

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **88400352.6**

⑥ Int. Cl. 4: **B 27 K 3/16**  
**B 27 K 3/36**

㉑ Date de dépôt: **17.02.88**

③⑩ Priorité: **20.02.87 US 17159 17.11.87 US 121623**  
**17.11.87 US 121616**

④③ Date de publication de la demande:  
**14.09.88 Bulletin 88/37**

⑧④ Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

⑦① Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE**  
**25, quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑦② Inventeur: **Gradef, Peter S.**  
**Black River Road**  
**Pottersville New Jersey 08979 (US)**

**Davison, John F.**  
**7 Walnut Street**  
**Edison New Jersey 08817 (US)**

⑦④ Mandataire: **Dutruc-Rosset, Marie-Claude et al**  
**RHONE-POULENC INTERSERVICES Service Brevets**  
**Chimie 25, Quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑥④ **Compositions destinées au traitement du bois et procédés de traitement du bois.**

⑥⑦ Composition destinée au traitement du bois caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de lanthanide en solution aqueuse et la mise en oeuvre de la composition pour le traitement du bois.

## Description

COMPOSITIONS DESTINEES AU TRAITEMENT DU BOIS ET PROCEDES DE TRAITEMENT DU BOIS

La présente invention se rapporte à une composition destinée au traitement du bois. L'invention vise également les procédés de traitement du bois avec ladite composition.

Il est connu que, dans l'état de la technique, les agents de protection du bois sont sous forme de formulations soit organiques soit aqueuses. Il existe deux classes principales d'agents de protection organiques, à savoir :

1) la créosote de houille et les solutions de créosote avec des goudrons de houille ou des huiles de pétrole et

2) les solutions d'agents de protection chimiques tels que le pentachlorophénol dissous dans un véhiculeur organique approprié.

L'un des inconvénients des agents de protection organiques est qu'ils exsudent du bois et qu'ils peuvent ensuite être lixiviés de la surface ou évaporés. Afin de compenser les pertes desdits agents de protection, il faut des rétentions initiales élevées. Dans les zones tropicales et dans les régions à fortes précipitations, l'usage des agents de protection organiques s'est révélé peu économique. Un autre inconvénient de certains agents de protection organiques est qu'ils peuvent être considérés comme agents irritants de la peau et peuvent provoquer des brûlures. En outre, les agents organiques tels que la créosote ne peuvent pas être peints et ont un aspect inesthétique. De plus, lesdits agents présentent souvent des effets secondaires toxiques.

Les agents de protection aqueux sont ceux qui contiennent les agents de protection chimiques sous forme de solutions aqueuses. Ces agents réagissent à l'intérieur du bois pour former des composés dont la solubilité peut être accrue par ajustement du pH. Lorsqu'il se produit à l'intérieur du bois des modifications chimiques conduisant à des composés de très faible solubilité, ces composés sont dits résistants à la lixiviation. Ceux qui forment des composés solubles sont dits "lixiviables".

Comme agents de protection aqueux résistant à la lixiviation et commercialisés, on peut citer : la solution de chromate de cuivre acide (ACC), la solution d'arséniate et de chromate de cuivre (CCA) et la solution d'arséniate cuivreux ammoniacal (ACA). On utilise couramment les solutions CCA. Elles forment dans le bois des composés qui sont toxiques à la fois vis-à-vis des champignons et des insectes.

Les agents de protection aqueux lixiviables comprennent les mélanges de chlorure et de chromate de zinc, de phénol, arséniate et fluorure de chrome et des composés du bore. Les agents de protection aqueux lixiviables ne peuvent être employés que pour le traitement des bois utilisés à l'intérieur ou que ne sont pas exposés à des conditions de lixiviation sévères.

L'utilisation d'agents de protection aqueux présente de nombreux avantages : propreté, possibilité de peindre le bois traité, absence d'odeur et, lorsqu'ils sont appliqués correctement, protection plus durable du bois.

L'ouvrage "Book of Standards" (1986) de l'Association "American Wood Preserver's Association" définit et décrit aux pages 1978 et 1979 les techniques, bien connues, d'application des compositions traitantes pour le bois. Parmi les techniques courantes, on peut citer le traitement sous pression, le traitement sous vide et les traitements de surface tels que immersion, pulvérisation ou application à la brosse.

Ces méthodes conduisent au résultat désiré en appliquant sur le bois des compositions ayant des propriétés de protection du bois. La description des méthodes de traitement du bois décrites dans ces pages et tout au long du livre "Book of Standards" est incorporée par référence dans la présente demande.

Les caractéristiques essentielles du traitement sous pression sont :

1. le bois est entouré d'une solution de l'agent de protection dans un réacteur fermé ;

2. une pression hydrostatique est appliquée par des moyens mécaniques pour faire pénétrer de force la solution dans les fibres du bois remplaçant l'air ou l'eau présents dans le bois ou pénétrant dans tous les espaces vides. Il est habituel d'abaisser la pression à 26 mm de mercure pour éliminer l'air contenu dans les cellules du bois. Lorsqu'on utilise une solution de CCA pour imprégner le bois, le CCA réagit à l'intérieur du bois en réduisant les sucres pour former un mélange de sels insolubles.

Le brevet US 2 565 175 de Häger décrit un procédé de traitement du bois utilisant des agents de protection spécifiques en combinaison avec des méthodes spécifiques et des conditions de pénétration et de répartition de ces agents de protection à l'intérieur du bois. L'un des agents de protection est le CCA, auquel on ajoute de l'ammoniaque pour rendre alcaline la solution traitante. L'addition de l'ammoniaque empêche la fixation rapide de l'agent de protection dans le bois. Selon la méthode décrite par Häger, on introduit l'agent de protection dans le bois et l'on veille à ce qu'il ne sèche pas durant une période pendant laquelle il ne se produit pas de fixation de l'agent de protection qui diffuse alors à travers les parois cellulaires. Ensuite, on sèche le bois.

Le brevet US 4 325 993 de Schroder décrit un procédé pour protéger le bois contre l'attaque des organismes vivants, par exemple champignons et insectes. Le procédé peut comprendre une ou deux étapes. Dans le procédé à deux étapes, il y a une étape fongicide qui consiste à introduire une solution de cuivre dans le bois et une étape insecticide qui consiste à y introduire une solution chrome-arsenic.

L'un des inconvénients d'utiliser le CCA est qu'il ne se fixe pas complètement dans le bois. Il peut se former dans la solution mise en oeuvre de la boue provenant du bois, de la corrosion ou des impuretés contenues dans les produits chimiques utilisés pour préparer la solution. Cette boue est la cause d'un dépôt solide à la

surface du bois. Ces dépôts contiennent des pourcentages variables d'arsenic et ainsi se posent des problèmes d'environnement. Ceci a été pris en considération par les normes récentes concernant le traitement du bois (AWPA 1982) (cf. Hartford, W. "The Practical Chemistry of CCA in Service", American Wood Preservers' Association Annual Meeting, 28, 29 et 30 avril 1986, pages 1-16).

Les dérivés du lanthanide sont utilisés dans la fabrication du verre, des céramiques, des peintures, des matières plastiques et du caoutchouc. Les compositions à base de composés de cérium sont connues pour posséder des effets bactéricides, par exemple les compositions comprenant du nitrate de cérium et de la sulfadiazine d'argent (Boeckx et al., Burns vol. 11, n° 5 (1985) pp. 337-342 ; Monafo, 3rd International Congress on Pharmacological Treatment of Burns, Milan, Italy, May 12-15, 1980, Panmainerva Med., vol 25, n° 3 (1983) pp. 151-154 ; Bowser et al., J. Trauma. vol. 21, n° 7 (1981) pp. 558-563 ; Monafo et al., Arch. Surg. vol 113, n° 4 (1978) pp. 397-401 ; Monafo et al. Surgery (St Louis) vol. 80, n° 4 (1976) pp. 465-473, et les compositions comprenant de l'argent activé électriquement et du stéarate de cérium (Colmano et al., 23rd Annual Meeting of the Biophysical Society (New York), Atlanta Ga., Feb. 26-28, 1979, Biophys. J. vol. 25, n° 2, part 2 (1979) p. 217A).

Les dérivés du cérium sont utilisés également comme additifs dans les matières plastiques pour emballages alimentaires.

L'un des objectifs de la présente invention est de fournir une nouvelle composition destinée au traitement du bois.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un nouveau procédé sans danger pour le traitement des bois avec des compositions hydrosolubles.

Un autre objectif de l'invention est de réaliser une liaison permanente des ions lanthanide avec les fibres du bois.

Un autre objectif de la présente invention est de retarder la combustion et d'empêcher la dégradation du bois due aux bactéries, aux insectes, aux champignons et aux conditions atmosphériques.

La présente invention répond aux objectifs précités ainsi qu'à d'autres exposés plus loin dans la description.

La présente invention a pour objet une composition destinée au traitement du bois caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de lanthanide en solution aqueuse.

L'invention concerne également un procédé de traitement du bois par imprégnation à l'aide d'une composition comprenant une solution aqueuse d'un ou plusieurs dérivés de lanthanide ou d'un ou plusieurs dérivés de différentes lanthanides. On imprègne le bois par une ou une combinaison de plusieurs techniques connues, choisies de telle sorte que l'on obtienne le degré de pénétration souhaité selon l'utilisation envisagée. C'est ainsi que l'on inclut les traitements sous pression, sous vide, les traitements de surface, tels que immersion, pulvérisation et application à la brosse, les traitements dits "en cellule pleine", comprenant à la fois un traitement préliminaire sous vide et une imprégnation sous pression conduisant à un remplissage plus ou moins complet des cavités cellulaires, ainsi que tous les autres modes de traitement connus.

Une première variante de l'invention réside dans un traitement du bois qui consiste :

- à mettre en contact le bois avec une composition comprenant une solution aqueuse d'au moins un dérivé de lanthanide pour imprégner le bois avec lesdits dérivés,
- à laisser sécher à l'air le complexe bois-solution,
- à faire vieillir le complexe bois-solution pendant une durée suffisante pour obtenir une liaison entre l'élément lanthanide et le bois.

Une autre variante du procédé de l'invention consiste :

- à soumettre le bois à un traitement sous vide,
- à introduire une composition comprenant une solution aqueuse d'au moins un dérivé de lanthanide et à mettre en contact le bois et ladite composition pendant une durée suffisante pour obtenir une liaison entre l'élément lanthanide et le bois.

Une autre variante du procédé de l'invention réside dans un procédé de traitement du bois sous pression caractérisé par le fait qu'il consiste :

- à immerger le bois dans une composition comprenant une solution aqueuse d'au moins un dérivé de lanthanide,
- à maintenir une pression élevée pendant une durée suffisante pour obtenir une liaison entre l'élément lanthanide et le bois.

L'invention concerne également une composition comprenant le bois ou les dérivés du bois et les lanthanides ou les dérivés de lanthanides.

Dans ladite composition, le lanthanide ou le dérivé de lanthanide, exprimé en oxyde de lanthanide, représentent entre environ 0,10 % et environ 5,0 % et, de préférence, entre environ 0,10 % et environ 2,0 % du poids de la composition.

Cette composition résiste à la dégradation qui se produit sur les bois, exempts de lanthanides, exposés aux organismes destructeurs du bois tels que bactéries, insectes et champignons aussi bien qu'à une pollution de l'environnement.

Selon les procédés de la présente invention, on traite le bois avec une solution aqueuse comprenant un ou plusieurs dérivés de lanthanide. On peut appliquer le traitement de protection du bois sur n'importe quelle forme ou type de bois : bois d'abattage, bois de construction, pilotis, poteaux porteurs de câbles, poteaux de clôtures, contreplaqués, lambourdes et planchers, bois pour constructions résidentielles ou commerciales,

bois de construction navale, bois de charpente, fibres pour matériaux laminés, pâte à papier, tours de refroidissement, bois pour le stockage des récoltes et le transport des denrées alimentaires. Le terme "bois", tel qu'utilisé ici, n'est pas limité à la liste ci-dessus.

5 Les dérivés de lanthanide qui conviennent sont les lanthanides : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutétium ou leurs mélanges. Les lanthanides préférés sont le cérium, le lanthane, le praséodyme et le néodyme. Le cérium peut être à l'état trivalent ou tréivalent.

10 Le cation lanthanide peut être lié à un anion inorganique tel que nitrate, chlorure, sulfate, perchlorate, phosphate ou phosphonate. Le cation lanthanide peut être lié aussi à un ligand organique, tel que carboxylate d'alkyle à faible condensation en carbone, par exemple acétate, propionate, acrylate, méthacrylate, gluconate, lactate, sulfonate d'alkyle ou phosphonate d'alkyle. Les dérivés à ligands à la fois organique et inorganique conviennent aussi à la présente invention.

15 Les dérivés de lanthanide peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec d'autres agents de traitement du bois, tels que agents ignifugeants, agents colorants, agents anti-craquelures, agents anti-statiques, stabilisateurs dimensionnels, agents filmogènes, agents amollissants du bois et d'autres agents biocides, tels que fongicides, bactéricides, herbicides, insecticides, algicides.

20 Les dérivés de lanthanide doivent être solubles dans l'eau, préférentiellement en une quantité d'au moins environ 0,1 % en poids. L'usage de concentrations inférieures à 0,1 % en poids n'est pas économique. Les concentrations comprises entre environ 0,1 et environ 10 % sont préférées bien que des concentrations plus grandes puissent être utilisées. Les concentrations choisies entre environ 0,5 et environ 2,5 % sont particulièrement préférées.

25 On pense que l'interaction entre l'ion lanthanide et le bois selon le procédé de l'invention est une réticulation des fibres de cellulose avec l'ion lanthanide. On pense également que l'ion lanthanide se lie avec d'autres composés du bois, tels que la lignine et la colophane qui offrent des sites actifs pour les liaisons chimiques. La liaison pourrait faire intervenir une ou plusieurs valences de l'élément lanthanide. La réticulation intervient dans une gamme de pH relativement neutres ou de pH acides (inférieurs à environ 7). L'interaction est plus rapide lors d'un traitement sous pression hydrostatique ou sous vide et plus lente lors d'un traitement de surface. On applique les compositions de sorte que le cation lanthanide pénètre dans les fibres des bois et réagisse avec les sites hydroxy ou d'autres sites actifs du bois.

30 La durée nécessaire pour réaliser un nombre suffisant de liaisons permanentes entre le lanthanide et le bois dépend de plusieurs facteurs, par exemple, le type de traitement, le type de bois à traiter ainsi que les conditions dans lesquelles se trouve le matériau avant le traitement.

Conformément à l'invention, on peut appliquer les dérivés de lanthanides sur le bois selon n'importe quelle méthode connue, en particulier celles décrites dans le "Book of Standards" précité.

35 Font également partie de l'invention les procédés de conditionnement du bois comportant des étapes préliminaires destinées à augmenter la pénétration des compositions de lanthanide dans le bois. On peut citer les étapes de séchage à l'air, en étuve, sous vide, à la vapeur ou une combinaison de celles-ci.

40 On peut appliquer la composition de l'invention selon un traitement de surface, par exemple, immersion, pulvérisation ou application à la brosse. Le traitement peut être unique ou répété en combinaison avec d'autres agents ou en alternance avec différentes concentrations des solutions traitantes selon le degré de pénétration recherché. On peut conduire le traitement aux environs de la température ambiante ou à des températures plus élevées.

45 Il est également possible de mettre en oeuvre la composition de l'invention dans un traitement sous vide qui peut être décomposé en deux étapes. Dans un premier temps, on soumet le bois à un traitement sous vide, puis on introduit la solution traitante sans réintroduction d'air. Il est évident que les paramètres de ce procédé peuvent varier dans de larges limites. Le bois pré-conditionné nécessite moins de temps et de vide que le bois humide. La durée ainsi que le vide dépendent de la taille ou de la forme du matériau à traiter et de la profondeur de pénétration désirée. Il en est de même en ce qui concerne la température. L'étape sous vide a pour but de vider les cellules du bois de l'humidité et de l'air qu'elles contiennent de sorte que la solution traitante à base de lanthanide puisse pénétrer avec une résistance moindre dans la cellule vide. L'effet est similaire à celui du traitement du bois sous pression. Il en est de même des résultats.

50 Bien que le traitement sous pression soit plus courant que le traitement sous vide, l'Association "American Wood Preserver's Association" a adopté le traitement sous vide comme méthode d'application normalisée des agents de protection du bois.

55 On peut également appliquer la composition de l'invention selon un procédé sous pression qui peut être utilisé pour traiter du bois préalablement conditionné ou pas. Le procédé consiste à appliquer une pression hydrostatique au bois immergé dans la solution traitante à base de lanthanide. Le temps de contact peut varier largement selon l'état, le type et l'épaisseur du bois.

60 De préférence, le temps de contact varie entre environ 30 minutes et environ 10 heures. Bien sûr, des durées plus longues peuvent être utilisées. Le temps de contact peut être diminué lorsque l'on augmente la pression. Un temps de contact compris entre environ 3 et environ 6 heures est préféré. Il a été mis en évidence que la plupart des liaisons se forment durant l'immersion du bois dans la solution de lanthanide et que la réaction de réticulation peut se poursuivre pendant plusieurs jours après le traitement.

65 La pression doit être supérieure à la pression atmosphérique. A la pression atmosphérique, il n'y a pas de formation de liaisons permanentes de façon significative. Bien qu'il y ait une certaine imprégnation du bois, le

dérivé déposé peut être presque totalement lixivié du bois. De préférence, la pression est choisie entre environ 10 psi (6,895. 10<sup>4</sup> Pa) et environ 300 psi (2,0684. 10<sup>6</sup> Pa) et encore plus préférentiellement entre environ 50 psi (3,4473. 10<sup>5</sup> Pa) et environ 280 psi (1,9305. 10<sup>6</sup> Pa).

Selon un mode de réalisation pratique de l'invention, le bois est immergé dans un réacteur fermé contenant une composition du dérivé de lanthanide, puis on applique une pression hydrostatique. La pression peut être appliquée, par exemple, par compression du bain à l'aide de moyens mécaniques (pompe isostatique). La pression peut être également maintenue en utilisant un ou plusieurs gaz inertes, par exemple l'azote.

La température du traitement ne doit pas excéder environ 95° C. De préférence, la température choisie est la température ambiante, à savoir entre environ 20 et environ 30° C. Pour certains traitements, une température choisie entre environ 40 et 60° C est préférée pour faciliter la pénétration et la liaison entre le cation lanthanide et les fibres du bois.

Après le traitement, la solution aqueuse est éliminée. La quantité de dérivés de lanthanide peut être ajustée et la solution résultante peut être utilisée pour le traitement d'une autre charge de bois. Le bois traité est laissé simplement à sécher. Le bois traité est résistant à la dégradation causée par les bactéries, les insectes, les champignons et les conditions atmosphériques. De plus, le traitement permet de retarder la combustion du bois. L'un des principaux avantages de l'utilisation des lanthanides est leur relative innocuité, ce qui est important durant la mise en oeuvre du procédé, la manipulation ou la lixiviation subséquente ou lorsqu'il y a formation de boues.

Dans toutes les variantes de mise en oeuvre des compositions de l'invention à base de lanthanides, on met en contact le bois avec une solution traitante et il se produit une pénétration de celle-ci.

Sans, toutefois, limiter l'invention à l'interprétation qui en est faite, on pense que le terme "pénétration" n'est pas suffisant pour décrire et expliquer les résultats inattendus et supérieurs du bois traité avec les compositions de l'invention. La présente invention fournit une fixation permanente des éléments au bois. Par fixation permanente, également appelée liaison ou réticulation dans la présente demande, on entend que l'ion lanthanide est fixé aux fibres de telle sorte qu'il n'est plus possible qu'il soit lixivié par l'eau. Comme démontré ci-après dans les exemples, le bois traité avec les lanthanides sous pression présente une plus grande quantité d'ions lanthanide liés après le vieillissement que lorsqu'il est testé juste après le traitement. Le bois bien imprégné à la pression atmosphérique et lixivié juste après, présente des quantités, mais plutôt faibles, d'ions lanthanide liés. On a constaté que si la durée est suffisante, les lanthanides qui ont pénétré dans le bois ou l'ont imprégné vont graduellement se fixer de manière permanente dans le bois, à condition que le bois n'ait pas été exposé à une lixiviation avant sa réticulation. On peut empêcher une lixiviation prématurée en protégeant simplement le matériau traité de toute exposition au ruissellement excessif des eaux ou en recouvrant sa surface par tout moyen approprié. On pense que la quantité d'ions lanthanide (exprimée en pourcentage d'oxyde) liée au bois de manière permanente devrait être d'au moins 0,1 % du poids total dans le but d'assurer un effet protecteur. Dans des conditions extrêmes, il est préférable, bien sûr, de mettre en oeuvre des quantités plus importantes, à savoir autant que le bois peut en absorber.

Les mécanismes de protection du bois traité par les lanthanides ne sont pas bien compris. Il semble qu'ils soient différents des mécanismes d'action des agents de protection classiques, les lanthanides n'étant généralement pas considérés comme toxiques.

Les exemples qui suivent décrivent des modes de réalisation particuliers de l'invention. Les exemples ne doivent pas être interprétés comme une limitation de la portée de l'invention.

## Exemples

### Exemple 1 : traitement sous pression

On a effectué une série d'essais de traitement sous pression au cours de laquelle on a traité du pin jaune du Sud (USA) avec des dérivés de lanthanide en utilisant un procédé connu dans l'état de la technique pour traiter le pin jaune du Sud avec le CCA. On introduit dans un appareil sous pression de petits morceaux de pin séché au four. On ajoute des compositions aqueuses contenant des dérivés de lanthanide dans l'appareil en une quantité suffisante pour immerger le bois. On maintient la pression en utilisant de l'azote. A la fin du traitement, on retire les échantillons, on les laisse s'égoutter et on les sèche à l'air.

Afin de déterminer la quantité de lanthanide lié de manière permanente au bois, on lave à l'eau courante l'échantillon de bois traité pendant 12 heures. On sèche ensuite le bois lavé, et on détermine le pourcentage de cendres mesuré après combustion de l'échantillon et calcination du résidu à 1000° C. Le pourcentage de "cendres" avant le traitement est soustrait du pourcentage de "cendres" du bois traité afin de déterminer la quantité de lanthanide lié de manière permanente.

Les études de la détérioration du bois de pin traité avec les dérivés de lanthanide montrent que l'on obtient déjà un effet bénéfique lorsque la quantité de cendres due au lanthanide est de l'ordre de 0,25 %.

On met en évidence que l'échantillon est efficacement protégé contre toute décomposition et dégradation dues aux attaques des micro-organismes, des champignons et des insectes.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 1. Tous les traitements, sauf indication contraire, sont effectués à température ambiante. Le pin brut utilisé pour les tests 1-18 contient environ 0,08 % de cendres. Le pin brut utilisé dans les autres tests contient environ 0,12 % de cendres.

A titre de référence, on détermine le pourcentage de "cendres" d'un échantillon commercial de pin jaune du Sud traité avec le CCA.

0 282 380

Tableau 1

Essai	Agent de protection de la composition testée	Traitement	% de cendres	Nombre de jours avant lavage
Témoin	CCA "	Echantillon commercial	0,94 1,21	Echantillon commercial
1	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (1 %, pH 5,1)	3 h 240 psi	0,52	- *
2	"	5 h 30 230 psi	0,71	-
3	"	5 h 30 230 psi	1,0	14
4	"	3 h 180 psi 50°C	0,90	7

Essai	Agent de protection de la composition testée	Traitement	% de cendres	Nombre de jours avant lavage
5	"	6 jours atm.	0,18	-
6	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (1 %, pH 4,5)	5 h 30 230 psi	0,57	-
7	"	5 h 30 230 psi	0,58	7
8	"	5 h 30 230 psi	0,66	-
9	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (2 %, pH 4,7)	3 h 230 psi	0,60	-
10	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 2 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (1 %, pH 6,0)	5 h 30 230 psi	1,35	-
11	"	5 h 30 230 psi	1,15	4
12	"	5 h 30 230 psi	0,94	-
13	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 2 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (1 %, pH 6,0)	6 jours atm	0,185	-
14	Méthacrylate céreux (1 %)	5 h 30 230 psi	0,55	-
15	"	5 h 30 240 psi	0,61	20
16	"	6 jours atm	0,28	-
17	Lactate céreux (1 %, pH 6,0)	5 h 30 260 psi	0,73	-
18	"	5 h 30 260 psi	1,16	8
19	"	6 jours atm	0,15	-
20	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (1 %, pH 3,3)	5 h 30 220 psi	0,21	-
21	"	5 h 30 220 psi	0,51	6

Essai	Agent de protection de la composition testée	Traitement	% de cendres	Nombre de jours avant lavage
5 22	"	6 jours atm	0,32	-
10 23	Mélange de dérivés de lanthanide (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .. (1 %, pH 3,0)	5 h 30 220 psi	0,51	-
15 24	"	5 h 30 220 psi	1,06	6
20 25	"	6 jours atm	0,21	-
20 26	Acétate céreux (1 %, pH 4,3)	5 h 30 220 psi	0,75	-
25 27	"	5 h 30 220 psi	1,50	5
25 28	"	6 jours atm	0,044	-
30 29	Propionate céreux (1 % aq, pH 7,3)	5 h 30 220 psi	0,71	-
30 30	Propionate céreux (1 % aq, pH 7,3)	5 h 30 220 psi	1,53	5
35 31	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 2 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (2 %, pH 5,0)	10 h 50 psi	0,49	-
40 32	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 2 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (0,5 %, pH 5,0)	1 h 60°C 220 psi	0,70	-
45 33	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (15,0 %, pH 4,2)	5 h 30 220 psi	1,30	7
45 34	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (15,0 %, pH 4,2)	5 h 30 10 psi	0,50	10
50 35	Toluène Sulfonate céreux (1,0 %, pH 5,0)	4 h 250 psi	0,95	-
55 36	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1,0 %, pH 20)	5 h 200 psi		2

\* "-" indique que l'on fait le lavage immédiatement après avoir retiré le bois de la composition de lanthanide.

\*\* Mélange de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Les résultats des tests montrent qu'il y a plus de dérivé de lanthanide lié au bois de manière permanente quand on applique une pression plutôt que lorsqu'on procède à la pression atmosphérique. En outre, durant le

vieillessement après traitement, le pourcentage de cendres augmente. Ceci indique que le processus de réticulation se poursuit sur plusieurs jours. Le Tableau II illustre les avantages d'un vieillissement.

Tableau II

	% de cendres (nombre de jours avant lavage)	% de cendres (lavage immédiat)
Acétate céreux	1,5 (5)	0,75
Propionate céreux	1,5 (5)	0,71
Lactate céreux	1,16 (8)	0,73
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> · 2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,15 (4)	1,35
Mélange de dérivés de lanthanide (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ..	1,06 (6)	0,51
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,00 (14)	0,71
Méthacrylate céreux	0,61 (20)	0,55
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,51 (6)	0,21

#### Exemple 2 : traitement de surface

On traite du bois de pin jaune du Sud avec des dérivés de lanthanide par immersion, pulvérisation ou application à la brosse avec une composition comprenant une solution aqueuse d'un dérivé de lanthanide. On laisse le bois traité sécher et vieillir pendant plusieurs jours.

Pour déterminer la teneur des échantillons en ions lanthanide liés, on lixivie les échantillons à l'eau courante comme décrit dans l'Exemple 1, puis on les réduit en cendres. Lorsque la lixiviation intervient juste après le traitement, les résultats montrent qu'une certaine quantité d'ions lanthanide est liée de manière permanente (cf. Exemple 1, tests 5, 13, 16, 19, 22,25). Lorsque la lixiviation intervient après la période de vieillissement de plusieurs jours ou mois après le traitement, on trouve des quantités plus importantes d'ions lanthanide liés.

#### Exemple 3 : traitement sous vide

On place des échantillons normalisés, n'ayant subi aucun préconditionnement, dans un réacteur à deux cols, équipé d'une ampoule de coulée contenant une solution aqueuse de nitrate de cérium à 2 %. Dans le réacteur, on établit une pression réduite (d'environ 2 mm Hg) qu'on maintient pendant 10 h. On remplit le réacteur avec la solution de nitrate de cérium et les échantillons sont maintenus immergés pendant environ 4 heures.

Après égouttage et séchage à l'air pendant 10 heures, on lixivie l'échantillon pendant toute une nuit et on le réduit en cendres.

Témoin :

Cendres dans l'échantillon non traité : 0,07 %

Cendres dans l'échantillon traité après lixiviation : 1,33 %

Les résultats montrent que le pourcentage de cérium lié de manière permanente (exprimé en CeO<sub>2</sub>) est de 1,24 %.

#### Revendications

1. Composition destinée au traitement du bois caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de lanthanide en solution aqueuse.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le lanthanide est le cérium, le lanthane, le praséodyme, le néodyme.

3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée par le fait que le dérivé de lanthanide est un nitrate de lanthanide.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée par le fait qu'elle comprend un mélange de dérivés de lanthanide ou un mélange de dérivés de différents lanthanides.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée par le fait qu'elle comprend un ou plusieurs composés du cérium choisis dans le groupe comprenant : Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CeCl<sub>3</sub>,

$Ce_2(SO_4)_3$ ,  $Ce(SO_4)_2$ ,  $Ce(NO_3)_4$ ,  $2NH_4NO_3$ , acétate céreux, méthacrylate céreux, lactate céreux, propionate céreux et toluène sulfonate céreux.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée par le fait que la solution aqueuse comprend entre environ 0,1 % et environ 10 % en poids d'un ou plusieurs dérivés de lanthanide.

5 7. Composition selon la revendication 6 caractérisée par le fait que la solution aqueuse comprend entre environ 0,5 % et environ 2,5 % en poids d'un ou plusieurs dérivés de lanthanide.

8. Procédé de traitement du bois caractérisé par le fait qu'il consiste à faire pénétrer dans le bois la composition traitante décrite dans l'une des revendications 1 à 7.

10 9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé par le fait que le bois est soumis au préalable à un traitement de conditionnement qui augmente la pénétration de la composition traitante dans le bois.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9 caractérisé par le fait qu'il consiste :

- à mettre en contact le bois avec une composition comprenant une solution aqueuse d'au moins un dérivé de lanthanide décrite dans l'une des revendications 1 à 7,

- à laisser sécher à l'air le complexe bois-solution,

15 - à faire vieillir le complexe bois-solution pendant une durée suffisante pour obtenir une liaison entre l'élément lanthanide et le bois.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que la mise en contact du bois avec la composition traitante est faite par immersion, pulvérisation ou application à la brosse.

12. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9 caractérisé par le fait qu'il consiste :

20 - à soumettre le bois à un traitement sous vide,

- à introduire une composition comprenant une solution aqueuse d'au moins un dérivé de lanthanide décrite dans l'une des revendications 1 à 7 et à mettre en contact le bois et ladite composition pendant une durée suffisante pour obtenir une liaison entre l'élément lanthanide et le bois.

13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que l'on établit et maintient une pression hydrostatique après avoir mis en contact la composition traitante afin d'obtenir un plus haut degré de liaison.

25 14. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9 caractérisé par le fait qu'il consiste :

- à immerger le bois dans une composition comprenant une solution aqueuse d'au moins un dérivé de lanthanide et

30 - à maintenir une pression élevée pendant une durée suffisante pour obtenir une liaison entre l'élément lanthanide et le bois.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que le bois est mis en contact avec la solution sous pression, ladite pression étant supérieure à la pression atmosphérique.

35 16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que la pression est comprise entre environ 10 psi (6,895. 10<sup>4</sup> Pa) et environ 300 psi (2,0684. 10<sup>6</sup> Pa)

17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé par le fait que la pression est comprise entre environ 50 psi (3,4473. 10<sup>5</sup> Pa) et environ 280 psi (1,9305. 10<sup>6</sup> Pa).

18. Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que la durée est comprise entre environ 30 minutes et environ 10 heures.

40 19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé par le fait que la durée est comprise entre environ 3 heures et environ 6 heures.

20. Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que l'immersion a lieu à une température inférieure à environ 95°C.

45 21. Procédé selon la revendication 20 caractérisé par le fait que l'immersion a lieu à la température ambiante.

22. Procédé selon la revendication 21 caractérisé par le fait que l'immersion a lieu entre environ 20°C et environ 30°C.

23. Composition comprenant du bois ou des dérivés du bois et des lanthanides ou des dérivés de lanthanide.

50 24. Composition selon la revendication 23 caractérisée par le fait que le lanthanide ou le dérivé de lanthanide, exprimé en oxyde de lanthanide, représente entre environ 0,1 % et environ 5,0 % du poids de la composition.

25. Composition selon la revendication 24 caractérisée par le fait que le dérivé de lanthanide représente entre environ 0,10 % et environ 2,0 % du poids de la composition.

55

60

65



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 8, 25 février 1974, page 22, résumé no. 37749d, Columbus, Ohio, US; & JP-A-73 40 903 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 15-06-1973 * Résumé *	1-25	B 27 K 3/16 B 27 K 3/36
Y	WOOD HANDBOOK: "Wood as an engineering material", Agriculture Handbook no. 72, août 1974, chapitre 18, pages 18-1 - 18-24, Forest Products Laboratory, Forest Service, Department of Agriculture, US * Page 18-15, colonne de gauche, ligne 1 - page 18-17, colonne de droite, ligne 7; page 18-21, colonne de droite, ligne 1 - page 18-22, colonne de gauche, ligne 30 *	1-25	
P,X	EP-A-0 226 292 (BELL CANADA) * En entier *	1,2,6,8 ,10,11, 23-25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 037 224 (PROCTER & GAMBLE) * Page 2, ligne 1 - page 3, ligne 36; page 5, ligne 30 - page 6, ligne 19; page 9, ligne 5 - page 12, ligne 32; exemple VI; revendications *	1-7,10, 11,23- 25	B 27 K
A	EP-A-0 018 019 (PROCTER & GAMBLE) * Page 12, lignes 1-35; exemples XI,XII; revendications *	1-7,10, 11,23- 25	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 31-05-1988	Examineur FLETCHER A. S.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			