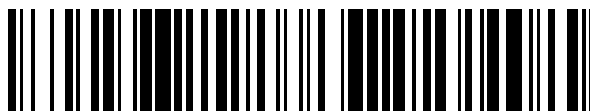


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 635**

51 Int. Cl.:

B27K 3/15	(2006.01)
D21H 17/14	(2006.01)
D21H 17/15	(2006.01)
D21H 17/64	(2006.01)
D21H 17/65	(2006.01)
D21H 21/34	(2006.01)
D21H 21/36	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2011 PCT/EP2011/071204**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2012 WO12072592**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2011 E 11794440 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2646208**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de la madera respetuoso con el medio ambiente**

30 Prioridad:

29.11.2010 SE 1051256

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.02.2020

73 Titular/es:

**ORGANOWOOD AB (100.0%)
Ritarslingan 20
187 66 Täby, SE**

72 Inventor/es:

**HELLBERG, MÅRTEN y
ÖHRN, ANNA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 740 635 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de la madera respetuoso con el medio ambiente

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de la madera respetuoso con el medio ambiente.

5 Antecedentes**Antecedentes de la invención y técnica anterior**

Los productos de madera se utilizan ampliamente en una serie de aplicaciones, que incluyen edificios y muebles. Al ser un recurso renovable, es muy deseable un uso más amplio de la madera en la construcción de edificios y para otras aplicaciones. Sin embargo, un problema importante cuando se usan materiales de madera en la construcción y para aplicaciones al aire libre es su biodegradabilidad intrínseca y su mala resistencia al fuego. Con el fin de impedir la degradación de la madera por la putrefacción, los hongos y los insectos y/o hacerla más resistente al fuego, la industria de la madera está tratando la madera con diferentes productos químicos. Tradicionalmente, como conservantes de la madera se están utilizando varios biocidas y plaguicidas, tales como sales de base de cobre (por ej., arseniatos de cobre y cromo (CCA)), sales de borato, creosota de alquitrán de hulla y similares. De la misma manera, varios agentes ignífugos que se usan comúnmente en la actualidad están basados en compuestos bromados o sales de fosfato. Sin embargo, si son lixiviados de la madera todos estos compuestos pueden tener un impacto negativo sobre el medio ambiente.

Por esta razón, nuevos medios de protección de la madera han atraído la atención de los investigadores durante las últimas décadas. El silicio es uno de los elementos más comunes de la naturaleza y es una sustancia intrínsecamente respetuosa con el medio ambiente que ha ganado favor en muchas aplicaciones. Por esta razón, el tratamiento de la madera con silicatos de metales alcalinos ha sido ampliamente estudiado. Las propiedades ignífugas de la madera tratada con silicatos de metales alcalinos se conocen desde el siglo XIX (véase, por ej., la patente de EE. UU. N° 63.618). Durante las últimas dos décadas, varios estudios también han investigado las propiedades de los silicatos de metales alcalinos como conservantes de la madera contra los ataques de hongos (para una revisión, véase Mai C. y H. Militz. (2004) Modification of wood with silicon compounds, inorganic silicon compounds and sol gel systems: a review. Wood Sci Technol 37: 339-348). Sin embargo, un problema importante cuando se usan silicatos de metales alcalinos como conservantes de la madera ha sido su solubilidad en agua. En particular, el silicato de sodio (comúnmente conocido como vidrio de agua), es muy soluble en agua. Cuando se somete a condiciones al aire libre, tales como la lluvia, o se coloca en el agua, el silicato de sodio se disuelve y es lixiviado de la madera tratada.

Por lo tanto, los estudios recientes en el campo se han centrado en resolver el problema de la lixiviación. Un medio para hacer que el silicato de sodio sea insoluble ha sido polimerizar monómeros de silicato de sodio en cadenas poliméricas largas. Esta reacción tiene lugar fácilmente cuando las disoluciones de silicato de sodio se acidifican. Se han desarrollado varios métodos en los que la madera se trata primero con silicato de sodio y después se somete a una solución ácida (ver, p. ej., Furuno T. and Y. Imamura. (1998). Combinations of wood and silicate Part 6. Biological resistance of wood-mineral composites using water glass-boron compound systems. Wood Sci Technol 23:161-170; Patente de EE.UU. No. 1.900.212; Patente de EE.UU. 4.612.050; Patente de EE.UU. 5.205.874). Otra forma ha sido promover la formación de complejos entre los monómeros de silicato de sodio y los iones polivalentes. En particular, se han usado sales de ácido bórico, aluminio, calcio y magnesio. Se han empleado enfoques de dos etapas similares a los de las disoluciones ácidas, en los que los materiales de madera se someten primero a la disolución de silicato, seguido del tratamiento de una disolución que contiene el aglutinante complejo (véase, por ej., la patente de EE. UU. N. ° 3.974.318; el documento US 2005/0129861 A1).

Sin embargo, aunque las propiedades del silicato de sodio como conservante de la madera se conocen desde hace mucho tiempo, no se ha logrado una amplia aceptación por parte de la industria. Una causa importante es el alto costo que implican las aplicaciones de varias etapas. En aplicaciones industriales a gran escala, tales como la impregnación de la madera a vacío-presión, el costo del proceso debe mantenerse al mínimo. El procedimiento de dos etapas descrito anteriormente es, por lo tanto, una manera difícil y antieconómica, ya que la madera necesita secarse entre las dos etapas, lo que es costoso.

Se han realizado algunos estudios para solucionar este problema. Por ej., la Patente de EE.UU. N° 7.297.411 describe un método en el que el material de madera se trata con silicato de sodio seguido por secado de la madera a una temperatura elevada para hacer que el silicato de sodio sea insoluble. Sin embargo, cuando se usa este método se necesitan temperaturas muy altas (> 200°C) para hacer que el silicato de sodio sea insoluble, lo que hace que el método sea costoso y consuma mucha energía. La Solicitud de Patente Internacional WO 02/078865 describe un método en el que se mezclan ácido bórico y silicato de sodio en una disolución. De acuerdo con la invención, la cantidad de ácido bórico agregado al silicato de sodio se ajusta a un nivel en el que la formulación tiene una larga vida útil (no gelifica ni precipita) pero comienza a polimerizar cuando se seca la madera tratada.

Sin embargo, el ácido bórico es un biocida y, por lo tanto, perjudicial para el ecosistema. Por lo tanto, utilizar ácidos orgánicos no tóxicos (por ej., ácido cítrico, ácido tartárico, etc.) para insolubilizar el silicato de metal alcalino sería una solución mucho más respetuosa con el medio ambiente. De acuerdo con la patente de EE.UU. No. 4.612.050, se mezclan silicato de sodio, ácido cítrico y arcilla en una sola disolución. La cantidad de ácido cítrico agregada al silicato de sodio se ajusta a una cantidad que mantiene la formulación en un estado descrito como una condición incipiente de gelificación. Cuando la disolución se aplica sobre madera, una parte del silicato de sodio polimeriza y, por lo tanto, se vuelve insoluble. Sin embargo, incluso aunque parte del silicato de sodio en la madera tratada se vuelve insoluble después del tratamiento con esta disolución, una gran parte del silicato de sodio aún es soluble y puede ser lixiviado cuando se expone al agua. El documento US2003/011605 describe un método para revestir cartón con una composición que comprende silicato de sodio, una carga calcinada y un ácido latente. Las composiciones tienen una vida útil de una hora a 25°C que sería insuficiente para penetrar correctamente en los poros de los productos de madera. El documento WO2009/087262 utiliza un procedimiento de tinción azul para soportar la impregnación de la madera con silicatos de metales alcalinos que requiere un procedimiento a alta temperatura que puede comprometer la calidad del producto.

Como se describe en el presente documento, existe una serie de formas de resolver el problema técnico relacionado con la solubilidad en agua de los silicatos de metales alcalinos. Sin embargo, todavía falta un método industrialmente viable y completamente respetuoso con el medio ambiente para usar silicato de sodio como conservante de la madera. Todavía existe la necesidad de un método industrial que use un conservante de la madera que comprenda silicato de sodio que proporcione al material de madera una buena resistencia al agua y también un método en el que el conservante de la madera no sea lixiviado de la madera tratada.

Objeto de la invención

La invención se refiere a un nuevo método medioambientalmente respetuoso e industrialmente viable para el tratamiento de la madera y de material de madera tratado con el método.

En particular, la invención se refiere a un método de tratamiento de la madera que es industrialmente viable y completamente respetuoso con el medio ambiente en el que el conservante de la madera no es lixiviado de la madera tratada.

La madera tratada con el método de acuerdo con la invención se caracteriza por tener también propiedades de resistencia a las termitas, hongos y al fuego.

Sumario de la invención

La presente invención describe un método para el tratamiento de la madera para mejorar las propiedades ignífugas y también la resistencia a la putrefacción, hongos, moho e insectos del material de madera. El método de tratamiento de la madera de la invención comprende las etapas de:

- a) Proporcionar un material de madera y proporcionar una formulación basada en agua que sea estable a temperatura ambiente o a temperaturas que varíen de 15 a 35°C; y
- b) Proporcionar una formulación de la invención basada en agua que consiste esencialmente en un silicato de metal alcalino, agua y un agente de insolubilización que se selecciona de un ácido orgánico, un ácido inorgánico o un ion polivalente inorgánico, seleccionado de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , o con contraiones $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$ o combinaciones de los mismos agregados en una cantidad menor que la cantidad de agente de insolubilización necesaria para que la formulación alcance el punto de gelificación y en donde el % en peso de silicato de metal alcalino comparado con el % en peso total de la formulación basada en agua puede ser de 1% p/p a 50% p/p, más preferiblemente de 5% p/p a 30% p/p y lo más preferiblemente de 10% p/p a 20% p/p;
- c) Aplicar la formulación basada en agua sobre el material de madera; y
- d) Secar el material de madera tratado con dicha formulación basada en agua a una temperatura de 15 a 70°C para eliminar el exceso de agua; y
- e) Curar el material de madera seco a una temperatura elevada de 40°C a 150°C para insolubilizar el silicato de metal alcalino.

En otra realización, la presente invención describe un método para el tratamiento de la madera para mejorar las propiedades ignífugas y también la resistencia a la putrefacción, hongos, moho e insectos del material de madera. El método de tratamiento de la madera de la invención comprende las etapas de:

- Método de impregnación a presión para el tratamiento de materiales de madera para mejorar las propiedades ignífugas y también la resistencia a la putrefacción, hongos, moho e insectos del material de madera, en donde un material de madera se trata con una formulación basada en agua, que comprende las etapas de:
 - a) Proporcionar un material de madera, colocando el material de madera dentro de un depósito de impregnación a vacío-presión;

- b) Proporcionar una formulación basada en agua que sea estable a temperatura ambiente o a temperaturas que varían de 15-35°C, y que consiste esencialmente en:
- Un silicato de metal alcalino
 - Agua
- 5 - Un agente de insolubilización que se selecciona de un ácido orgánico, un ácido inorgánico o un ion polivalente inorgánico, seleccionado de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , o con contraiones $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$ o combinaciones de los mismos, agregados en una cantidad menor que la cantidad de agente de insolubilización necesaria para que la formulación alcance el punto de gelificación y en donde el % en peso de silicato de metal alcalino comparado con el % en peso total de la formulación basada en agua puede ser
- 10 de 1% p/p a 50% p/p, más preferiblemente de 5% p/p a 30% p/p y lo más preferiblemente de 10% p/p a 20% p/p;
- c) Aplicar la formulación basada en agua sobre el material de madera agregando dicha formulación basada en agua al depósito de impregnación a presión; y
- d) Someter dicho depósito y contenido de impregnación a más que 90% de vacío durante 10 a 40 minutos;
- 15 e) Someter dicho depósito y contenido de impregnación con una presión entre 6 y 16 bares durante 20 minutos a 12 horas;
- f) Someter dicho depósito y contenido de impregnación a más que 90% de vacío durante 10 a 40 minutos;
- g) Secar el material de madera tratado con dicha formulación basada en agua a una temperatura de 15 a 70°C para eliminar el exceso de agua; y
- 20 h) Curar del material de madera secado a una temperatura elevada de 40°C a 150°C para insolubilizar el silicato de metal alcalino.

Realizaciones adicionales

Las realizaciones de la invención comprenden además combinaciones opcionales de lo siguiente:

25 Un método de tratamiento de la madera en el que el % en peso de silicato de metal alcalino comparado con el % en peso total de la formulación basada en agua puede ser de 1% p/p a 50 % p/p, más preferiblemente de 5% p/p a 30% p/p, y más preferiblemente de 10% p/p a 20% p/p.

30 Un método de tratamiento de la madera en el que la relación molar entre el metal alcalino, por ejemplo, sodio o potasio, y silicato ($M^+ : SiO_4^{4-}$) en la formulación basada en agua estará en el intervalo de 0,1:1 a 2:1, más preferiblemente de 0,5:1 a 0,8:1, o lo más preferiblemente una relación molar de 0,6:1 (que corresponde a una relación en peso de 3,22 entre SiO_2 y Na_2O).

Un método de tratamiento de la madera en el que el agente de insolubilización es un ácido orgánico con un peso molecular de, por ejemplo, entre 40-500 g/mol o entre 40-300 g/mol.

35 Un método de tratamiento de la madera en el que el agente de insolubilización es un ácido orgánico seleccionado de ácido acético, ácido mandélico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido aspártico, ácido glutámico, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido succínico o ácido glutárico, ácido metanosulfónico (o ácido mesílico, CH_3SO_3H), ácido etanosulfónico (o ácido esílico, $CH_3CH_2SO_3H$), ácido bencenosulfónico (o ácido besílico, $C_6H_5SO_3H$), ácido p-toluensulfónico (o ácido tosílico, $CH_3C_6H_4SO_3H$) o ácido trifluorometanosulfónico (o ácido tríflico, CF_3SO_3H).

40 Un método de tratamiento de la madera en el que el agente de insolubilización es un ácido inorgánico, por ejemplo un ácido mineral seleccionado de cualquiera de los haluros de hidrógeno: ácido clorhídrico (HCl), ácido bromhídrico (HBr), ácido yodhídrico (HI) o los oxoácidos de halógenos: ácido hipoclorítico, ácido clórico, ácido perclórico, ácido peryódico y los compuestos correspondientes para bromo y yodo, o de cualquiera de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fluorosulfúrico, ácido nítrico (HNO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido fluoroantimónico, ácido fluorobórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido crómico (H_2CrO_4) o ácido bórico (H_3BO_3).

45 Un método de tratamiento de la madera en el que agente de insolubilización es un ion polivalente inorgánico que se selecciona de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , o con contraiones $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$ o combinaciones de los mismos.

50 Un método de tratamiento de la madera en el que los materiales de madera se seleccionan de abeto, pino, abedul, roble, secoya, cedro o materiales compuestos tales como madera contrachapada, tableros de fibra y tableros de partículas. Un método de tratamiento de la madera en el que el agente de insolubilización es un ácido orgánico y las relaciones molares adecuadas entre el ácido orgánico y el silicato de sodio pueden ser de 1:18 a 1:100.

Un método de tratamiento de la madera en el que el agente de insolubilización es un ácido orgánico en el que las relaciones molares adecuadas entre el ácido orgánico y el silicato de sodio pueden ser de 1:18 a 1:100 y en el que el silicato de sodio tiene una relación molar de Na^+ a SiO_4^{4-} de 0,6:1 y en donde dicha formulación tiene un pH superior a 11.

- 5 Un método de tratamiento de la madera en el que la cantidad de agente de insolubilización utilizada es al menos un 10% en peso inferior a la cantidad de agente de insolubilización necesaria para que la formulación basada en agua alcance el punto de gelificación.

10 Un método de tratamiento de la madera en el que la cantidad de agente de insolubilización usada en la formulación basada en agua se elige o ajusta dependiendo de la acidez del material de madera a tratar; una mayor acidez en el material de madera requiere una menor cantidad de agente de insolubilización en la formulación.

Un método de tratamiento de la madera en el que el material de madera, después de la etapa de secado, tiene una sequedad del 70% o más antes de entrar en la etapa de curado en el procedimiento de tratamiento de la madera.

Un método de tratamiento de la madera en el que una formulación estable es una formulación que tiene una vida útil de más que 1 mes a temperatura ambiente o inferior o a temperaturas que varían entre 15 y 35°C.

- 15 Un método de tratamiento de la madera en el que la etapa de secado se realiza a temperatura ambiente o menor o a una temperatura ligeramente elevada, tal como 15-70°C, especialmente a 20-50°C.

Un método de tratamiento de la madera en el que la etapa de curado se realiza a una temperatura de 40°C o más o entre 50°C y 250°C o en el intervalo de 70°C a 120°C o en el intervalo de 75°C a 100°C.

Un método de tratamiento de la madera en el que la etapa de curado se realiza durante 10-60 minutos.

- 20 Un método de tratamiento de la madera en el que la formulación basada en agua sobre el material de madera se aplica empapando o sumergiendo la madera en la formulación, rociando, pintando o cepillando superficies de madera con la formulación o impregnando el material de madera con la formulación utilizando vacío y/o presión según los protocolos normales de impregnación a vacío-presión.

- 25 Un método de tratamiento de la madera en el que la formulación basada en agua comprende además un agente humectante en una concentración entre 0,05% a 5% (p/p) y/o un modificador de reología en una concentración de 0,05% a 5% (p/p).

Un método de acuerdo con la invención en el que la formulación basada en agua tiene una viscosidad más alta que el agua.

- 30 Un método de acuerdo con la invención en el que dicho depósito y contenido de impregnación se someten a una presión menor que 0,1 atm.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra un diagrama que ilustra la temperatura de curado y el producto restante después de la redisolución para varios agentes de insolubilización de iones inorgánicos o multivalentes.

La Figura 2 muestra un diagrama que ilustra la concentración y el producto restante después de la redisolución.

- 35 La Figura 3 muestra un diagrama que ilustra el efecto del curado sobre la lixiviación.

La Figura 4 muestra un diagrama que ilustra la temperatura de curado y el producto restante después de la redisolución.

La figura 5 muestra un diagrama que ilustra la temperatura de curado y la lixiviación.

La Figura 6 muestra un diagrama que ilustra la temperatura de curado y la lixiviación para diferentes formulaciones.

- 40 La Figura 7 muestra el efecto sobre el producto restante después de la redisolución de formulaciones de silicato de potasio según la invención con temperaturas de curado variables.

Descripción detallada de la invención

Introducción

- 45 La invención se refiere a un nuevo método respetuoso con el medio ambiente para el tratamiento de material de madera y material de madera tratado con el método. En particular, la invención se refiere a un método de tratamiento de la madera en el que se emplean una formulación basada en agua, que contiene un silicato de metal alcalino y un agente de insolubilización para tratar el material de madera con una formulación de un solo recipiente.

El método de tratamiento de la madera para el tratamiento de material de madera en el que un material de madera se trata con una formulación basada en agua para mejorar las propiedades ignífugas y también la resistencia a la podredumbre, hongos, moho e insectos del material de madera, está compuesto por las etapas de proporcionar un material de madera y luego proporcionar una formulación basada en agua con una larga vida útil que consiste esencialmente en: un silicato de metal alcalino, agua y un agente de insolubilización (seleccionado de un ácido orgánico, ácido inorgánico o un ion polivalente inorgánico). Para garantizar que la formulación basada en agua tenga una vida útil prolongada y sea estable (no se gelifique ni precipite) durante el transporte, almacenamiento y manejo dentro de la fábrica, el agente de insolubilización se agrega en una cantidad menor que la cantidad de agente de insolubilización necesaria para iniciar gelificación del silicato de metal alcalino en la formulación basada en agua. Este punto se llama el punto de gelificación.

Opcionalmente, la formulación basada en agua de la invención puede comprender un agente humectante y/o un modificador de la reología.

La formulación basada en agua de la invención se aplica sobre el material de madera empapando o sumergiendo el material de madera en la formulación, o pulverizando, pintando o cepillando superficies de madera con la formulación o impregnando el material de madera con la formulación usando vacío y/o presión según los protocolos normales de impregnación a vacío-presión; seguido por el secado del material de madera tratado a cualquier temperatura dada para eliminar el exceso de agua, seguido por una última etapa que comprende el curado del material de madera tratado a una temperatura elevada para insolubilizar el silicato de metal alcalino dentro o sobre la superficie del material de madera tratado.

Los materiales de madera tratados con el método de acuerdo con la invención se caracterizan por tener propiedades de resistencia a las termitas, hongos, mohos y al fuego. El silicato de metal alcalino en la composición para el tratamiento de la madera será en un alto grado insoluble en agua después de que se haya aplicado sobre el material de madera utilizando el método de tratamiento de la madera de la invención, y por lo tanto no será lixiviado fácilmente de la madera. El método de tratamiento de la madera de la invención confiere a la madera propiedades duraderas de resistencia a las termitas, los hongos y el fuego, incluso aunque el material de madera tratado se use al aire libre o en ambientes húmedos. La resistencia al agua de los silicatos de metales alcalinos, aplicada a los materiales de madera de acuerdo con el método de la invención, es suficientemente alta, en otras palabras, la lixiviación de los silicatos de metales alcalinos del material de madera es suficientemente baja, por lo que los materiales de madera mantienen sus propiedades de resistencia a las termitas, hongos y al fuego, aunque el material de madera tratado se someta a contacto con el agua o se utilice en exteriores. Los materiales de madera tratados utilizando el método de la invención serán resistentes a la descomposición por los hongos de la putrefacción y los ataques de las termitas. Los materiales de madera también serán resistentes al fuego y tendrán propiedades anti-moho.

La lixiviación de silicatos de metales alcalinos del material de madera tratado se calcula midiendo la cantidad de silicato de metal alcalino que se elimina cuando la madera se somete a contacto con el agua. Esto se hace experimentalmente pesando el material de madera tratado antes del tratamiento, después del tratamiento y después de que el material de madera tratado se haya almacenado en un baño de agua. Para el cálculo se utiliza la siguiente fórmula (en la que W = peso):

$$\text{Silicato de metal alcalino no lixiviado (\%)} = [(W_{\text{madera después de lixiviar}} - W_{\text{madera antes del tratamiento}}) / (W_{\text{madera después del tratamiento}} - W_{\text{madera antes del tratamiento}})] \cdot 100$$

$W_{\text{después del tratamiento}}$ = peso seco del material de madera tratado con el método de la invención.

$W_{\text{después de lixiviar}}$ = peso seco del material de madera tratado con el método de la invención después de que se haya sometido al procedimiento de lixiviación descrito anteriormente.

$W_{\text{antes del tratamiento}}$ = peso seco del material de madera antes de que haya sido tratado con el método de la invención.

Silicato de metal alcalino no lixiviado (%) = la cantidad de silicato de metal alcalino (%) que permanece en el material de madera tratado después de haber sido sometido al procedimiento de lixiviación.

Siempre se desea que el porcentaje de silicato de metal alcalino no lixiviado sea lo más alto posible. Altos porcentajes de silicato de metal alcalino no lixiviado significan que el silicato de metal alcalino permanece en el material de madera tratado. Se desea que más que el 70% de los silicatos de metales alcalinos permanezcan en el material de madera (el porcentaje de silicato de metal alcalino no lixiviado es superior al 70%) después de haber sido sometido a contacto con el agua.

La formulación basada en agua utilizada en el método de la invención está compuesta normalmente por un silicato de metal alcalino y un agente de insolubilización que, una vez aplicado sobre el material de madera, puede potenciar que el silicato de metal alcalino polimerice o por otro medio se vuelva insoluble. El agente de insolubilización contribuye a hacer que el silicato de metal alcalino sea insoluble y resistente al agua. Ejemplos de silicatos de metales alcalinos adecuados son silicato de sodio y silicato de potasio. Ejemplos de agentes de insolubilización son ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos e iones polivalentes inorgánicos.

La siguiente descripción detallada de la invención y los ejemplos correspondientes explicarán el método de la invención y sus materiales correspondientes.

Descripción detallada del procedimiento

Proporcionar un material de madera

- 5 Los materiales de madera adecuados pueden ser, pero no están limitados a, madera sólida, tal como abeto, pino, abedul, roble, secoya, cedro y otros; o materiales compuestos tales como madera contrachapada, tableros de fibra, tableros de partículas u otros materiales compuestos. Materiales derivados de la madera, tales como materiales a base de pasta, p. ej. cartulina, cartón corrugado, cartulina de calidad de yeso, papel especial, por ejemplo papel de filtro o papel de impresión, productos de pasta moldeada u otros materiales a base de pasta también se definen como material de madera y también se pueden tratar con la formulación.

La formulación basada en agua

- 15 El método de tratamiento de la madera de acuerdo con la invención incluye una formulación o composición basada en agua preparada previamente mezclando un silicato de metal alcalino, agua y un agente de insolubilización en una disolución homogénea basada en agua. La formulación basada en agua también puede contener opcionalmente un agente humectante y un modificador de la reología. La relación de agente de insolubilización a silicato de metal alcalino en la composición solo puede estar en un estrecho intervalo específico, y la cantidad de agente de insolubilización agregada a la disolución debe ser menor que la cantidad necesaria para iniciar la gelificación del silicato de metal alcalino. La cantidad de agente de insolubilización debe ser suficiente para mejorar la formación de gel del silicato de metal alcalino después de que el material de madera se haya tratado con la disolución, pero no tanto como para comenzar el proceso de formación de gel antes de que se aplique la formulación basada en agua sobre el material de madera. Seleccionando cuidadosamente la relación entre el agente de insolubilización y el silicato de metal alcalino, se puede obtener una formulación con una larga vida útil que se vuelve insoluble tras el tratamiento de materiales de madera, seguido por el secado y el curado de la madera.

Los silicatos de metales alcalinos

- 25 El % en peso de silicato de metal alcalino del % en peso total de la formulación basada en agua puede ser de 1% p/p hasta 50% p/p, más preferiblemente de 10% p/p a 40% p/p, y lo más preferiblemente de 10% p/p a 25% p/p. Ejemplos de silicatos de metales alcalinos adecuados son silicato de potasio y silicato de sodio. Debido a los aspectos económicos, el silicato de sodio es la opción preferida en la formulación.

- 30 El silicato de sodio con la fórmula general $XNa^+SiO_4^{4-}$ es la elección preferida de silicato de metal alcalino de acuerdo con la invención. El silicato de sodio se fabrica haciendo reaccionar Na_2O con SiO_2 para formar $XNa^+SiO_4^{4-}$. La relación molar entre sodio y silicato ($Na^+:SiO_4^{4-}$) puede variar en cualquier relación molar dada, pero preferiblemente estará en el intervalo de 0,1:1 a 2:1, más preferiblemente de 0,5:1 a 0,8:1, o lo más preferiblemente una relación molar de 0,6:1 (que corresponde a una relación en peso de 3,22 entre SiO_2 y Na_2O). Todas las relaciones molares mencionadas en el presente documento tienen una alta solubilidad en agua, lo cual es importante para mantener una viscosidad baja de la formulación para una impregnación efectiva de la madera.

Las mismas relaciones molares que se mencionaron anteriormente se pueden aplicar a los silicatos de potasio. La relación molar entre potasio y silicato ($XK^+:SiO_4^{4-}$) puede variar en cualquier relación molar dada, pero preferiblemente estará en el intervalo de 0,1:1 a 2:1, o más preferiblemente de 0,5:1 a 0,8:1.

- 40 En términos generales, la relación molar entre el metal alcalino (XM^+) y el silicato (SiO_4^{4-}) en la formulación basada en agua de acuerdo con la invención puede variar en cualquier relación molar dada, pero preferiblemente estará en el intervalo de 0,1:1 a 2:1.

Los agentes de insolubilización

Por agentes de insolubilización se entiende sustancias que pueden mejorar la polimerización o la formación de complejos de silicatos de metales alcalinos.

- 45 Los agentes de insolubilización adecuados para la invención son todas sustancias que pueden mejorar la polimerización o gelificación de silicatos de metales alcalinos o por cualquier otro medio que los hagan insolubles en agua, tal como facilitando la formación de complejos de monómeros de silicatos de metales alcalinos. La polimerización o gelificación de silicatos de metales alcalinos se produce cuando el pH se reduce por debajo de cierto nivel mediante la adición de un ácido o un compuesto ácido a una disolución basada en agua que contiene silicatos de metales alcalinos, o agregando un ion polivalente inorgánico que puede facilitar la formación de complejos de los monómeros tipo silicato de metal alcalino.

Ejemplos de agentes de insolubilización son ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos o iones polivalentes inorgánicos.

Los ácidos orgánicos utilizados como agentes de insolubilización de acuerdo con la invención son, por ejemplo, ácidos orgánicos con bajo peso molecular o con un peso molecular de, por ejemplo, 40-500 g/mol o 40-300 g/mol. Los ácidos

orgánicos se seleccionan, por ejemplo, de cualquiera de los ácidos carboxílicos ácido acético, ácido mandélico, ácido cítrico, ácido aspártico, ácido glutámico, ácido tartárico, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido succínico o ácido glutárico, o combinaciones de los mismos. Los ácidos orgánicos también se pueden seleccionar de cualquiera de los ácidos sulfónicos de bajo peso molecular, por ejemplo seleccionados de ácido metanosulfónico (o ácido mesílico, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), ácido etanosulfónico (o ácido esílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$), ácido bencenosulfónico (o ácido besílico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$), ácido p-toluensulfónico (o ácido tosílico, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) o ácido trifluorometanosulfónico (o ácido triflico, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$).

Los ácidos inorgánicos utilizados como agentes de insolubilización de acuerdo con la invención son, por ejemplo, ácidos minerales, tales como ácidos minerales seleccionados de cualquiera de los haluros de hidrógeno y sus disoluciones, p. ej., ácido clorhídrico (HCl), ácido bromhídrico (HBr), ácido yodhídrico (HI) o los oxoácidos de halógenos, por ej., ácido hipocloroso, ácido clórico, ácido perclórico, ácido peryódico y los compuestos correspondientes para bromo y yodo, o de cualquiera de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fluorosulfúrico, ácido nítrico (HNO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido fluoroantimónico, ácido fluorobórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido crómico (H_2CrO_4) o ácido bórico (H_3BO_3) o combinaciones de los mismos.

Para insolubilizar silicatos de metales alcalinos usando formación de complejos, también se puede emplear iones polivalentes inorgánicos tales como Cl^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} o con contraiones CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_2 . La concentración del catalizador en la formulación varía con respecto a la concentración del silicato de metal alcalino y la eficiencia del agente de insolubilización. Si se usa un ácido como agente de insolubilización, el pKa del ácido es esencial para la cantidad necesaria. Cuando se emplean ácidos, la acidez del propio material de madera también debe considerarse, ya que los ácidos dentro de la madera se sumarán al contenido total de ácido de la formulación cuando se aplique a la madera.

Los agentes de insolubilización más preferidos de acuerdo con la invención son ácidos orgánicos no tóxicos debido a razones medioambientales y son una alternativa económica cuando se usan a escala industrial. Los silicatos de metales alcalinos en disoluciones acuosas comenzarán a gelificarse en cierto punto. El punto de gelificación y el intervalo de no gelificación de una formulación basada en agua pueden medirse o controlarse regulando el pH de la formulación o controlando la relación molar del agente de insolubilización al silicato de metal alcalino. Es importante que el intervalo correcto de la relación molar del agente de insolubilización con el silicato de metal alcalino o el pH se controle para evitar que la formulación se gelifique antes de aplicar la formulación sobre el material de madera. Por ejemplo, si se usa un silicato de sodio con una relación molar de Na^+ a SiO_4^{4-} de 0,6:1, el pH de la formulación no debe ser inferior a 11 si se desea una vida útil más larga de la formulación.

Las relaciones molares adecuadas entre un ácido orgánico y silicato de sodio pueden ser de, p. ej., 1:18 a 1:100 dependiendo de la acidez del sustrato de madera tratado y el pKa del ácido orgánico.

Para mantener una larga vida útil de la formulación basada en agua, el pH no debe descender por debajo de cierto punto, de lo contrario, la formulación formará un gel o precipitará si se almacena durante un período de tiempo más largo. Si el silicato de metal alcalino comienza a gelificarse antes de aplicarlo a la madera, no penetrará en el material de madera sólido. La relación molar entre el agente de insolubilización y el silicato de metal alcalino también debe estar en un intervalo específico para insolubilizar el silicato de metal alcalino cuando la formulación basada en agua se seca y se cura a temperatura elevada. Si la cantidad de agente de insolubilización es demasiado baja, la formulación de silicato de metal alcalino no se volverá insoluble después de que se haya aplicado a la madera y se haya curado.

Dependiendo del agente de insolubilización empleado y su modo de acción (ácido o ion polivalente), el material de madera tratado también debe considerarse. Algunas especies de madera tienen un mayor grado de acidez intrínseca que otras debido a los ácidos de colofonia y a otras sustancias extractivas producidas por la madera. Otro tiene un mayor grado de iones tales como Ca^{2+} o Mg^{2+} . Los grados diversos de sustancias intrínsecas deben tenerse en cuenta al decidir la relación molar apropiada entre el agente de insolubilización y el silicato de metal alcalino.

Si, por ejemplo, se emplea el mismo grado de ácido cuando se trata un material de madera con más acidez intrínseca que un material de madera con menos acidez, el silicato de metal alcalino puede comenzar a gelificar en la superficie del material de madera, ya que el pH local en la superficie se vuelve demasiado bajo. Esto limitará la cantidad de silicato de metal alcalino que puede penetrar en el material de madera y, por lo tanto, la eficiencia de la formulación en términos de los materiales de madera con propiedades ignífugas y antifúngicas.

Para decidir una relación molar adecuada entre el agente de insolubilización y el silicato de metal alcalino, se pueden realizar algunos experimentos simples. La mayor concentración de agente de insolubilización a silicato de metal alcalino puede, p. ej., determinarse agregando agente de insolubilización a una formulación de silicato de metal alcalino basada en agua hasta que el silicato de metal alcalino comience a gelificar. La adición de aproximadamente un 10% menos de agente de insolubilización que la concentración de gelificación, dará lugar a una formulación que tiene una larga vida útil y se volverá insoluble cuando se seque y se cure. Cuando el material de madera se trata con la formulación y se cura, normalmente se vuelve insoluble un mayor grado de silicato de metal alcalino que cuando la disolución que contiene silicato de metal alcalino y agente de insolubilización se seca fuera de la madera. Sin limitarse por la teoría, una razón puede ser que la acidez y/o concentración intrínseca de los iones polivalentes en el material de madera ayuda en el proceso de insolubilización al aumentar la concentración total del agente de insolubilización

en relación con el silicato de metal alcalino, aumentando así la cantidad de silicato de metal alcalino que es insolubilizado.

La elección preferida de agente de insolubilización es ácidos orgánicos no tóxicos, pero también pueden emplearse otros ácidos.

- 5 De acuerdo con una realización de la invención, una formulación basada en agua con una larga vida útil es una formulación que contiene silicato de sodio con una relación molar de Na^+ a SiO_4^{4-} de 0,6:1 con un pH por encima de 11. Una formulación que contenga el mismo silicato de metal alcalino comenzará a gelificar si el pH se mantiene por debajo de 11.

- 10 Una formulación con larga vida útil es una formulación que puede almacenarse durante un cierto tiempo a temperatura ambiente o más baja o a temperaturas que varían entre 15 y 35°C. En una realización de la invención, una formulación con larga vida útil es una formulación que puede almacenarse a temperatura ambiente o más baja o a temperaturas que varían entre 15 y 35°C durante al menos un mes o más. En otras realizaciones, una formulación con una larga vida útil es una formulación que puede almacenarse durante al menos 2 meses o más. Es importante que la formulación basada en agua de acuerdo con la invención tenga una larga vida útil y se pueda almacenar porque está destinada a ser utilizada en un proceso industrial moderno de acuerdo con el procedimiento o método de la invención.

- 15

El agente de humectación y/o un modificador de la reología

La adición de un agente humectante (o tensioactivos) y/o de un modificador de la reología a la formulación basada en agua de acuerdo con la invención es opcional.

- 20 Se puede agregar un agente humectante o surfactante a la formulación basada en agua de acuerdo con la invención para disminuir la tensión superficial. Esto puede ser importante con el fin de que la formulación penetre más fácilmente en el material de madera, lo que aumenta el efecto del tratamiento. Diferentes tipos de agentes humectantes son, por ejemplo, sustancias que son polares y tienen una cola hidrófoba y grupos formalmente cargados en su cabeza, para ejemplos de diferentes tensioactivos, véanse los tensioactivos mencionados en "Surfactants and Interfacial Phenomena", 3ª Edición. Un tensioactivo no iónico no tiene grupos cargados en su cabeza. Las concentraciones adecuadas del agente humectante en la formulación basada en agua de la invención pueden estar, por ejemplo, entre 0,05% y 5% (p/p).

- 25

- 30 Se puede agregar un modificador de la reología a la formulación basada en agua de acuerdo con la invención con el fin de aumentar la viscosidad de la formulación y de este modo, por ejemplo, hacer que la formulación basada en agua de acuerdo con la invención sea más fácil de aplicar sobre el material de madera usando, por ejemplo, diferentes técnicas de cepillado o recubrimiento. Los diferentes tipos de modificadores de la reología son, por ejemplo, los almidones y sus derivados, o derivados de la celulosa, tales como carboximetilcelulosa. Las concentraciones adecuadas del modificador de la reología en la formulación basada en agua de la invención pueden estar, por ejemplo, entre 0,5% y 5% (p/p).

Método de aplicación de la formulación basada en agua sobre el material de madera

- 35 La formulación basada en agua se aplica sobre el material de madera mediante cualquiera de los procedimientos industriales utilizados actualmente, tales como empapando o sumergiendo el material de madera en la formulación, pulverizando, pintando o cepillando superficies de madera con la formulación o impregnando el material de madera con la formulación utilizando vacío y/o presión de acuerdo con los protocolos normales de impregnación a vacío-presión.

- 40 La etapa de secado

Cuando el material de madera ha sido tratado con cualquiera de los métodos de aplicación mencionados anteriormente, debe secarse para eliminar el exceso de agua del material de madera. El proceso de secado puede ocurrir a cualquier temperatura dada, pero se prefiere una temperatura ligeramente elevada.

- 45 Cuando se seca el material de madera, es importante asegurarse de que se logre un secado suficiente antes de entrar en la siguiente etapa (la etapa de curado) en el proceso de tratamiento de la madera. Asegurando que el material de madera esté seco (70-90% de sequedad) antes de entrar en la etapa de curado, los presentes inventores han descubierto que la madera tiene que ser curada durante un corto período de tiempo, tan corto como 1 minuto y a pesar de ello obtener mejores propiedades con respecto a la baja lixiviación.

- 50 El método de acuerdo con la invención es, por lo tanto, más respetuoso con el medio ambiente que cualquier método conocido de tratamiento de la madera, ya que el calentamiento utilizado durante el tratamiento de la madera puede reducirse al mínimo y a pesar de eso los silicatos de metales alcalinos no serán lixiviados fácilmente del material de madera tratado.

La etapa de secado se realiza en una realización de la invención realizada a temperatura ambiente o incluso a temperaturas ligeramente elevadas, tales como a 15-70°C o 15-60°C o 15-50°C o especialmente 20-50°C.

El secado de la madera se controla fácilmente con un equipo estandarizado para medir la sequedad de la madera. Antes de la etapa de curado, la madera debe tener una sequedad de al menos el 70% o más, preferiblemente 80% o más o lo más preferiblemente 85% o más. El tiempo de curado a temperaturas elevadas es más corto si se completa el secado antes de entrar en la etapa de curado.

- 5 Según el método de la invención, la sequedad del material de madera debe ser 70% o más, por ejemplo, del 70-100% de sequedad, o por ejemplo del 80-100% de sequedad antes de curar el material de madera.

La temperatura de la etapa de secado está preferiblemente entre 10°C y 100°C, o incluso más preferiblemente entre 25°C y 70°C o especialmente entre 40°C y 60°C. Para promover el secado del material de madera se puede utilizar equipo de secado normal para materiales de madera

10 La etapa de curado

Cuando se ha evaporado una cierta cantidad de agua de la madera durante la etapa de secado, el material de madera tratado según la invención necesita curarse a una temperatura elevada durante un cierto tiempo con el fin de permitir que el silicato de metal alcalino reaccione y forme polímeros o complejos, que hacen que el silicato de metal alcalino sea insoluble en agua. En una realización de la invención, el material de madera tratado se cura a una temperatura de 40°C o más, preferiblemente en 60°C o más. En una realización más preferida de la invención, la madera se cura en el intervalo de 60°C a 150°C, y en una realización aún más preferida, la madera se cura en el intervalo de 70°C a 120°C. En la realización más preferida de la invención, la madera se cura en el intervalo de 75°C a 100°C y este intervalo se elige debido a su aplicabilidad industrial y al hecho de que el silicato de metal alcalino obtiene sus propiedades de lixiviación deseadas usando este intervalo de temperatura. Dependiendo de la temperatura de curado, el tiempo suficiente para insolubilizar el silicato de metal alcalino variará. Las temperaturas de curado más altas requieren tiempos de curado más cortos y las temperaturas de curado más bajas necesitan tiempos de curado más largos. Si se utilizan temperaturas de curado superiores a 150°C, se debe tener cuidado de no crear decoloración de la madera debido a la pirólisis de las fibras. Los tiempos de curado también pueden variar dependiendo de la relación molar de agente de insolubilización a sal de metal alcalino en la formulación. Una relación molar más próxima al punto de gelificación necesitará un tiempo de curado más corto, mientras que una relación molar más alta necesitará correspondientemente un tiempo de curado más largo.

En la realización más preferida, el material de madera se curará a 70-90°C durante 10-60 minutos, dependiendo del grosor del material de madera. Sin embargo, se necesitarán diferentes tiempos de curado dependiendo de las especies de madera y la formulación empleada. La determinación del tiempo óptimo de curado se puede realizar fácilmente realizando unos pocos experimentos sencillos por un experto en la materia.

30 Material de madera tratado con el método según la invención

De acuerdo con la invención, también se proporciona un material de madera tratado con dicho método. El material de madera puede ser de cualquier tipo, incluida madera sólida, tal como abeto, pino, abedul, roble, secoya, cedro y otros; o materiales compuestos tales como madera contrachapada, tableros de fibra, tableros de partículas u otros materiales compuestos. De acuerdo con la invención, el material de madera también puede ser material basado en pasta de madera tal como cartón, cartón corrugado, cartón de calidad de yeso, papel especial, productos de pasta moldeada u otros materiales a base de pasta. El material de madera se caracteriza por tener propiedades ignífugas y/o propiedades antifúngicas, tales como la resistencia a la putrefacción por hongos y/o al moho. Además, los materiales de madera tienen mejor resistencia a los insectos que comen madera, tales como las termitas, las hormigas y los barrenadores. La superficie del material de madera también se endurecerá mediante el procedimiento lo cual es útil en algunas aplicaciones.

Ejemplo de un método preferido según la invención

Un método de aplicación preferido de la invención es la impregnación a vacío-presión-vacío. En este método, el material de madera se coloca dentro de un recipiente de impregnación a vacío-presión. Luego, el recipiente se llena con la formulación basada en agua y luego se somete a vacío a más que 90% de vacío entre 10 y 40 minutos, seguido de una presión entre 6 y 16 bares durante 20 minutos a 12 horas, seguido de más que 90% de vacío durante 10-40 minutos. La variación en el tiempo y la presión depende del material de madera utilizado y de la cantidad de formulación basada en agua que debe penetrar en el material de madera. La cantidad de penetración de la formulación basada en agua en el material de madera es importante para el efecto que se logra. Una mayor penetración dará un mayor efecto en relación con el retardo de la llama y la protección contra los hongos.

La formulación de esta invención tiene una viscosidad más alta que el agua, lo que dificulta la penetración del material de madera en comparación con cuando se utilizan líquidos de impregnación con una viscosidad más baja o similar a la del agua. Con el fin de obtener el mayor grado de efecto ignífugo y protección contra la putrefacción, es necesaria una alta penetración de la impregnación en el material de madera. El procedimiento de producción más efectivo para obtener una penetración efectiva de la formulación de acuerdo con la invención en el material de madera es un método de impregnación de vacío-presión-vacío.

Dicho recipiente de impregnación puede someterse a una presión menor que 0,1 atm, por ejemplo, entre 0,1-0 atm.

La formulación basada en agua según la invención tiene preferiblemente una mayor viscosidad que el agua.

Más realizaciones de la invención serán evidentes mediante los correspondientes ejemplos.

Parte experimental

Ejemplo de producción de una formulación basada en agua según la invención

5 Ejemplo de producción de 1000 g de disolución de ácido bórico/silicato de sodio. A 588,14 g de agua fría, se agregan 19,76 g de ácido bórico durante la mezcla. La disolución se mezcla durante 10 minutos para garantizar que todo el ácido bórico se disuelva. A un recipiente se agregan 392.10 g de silicato de sodio. Durante la mezcla, la disolución de ácido bórico se agrega a una velocidad de aproximadamente 200 g/min. La formulación terminada se agita durante otros 10 minutos para asegurar que la formulación sea homogénea. El pH se mide y es 11,1. El producto terminado se vierte en un recipiente de plástico para su almacenamiento.

Otras consideraciones cuando se producen las formulaciones basada en agua de acuerdo con la invención

15 Las formulaciones de silicato de sodio con ácidos orgánicos o ácidos inorgánicos como agentes de insolubilización se preparan de una manera similar a la descrita anteriormente. La cantidad de agente de insolubilización se ajusta para obtener una formulación basada en agua con una vida útil prolongada que es estable durante el almacenamiento y, por lo tanto, no está cerca de su punto de gelificación, que está alrededor de pH 10.6 para formulaciones que contienen silicato de sodio con una relación molar de 0,6:1.

20 La cantidad deseada de agente de insolubilización utilizada en las formulaciones basada en agua de la invención se puede probar haciendo primero una disolución agregando el agente de insolubilización a una disolución de silicato hasta que se alcance su punto de gelificación. Con el fin de hacer una nueva formulación basada en agua, estable y almacenable, con una larga vida útil de acuerdo con la invención, la cantidad de agente de insolubilización agregada deberá ser suficientemente menor que la cantidad de agente de insolubilización necesaria para alcanzar el punto de gelificación. Por ejemplo, la cantidad de agente de insolubilización usada de acuerdo con la invención es un 10% en peso menor o mayor que la cantidad de agente de insolubilización necesaria para que la formulación basada en agua alcance el punto de gelificación.

25 Este método de cálculo de la cantidad de agente de insolubilización se puede usar para todos los posibles agentes de insolubilización que se pueden usar de acuerdo con la invención. Otra forma de medir la cantidad de agente de insolubilización necesaria cuando se utiliza un ácido como agente de insolubilización es que el pH de la formulación basada en agua sea suficientemente alto en comparación con el pH del punto de gelificación. El pH del punto de gelificación variará entre las diferentes formulaciones de la invención dependiendo de qué silicato de metal alcalino se use, por ej., un pH de una formulación de acuerdo con la invención con una vida útil prolongada y, por lo tanto, que es estable durante el almacenamiento, puede ser de 11 o superior y el pH para el punto de gelificación cuando se usa el mismo silicato de metal alcalino (que contiene una mayor cantidad de agente de insolubilización) puede ser alrededor de 10,6.

Método general del ensayo de redisolución para determinar la lixiviación.

35 Ejemplos 1-2, 4 y 9 en los que se investigaron las propiedades de lixiviación simulando la lixiviación, usando un ensayo de redisolución según el siguiente principio:

40 Las formulaciones de acuerdo con las invenciones se prepararon en un recipiente de plástico. Posteriormente, las formulaciones (aún en el recipiente de plástico) se secaron y se curaron en un horno a varias temperaturas. Las formulaciones secas y curadas se pesaron y se agregaron a un vaso de precipitados con un agitador magnético. Se añadieron 200 mL de agua caliente hirviendo al vaso de precipitados y las formulaciones se redisolvieron, bajo agitación continua, durante 3 minutos. Después de 3 minutos, el contenido del vaso de precipitados se filtró a vacío utilizando un papel de filtro y un embudo Buchner. La cantidad no disuelta de silicato de metal alcalino se calculó de acuerdo con:

$$\text{Producto restante después de la redisolución (\%)} = 100 - [(W_{\text{después del curado}} - W_{\text{después de la redisolución}}) / W_{\text{después del curado}}] \cdot 100$$

Método general para determinar la lixiviación.

Ejemplos 3 y 5-6 en los que se investigaron las propiedades de lixiviación cuando se ensayaron de acuerdo con el siguiente principio:

50 Se prepararon formulaciones según las invenciones. Posteriormente, las formulaciones se aplicaron sobre un material de madera. El material de madera tratado se secó y se curó en un horno a diferentes temperaturas y tiempos. Los materiales de madera tratados, secos y curados, se pesaron y se agregaron a un vaso de precipitados. El material de madera tratado se lixivió en recipientes individuales usando agua destilada cambiada todos los días. Después de 1 semana, las probetas lixiviadas se pesaron y se reacondicionaron hasta alcanzar un peso constante. La pérdida de peso durante la lixiviación pudo entonces calcularse de acuerdo con:

Formulación restante en probetas de pino después de lixiviar (%) = $100 - [(W_{\text{formulación después del curado}} - W_{\text{formulación después de lixiviar}}) / W_{\text{formulación después del curado}}] \cdot 100$

en la que

$W_{\text{formulación después del curado}} = W_{\text{probeta seca después del curado}} - W_{\text{probeta seca antes del tratamiento}}$

5 $W_{\text{formulación después de lixiviar}} = W_{\text{probeta seca después de lixiviar}} - W_{\text{probeta seca antes del tratamiento}}$

Ejemplos

Los fines de los siguientes ejemplos son demostrar la solubilidad del silicato de sodio que ha sido sometido al método de la invención, lixiviar el silicato de sodio que ha sido impregnado en materiales de madera y la resistencia a la llama y a la putrefacción de materiales de madera que han sido sometidos al método de la invención.

10 Ejemplo 1- Varios agentes de insolubilización que proporcionan mejores propiedades de lixiviación.

Efecto sobre la solubilidad del silicato de sodio utilizando formulaciones de la invención que contienen varios agentes de insolubilización, en el ejemplo ilustrado mediante un ácido mineral; ácido bórico y un ion polivalente inorgánico; cloruro de calcio.

Materia prima	Formulación 1 (p/p %)	Formulación 2 (p/p %)	Formulación 3 (p/p %)
Silicato de sodio, relación molar 0,6:1, contenido seco 37,5%	39,2	39,9	40,0
Agua	58,9	59,8	60,0
Ácido bórico	1,9	-	-
Cloruro de calcio	-	0,3	-

15 Las formulaciones se prepararon mezclando primero el agente de insolubilización y el agua y luego agregando lentamente al silicato de sodio, con agitación continua, la mezcla del agente de insolubilización disuelto.

Se agregaron 20,0 gramos de formulaciones 1, 2 y 3 a recipientes de un solo uso con una gran área superficial para secar a 50°C durante la noche. Cuando se secaron, dichas formulaciones se curaron a 20°C y 190°C durante 30 minutos.

20 Los resultados se muestran en la figura 1.

Ejemplo 2 - Efecto de la concentración de la formulación.

Efecto sobre la solubilidad del silicato de sodio utilizando formulaciones de la invención con diferentes contenidos secos de formulación.

Materia prima	Formulación 4 (p/p %)	Formulación 4 - diluida (p/p %)	Formulación 5 (p/p %)	Formulación 5 - diluida (p/p %)
Silicato de sodio, relación molar 0,6:1, contenido seco 37,5%	60,00	12,0	60,0	12,0
Agua	37,6	87,5	40,0	88,0
Ácido cítrico (monohidrato)	2,4	0,5	-	-

25 Las formulaciones se prepararon mezclando primero el agente de insolubilización y el agua y luego agregando lentamente al silicato de sodio, con agitación continua, la mezcla del agente de insolubilización disuelto.

Se agregaron 20,0 gramos de formulaciones 4 y 5 y las versiones diluidas con agua de dichas formulaciones a recipientes de un solo uso con una gran área superficial para secar a 50°C durante la noche. Cuando se secaron, dichas formulaciones se curaron a 100°C durante 30 minutos.

30 Todas las muestras se sometieron a continuación a un ensayo de redisolución según el método general descrito anteriormente.

Los resultados se muestran en la figura 2.

El contenido seco de las formulaciones diluidas en la figura 2 corresponde al porcentaje en peso de silicato y agente de insolubilización en la disolución acuosa.

Ejemplo 3 - Lixiviación de silicato de sodio de materiales de papel impregnados

- 5 Efecto sobre la lixiviación de silicato de sodio utilizando probetas de papel impregnadas con diferentes formulaciones de la invención.

Materia prima	Formulación 13 (p/p %)	Formulación 14 (p/p %)
Silicato de sodio, relación molar 0,6:1, contenido seco 37,5%	53,3	53,3
Agua	46,7	44,5
Ácido cítrico (monohidrato)	-	2,2

Se impregnaron probetas de papel de filtro de 185 mm de diámetro empapando durante 10 segundos.

- 10 Las probetas impregnadas se secaron a temperatura ambiente durante la noche. El curado se llevó a cabo durante 10 minutos a 100°C.

Las probetas se lixiviaron en recipientes individuales utilizando 300 mL de agua a 90°C manteniendo el material de papel en el agua durante 10 minutos. Después de secar el papel, la pérdida de peso durante la lixiviación se calculó de acuerdo con:

- 15
$$\text{Formulación restante después de lixiviar (\%)} = 100 - [(W_{\text{papel después de lixiviar}} - W_{\text{papel sin tratar}}) / (W_{\text{papel antes de lixiviar}} - W_{\text{papel sin tratar}})] \cdot 100$$

Los resultados del procedimiento de lixiviación muestran una mayor resistencia a la lixiviación cuando se agrega a la formulación un agente de insolubilización (ácido cítrico).

Los resultados se muestran en la figura 3.

Ejemplo 4 - Temperatura de curado.

- 20 Efecto sobre la solubilidad del silicato de sodio cuando se utilizan formulaciones de la invención con temperaturas de curado variables.

Materia prima	Formulación 3 (p/p %)	Formulación 6 (p/p %)
Silicato de sodio, relación molar 0,6:1, contenido seco 37,5%	40,0	40,0
Agua	60,0	58,4
Ácido cítrico (monohidrato)	-	1,6

Las formulaciones se prepararon mezclando primero el agente de insolubilización (ácido cítrico) y agua y luego agregando lentamente al silicato de sodio, con agitación continua, la mezcla del agente de insolubilización disuelto.

- 25 Se agregaron 20,0 gramos de las formulaciones 3 y 6 a recipientes de un solo uso con una gran área superficial para secar a temperatura ambiente hasta sequedad. Cuando se secaron, los recipientes con dichas formulaciones se curaron a 20°C, 70°C y 190°C durante 30 minutos.

Todas las muestras se sometieron a continuación a un ensayo de redisolución según el principio general.

Los resultados se muestran en la figura 4.

- 30 **Ejemplo 5 - Lixiviación de probetas de pino impregnadas con silicato de sodio**

El efecto sobre la lixiviación de silicato de sodio utilizando probetas de pino impregnadas con diferentes formulaciones de la invención y temperaturas de curado variables.

Materia prima	Formulación 7 (p/p %)
Silicato de sodio, relación molar 0,6:1, contenido seco 37,5%	40,0
Agua	59,0

Ácido cítrico (monohidrato)	1,0
-----------------------------	-----

Se impregnaron al vacío probetas de albura de pino, tamaño 0,8 cm x 1,5 cm x 7 cm, durante 20 minutos seguidos de 20 minutos a remojo a presión atmosférica utilizando las formulaciones 3, 6 y 7.

5 Las probetas impregnadas se secaron durante la noche a 50°C y se curaron durante 30 minutos a 20°C, 70°C, 110°C, 150°C y 190°C.

Las probetas se lixiviaron en recipientes individuales usando 75 mL de agua destilada, cambiada todos los días. El pH se midió a lo largo del procedimiento de lixiviación. Después de 1 semana, las probetas lixiviadas se pesaron y se reacondicionaron a 50°C hasta que se alcanzó un peso constante. La pérdida de peso durante la lixiviación pudo calcularse de acuerdo con:

10
$$\text{Formulación restante en probetas de pino después de lixiviar (\%)} = 100 - [(W_{\text{formulación después del curado}} - W_{\text{formulación después de lixiviar}}) / W_{\text{formulación después del curado}}] \cdot 100$$

en la que

$$W_{\text{formulación después del curado}} = W_{\text{probeta seca después del curado}} - W_{\text{probeta seca antes del tratamiento}}$$

$$W_{\text{formulación después de lixiviar}} = W_{\text{probeta seca después de lixiviar}} - W_{\text{probeta seca antes del tratamiento}}$$

15 Los resultados del procedimiento de lixiviación muestran una mayor resistencia a la lixiviación cuando se agrega a la formulación un agente de insolubilización (ácido cítrico).

Los resultados se muestran en la figura 5.

Ejemplo 6 - Lixiviación de probetas de pino impregnadas con silicato de sodio

Materia prima	Formulación 3 (p/p %)	Formulación 6 (p/p %)	Formulación 7 (p/p %)
Silicato de sodio, relación molar 0,6:1, contenido seco 37,5%	40,0	40,0	40,0
Agua	60,0	58,4	59,0
Ácido cítrico (monohidrato)	-	1,6	1,0

20 Se impregnaron al vacío probetas de albura de pino, tamaño 0,8 cm x 1,5 cm x 7 cm, durante 20 minutos seguidos de 20 minutos a remojo a presión atmosférica utilizando las formulaciones 3, 6 y 7.

Las probetas impregnadas se secaron durante la noche a 50°C y se curaron durante 30 minutos a 70°C.

25 Las probetas se lixiviaron en recipientes individuales usando 75 mL de agua destilada, cambiada todos los días. El pH se midió a lo largo del procedimiento de lixiviación. Después de 1 semana, las probetas lixiviadas se pesaron y se reacondicionaron a 50°C hasta que se alcanzó un peso constante. La pérdida de peso durante la lixiviación pudo calcularse de acuerdo con:

$$\text{Formulación restante en probetas de pino después de lixiviar (\%)} = 100 - [(W_{\text{formulación después del curado}} - W_{\text{formulación después de lixiviar}}) / W_{\text{formulación después del curado}}] \cdot 100$$

en la que

$$30 W_{\text{formulación después del curado}} = W_{\text{probeta seca después del curado}} - W_{\text{probeta seca antes del tratamiento}}$$

$$W_{\text{formulación después de lixiviar}} = W_{\text{probeta seca después de lixiviar}} - W_{\text{probeta seca antes del tratamiento}}$$

Los resultados del procedimiento de lixiviación muestran una mayor resistencia a la lixiviación cuando se agrega a la formulación un agente de insolubilización (ácido cítrico). Una mayor cantidad de agente de insolubilización da una mejor resistencia a la lixiviación.

35 Los resultados se muestran en la figura 6.

Ejemplo 7 - Reacción al fuego.

El efecto de la resistencia a la llama de la madera tratada con el método de la invención se evaluó utilizando un ensayo ISO estandarizado (ISO 5660). En el ensayo, se midieron reacción al fuego, la liberación de calor, la producción de

humos y tasa de pérdida de masa de los materiales de madera tratados. En el experimento, para tratar los materiales de madera se utilizaron las siguientes formulaciones.

Materia prima	Formulación 3 (p/p %)	Formulación 6 (p/p %)	Formulación 8 (p/p %)	Formulación 9 (p/p %)
Silicato de sodio, relación molar 0,6:1, contenido seco 37,5%	40,0	40,0	24,3	61,2
Agua	60,0	58,4	74,9	36,7
Ácido cítrico (monohidrato)	-	1,6	-	-
Ácido bórico	-	-	0,8	2,1

5 Se impregnaron tableros de fibra de acuerdo con el siguiente procedimiento: 40 minutos de vacío al 95% y 40 minutos de presión a 8 bar. Los tableros de fibra se secaron a continuación a 23°C y 50% de HR hasta que alcanzaron el equilibrio.

Parámetro de ensayo	Formulación 3	Formulación 6	Formulación 8	Formulación 9
FIGRA (W/s)	204	185	197	93
t _{ign} (s)	53	61	59	75
Pérdida de masa total (g/m ²)	3022	1717	-	2029
Producción total de humo (m ² /m ²)	39	39	36	45
Clase indicada	C	C	C	B

10 Los resultados muestran una mejora de la clase indicada D a la clase indicada C cuando el tablero de fibras se impregnó con las formulaciones 3, 6 y 8 y la mejora de la clase indicada D a la clase indicada B cuando el tablero de fibras se impregnó con la formulación 9.

Ejemplo 8 - Resistencia a la putrefacción

15 El efecto de la capacidad de resistencia a la putrefacción de las formulaciones de la invención se evaluó de acuerdo con el siguiente procedimiento, "EN113 - Método de ensayo para determinar la efectividad protectora contra basidiomicetos que destruyen la madera" ("EN113 - Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes").

Materia prima	Formulación 10 (p/p %)
Silicato de sodio, relación molar 0,6:1, contenido seco 37,5%	40,0
Agua	58,7
Ácido bórico	1,3

La albura de pino tratada con la Formulación 10 fue aprobada de acuerdo con la norma.

Ejemplo 9 - Lixiviación de una formulación de silicato de potasio

20 Efecto sobre la solubilidad del silicato de potasio usando formulaciones de la invención con temperaturas de curado variables.

Materia prima	Formulación 11 (p/p %)	Formulación 12 (p/p %)
Silicato de potasio, relación en peso 2,1 (SiO ₂ a K ₂ O), contenido seco 36,7%	40,9	40,9
Agua	57,6	59,1
Ácido cítrico (monohidrato)	1,5	-

ES 2 740 635 T3

Las formulaciones se prepararon mezclando primero el agente de insolubilización y agua y agregando luego lentamente al silicato de potasio, con agitación continua, la mezcla del agente de insolubilización disuelto.

5 Se agregaron 20,0 gramos de las formulaciones 11 y 12 a recipientes de un solo uso con una gran área superficial para secar a 50°C durante la noche. Cuando se secaron, dichas formulaciones se curaron a 20°C y 190°C durante 30 minutos.

Todas las muestras se sometieron a continuación a un ensayo de redisolución según el principio general descrito anteriormente.

Los resultados se muestran en la figura 7.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para el tratamiento de materiales de madera para mejorar las propiedades ignífugas y también la resistencia a la putrefacción, a los hongos, moho e insectos del material de madera, en el que un material de madera se trata con una formulación basada en agua, caracterizado porque dicho método consiste en las etapas de:
- 10 a) Proporcionar un material de madera;
- b) Proporcionar una formulación basada en agua que tenga una vida útil de más que un mes a temperaturas que varíen de 15 a 35°C, y que contenga
- 15 - Un silicato de metal alcalino,
- Agua, y
- Un agente de insolubilización que se selecciona de un ácido orgánico, un ácido inorgánico o un ion polivalente inorgánico, seleccionado de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , o con contraiones $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$ o combinaciones de los mismos, agregados en una cantidad que es al menos 10% en peso menor que la cantidad de agente de insolubilización necesaria para que la formulación alcance el punto de gelificación y en el que el % en peso de silicato de metal alcalino comparado con el % en peso total de la formulación basada en agua puede ser de 1% p/p a 50% p/p, más preferiblemente de 5% p/p a 30% p/p y lo más preferiblemente de 10% p/p a 20% p/p;
- c) Aplicar la formulación basada en agua sobre el material de madera;
- 20 d) Secar el material de madera tratado con dicha formulación basada en agua a una temperatura de 15°C a 70°C con el fin de eliminar el exceso de agua; y
- e) Curar el material de madera secado a una temperatura elevada de 40°C a 150°C con el fin de insolubilizar el silicato de metal alcalino.
- 25 2. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa c) comprende agregar la formulación basada en agua al material de madera en un depósito de impregnación a presión y realizar las siguientes etapas:
- (i) Someter dicho depósito y contenido de impregnación a más que 90% de vacío durante 10-40 minutos;
- (ii) Someter dicho depósito y contenido de impregnación a una presión entre 6 y 16 bares durante 20 minutos a 12 horas; y
- (iii) Someter dicho depósito y contenido de impregnación a más que 90% de vacío durante 10-40 minutos.
- 30 3. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar entre metal alcalino, por ejemplo sodio o potasio, y silicato ($XM^+ : SiO_4^{4-}$) en la formulación basada en agua estará en el intervalo de 0,1:1 a 2:1, más preferiblemente de 0,5:1 a 0,8:1, o lo más preferiblemente una relación molar de 0,6:1.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de insolubilización es un ácido orgánico con un peso molecular de, por ejemplo, 40-500 g/mol o 40-300 g/mol.
- 35 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de insolubilización es un ácido orgánico seleccionado de ácido acético, ácido mandélico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido aspártico, ácido glutámico, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido succínico o ácido glutárico, ácido peryódico, ácido metanosulfónico (o ácido mesílico, CH_3SO_3H), ácido etanosulfónico (o ácido esílico, $CH_3CH_2SO_3H$), ácido bencenosulfónico (o ácido besílico, $C_6H_5SO_3H$), ácido p-toluensulfónico (o ácido tosílico, $CH_3C_6H_4SO_3H$) o ácido trifluorometanosulfónico (o ácido triflico, CF_3SO_3H).
- 40 6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el agente de insolubilización es un ácido inorgánico, por ejemplo un ácido mineral seleccionado de cualquiera de los haluros de hidrógeno: ácido clorhídrico (HCl), ácido bromhídrico (HBr), ácido yodhídrico (HI) o los oxoácidos de halógenos: ácido hipoclorítico, ácido clórico, ácido perclórico, ácido peryódico y los compuestos correspondientes para bromo y yodo, o de cualquiera de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fluorosulfúrico, ácido nítrico (HNO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido fluoroantimónico, ácido fluorobórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido crómico (H_2CrO_4) o ácido bórico (H_3BO_3).
- 45 7. El método según la reivindicación 3, en el que el silicato de metal alcalino es silicato de sodio.
8. El método según la reivindicación 7, en el que las relaciones molares adecuadas entre el ácido orgánico y el silicato de sodio pueden ser de 1:18 a 1:100.
- 50 9. El método según la reivindicación 8, en el que el silicato de sodio tiene una relación molar de Na^+ a SiO_4^{4-} de 0,6:1 y en el que dicha formulación tiene un pH superior a 11.

10. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de agente de insolubilización usada en la formulación basada en agua se elige o ajusta dependiendo de la acidez del material de madera a tratar; una mayor acidez en el material de madera requiere una menor cantidad de agente de insolubilización en la formulación.
- 5 11. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de madera, después de la etapa de secado, tiene una sequedad del 70% o más que antes de entrar en la etapa de curado en el procedimiento de tratamiento de la madera.
12. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de secado se realiza a una temperatura de 20-50°C.
- 10 13. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de curado se realiza a una temperatura en el intervalo de 70°C a 120°C, o en el intervalo de 75°C a 100°C.
14. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de curado se realiza durante 10-60 minutos.
- 15 15. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los materiales de madera se seleccionan de abeto, pino, abedul, roble, secoya, cedro o materiales compuestos tales como madera contrachapada, tableros de fibras y tableros de partículas.
- 20 16. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la formulación basada en agua se aplica sobre el material de madera empapando o sumergiendo el material de madera en la formulación, pulverizando, pintando o cepillando superficies de madera con la formulación o impregnando el material de madera con la formulación utilizando vacío y/o presión de acuerdo con los protocolos normales de impregnación a vacío-presión.
17. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la formulación basada en agua comprende además un agente humectante en una concentración de 0,05% a 5% (p/p) y/o un modificador de la reología en una concentración de 0,05% a 5% (p/p).
- 25 18. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2-17, en el que la formulación basada en agua tiene una viscosidad más alta que el agua.
19. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2-18, en el que dicho depósito de impregnación y su contenido se someten a una presión menor que 0,1 atm.
- 30 20. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2-19, en el que el agente de insolubilización es ácido cítrico.

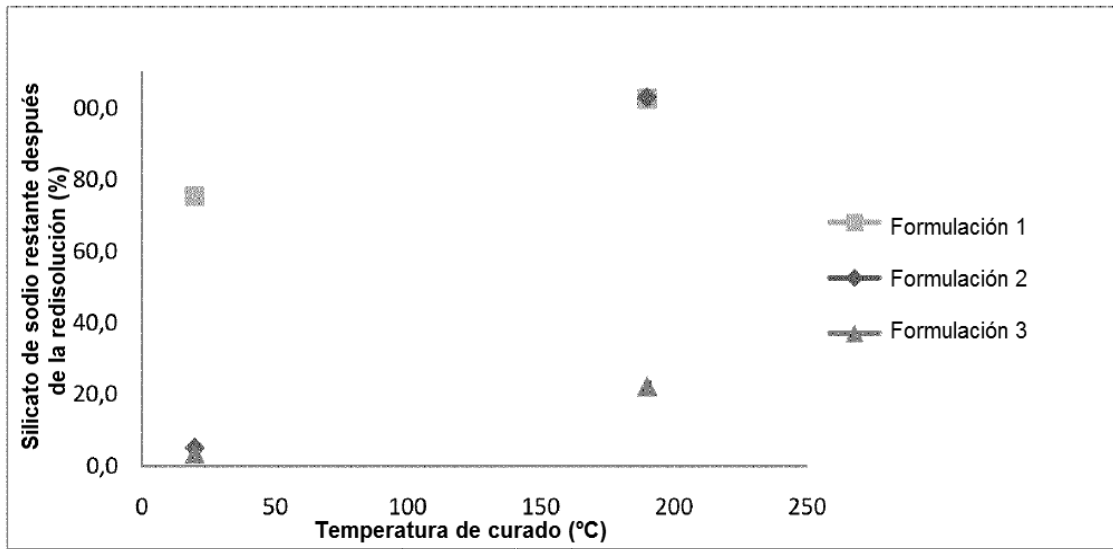


Figura 1

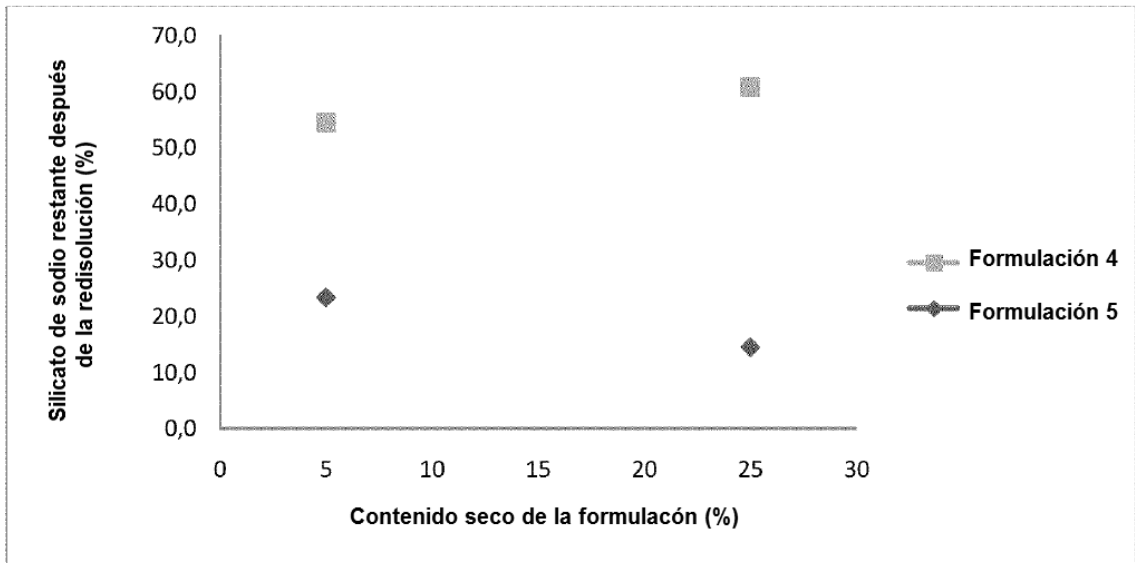


Figura 2

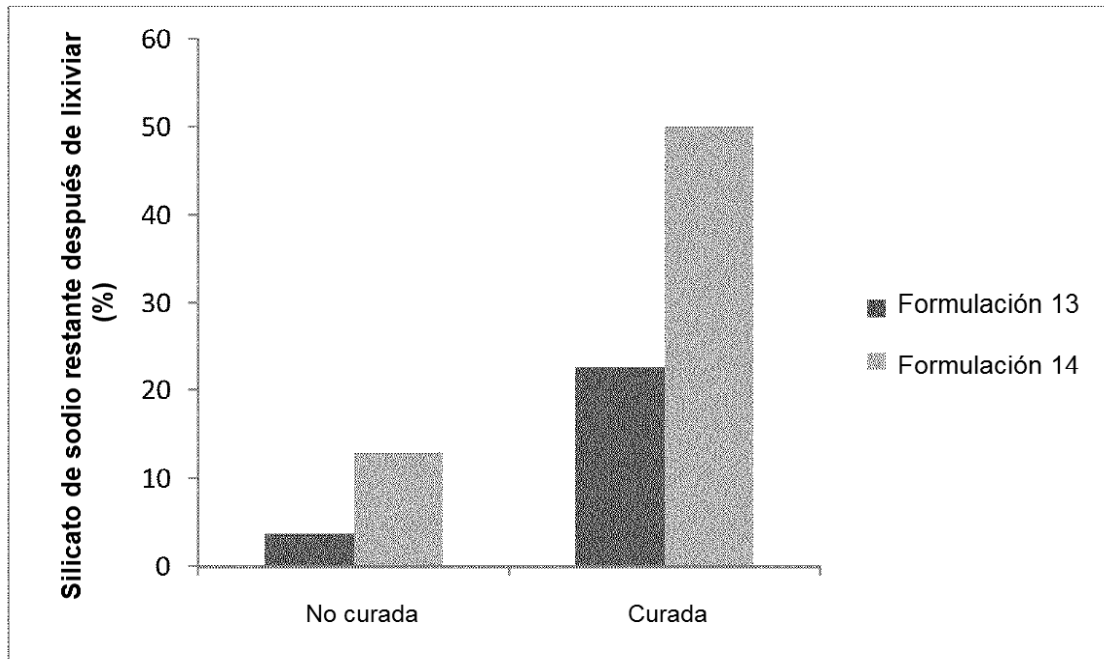


Figura 3

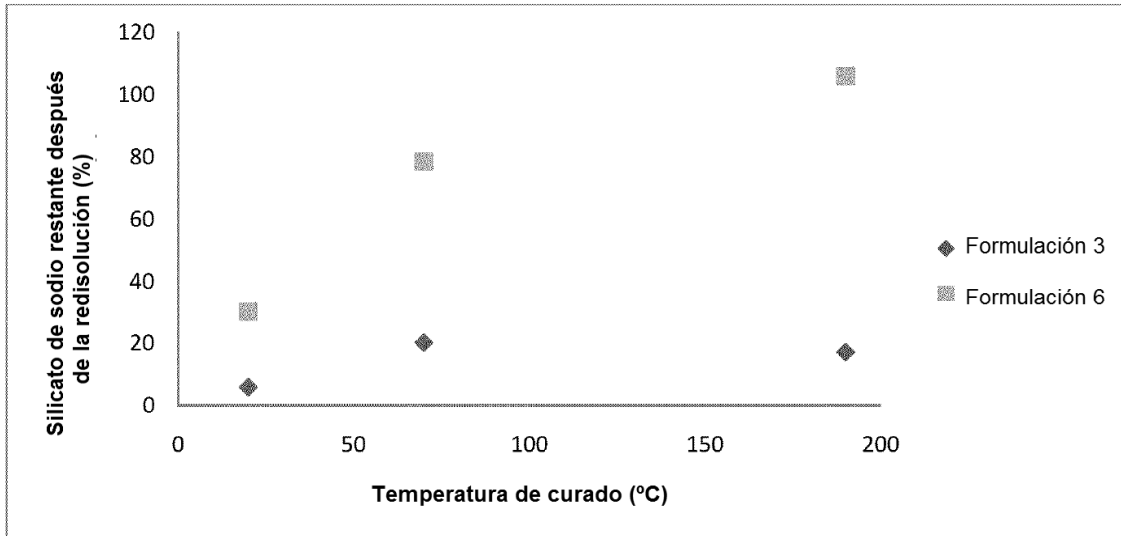


Figura 4

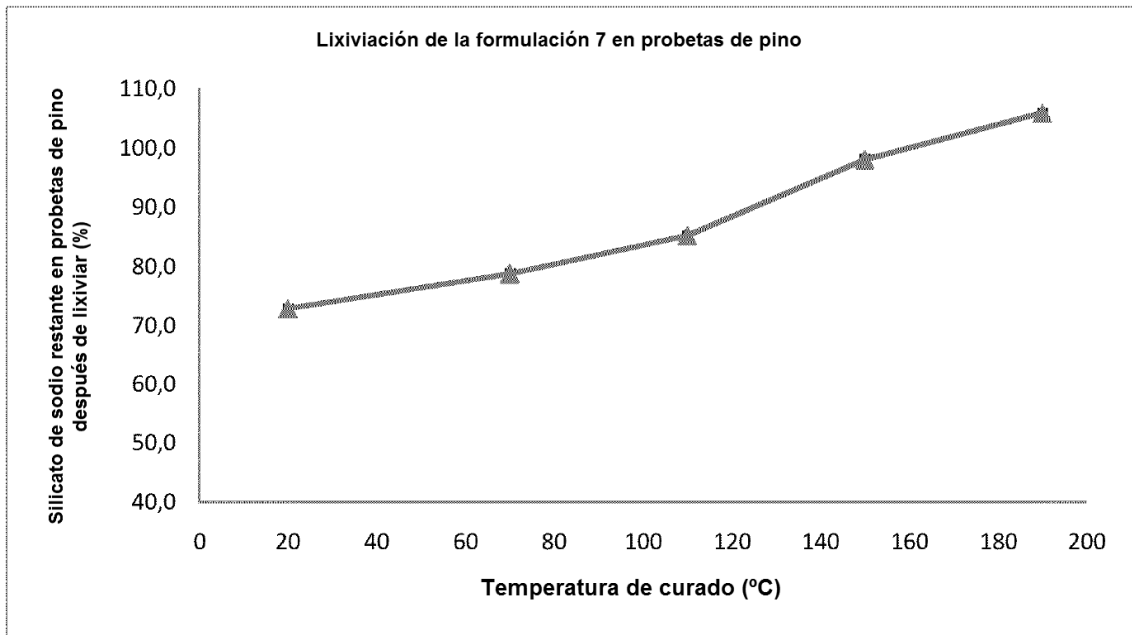


Figura 5

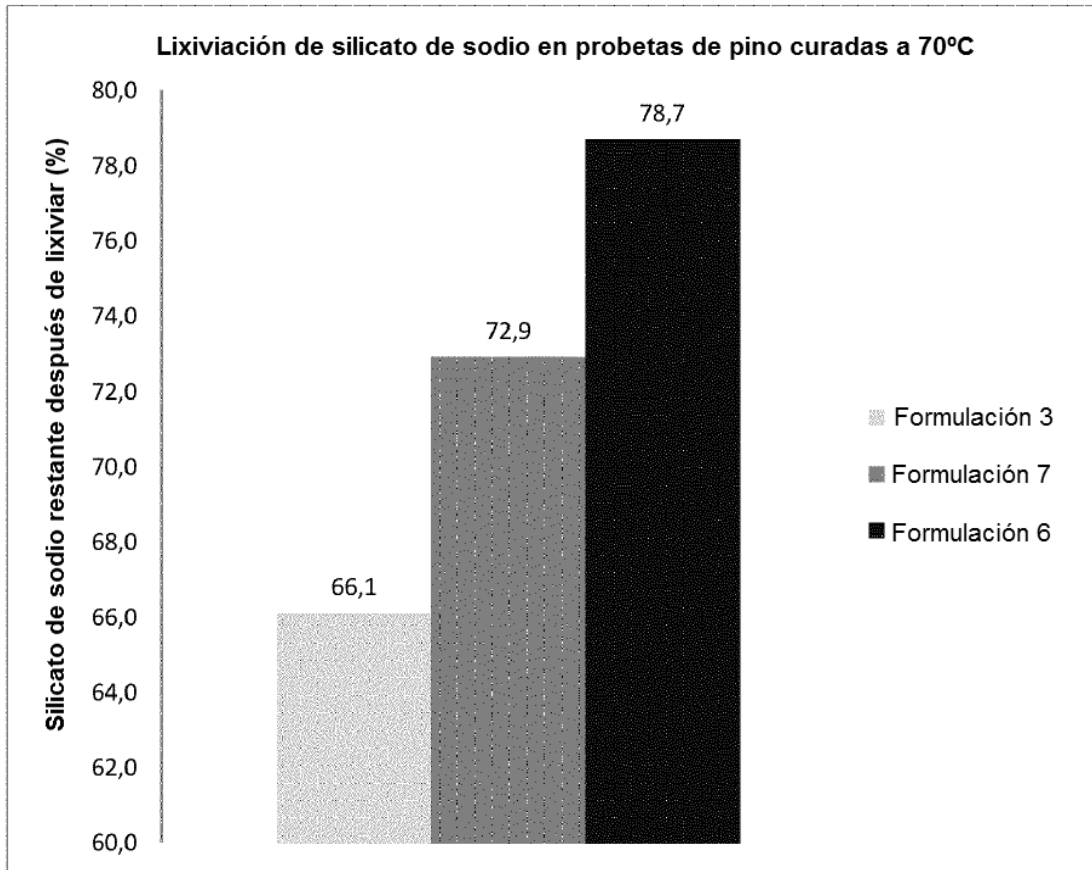


Figura 6

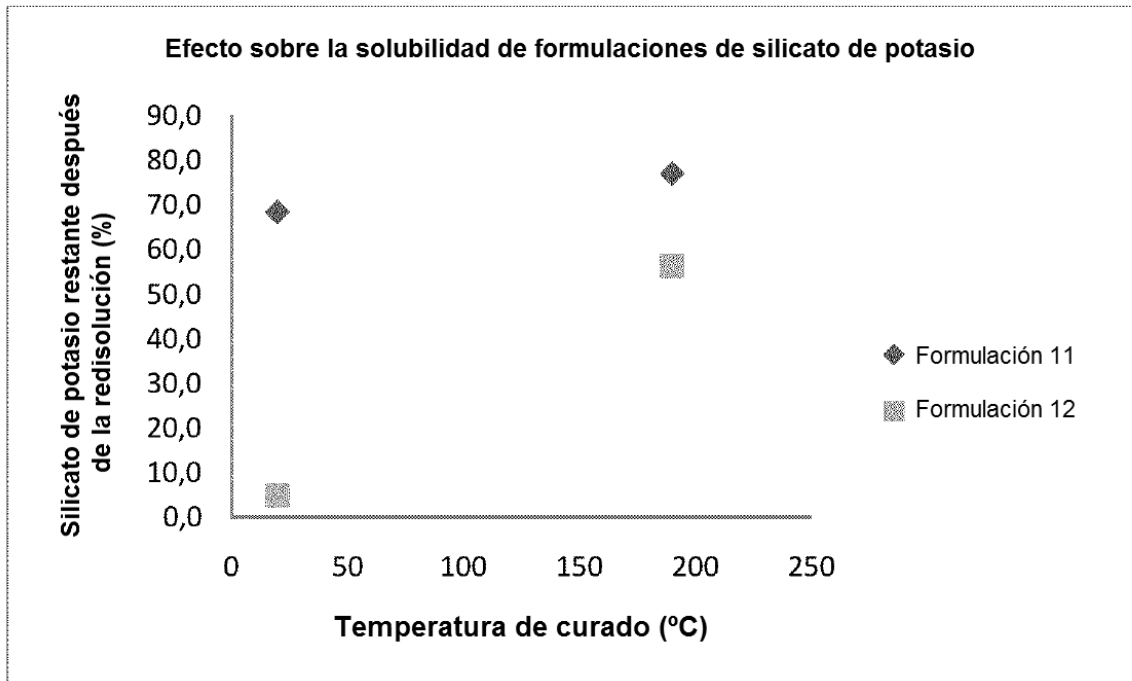


Figura 7