

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 391 136
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90105320.7**

(51) Int. Cl.⁵: **B27K 3/52, D21H 17/74**

(22) Anmeldetag: **21.03.90**

(30) Priorität: **06.04.89 DE 3911091**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.10.90 Patentblatt 90/41

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB SE

(71) Anmelder: **Hoesch Aktiengesellschaft
Eberhardstrasse 12
D-4600 Dortmund 1(DE)**

(72) Erfinder: **Thiemann, Willi
Waldsaum 4
D-5800 Hagen 5(DE)
Erfinder: Loley, Franz, Dr.
Sindelargasse 56
A-1100 Wien(DE)**

(54) **Imprägnierungslösung und Verfahren zu dessen Anwendung.**

(57) Die Erfindung betrifft eine Imprägnierungslösung für Naturhölzer bzw. Holz- sowie Zellstoffprodukte, die die im Holz vorhandenen Säuren abbindet und neutralisiert, das Formaldehyd und andere Aldehyde im Holz sicher bindet und durch einen Zusatzstoff die Hydrophobierung des Holzes vornimmt.

EP 0 391 136 A2

Imprägnierungslösung und Verfahren zu dessen Anwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Imprägnierung und Neutralisierung von Hölzern.

Alle Hölzer und Holzprodukte, insbesondere das frische Naturholz, dampfen Säuren aus. Im Holz sind bestimmte chemische Gruppen vorhanden, die unter Wassereinfluß gespalten werden. Bei diesem Spaltungsprozeß entstehen Essig- und Ameisensäure, deren anfallende Menge je nach Holzart jedoch unterschiedlich ist. Ferner dampfen die meisten heimischen Hölzer Formaldehyd aus. Formaldehyd entsteht bei der Spaltung bestimmter chemischer Gruppen, die als Zwischenprodukte der Photosynthese im Holz vorhanden sind.

In der Industrie werden beispielsweise bei der Verpackung von Elektroblechen Zwischenlagen aus Holz als Abstandshalter zwischen die einzelnen Coils gelegt. Als Abstandshalter oder Zwischenlagen werden sog. Holzknüppel oder Holzprodukte, in diesem Fall vorzugsweise Spanplatten, verwendet. Dabei gibt es immer wieder Beanstandungen, daß im Bereich der Zwischenlagen (Kontaktstelle Holz - Blech) an den Coils Rost entsteht. Diese Rostbildung wird begünstigt durch feuchte Hölzer und eine hohe Luftfeuchtigkeit.

Durch besondere Korrosionstests konnte festgestellt werden, daß bestimmte Ausdunstungsprodukte der Hölzer an der Rostbildung entscheidend beteiligt sind. Bei einer reinen Atmosphäre ohne Anwesenheit von Holz tritt keine Rostbildung auf. Bei Holzprodukten sind es hauptsächlich Essig- und Ameisensäure, die die Rostbildung auslösen. Hauptsächlich Spanplatten haben eine starke korrosionsauslösende Wirkung, aber auch Knüppel aus Buchen- oder Nadelhölzern fördern die Korrosion.

Die Ausdampfung korrosionsauslösender Substanzen geht dabei sehr langsam vor sich. Es liegt eine permanente Korrosionswirkung vor, die jedoch außerdem von den Umwelteinflüssen abhängig ist.

Dasselbe gilt für Spanplattenabschnitte, Preßpappen oder andere Holzprodukte. Die Ausdampfrate korrosiver Substanzen liegt dabei etwa 5 bis 10 mal höher als bei Naturholz. Bei Spanplatten und anderen kunstharzverleimten Holzprodukten spielen die zur Katalysierung der Kunstharze verwendeten Substanzen eine entscheidende Rolle. Die oft verwendeten Salze z. B. Ammoniumchlorid können sich sehr korrosiv auswirken.

Der DE-OS 35 36 417 ist ein Verfahren zur Herstellung von unverdichteten Lagenhölzern zu entnehmen, welche durch eine wäßrige Lösung einen Holzschutz gegen Insektizide und Fungizide enthält.

Zu den ausdampfenden Säuren kommt auch noch ausdampfendes Formaldehyd hinzu. Formaldehyd tritt vermehrt bei mit Formaldehydharz ge-

bundenen Spanplatten sowie Holz- oder Zellstoffprodukten auf. Dieser Formaldehyddampf wird durch Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter katalytischer Mitwirkung der Eisenoberfläche zu Ameisensäure oxidiert. Rostkeime bilden sich durch Reaktion dieser Säuren mit der Eisenoberfläche, wobei auf der Oberfläche der völlig fettfreien Elektrobleche die entsprechenden Eisensalze in Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit zu Rosterscheinungen führen. Die so entstandenen Säuren wirken genauso rostauslösend, als ob sie aus dem Holz kommen würden. Die Prozesse laufen also nebeneinander ab - die direkte Ausdampfung von Säuren aus dem Holz und die Säurebildung über das Formaldehyd oder andere Aldehyde an der Blechoberfläche.

Die ausdampfenden Produkte sind alle leicht flüchtig. Es kommt dabei auch zu einer gewissen Ausstrahlung, d. h., es setzt nicht nur an den direkten Kontaktstellen die Rostbildung ein, sondern auch in der Umgebung.

Der EP-0 146 512 A1 sind Verbindungen zu entnehmen, die die Formaldehydemission vermindern.

Um die Korrosionsbildung zu eliminieren, wurden Versuche mit unterschiedlichsten Holzschutzmitteln durchgeführt. Bei allen getesteten Produkten ergab sich eine unbefriedigende Korrosionsschutzwirkung. Es wurden Hölzer mit Lack imprägniert, was solange gut war, wie die Hölzer nicht benutzt wurden. Die geschlossene Lackschicht wurde sofort bei der ersten Belastung durch Coils durchgedrückt und die Substanzen konnten wieder ungehindert ausdampfen.

Weitere Versuche wurden mit Kunststoffzwischenlagen gemacht. Alle verwendeten Kunststoffe waren zu glatt und stellten damit eine große Unfallgefahr für das Personal dar. Ein weiterer Nachteil war, daß sie zu teuer waren.

Damit die Feuchtigkeit nicht an das Holz herankommen konnte, wurden die Hölzer mit Paraffin imprägniert. Der Korrosionsschutz war gut und ausreichend, aber auch diese Oberfläche war zu glatt und konnte nicht belastet werden.

Die DD-PS 21 778 beschreibt ein Verfahren, welches durch eine Behandlung mit Hartparaffin Hölzer wasserabweisend macht.

In der Verpackungsindustrie werden sog. Dampfphaseninhibitoren eingesetzt. Üblicherweise handelt es sich dabei um VCI- oder VPI-Papier. Dieses sind Papiere, die mit einer chemischen Substanz imprägniert worden sind und die Eigenschaft haben, leicht auszudampfen. Dabei setzen sich die ausgedampften Substanzen als dünner Film auf die Oberfläche der sie umgebenden Mate-

rialien. Dieser Film übt dann eine Korrosionsschutzwirkung aus. Die Papiere stellen z. B. eine übliche Verpackungsart nach Übersee dar; neben Papier wird auch Filz getränkt.

Diese Inhibitoren haben die Aufgabe, daß sie die Oberfläche der sie umgebenden Materialien schützen sollen. Bei den zur Anwendung kommenden Holzzwischenlagen versagen sie aber. Sie kommen nur mit dem Holz in Berührung, aber an die Kontaktstelle Eisen - Holz dringen sie nicht vor. Der Schutzfilm ist sehr dünn und das Holz dampft ständig aus. Außerdem vertragen die Dampfphaseninhibitoren nicht gut Säuren, d. h., sie haben in Anwesenheit von Säuren eine erheblich schlechtere Schutzwirkung als normal. Sie sind nicht in der Lage, die Säuren im Holz abzufangen.

Nachdem nun die rostauslösenden Faktoren geklärt waren, mußte eine Imprägnierung gefunden werden, die die korrosive Wirkung der Zwischenhölzer verhindern sollte. Wie festgestellt wurde, ist es sinnlos, Substanzen von außen einwirken zu lassen, weil nicht genügend Substanz über die Verdampfung transportiert werden kann. Auch kriechen die Substanzen nicht durch jeden Spalt und unter jede Druckstelle. Es muß also dort eingegriffen werden, wo die schädlichen Substanzen entstehen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Schutz von Stahloberflächen gegen Rost- und Korrosionserscheinungen, die durch Holzinhaltsstoffe ausgelöst werden, zu gewährleisten, d. h., durch eine entsprechende Imprägnierung von Holzprodukten soll eine Korrosionsverbindung erreicht werden. Gleichzeitig soll das Holz gegen eindringende Feuchtigkeit geschützt werden. Als weiteres muß eine Substanz gefunden werden, die mit Formaldehyd reagiert und es unschädlich macht.

Die Aufgabe der Erfindung ist daher in folgenden Phasen zu sehen:

1. Die Säuren im Holz müssen abgebunden und neutralisiert werden.
2. Das Formaldehyd oder andere Aldehyde im Holz muß gebunden werden.
3. Durch geeignete Zusatzstoffe muß verhindert werden, daß von außen Wasser in das Holz eindringen kann und sich dadurch keine weiteren korrosionsauslösenden Stoffe bilden können.

Die Lösung der Aufgabe ist gemäß Anspruch 1, eine basische Substanz einzusetzen, die die Säuren in einem so hohen Maß abbindet, daß auch die noch nicht entstandenen Säuren eliminiert werden können. Zusätze von Amine bauen den Formaldehydanteil ab. Kunstharze und Wachse verhindern das erneute Eindringen von Wasser. Es wird gewissermaßen eine Dampfsperre errichtet, die ein Eindringen von Wasser in Holz unterdrückt. Um diese Forderungen durchzuführen, werden die Hölzer am besten tauchimprägniert und danach einer

Trockenbehandlung im Ofen ausgesetzt.

Die Lösung der Aufgabe ist also darin zu sehen, daß das Holz nicht nur von außen abgedichtet werden soll, sondern es sollen auch die im Holz befindlichen Substanzen abgebunden werden, damit sie nicht mehr ausdampfen und auch soll das Holz gegen äußere Wassereinflüsse geschützt werden.

Das Holz oder die Holzprodukte werden also genügend lange z. B. 30 bis 60 Sekunden einer Tauchimprägnierung unterzogen. Die Zeit im Tauchbad bestimmt zugleich die Eindringtiefe. Bei der Tauchimprägnierung dringt die Imprägnierungslösung über die Fasern und Zwischenzellräume ins Holzskelett ein. Bei Holzprodukten werden die einzelnen Partikel umschlossen. Gleichzeitig wird jede Faser und jedes Partikel mit einer hydrophoben Schicht ummantelt, die verhindert, das erneut Wasser eindringt.

Die Substanzen im Holz werden also neutralisiert und abgebunden und zuletzt aus Sicherheitsgründen das Material abgedichtet. Dieses ist besonders dann wichtig, wenn die Hölzer einer mehrfachen Benutzung zugeführt werden sollen.

Die Imprägnierungslösung kann natürlich auch mit einem Farbstoff oder -pigment versehen werden. Dies ist besonders dann sinnvoll, wenn eine Unterscheidung zwischen unbehandelten und imprägnierten Hölzern oder Holzprodukten sowie Zelluloseprodukten wichtig erscheint. In diesem Fall wird die Imprägnierungslösung bevorzugt durch den Zusatz eines wasserlöslichen, alkalibeständigen Farbstoffes eingefärbt. Als Farbstoffe eignen sich z. B. Rhodamin B oder Methylenblau.

Neben der äußeren Kennzeichnung hat die Einfärbung noch einen weiteren Vorteil, und zwar, daß zum Zweck der Qualitätskontrolle an zersägten Hölzern die Eindringtiefe der Imprägnierungslösung festgestellt werden kann.

Nachdem die Hölzer abgetropft sind, werden sie am besten einer Wärmebehandlung in einem Ofen bei einer Temperatur von über 100 °C unterzogen, um damit das im Holz befindliche Wasser zu verdampfen. Anschließend können die Hölzer ihrer Verwendung zugeführt werden.

Die nachfolgenden Rezepturen geben verschiedene Zusammensetzungen von Imprägnierungslösungen an.

Beispiel 1:

- 2 Gew. % Natriumtetraborat
- 8 Gew. % Triethanolamin
- 5 Gew. % Triethanolaminstearat
- 1 Gew. % Paraffin
- 1 Gew. % Verdicker
- 0,1 Gew. % Netz- und Antischaummittel
- 82,9 Gew. % Wasser

Diese Rezeptur beinhaltet Paraffin. Da Paraffin jedoch einen bestimmten Emulgator benötigt, muß

auch Triethanolaminstearat beigegeben werden. Durch das Natriumtetraborat wird die Alkalität hergestellt, wobei das Triethanolamin mit dem im Holz vorhandenen Formaldehyd reagiert. Eine sehr gute Imprägnierungslösung, die einen ausgezeichneten Langzeitschutz aufbaut.

Beispiel 2:

5 Gew. % Di-Kaliumhydrogenphosphat

3 Gew. % Monoethanolamin

5 Gew. % Polyethylenwachsdispersion

0,2 Gew. % Verdicker

0,05 Gew. % Netzmittel

86,75 Gew. % Wasser

Eine typische Imprägnierungslösung für Naturhölzer. Sie dringt gut ein und hat auch eine gute Langzeitwirkung.

Beispiel 3:

8 Gew. % Natriumsilikat

5 Gew. % Diethanolamin

10 Gew. % Acrylatdispersion

0,2 Gew. % Verdicker

0,1 Gew. % Netz- und Antischaummittel

76,7 Gew. % Wasser

Wie ersichtlich ist, werden bei den drei vorgenannten Rezepturen verschiedene Amine benutzt, die aber in ihrer Wirkung etwa alle gleich sind. Der Unterschied liegt nur in den verschiedenen starken Dampfdrücken. Es wird im eigentlichen Sinne eine Fernwirkung durch die Amine erzeugt, wobei das Monoethanolamin die größte Fernwirkung hat.

Die Rezeptur im Beispiel 3 ist besonders für Spanplatten geeignet. Das enthaltene Natriumsilikat ist basisch und verfestigt zum einen noch die Spanplatten.

Beispiel 4:

40 Gew. % Diethanolamin

15 Gew. % Polyesterdispersion

20 Gew. % Natriumsilikatlösung

0,5 Gew. % Verdicker

0,1 Gew. % Netz- und Antischaummittel

24,4 Gew. % Wasser

Während die Rezepturen 1 bis 3 gebrauchsfertige Imprägnierungslösungen sind, handelt es sich bei der Rezeptur 4 um ein Konzentrat, welches vom Verbraucher im Verhältnis 1 : 3 mit Wasser verdünnt werden muß. Auch diese Rezeptur eignet sich gut für Spanplatten.

Mit dem Verdicker kann generell die Eindringtiefe der Imprägnierungslösung gesteuert werden.

Ansprüche

1. Chemische Imprägnierungslösung zur Herstellung von korrosionsinerten Verpackungshölzern und Holzprodukten und/oder Zelluloseprodukte auf der Basis einer wässrigen Lösung, welche durch in Kontaktbringen der Holzoberflächen mit der Imprä-

gnierungslösung das Ausdampfen von Säuren unterbindet, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eine basische Lösung ist, und mindestens ein Amin zur Formaldehyd-Bindung und eine Substanz zur Hydrophobierung enthält.

2. Chemische Imprägnierungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als basische Substanz mindestens ein Silikat, Borat, Karbonat, sekundäre oder tertiäres Phosphat eines Alkalimetalles und/oder Erdalkalimetalles enthält.

3. Chemische Imprägnierungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung ein oder mehrere Amine, vorzugsweise Mono-, Di- oder Trialkanolamine enthält.

4. Chemische Imprägnierungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen Zusatz einer Wachs-, Paraffin- und/oder Kunstharzdispersion bzw. Lösung beinhaltet.

5. Chemische Imprägnierungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen Zusatz eines Netzmittels aufweisen kann.

6. Chemische Imprägnierungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen Zusatz eines Antischaummittels aufweisen kann.

7. Chemische Imprägnierungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen Zusatz eines Verdickungsmittels aufweisen kann.

8. Chemische Imprägnierungslösung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung ein Farbstoff und/oder Farbpigment zugesetzt werden kann.

9. Chemische Imprägnierungslösung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche der Hölzer oder Holzprodukte mit der Imprägnierungslösung in Berührung bringt und anschließend einem Trockenprozeß unterzieht.

10. Chemische Imprägnierungslösung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß je nach Art des verwendeten Amines eine Korrosionsschutzfernwirkung von den imprägnierten Hölzern oder Holzprodukten ausgeht.

11. Chemische Imprägnierungslösung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Konzentrat oder gebrauchsfertige Lösung hergestellt wird.