išradimą, paprastai gaminami prieš pat naudojimą ir po to laikomi, geriausia, kambario arba žemesnėje temperatūroje, pavyzdžiui, 0-30°C ir, atskirai imant, 0-20°C; kuo žemesnė laikymo arba naudojimo temperatūra, tuo yra didesnis vonios stabilumas.

Tirpalai pagal šį išradimą paprastai turi 15-90%, pavyzdžiui, 30-75% ir, atskirai imant, 40-70% ir net 40-60% kietų medžiagų. Galutinis tirpalas yra paruošiamas geriausiai koncentrato pavidalu ir laikomas toks iki tol, kol reikės jį naudoti medienai įmirkyti. Prieš pat medienos mirkymą jis yra praskiedžiamas vandeniu. Mirkymo tirpale paprastai būna toks kietų medžiagų kiekis: 1-60%, pavyzdžiui, 2-30%, atskirai imant, 2-15% arba 5-10%. Medinis nešiklis, kurio užsiliepsnojimą reikia sulėtinti, gali būti atkirstas arba atpjautas rastų arba statybinio miško pavidalu, atskirai

imant, minkšta mediena, tokia kaip pušis, kiparisas, raudonasis kedras ir kenis, arba kieta mediena, tokia kaip ąžuolas, gali būti, pavyzdžiui, stulpelių, lentų, tašų arba malksnos pavidalu, arba nešikliais gali būti medžio dirbiniai, iš jų padaryti gaminiai, turintys didžiąją dalį pradinės medienos pluoštinės struktūros, taip pat nešikliais gali būti kietos arba pusiau kietos lentos, pagamintos iš dalelių (gali būti padengtų derva), presuojant tas daleles, tokios kaip fanera, medžio drožlių plokštė, kietas kartonas ir lentų gabalėliai, bet ne popierius ir ne kartonas. Esant reikalui, medžio dirbiniai gali būti apdorojami tirpalais pagal šį išradimą, prieš jų presavimą. Medžio nešiklio storis turi būti 0,05-10 cm, pavyzdžiui, 0,2-10 cm, bet geriau 0,2-2 cm.

Mediena (įskaitant iš jos pagamintus dirbinius) gali būti apdorojama keliais būdais. Pagal šį išradimą mediena (arba jos gamini) galima panardinti į tirpalą arba tepti tirpalu. Apdorojimas trunka tol, kol tirpalas pakankamai įsigeria. Tačiau geriau yra taikyti vakuuminio įmirkymo ir/arba įmirkymo slėgiant technologiją, kuri skirta medienai visiškai įmirkyti. Realizuojant įmirkymo slėgiant technologiją sudaromas celiuliozinio nešiklio ir vandeninio tirpalo kontaktas, slėgis pakeliamas virš atmosferinio ir medžiagai tebesant kontakte su tirpalu, slėgis sumažinamas iki atmosferinio slėgio. Slėgis ir išlaikymo, esant padidintam slėgiui, laikas yra parenkami tokie, kad būtų gautas reikiamas sugėrimas. Geriau medieną išvakuuoti prieš

jai kontaktuojant su tirpalu arba po kontakto su vandeniniu tirpalu sudarymo, arba abiem atvejais. Pavyzdžiui, nešiklis gali būti dedamas į kamerą, slėgis kameroje sumažinamas, pilama mirkymo tirpalo, paprastai turinčio kambario temperatūrą, tiek, kad padengtų mišinį, slėgis didinamas tiek, kad pasidarytų aukštesnis už atmosferinį, laikoma tokioje būsenoje, ir po to slėgis sumažinamas iki atmosferinio, o tirpalas išpilamas iš kameros, po to gali būti trumpas sumažinto slėgio periodas. Kaip variantas, pradinio slėgio sumažinimo gali nebūti. Technologija, kurią įgyvendinant naudojamas ir nenaudojamas pradinis slėgio sumažinimas, yra žinoma kaip padidinto slėgio kameros technologija ir kameros su praretinimu technologija ir yra aprašyta: "Medienos išlaikymas", W.P.K. Findley, išleista Black 1962, pp. 36-41, ir "Medienos išlaikymas" G.M. Hunt and Garratt, 3rd. Ed. American Forestry Series, Mc Graek 1967.

Išigėrimą į medžiagą įtakoja triazino junginio, TOF junginio ir šlapalo koncentracija vandenyje, slėgių dydžiai, išlaikymo, esant žemesniam už atmosferinį ir aukštesniam už atmosferinį slėgiams, laikas ir medienos prigimtis. Padidinus koncentraciją arba slėgį virš atmosferinio, išlaikymo, esant slėgiui aukštesniam už atmosferinį, laiką, padidėja aktyvių komponentų išigėrimas į medžiagą. Pakeitus nešiklį tokiu, kuris turi didesnę sugėrimo gebą, sugėrimas padidėja. Panašiai būna ir apdorojant mažesnio skerspjūvio celiuliozinę medžiagą. Išigėrimo į nešiklį dydžiai, išreikšti bendru kiekiu kietų medžiagų, išigėrusių iš tirpalo į vieną kubinį

metrą nešiklio, gali keistis nuo 10 iki 2000  $\text{kg/m}^3$ , priklausomai nuo nešiklio ir nuo reikalingo atsparumo ugniai laipsnio. Pateiktos išigėrimo į medieną dydžių reikšmės yra paskaičiuotos nuo pradinės medžiagos, turinčios 7% drėgmės, kiekio.

Vakarų raudonojo kedro medienos, pavyzdžiui, esančios malksnos pavidalu, sugėrimas yra 10-400  $\text{kg/m}^3$ ; pageidautini dydžiai yra 10-30  $\text{kg/m}^3$  arba 30-50  $\text{kg/m}^3$ , arba 50-300  $\text{kg/m}^3$  (atskirai imant 60-200  $\text{kg/m}^3$ ). Esant čia nurodytiems sugėrimo dydžiams gaunamos atitinkamai tokios atsparumo ugniai klasės 3,2 arba 1 (atsparumo ugniai klasė yra atsparumas ugnies paviršiniam išplitimui pagal B 476, 7 dalį, nustatytas esant mažam masteliui - 1971 m). Sugėrimo reikšmės, apskaičiuotos TOF grupės kiekiu kubiniam metrui nešiklio, sudaro vieną trečdalią aukščiau nurodytų skaičių ir yra išreiškiamos fosforo, tenkančio vienam kubiniam metrui nešiklio, svorio dydžiu, šiuo atveju sugėrimo reikšmės sudaro vieną dešimtadalią aukščiau nurodytų skaičių. Esant vakuumui, žemesniam nei 0,5 barų ( $5000 \text{ kg/m}^2$ ), pavyzdžiui, 0,05-0,4 barų ( $500-4000 \text{ kg/m}^2$ ), išlaikymo laikas paprastai būna 5-30 arba 12-30 minučių. Paprastai, esant slėgiui, mažesniam už atmosferinį, išlaikymas būna nuo penkių minučių iki dviejų valandų. Esant slėgiui, aukštesniam nei atmosferinis - nuo 2 barų iki 20 barų, pavyzdžiui, 5-15 barų ( $20000-200000 \text{ kg/m}^2$ , pavyzdžiui, nuo 50000 iki 150000  $\text{kg/m}^2$ ) išlaikymas būna nuo 10 valandų iki 5 minučių, pavyzdžiui, nuo 5 valandų iki 10 arba 20 minučių, pavyzdžiui, tinka išlaikymas nuo 2 valandų

iki 30 minučių, šiuo atveju ilgesni išlaikymai būna esant žemesniems slėgiams ir ilgesni išlaikymai būna silpnai sugeriančios medienos atveju, negu gerai sugeriančios medienos atveju. Slėgis, žemesnis už atmosferinį, ir išlaikymo laikai, kurie būna po didesnių už atmosferinį slėgių, yra ribose, kurios nustatytos prieš apdorojimą, kuris vykdomas esant slėgiui, didesniau už atmosferinį.

Tuo atveju, kai nešiklis, tai yra mediena (arba iš jos pagamintas produktas), buvo įmirkytas pagal šį išradimą, jis yra išdžiovinamas taip, kad jame liktų apytikriai toks drėgmės kiekis, kuris buvo prieš jį apdorojant, pavyzdžiui, 2-25%. Džiovinanti galima kaitinant 50-100°C temperatūroje, esant santykinei drėgmei 25-95%, pavyzdžiui, 25-75% arba 50-95%. Džiovinama, geriau, tol, kol svoris nustoja kisti. Galima džiovinanti ir 20-25°C temperatūroje, paprastai esant santykinei drėgmei 20-60%, pavyzdžiui, 0,5-2 mėnesius. Geriau naudoti programuojamą džiovinimą, prasidedantį 50-80°C temperatūroje, esant 50-95% santykinei drėgmei ir pasibaigiantį 60-85°C temperatūroje, esant 25-50% santykinei drėgmei. Druskų stabilumui padidinti po džiovinimo gali būti kietinama, pavyzdžiui, naudojant amonio junginį arba specialiai kaitinant. Kietinti galima įmirkant skysto amonio junginio tirpalu, atskirai imant, kai mišinio pH 7-8, pavyzdžiui, naudojant aukščiau aprašytą įmirkymo technologiją, tačiau būtina pasiekti, kad sugertų medžiagų išplovimas amonio junginio tirpalu būtų minimalus. Jeigu to nebus pasiekta, sumažės nešiklio atsparumas ugniai. Tokiu

būdu, geriausia būtų, jei nešiklis kontaktuotų tiksliai su tokiu amonio junginio vandeninio tirpalo arba skysto amonio junginio kiekiu, kurį jis absorbuotų visą.

Po džiovinimo režimo arba vietoje džiovinimo režimo, kuris yra aukščiau aprašytas, kietinti galima kaitinant 100-180°C temperatūroje, pavyzdžiui, nuo 100 iki 150°C temperatūroje kietinti nuo 10 minučių iki 2 valandų, pavyzdžiui, 100-130°C temperatūroje 15-70 minučių. Kietinant kaitinimo būdu santykinė drėgmė turi būti 50-95%, kadangi tik esant tokiai drėgmei galima labiausiai sumažinti medienos išsikraipymą, arba po džiovinimo galima medieną rekondicionuoti arba sukietinti, suteikiant jai pradinę drėgmės kiekį. Manoma, kad karštai kietinant tarp junginio TOF, šlapalo ir triazino junginio, taip pat su hidroksilinėmis grupėmis celiuliozės substrate susidaro skersinės jungtys, dėl to iš medžio, kietinto kaitinant, išsiskiria mažiau fosforo, negu iš kambario temperatūroje išdžiovinto medžio. Po sukietinimo padidintoje temperatūroje medžiui leidžiama atvėsti. Kietinti aukštesnėje temperatūroje yra geriau nededant amonio junginio arba nededant melaminformaldehidinės dervos kietėjimą greitinančių priedų, tokių kaip amonio druskos arba tretinio amonio druskos arba metalų druskos, kurioms hidroliziantis susidaro rūgštys, tokios kaip stiprių rūgščių divalenčių metalų druskos, pavyzdžiui, cinko nitratas arba magnio chloridas. Geriausia kartu džiovinti ir kietinti esant padidintai temperatūrai, t.y., kaip aukščiau aprašyta, 50-100°C temperatūroje, esant

25-95% santykinei drėgmei, ypač esant nurodytam programuoto džiovavimo režimui.

Įmirkytas sukietintas medis yra atsparesnis ugniai, negu neapdorotas, ir gali būti atsparesnis grybų, ardančių medieną, poveikiui. Pagal šį išradimą apdorota mediena, ją ilgai išsūdant, žymiai mažiau praranda atsparumo ugniai, nei mediena, apdorota apsaugančiu nuo ugnies amonio fosfatu.

Išradimas iliustruojamas pavyzdžiais, kuriuose triazina A-E yra tokie: Visos medžiagos, kurios sudaro iš dalies metilintų oksimetilmelaminų vandeninius tirpalus, parduodamos rinkoje. Triazina A, C, E buvo gauti iš firmos British Industrial Plastics (Birmingemas, Anglija) kaip medžiagos, žymimos BT 336, 370 ir 309. Triazina B ir D gauti iš firmos Siba-Dzeiki (Daksfordas, Anglija) kaip produktai, žymimi atitinkamai hyofix SN ir Cibamin Mh 1000 GB.

Kietinimo laikas buvo nustatytas 70°C temperatūroje, kaip aprašyta aukščiau, nereguliuojant pH. Šiuo atveju skaidraus tirpalo pH buvo: triazino ABE 5,8-6,2, triazino C 4,8, triazino D 5,6.

#### 10-12 pavyzdžiai

Tirpalai buvo pagaminti kaip ir 8 pavyzdyje, tiksliai su skirtingais šlapalo kiekiais. Tirpalų stabilumas, kaip ir 8 pavyzdžio atveju, buvo nustatomas kambario temperatūroje. Gauti tokie rezultatai.

| Pavyzdys | Šlapalo dalys | pH  | Gelio susidarymas, dienomis |
|----------|---------------|-----|-----------------------------|
| 10       | 12            | 5,6 | 10                          |
| 11       | 9             | 5,6 | 10                          |
| 12       | 6             | 5,5 | 14                          |

### 13-17 pavyzdžiai

Tirpalai buvo pagaminti, kaip 8 pavyzdyje, tiksliai su kintamais triazino A kiekiais. Tirpalų pH ir stabilumas, kaip ir 8 pavyzdžio atveju, buvo nustatomi kambario temperatūroje.

Gauti tokie rezultatai:

| Pavyzdys | Triazino A dalys | pH  | Gelio susidarymas, dienomis |
|----------|------------------|-----|-----------------------------|
| 13       | 15               | 5,9 | 8                           |
| 14       | 11,5             | 5,6 | 8                           |
| 15       | 9                | 5,8 | 8                           |
| 16       | 6                | 5,9 | 9                           |
| 17       | 3                | 5,9 | 9                           |

### 18 pavyzdys

Stabilumui skirtingose sąlygose nustatyti buvo pagaminti, taip kaip 1 pavyzdyje, ir išlaikyti skirtingose temperatūrose 5 atskiri tirpalai.



| Pavyzdys | Triazinas | Laikas dienomis |                 |
|----------|-----------|-----------------|-----------------|
|          |           | susidrumstimo   | želatinizacijos |
| 1        | A         | 10              | 12              |
| 2        | B         | 10              | 10-14           |
| 3        | C         | 14              | 15-16           |
| 4        | D         | 14              | 17              |
| Palyg. A | E         | 7               | 8               |

Papildomai triazinui C, tiksliai dėl maišymo tirpalai 1 ir 2 staigiai susidrumstė, dėl to virš nedidelio baltų nuosėdų kiekio susidarė skaidrus skystis. Skaidrus skystis ir liko skaidrus, kol po 14 dienų susidrumstė.

#### 5-9-pavyzdžiai

Tirpalai buvo pagaminti kaip ir 1 pavyzdyje, tiksliai su kintamais trietanolamino kiekiais, ir buvos nustatytas jų stabilumas. Šių tirpalų temperatūra nebuvo pastovi. Pavyzdžiai buvo laikomi visi kartu laboratorijoje esant kambario temperatūrai. Kiekvieno įmirkymo skysčio buvo matuojamas pH ir nustatomas želatinizacijos laikas.

Gauti tokie rezultatai:

~~ 17 ~~

|          |                |    |                  |
|----------|----------------|----|------------------|
| Pavyzdys | Trietanolamino | pH | Želatinizacijos  |
|          | dalys          |    | laikas, dienomis |

|   |      |         |      |
|---|------|---------|------|
| 5 | 15   | 7       | 13   |
| 6 | 11,5 | 6,7-6,8 | 11   |
| 7 | 9    | 6,6     | 7-10 |
| 8 | 6    | 6,4     | 7-10 |
| 9 | 3    | 5,7     | 5    |

#### 10-12 pavyzdžiai

Tirpalai buvo ruošti, kaip ir 8 pavyzdyje, tiksliai su skirtingais šlapalo kiekiais, ir jų stabilumas buvo nustatytas, kaip ir 8 pavyzdyje, kambario temperatūroje.

Gauti tokie rezultatai:

|          |               |     |                             |
|----------|---------------|-----|-----------------------------|
| Pavyzdys | Šlapalo dalys | pH  | Gelio susidarymas, dienomis |
| 10       | 12            | 5,6 | 10                          |
| 11       | 9             | 5,6 | 10                          |
| 12       | 6             | 5,5 | 14                          |

#### 13-17 pavyzdžiai

Tirpalai buvo ruošti, kaip ir 8 pavyzdyje, tiksliai su skirtingais triazino A kiekiais, ir jų stabilumas buvo nustatytas, kaip ir 8 pavyzdyje, kambario temperatūroje.

Gauti tokie rezultatai:

| Pavyzdys | Triazino A<br>dalis | pH  | Gelio susidarymas,<br>dienomis |
|----------|---------------------|-----|--------------------------------|
| 13       | 15                  | 5,9 | 8                              |
| 14       | 11,5                | 5,6 | 8                              |
| 15       | 9                   | 5,8 | 8                              |
| 16       | 6                   | 5,9 | 9                              |
| 17       | 3                   | 5,9 | 9                              |

#### 18 pavyzdys

Turint tikslą nustatyti tirpalų, pagamintų kaip 1 pavyzdyje, stabilumą skirtingose temperatūrose, buvo pagaminti kaip ir 1 pavyzdyje 5 tirpalai.

Gauti tokie rezultatai:

| Temperatūra, °C            | Želatinizacijos laikas, dienomis |
|----------------------------|----------------------------------|
| 40                         | 1,5                              |
| 25                         | 12                               |
| kambario temperatūra       | 14                               |
| lauko temperatūra (vasarą) | 21-25                            |
| 15                         | 40-42                            |

#### 19-22 pavyzdžiai

Buvo pagaminti trys įmirkymo tirpalai taip, kaip 1 pavyzdyje. Po to tirpalams, atitinkamai 20, 21 ir 22 gauti,

aukščiau nurodyti tirpalai buvo praskiesti tokiais vandens kiekiais, kurie sudarė: vieną trečdalį įmirkymo tirpalo svorio, kiekį, lygų įmirkymo tirpalo kiekiui, ir kiekį, tris kartus didesnę už įmirkymo tirpalo kiekį.

Keturi tirpalai (įmirkymo 1 tirpalas ir 20-22 tirpalai), kurių santykinės koncentracijos 4:3:2:1, buvo naudojami kiekvienas atskirai, medienai įmirkyti ir nustatytas medienos atsparumas ugniai. Procesas buvo vykdomas taip. 100% pleišto pavidalo vakarų raudonojo kedro granulių, 100% pleišto pavidalo malksnos, gautos iš medienos šerdies (parduoda firma John Brash ir Co, Geinsbors, Anglija kaip ir pirmą rūšį Blue habel Certigrade malksnos), kurios matmenys  $40 \times 10 - 30 \times$  vidutiniškai 0,5 cm ir drėgmės kiekis 7%, buvo 15 min. įmirkoma pagal pilno įmirkymo technologiją vakuumuojant malksną esant 0,2 barams ( $2000 \text{ kg/m}^2$ ) (t.y. išretinimas 0,8 barų), malksna buvo padengta tirpalu, po to, esant slėgiui 12 barų ( $120000 \text{ gm/m}^2$ ), 1 valandą skystis buvo pilamas per malksną, toliau sekė 15 min. išretinimas, esant 0,2 barams ( $2000 \text{ kg/m}^2$ ), ir po to skysčio pašalinimas iš malksnos. Po to malksna buvo per 1 mėnesį išdžiovinama iki 7% drėgnumo ore, esant  $20-25^\circ\text{C}$  temperatūrai ir santykinėi drėgmei 30-40%. Remiantis malksnos svorio padidėjimu buvo apskaičiuojamas iš tirpalo į kiekvieną malksną buvo apskaičiuotas sugertas chemikalų kiekis. Buvo išbandytas malksnos paviršinis atsparumas ugniai. Bandymas buvo atliekamas pagal ugnies plitimą mažų matmenų paviršiumi (BS 476, 7 dalis, 1971 m.).

Gauti tokie rezultatai:

| Pavyzdys | Įmirkymo tirpalas | Sugertas chemikalų kiekis, $\text{kg/m}^3$ | Klasė pagal BS 476, 7 dalis |
|----------|-------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|
| 19       | 1                 | 186                                        | 1                           |
| 20       | 20                | 148                                        | 1                           |
| 21       | 21                | 102                                        | 1                           |
| 22       | 22                | 84                                         | 1-2                         |

#### 23 pavyzdys

Buvo pakartotas 22 pavyzdžio atveju vykdytas procesas, tiksliai visiškai įmirkymo kameroje technologija buvo pakeista visiškai malksnos panardinimu į 22 tirpalą, išlaikant jame 1,5 valandos. Chemikalų sugėrimas buvo  $17 \text{ kg/m}^3$ , atsparumas ugniai - 3 klasė.

#### 24 pavyzdys

Buvo pakartotas 19 pavyzdžio atveju vykdytas procesas, pakeičiant visiškai įmirkymo kameroje technologiją malksnos tepimu su teptuku skysčiu 1 tol, kol ji buvo prisotinta. Chemikalų sugėrimas buvo apytikriai  $53 \text{ kg/m}^3$ , atsparumas ugniai - 2 klasė.

#### 25 pavyzdys

Įmirkymo tirpalas buvo paruoštas taip, kaip 1 pavyzdyje, po to praskiestas vandeniu, imant 15 dalių 1 pavyzdžio tirpalo ir 85 dalis vandens. Naudojant šį praskiestą tirpalą buvo pakartotas procesas, vykdytas 19 pavyzdžio atveju, tiksliai šiuo atveju buvo naudotas programuotas džiovinimas, kurį atliekant įmirkyta malksna buvo kaitinama, pradžioje 60°C temperatūroje, esant santykinei drėgmei 70%, džiovinimo pabaigoje - 75°C temperatūroje, esant santykinei drėgmei 30%. Džiovinimo trukmė 7 dienos. Džiovinant įvyko šio toks TOF išsiskyrimas. Vidutinis chemikalų sugėrimas buvo 40 kg/m<sup>3</sup> ir TOF apdorotos malksnos, išbandžius ugnimi pagal BS 476, 7 dalį (1971 m.), buvo priskirtos 2 klasei ir išbandandžius ugnimi, panašiai standartiniam užsiliepsnojimo bandymui (JAV, ASTM 108/54), priskirtos C klasei.

Apdorota malksna, palyginti su neapdorota, turėjo tą patį lenkimo stiprumą, atsparumą smūgiui ir kietumą. Malksnos, apdorotos rinkoje parduodama apsaugančia nuo ugnies priemone - amonio fosfatu - po 24 valandas trukusios ekstrakcijos Soksleto aparate, atveju fosforo, buvusio joje, nuostoliai sudarė 75%, tuo tarpu malksnos, apdorotos TOF, atveju fosforo nuostoliai buvo 16%.

## IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Medienos apdorojimo, jos atsparumui ugniai padidinti, mišinys, turintis (i) tetrakis- fosfonio junginį, šlapalą ir trietanolaminą, besiskiriantis tuo, kad būtų padidintas stabilumas jame papildomai yra (ii) triazino junginys alkilinto metilomelamino, turinčio nuo 3,5 iki 6 hidroksimetilinių grupių, tenkančių triazino branduoliui, pavidalu ir kurio kietėjimo laikas 70°C temperatūroje yra ne mažiau 50 minučių, be to, mišinyje yra 58 masės dalys tetrakis- fosfonio junginio 80%-tinio vandeninio tirpalo ir 3-15 masės dalių triazino, 6-12 masės dalių šlapalo ir 3-15 masės dalių trietanolamino, o 50%-tinio vandeninio tirpalo pH yra 5,8-6,2.

2. Medienos apdorojimo, jos atsparumui ugniai padidinti, mišinys pagal apibrėžties 1 p., besiskiriantis tuo, kad kaip tetrakis- fosfonio junginys naudojamas fosfonio endo-hidroksimetilchloridas esant tokiems komponentų kiekiams (masės dalys): (i) fosfonio hidroksimetilchlorido - 22, trietanolamino - 9-15, šlapalo - 6-12, (ii) triazino junginio - 6-12.

3. Medienos apdorojimo mišinys pagal apibrėžties 1, 2 p.p., besiskiriantis tuo, kad naudoja triazino junginį,

**LT 3756 B**

~~ 23 ~~

kurio kietėjimo laikas yra 40-140 minučių, geriausia 40-75  
minutės.