



(11) **EP 1 440 779 B9**

(12) **KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

Hinweis: Bibliographie entspricht dem neuesten Stand

(15) Korrekturinformation: **Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)**
Korrekturen, siehe Seite(n) 6,7

(51) Int Cl.: **B27K 3/08 (2006.01)**

(48) Corrigendum ausgegeben am:
28.02.2007 Patentblatt 2007/09

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
28.06.2006 Patentblatt 2006/26

(21) Anmeldenummer: **04001501.8**

(22) Anmeldetag: **23.01.2004**

(54) **Verfahren zum Imprägnieren von gasdurchlässigen Feststoffen mit einem Imprägniermittel**

Method for impregnating gaspermeable solids with an impregnation agent

Méthode pour imbiber par un agent d'imprégnation des solides perméable aux gaz

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **24.01.2003 DE 10302937**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.07.2004 Patentblatt 2004/31

(73) Patentinhaber: **Häussermann GmbH & Co. KG**
71560 Sulzbach/Murr (DE)

(72) Erfinder: **Korte, Hans, Dr.**
23966 Wismar (DE)

(74) Vertreter: **Wenzel & Kalkoff**
Postfach 2448
58414 Witten (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
CH-A- 514 411 **DE-A- 4 202 320**
US-A1- 2002 168 473

EP 1 440 779 B9

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Imprägnieren von Holzwerkstoffen mit einem flüssigen Imprägniermittel.

[0002] Das Verfahren richtet sich auf das Imprägnieren von Holz und Holzwerkstoffen, die von einem komprimierten Gas durchdringbar sind. Ziel des Verfahrens ist eine Verbesserung der technischen oder ästhetischen Eigenschaften des Holzwerkstoffs. Die Imprägnierung von Holz und Holzwerkstoffen stellt wegen des komplexen Aufbaus und der schlechten Wegsamkeit für ein Imprägniermedium besonders hohe Anforderungen an die Verfahrensführung

Stand der Technik

[0003] Das Imprägnieren von Holz mit Tränkmitteln zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit, zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften, zur Farbgebung oder für das Aufschließen der Holzstruktur wird seit langem durchgeführt. Das Tränken von Holz erfolgt üblicherweise mit flüssigen Tränkmitteln. Entsprechend liegen zu diesem Thema viele Untersuchungen vor, die sich mit dem Einfluß der Holzeigenschaften, der Tränkmittel, des Tränkdrucks und der Tränkzeit auf die Imprägnierung des Holzes befassen.

[0004] Der bei den bekannten Tränkverfahren angewendete Druck wird üblicherweise auf etwa 15 bar beschränkt, da bis zu dieser Belastung meist keine Schädigungen des Holzes auftreten. Nur wenige Untersuchungen befassen sich mit höheren Tränkdrücken bis etwa 80 bar (meist als Hochdrucktränkung bezeichnet); hierbei wird über die Aufnahme und Verteilung des Tränkmittels in Holzarten berichtet, die diesen höheren Drücken weitgehend ohne erkennbare Schäden standhalten; etwaige Strukturveränderungen werden als Zellkollaps oder Rißbildung erwähnt (TAMBLYN 1953, ELLWOOD 1956, DALE 1960, SIAU 1970). Verfahren, die nicht nur mit Überdruck sondern auch mit Vakuum arbeiten, sind zum Beispiel in der WO 98/46403 dargestellt. Das Anlegen von Vakuum erfordert in der technischen Anwendung erheblichen apparativen Aufwand.

[0005] Wegen ihrer großen Verbreitung in Europa und ihres hohen Ertrages sind die Nadelholzarten Fichte (*Picea abies*, Karst.), Sitkafichte (*Picea sitchensis* Carr.), Kiefer (*Pinus silvestris*, L.) und Lärche (*Larix decidua* Mill.) von besonderer holzwirtschaftlicher Bedeutung. Mit Ausnahme von Kiefernspiltholz ist allen die schlechte Wegsamkeit für Flüssigkeiten gemeinsam, die einer Tränkung einen hohen Widerstand entgegensetzt und damit die Gefahr der Zellschädigung bei hohen Drücken in sich birgt. Ähnlich schwierige Bedingungen liegen für Laubholzarten wie Eiche (*Quercus robur* L.) sowie verschiedene Pappel- (*Populus sp.*) und Birkenarten (*Betula sp.*) vor. Relativ einfach hingegen ist Buche (*Fagus sylvatica*, L.) zu imprägnieren. Nähere Angaben über die Tränkbarkeit von ausgewählten Holzarten von besonde-

rer Bedeutung für Europa enthält die DIN EN 350-2: 1994-10.

[0006] Da Holz in trockenem Zustand (unterhalb Fasersättigungspunkt) für Flüssigkeiten noch schwerer wegsam ist (PHILLIPS 1933; DIN EN 350-2:1994-10), werden auch mit großtechnischen Verfahren (z.B. Vakuum-Druck-Verfahren) bislang nur unbefriedigende Tränkergebnisse erzielt (BELLMANN 1968). Geforderte Eindringtiefen (RAL-RG 411 1980) werden durch aufwendige mechanische Vorbehandlung wie mechanische Schlitzperforation, mechanische Nadelstichperforation, Fluid-Jet-Perforation oder Laser-Perforation und anschließende Kesseldrucktränkung oder durch Tränkung mit dem Wechseldruck-Verfahren erreicht. Neben den zusätzlichen Kosten für die Perforation sind vor allem die Perforationsöffnungen als nachteilig für das visuelle Erscheinungsbild einzustufen. Die Perforationen selbst stellen unerwünschte Strukturänderungen dar.

[0007] Tränkdrücke von mehr als den in der Praxis üblichen 15 bar wirken sich auf die Makro- und Mikrostruktur des Holzgefüges aus. Hierfür sind im wesentlichen die Einflußfaktoren Wegsamkeit und Festigkeit des Holzes maßgebend. Liegt die Tränkdruckbelastung über der Festigkeit des Holzes, d. h. ist die Rohdichte zu gering, so kommt es bei schwer wegsamen Hölzern, wie z. B. Fichte, zu Strukturveränderungen, die sich in Form von kurzen Radial- und Tangentialrisen auswirken. Auch der sogenannte "Waschbretteffekt", bei dem die Frühholzzellen zusammengedrückt werden und die Spätholzzellen dem Tränkdruck weitgehend standhalten und ihre Form nicht verändern, ist mit der unterschiedlichen Festigkeit von Früh- und Spätholz zu erklären.

[0008] Bei einem Tränkdruck von 80 bar werden bei Nadelhölzern regelmäßig Zellstauchungen und Risse hervorgerufen. Dabei ist die Frage nach einem kritischen Tränkdruck, bei dem diese einsetzen, sehr schwierig zu beurteilen. Die bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur lassen aber den Schluß zu, daß zerstreutporige Hölzer, wie sie z. B. bei einigen Laubholzarten, wie z. B. Eukalyptus, vorkommen, bei einer mittelschweren bis schweren Rohdichte und gleichmäßiger Verteilung über die Jahrringbreite auch bei geringer Wegsamkeit einem Tränkdruck von 80 bar standhalten. Bei Nadelhölzern liegt diese Grenze etwa bei 30 bar. Die Verbreitung von Flüssigkeiten im Holz ist begrenzt durch die verhältnismäßig hohe Viskosität von Flüssigkeiten.

[0009] Die Druckgrenzen von 30 bar bzw. 80 bar können jedoch überwunden werden, wenn als Trägermedium für die Imprägnierstoffe an Stelle von Flüssigkeiten komprimierte Gase eingesetzt werden, die bis nahe an oder über den sogenannten kritischen Punkt verdichtet sind und dadurch flüssigkeitsähnliche Dichten bei immer noch vergleichsweise geringen Viskositäten besitzen. Derart komprimierte Gase werden als überkritische (engl.: super critical)Fluide bezeichnet.

[0010] Die Anwendung von überkritischem Kohlendioxid (sc. CO₂) wurde von SMITH, MORELL, SAHLE-DEMESSIE und LEVIEN (1993) beschrieben und dessen

Auswirkung unter Bedingungen von 135 bzw. 245 bar und 40° bzw. 80 °C auf die Biegefestigkeit von Fichtenkernholz untersucht. Weder der E-Modul noch die Bruchschlagarbeit zeigten nach der Behandlung mit sc. CO₂ signifikante Unterschiede zu nicht behandeltem Holz. Ein vergleichbares Verfahren zum Imprägnieren von den weiteren oben erwähnten Substraten wie Keramik, Leder, Papier oder Holz mittels sc. CO₂ lehrt DE OS 42 02 320.

[0011] Wesentliche Voraussetzung für die Imprägnierung ist jedoch eine genügend hohe Löslichkeit der Imprägniermedien in den komprimierten Gasen, die aber für die meisten Imprägniermedien der klassischen Kesseldruckimprägnierung, wie z.B. Kupfer-, Chrom- oder Arsensalze, aber auch bei vielen Farb- oder Aromastoffen nicht gegeben ist.

[0012] Zudem kann die Behandlung von Naturstoffen mit verdichteten Gasen auch leicht zu einer Extraktion von Inhaltsstoffen führen. Da sich z.B. Harze aus harzreichen Hölzern relativ gut in sc CO₂ lösen, bedarf es besonderer Methoden, um unerwünschte Folgen, wie das Austreten des Harzes aus dem Holz, zu vermeiden. Zu diesem Thema werden in der WO 00/27601 und der WO 00/27547 Wechseldruckverfahren beschrieben, um mit sc. CO₂ harzreiches Holz mit organischen Holzschutzmitteln zu imprägnieren. Als Imprägnierstoffe sind Propiconazol und Tebuconazol sowie Kupfer-Naphthenat, Kupfer-Linolat und ähnliche Derivate beschrieben. FR 2 770 171 beschreibt eine Grundform des Imprägnierens im superkritischen Bereich. Der Druck wird ausgehend vom Umgebungsdruck kontinuierlich bis in den superkritischen Bereich angehoben und dort ggf. variiert. Verfahren dieser Art führen oft zu Schäden am zu imprägnierenden Material, weil materialtypische Festigkeitseigenschaften nicht berücksichtigt werden, bzw. es können nur wenige Werkstoffe schadfrei mit diesen Verfahren bearbeitet werden.

[0013] Ein weiteres Problem besteht darin, daß beim Imprägnieren mittels komprimierter Gase häufig nur die Oberfläche gut, das Innere des Imprägniergutes dagegen nur ungenügend imprägniert wird. Dieses Phänomen ist in DE OS 100 41 003 beschrieben. Zur Abhilfe wird ein Wechseldruckverfahren dargestellt, welches für den Druckaufbau mehr Zeit aufwendet als beim Druckabbau. Über den Druck wird die Dichte des eingesetzten komprimierten Gases variiert und damit dessen Lösekraft gegenüber dem Imprägniermedium. Das Verfahren kann durch Zugabe von Hilfsstoffen von bis zu 20 Gew. % zum Gas (-gemisch) modifiziert werden.

Darstellung der Erfindung

[0014] Aufgabe der Erfindung ist es, mit einem Druckimprägnierverfahren auch bei schwer imprägnierbaren Holzwerkstoffen, wie z. B. Fichtenholz, ein Imprägniermedium zur Veränderung des Eigenschaftsspektrums (biologische, chemische, physikalische oder andere Eigenschaften) in das Innere des Feststoffs bzw. Imprä-

gniergutes zu bringen, ohne die Struktur, z.B. durch vorhergehende Perforation oder durch Zellkollaps und/oder Rissbildung, zu schädigen.

[0015] Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß mit dem erfindungsgemäßen Imprägnierverfahren flüssige Tränkmedien bei Drücken weit oberhalb der bekannten Zellkollapsgrenze in Holzwerkstoffe eingebracht werden können, ohne eine Strukturschädigung zu verursachen. Dies gelingt, wenn zunächst zum Schutz des Holzwerkstoffs mit einem Gas im Inneren des porösen Holzwerkstoffs ein Schutzdruck aufgebaut wird, bevor das flüssige Imprägniermedium zudosiert wird. Die Höhe des Schutzdrucks wird in Abhängigkeit vom zu imprägnierenden Holzwerkstoff und vom verwendeten Gas bzw. ggf. Imprägniermedium gewählt und dann für die Durchführung des Verfahrens vorgegeben. Nach dem Einstellen des Schutzdrucks kann der Druck moderat weiter erhöht werden, ohne daß es zum Zellkollaps kommt. Beim Entspannen ist ein ebenfalls geregeltes Vorgehen nötig, um ein Aufreißen des Holzwerkstoffs durch inneren Überdruck, der bei zu schnellem Abbau des Drucks im Autoklaven entsteht, zu vermeiden.

[0016] Prinzipiell kann dieses Verfahren mit beliebigen Gasen und verschiedensten Flüssigkeiten durchgeführt werden. Mit Gasen, deren kritische Zustandspunkte im moderaten Druck-Temperatur-Bereich, also vorzugsweise zwischen 20 - 150 bar und 20 -150 °C liegen, wie z.B. mit Ethan, Ethen, Propan, Propen, Kohlendioxid oder einigen halogenierten Alkanen, kann durch das Lösen eines Teils des verdichteten Gases in dem flüssigen Imprägniermedium zusätzlich eine Viskositätsniedrigung erreicht werden und damit ein verbessertes Eindringen in den Holzwerkstoff. Die Beladung, also der Anteil des Imprägniermediums, der nach dem Imprägnieren im Holzwerkstoff verbleibt, ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders hoch.

[0017] Mit diesem neuen Imprägnierverfahren, bei dem das Aufbauen eines Schutzdrucks vor dem eigentlichen Imprägnieren im Mittelpunkt steht, ist damit erstmalig eine vollständige Imprägnierung mit hohen Beladungen über den gesamten Querschnittsbereich selbst bei schwer zugänglichen Holzwerkstoffen möglich geworden.

[0018] Um ein verbessertes und möglichst gleichmäßiges Eindringen des Imprägniermediums in den Holzwerkstoff zu erreichen, kann nach dem Einbringen des Imprägniermediums in den Autoklaven eine Verweilphase anschließen, während der ggf. der Druck im Autoklaven wechseln kann. Solche Wechseldruckphasen begünstigen, ebenso wie ein Umwälzen des Imprägniermediums, eine beschleunigte und homogene Verteilung des Imprägniermediums im Holzwerkstoff. In den Wechseldruckphasen wird ein Druckwechsel vorzugsweise durch Absenken des Drucks im Autoklaven und anschließendes Anheben des Drucks auf den vorherigen maximalen Druck vorgenommen.

[0019] Das neue Verfahren unterscheidet sich in mehreren Punkten wesentlich vom Stand der Technik. Zum einen erlaubt es bei hohen Drücken, insbesondere im Bereich von 15 bar bis 300 bar, die Nutzung von üblichen Lösungsmitteln (Wasser, organische Substanzen wie z.B. Alkohole, Ketone, Ester, synthetische, mineralische, pflanzliche oder tierische Öle) als Basis für das flüssige Imprägniermedium. Die Lösekraft dieser Lösungsmittel bleibt auch bei hohen Drücken nahezu unverändert. Sie ist damit weitaus höher als die Lösekraft der meisten komprimierten Gase.

[0020] Dies ermöglicht die Verwendung von bekannten und bewährten Lösungsmitteln mit hoher oder auf das gewünschte Maß einstellbarer Lösekraft gegenüber den verschiedenen Wirkstoffen, die die gewünschte Verbesserung der Produkteigenschaft beim Feststoff herbeiführen. Zum anderen wird durch den Einsatz von bekannten, üblichen Lösungsmitteln die sehr eingeschränkte Lösekraft von komprimierten Gasen in Bezug auf viele Wirkstoffe weit übertroffen. Die Lösekraft kann in einfacher Näherung in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante geschätzt werden. Diese beträgt für übliche flüssige Lösungsmittel wie Wasser 80,4, Methanol 32,6 und Ethanol 24,3. Für sc CO_2 dagegen liegt die Dielektrizitätskonstante zwischen 1,1 und 1,6.

[0021] Dem flüssigen Imprägniermedium können Feststoffe beigegeben sein, sofern diese in die zu bearbeitenden Feststoffe eindringen können. Geeignet sind zum Beispiel Nanosilikate mit Abmessungen, die kleiner sind als die Durchdringungswege, die in Strukturen aus Holz vorhanden sind. Nanosilikate können in Alkoholen, bevorzugt in Ethanol, dispergiert werden. Diese Mischung ist dann ein Imprägniermedium, das nach Aufbringen des Schutzdrucks in Holz eingebracht werden kann. Nach Abschluss des Imprägnierens verdampft der Alkohol und es bleibt ein mit Nanosilikaten verfestigtes und hydrophobiertes Holz.

[0022] Das Einstellen eines Schutzdrucks von 15 bis 100 bar erfolgt, ohne die physikalischen Eigenschaften bzw. die Struktur des Holzwerkstoffs zu verändern bzw. zu schädigen. Ebenso geschieht das Steigern des Drucks bei bzw. nach Einbringen des Imprägniermediums, ohne Schäden am Holzwerkstoff zu verursachen, da dieser Holzwerkstoff nach dem Aufbau des Schutzdrucks nur einer verhältnismäßig geringen Druckdifferenz ausgesetzt ist.

[0023] Der Schutzdruck wird nach dem Einbringen des Imprägniermediums um einen Betrag von 30 bis 200 bar, also auf ein Maximum von 300 bar gesteigert. Die Drucksteigerung erfolgt mit einer Steigerungsrate von 5 bar/Stunde bis 150 bar/Stunde. Die Steigerungsrate wird u.a. in Abhängigkeit von der Permeabilität des Holzwerkstoffs, der Art des Schutzgases und des flüssigen Imprägniermediums gewählt.

[0024] Als Wirkstoff in dem Imprägniermedium können solche Substanzen eingesetzt werden, die

- dem Schutz des zu imprägnierenden Holzwerkstoffs

vor biologischer Besiedelung oder Abbau dienen, wie z. B. Biozide, speziell Insektizide oder Fungizide auf organischer Basis (zunächst Lindan und Pentachlorphenol, heute Triazole oder Biozide auf anorganischer Basis, wie z. B. Borsalze).

- dem Schutz vor Schädigung durch UV-Licht dienen, wie z. B. organische UV-Schutzmittel z. B. auf Epoxidbasis oder anorganische UV-Schutzmittel, wie z. B. Zinkoxid oder Titandioxid
- der Hydrophobierung dienen, wie z. B. auf organischer Basis, wie z. B. natürliche, synthetische oder mineralische Wachse wie Bienenwachs, Parafin, Montanwachs und Ölen, wie z. B. Lein- und Rapsöl als Vertreter pflanzlicher Öle, Mineralöle oder synthetische Öle z. B. auf Silikonbasis. Die Hydrophobierungsmittel können auch anorganischer Natur sein und z. B. aus Silikaten, insbesondere Nanosilikaten, Siliciumdioxiden, Bentoniten oder Aluminiumoxiden bestehen.
- der Verfestigung dienen, wie natürliche und/oder synthetische Polymere, wie z. B. Balsamharze oder Polyolefine oder vernetzbare Monomere, wie z. B. Harnstoff, Phenol, Melamin oder Isocyanate oder die vorgenannten Silikate, insbesondere in der Form von Nanosilikaten
- der Farbgebung dienen, wie z. B. anionische, kationische oder Säurefarbstoffe, Reaktivfarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe, wie z. B. Fluoreszein
- der Geruchsgebung dienen, wie z. B. verschiedene aromatisch riechende natürliche Öle, wie z. B. Zedernöl, Sandelholzöl, Lavendelöl oder auch Limonen.
- dem Flammschutz dienen, wie z. B. Phosphate, insbesondere Ammoniumphosphat oder Borverbindungen.

Versuchsdurchführung und Beispiele

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren wurde in einer Hochdruck-Autoklaven-Apparatur an verschiedenen Holzarten (Tanne, Fichte, Kiefer, Birke und Buche) erprobt. Als Gase werden hauptsächlich Kohlendioxid, aber auch Stickstoff und R_{134a} (halogeniertes Alkan) eingesetzt. Das Imprägniermedium setzt sich jeweils aus einem Lösungsmittel mit dem darin gelösten Wirkstoff zusammen. Um eine optisch einfache Auswertung der Versuchsergebnisse zu ermöglichen, wurde dem Imprägniermedium zunächst ein Farbstoff als Wirkstoff zugesetzt.

[0026] Das Kernstück der Apparatur ist ein Hochdruck-Rühr-Autoklav mit einem Fassungsvermögen von 1,8 Litern. Er ist für einen maximalen Betriebsdruck von 350 bar bei 300 °C ausgelegt. Je nach Größe der Probekörper kann wahlweise ein Gestell eingesetzt werden, auf dem verschiedenartige Proben auf drei Ebenen plaziert werden können. Das Gas wird über einen mit Preßluft angetriebenen Druckumsetzer in den Autoklaven einge-

bracht. Das flüssige Imprägniermedium wird mit einer Hochdruckpumpe gegen einen zuvor eingesetzten Schutzdruck in den Autoklaven gepumpt. Das komprimierte Gas durchsetzt das zugepumpte Imprägniermedium und setzt dessen Viskosität herab. Mittels eines pneumatisch angetriebenen Propellerrührers kann das gashaltige flüssige Imprägniermedium im Autoklaven umgewälzt werden. Die Beheizung des Autoklaven erfolgt elektrisch von außen über eine Heizmanschette, die an die Temperaturregelung angeschlossen ist.

[0027] Befriedigende Imprägnierungen wurden aber immer nur dann erreicht, wenn zuerst eine Druckbeaufschlagung der Holzproben mittels eines Gases vorgenommen wurde. Dazu wurden die in den Autoklaven eingebrachten Hölzer eine gewisse Zeit unter Gasdruck gesetzt, so daß sich auch im Inneren des porösen Feststoffes Holz ein entsprechender Schutzdruck aufbauen konnte. Dann wurde das Imprägniermedium, also der in einer flüssigen Basis gelöste Wirkstoff zugepumpt, bis die Holzproben allseits von der Flüssigkeit umgeben waren. Schließlich wurde der Druck durch erneute Zudosierung des Gases langsam weiter erhöht und danach durch Ablassen der Flüssigkeit und anschließende Entspannung des komprimierten Gases wieder bis auf Atmosphärendruck abgesenkt. Auch dieser Schritt darf nicht zu schnell erfolgen, damit das Holz keine Strukturschädigungen, wie z.B. Zellkollaps oder Rißbildung erfährt.

[0028] Ein typischer Druckverlauf ist für den gesamten Prozeß schematisch in Fig. 1 wiedergegeben. Die Verfahrensschritte teilen sich dabei in folgende Phasen ein:

- Phase 1: Druckaufbau mit Schutzgas (ggf. nach Evakuierung)
- Phase 2: Verweilzeit bei Schutzgas-Druck
- Phase 3: Zudosierung des Imprägniermediums (ggf. mit leichtem Druckanstieg verbunden)
- Phase 4: Drucksteigerung durch weitere Zudosierung von Gas
- Phase 5: Verweilzeit bei höchstem Druck oder bei Druckwechselstufen
- Phase 6: Druckabsenkung (ggf. noch Evakuierung)

[0029] Das längste Zeitintervall des Vorgangs entfällt typischerweise auf den Imprägnierschritt bei steigendem Druck (Phase 4). Die Verweilzeit ist dann erforderlich, wenn bei größeren Werkstücken eine vollständige Durchdringung des Werkstücks mit dem Imprägniermedium zu gewährleisten ist. Phase 5 kann entweder bei konstantem Druck oder bei Druckwechseln mit einzelnen Absenkungen unter den Maximaldruck durchgeführt werden.

Beispiel 1

[0030] Als Färbemedium wurde Neozapon rot 335, gelöst in Ethanol eingesetzt. Als Hölzer wurden Fichte und Buche mit den Abmessungen 2 x 4 x 19 cm eingesetzt.

Die Hirnflächen der Hölzer wurden mit Epoxidharz versiegelt. Über 40 Minuten hinweg erfolgte der Druckaufbau durch CO₂-Zufuhr bis auf 50 bar. Es stellte sich nach dem Druckaufbau eine Temperatur von etwa 60°C ein. Die Hölzer verweilten unter diesen Bedingungen 1 Stunde lang unter Schutzgasdruck. Die Farbstofflösung wurde binnen 20 Minuten zudosiert. Der Druck im Autoklaven stieg hierbei auf 65 bar an. Durch Gaszufuhr wurde der Druck über einen Zeitraum von 1 Stunde und 50 Minuten auf 115 bar gesteigert. Während der Dauer des Druckanstiegs betrug die Temperatur im Mittel 58°C. Beim Druck von 115 bar verweilten die Hölzer 15 Minuten lang im Druckbehälter. Anschließend wurde der Autoklavinhalt abgelassen und nach 80 Minuten war Umgebungsdruck erreicht. Die Temperatur fiel während des Druckabfalls auf 50°C ab.

[0031] Beide Hölzer waren erkennbar nicht deformiert. Das Birkenholz war zudem komplett durchgefärbt. Über die verschlossenen Hirnflächen der Fichte war kein Färbemittel ins Holz gedrungen. Seitlich war jedoch der Farbeintrag bis ca. 1cm tief ins Holz erfolgt.

Beispiel 2

[0032] Bei einem weiteren Versuch wurde ein kommerzielles Imprägniermittel, eine Spritz- und Pinselbeize Typ S 9900 der Fa. Zweihorn auf Wasser-Alkohol-Basis eingesetzt. Zur Durchführung des Versuches wurden eine Probe aus Kiefernholz mit den Abmessungen 4,5 cm x 4,5 cm (Holzquerschnitt) x 20 cm (Länge in Faserrichtung) in den Autoklaven eingesetzt. Anschließend wurde der Autoklav ca. 15 Minuten mit CO₂, das als Druckgas fungiert, bis zu einem Druck von 50 bar bei einer Temperatur von ca. 50 °C befüllt. Der eingestellte Druck wurde ca. 15 Minuten aufrechterhalten, um die Ausbildung des Schutzdruckes im Inneren des Holzes zu gewährleisten. In der darauffolgenden Phase des Imprägnierverfahrens wurde das flüssige Imprägniermittel mittels der in der Anlage integrierten Hochdruckpumpe in ca. 15 Minuten in den Autoklaven gefördert. Um einen Druckanstieg während der Zudosierung des Imprägniermediums zu vermeiden, wurde durch ein oben am Autoklaven angebrachtes Ventil die Gasphase reduziert. Im eigentlichen Imprägnierschritt des Verfahrens wurde der Druck im Autoklaven über einen Zeitraum von 120 Minuten auf 100 bar erhöht. Die Entspannung des Autoklaven auf Normaldruck wurde in 50 Minuten realisiert.

[0033] Die nach dem Versuch aus dem Autoklaven entnommenen Holzproben waren nach der Behandlung unbeschädigt und bis auf wenige Stellen durchdringend imprägniert.

Beispiel 3

[0034] Dieser Versuch wurde mit Neozapon Rot 355, gelöst in Ethanol, und mit CO₂ als Druckgas durchgeführt. Dazu wurde Tannenholz mit den Abmessungen 4,5 cm x 4,5 cm (Holzquerschnitt) x 20 cm (Länge in

Faserrichtung) in den Hochdruck-Rühr-Autoklaven eingebracht. Zu Beginn des Versuches wird das in den Autoklaven eingebrachte Holz mit dem Druckgas CO₂ beaufschlagt und innerhalb von ca. 15 Minuten ein Druck von 50 bar bei einer Temperatur von ca. 50 °C eingestellt. Anschließend wurde der Druck ca. 15 Minuten lang aufrechterhalten und somit der Aufbau eines Schutzdruckes im Holzinneren ermöglicht. Danach wurde das Färbemedium innerhalb von ca. 20 Minuten unter Beibehaltung des Druckes von 50 bar zugepumpt. Die isobare Zudosierung der Farbstofflösung wurde durch wiederholtes Ablassen von Gas durch ein oben am Autoklaven angebrachtes Ablaßventil bewerkstelligt. Anschließend wurde der Druck 2 Stunden lang mit einer Steigerungsrate von 25 bar/h auf 100 bar gesteigert. Nach Erreichen des gewählten Maximaldrucks wurde innerhalb von 50 Minuten durch Ablassen der Flüssigkeit und des Gases auf Umgebungsdruck entspannt.

[0035] Das eingesetzte Tannenholz war nach der Behandlung unbeschädigt und nahezu gleichmäßig durchgefärbt.

Beispiel 4 (nicht gemäß der Erfindung)

[0036] 2 Stücke Buchenholz mit einer Abmessung von 4,5 x 4,5 cm Querschnitt und einer Länge von 15 cm wurde mit Stickstoff auf einen Schutzdruck von 45 bar eingestellt. Dann wurde in Ethanol dispergiertes Nanosilikat (20% Nanosilikat, 80% Ethanol) zugeführt und der Druck wurde schrittweise auf 70 bar erhöht. Die Drucksteigerung betrug 5 bar je 5 Minuten. Die Entspannung auf Umgebungsdruck erfolgte in 10 Minuten. Es wurde eine Beladung mit ca. 50% Nanosilikaten erreicht, bezogen auf die eingesetzte Holzsubstanz.

[0037] Bei der zweiten Probe kam es infolge des Vakuumtrocknens zu einem Auskristallisieren der Nanosilikate auf der Oberfläche des Buchenholzes.

[0038] Beispiel 4 zeigt, das Holz mittels flüssiger Tränkmedien auch mit Feststoffen imprägniert werden kann, sofern diese angemessene Abmessungen haben. Das Einbringen von Nanosilikaten härtet das Holz z. B. gegenüber Insektenbefall und es hydrophobiert das Holz. Eine Imprägnierung mit CO₂ führt zu einer Ausfällung von Nanosilikaten, überraschenderweise funktioniert die Imprägnierung gut, wenn Stickstoff eingesetzt wird.

Literaturverzeichnis

[0039]

BELLMANN, H. (1968): Pretreatment of wood for pressure impregnation. Journal of the Institute of Wood Science 20, 54-62

DALE, F.A. (1960): First commercial high-pressure plant starts production. Forest Products Newsletter Nr. 265, CSIRO, Melbourne

DE OS 4202320 (1992): D. Knittel, W. Saus, R. Ben-

ken, H.-J. Buschmann und Schollmeyer E. (Knittel, D.; Saus, W.; Benken, R.; Buschmann, H.-J.; Schollmeyer E.), Verfahren zum Imprägnieren von Substraten.

DE OS 10036566 (2000): A. Dürkop (Baur, Gaebel GmbH, 50986 Köln), Imprägniermedium für Holz.

DE OS 10041003 (2000): J. Heidlas, Z. Zhang, K. Stork, J. Wiesmüller, M. Ober und J. Obersteiner (SKW Trostberg AG, 83308 Trostberg), Verfahren zum Imprägnieren einer Trägermatrix mit festen und/oder flüssigen Verbindungen mit Hilfe komprimierter Gase und so imprägnierte Stoffe.

DIN EN 350-2:1994-10: Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten - Natürliche Dauerhaftigkeit von Vollholz - Teil 2: Leitfaden für die natürliche Dauerhaftigkeit und Tränkbarkeit von ausgewählten Holzarten von besonderer Bedeutung in Europa.

ELLWOOD, E.L. (1956): Progress Report Nr. 1, 8 pp, CSIRO, Div. of For. Prod., Melbourne

PHILLIPS, E.W. (1933): Movement of the Pit Membrane in coniferous woods, with special reference to preservative treatment. Forestry 7, 109-120

SIAU, J. F. (1970): Pressure impregnation of refractory woods. Wood Science, 3, 1, 1-7

TAMBLYN, N. (1953): Problems of rail sleeper preservation in Australia II. Forest Products Newsletter Nr. 194, Commonwealth Scientific and Industrial Organisation (CSIRO), Melbourne

WO 00/27547 (1999): O. Henriksen (FLS Miljo A/S, DK-2500 Valby), A method of performing an impregnating or extracting treatment on a resin-containing wood substrate.

WO 00/27601(1999): O. Henriksen (FLS Miljo A/S, DK-2500 Valby), A method of performing an impregnating or extracting treatment on a resin-containing wood substrate

WO 01/53050 (2001): M. H. Schneider (Woodtech Inc., Fredericton, New Brunswick E3A 7J3 (CA)), Wood Impregnation.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Imprägnieren eines Holzwerkstoffs mit einem flüssigen Imprägniermedium mit den Schritten

- Einbringen des Holzwerkstoffs in einen Autoklaven,

- Einleiten eines Gases bis zu einem vorgegebenen Druck, und

- Verringern des Drucks im Autoklaven bis zum Umgebungsdruck

dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Verringern des Drucks im Autoklaven bis zum Umgebungsdruck ein

- Einstellen des Druckausgleichs im Holzwerkstoff auf einen vorgegebenen Schutzdruck er-

- folgt, sowie das
 - Zuführen eines flüssigen Imprägniermediums, und schließlich ein
 - Steigern des Drucks im Autoklaven um einen Betrag von 30 bar bis zu 200 bar über den vorgegebenen Schutzdruck hinaus zum Einbringen des Imprägniermediums in den Holzwerkstoff.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck im Autoklaven beim Zuführen des flüssigen Imprägniermediums steigt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Einbringen des Imprägniermediums eine Verweilphase anschließt, in der der zu imprägnierende Holzwerkstoff entweder unter unveränderten Bedingungen im Autoklaven verbleibt oder in der der zu imprägnierende Holzwerkstoff Phasen wechselnden Drucks unterzogen wird.
 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gas verwendet wird, dessen kritischer Punkt bei einem Druck zwischen 20 bar und 150 bar sowie einer Temperatur zwischen 20 °C und 150 °C liegt.
 5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gas verwendet wird, das die Viskosität des Imprägniermediums herabsetzt, vorzugsweise Kohlendioxid oder Stickstoff.
 6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der vorgegebene Druck im Autoklaven vor dem Zuführen des flüssigen Imprägniermediums zwischen 15 und 100 bar liegt.
 7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck beim oder nach dem Zuführen des Imprägniermediums über den vorgegebenen Schutzdruck hinaus gesteigert wird.
 8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck zum Einbringen des Imprägniermediums mit einer Steigerungsrate von 5 bar/Stunde bis zu 150 bar/Stunde über den vorgegebenen Schutzdruck hinaus gesteigert wird.
 9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flüssige Imprägniermedium mindestens eine Substanz enthält, die die biologischen, chemischen oder physikalischen oder sonstige Eigenschaften des Holzwerkstoffs verbessert.
 10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösemittel, in welchem das Imprägniermittel gelöst ist, eine höhere Lösekraft gegenüber dem Imprägniermittel besitzt als das Gas

in seinem gasförmigen oder super fluiden Zustand, das zum Aufbau des Schutzdruckes eingesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flüssige Imprägniermedium Feststoffe enthält, insbesondere Nanosilikate.
12. Holzwerkstoff imprägniert nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 10.

Claims

1. A method of impregnating a wood material with a liquid impregnating medium, comprising the steps of:
 - introducing the wood material into an autoclave,
 - feeding-in a gas up to a predetermined pressure, and
 - reducing the pressure in the autoclave until ambient pressure is reached,
 - characterized by** the steps of, before reducing the pressure in the autoclave until ambient pressure is reached,
 - adjusting the pressure compensation within the wood material to a predetermined protection pressure, and
 - feeding-in a liquid impregnating medium, and finally
 - increasing the pressure in the autoclave by an amount of between 30 bar and 200 bar above the predetermined protection pressure for introducing the impregnating medium into the wood material.
2. The method according to claim 1, **characterized in that** the pressure in the autoclave is increased as the liquid impregnating medium is fed-in.
3. The method according to claim 1, **characterized in that**, after introducing the impregnating medium, a holding time follows, during which the wood material to be impregnated either remains within the autoclave under unchanged conditions, or during which the wood material to be impregnated is subjected to phases of changing pressure.
4. The method according to claim 1, **characterized in that** a gas is used having a critical point at a pressure of between 20 bar and 150 bar and a temperature of between 20°C and 150°C.
5. The method according to claim 1, **characterized in that** a gas is used which reduces the viscosity of the impregnating medium, preferably carbon dioxide or nitrogen.

6. The method according to claim 1, **characterized in that** the predetermined pressure within the autoclave before introducing the liquid impregnating medium is between 15 and 100 bar.
7. The method according to claim 1, **characterized in that** the pressure at the time of or after introducing the impregnating medium is increased above the predetermined protection pressure.
8. The method according to claim 1, **characterized in that** the pressure for introducing the impregnating medium is increased above the predetermined protection pressure at a rate of between 5 bar per hour and 150 bar per hour.
9. The method according to claim 1, **characterized in that** the liquid impregnating medium contains at least one substance which improves the biological, chemical, physical or other characteristics of the wood material.
10. The method according to claim 1, **characterized in that** the solvent in which the impregnating medium is dissolved has a higher solvent power, with respect to the impregnating medium, than the gas in its gaseous or superfluid state which is used for building up the protection pressure.
11. The method according to claim 1, **characterized in that** the liquid impregnating medium includes solid materials, in particular nanosilicates.
12. A wood material impregnated by the method according to at least one of the above claims 1 to 10.

Revendications

1. Procédé pour imprégner un matériau dérivé du bois avec un agent d'imprégnation liquide avec les étapes de
- mise en place du matériau dérivé du bois dans un autoclave,
 - introduction d'un gaz jusqu'à une pression prédéfinie et
 - réduction de la pression dans l'autoclave jusqu'à la pression ambiante
- caractérisée en ce qu'**avant la réduction de la pression dans l'autoclave jusqu'à la pression ambiante
- un réglage de la compensation de pression dans le matériau dérivé du bois est effectué à une pression de protection prédéfinie ainsi
 - que l'ajout d'un agent d'imprégnation liquide et finalement une
 - augmentation de la pression dans l'autoclave

d'une valeur de 30 bar à 200 bar au-delà de la pression de protection pour introduire l'agent d'imprégnation dans le matériau dérivé du bois.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la pression dans l'autoclave augmente lors de l'ajout de l'agent d'imprégnation liquide.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**une phase de séjour suit l'introduction de l'agent d'imprégnation dans laquelle le matériau dérivé du bois à imprégner soit reste dans l'autoclave dans des conditions inchangées, soit est soumis à des phases de pression changeante.
4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**il est utilisé un gaz dont le point critique se situe à une pression entre 20 bar et 150 bar ainsi qu'à une température entre 20° C et 150°C.
5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**il est utilisé un gaz qui baisse la viscosité de l'agent d'imprégnation, de préférence du dioxyde de carbone ou de l'azote.
6. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la pression prédéfinie dans l'autoclave avant l'ajout de l'agent d'imprégnation liquide se situe entre 15 et 100 bar.
7. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la pression augmente, lors de ou après l'ajout de l'agent d'imprégnation, au-delà de la pression de protection prédéfinie.
8. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la pression lors de l'introduction de l'agent d'imprégnation augmente au-delà de la pression de protection prédéfinie avec un taux d'augmentation de 5 bar/heure jusqu'à 150 bar/heure.
9. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent d'imprégnation liquide contient au moins une substance qui améliore les propriétés biologiques, chimiques, physiques ou autres du matériau dérivé du bois.
10. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le solvant dans lequel l'agent d'imprégnation est dissous possède un pouvoir dissolvant plus élevé par rapport à l'agent d'imprégnation que le gaz dans son état gazeux ou super fluide qui est utilisé pour constituer la pression de protection.
11. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent d'imprégnation liquide contient des matières solides, en particulier des nanosilicates.

12. Matériau dérivé du bois imprégné selon le procédé selon au moins l'une des revendications précédentes 1 à 10.

5

10

15

20

25

30

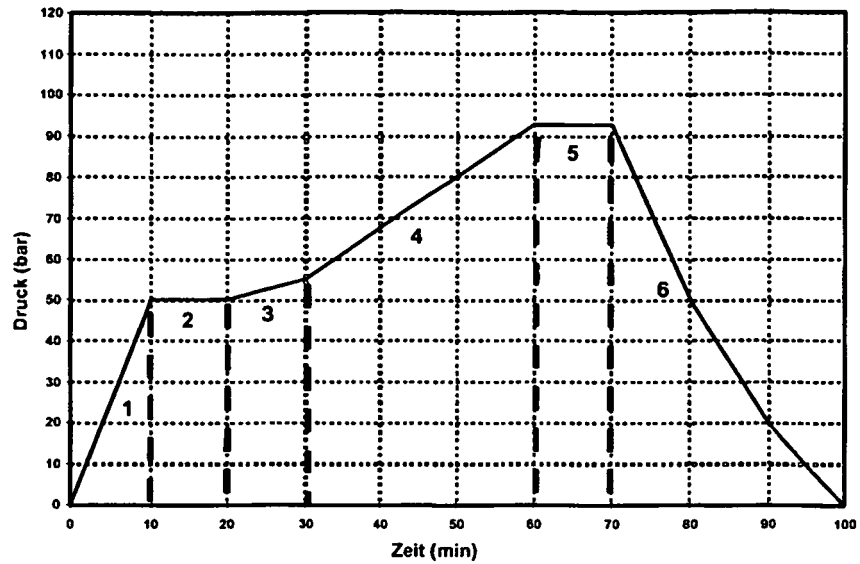
35

40

45

50

55



Phase 1: Druckaufbau mit Schutzgas (ggf. nach Evakuierung)

Phase 2: Verweilzeit bei Schutzgas-Druck

Phase 3: Zudosierung des Imprägniermediums
(ggf. mit leichtem Druckanstieg verbunden)

Phase 4: Drucksteigerung durch weitere Zudosierung von Gas

Phase 5: Verweilzeit bei höchstem Druck

Phase 6: Druckabsenkung (ggf. noch Evakuierung)

Fig. 1: Schematische Darstellung des Verfahrensablaufs