



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103917344 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201180073923. 4

(22) 申请日 2011. 11. 08

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2014. 04. 01

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2011/059803 2011. 11. 08

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02013/070196 EN 2013. 05. 16

(71) 申请人 英派尔科技开发有限公司  
地址 美国特拉华州

(72) 发明人 W·B·卡尔森 G·D·费伦

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 解延雷

(51) Int. Cl.  
B27K 3/02 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书8页

(54) 发明名称

利用超临界稀有气体使用防腐剂处理木材的方法

(57) 摘要

本发明公开了属于木材防腐领域的组合物和方法,所述组合物和方法将一种或多种稀有气体与木材防腐剂联合使用。在一个实施方式中,本发明的方法包括提供木材基质和使该木材基质与超临界流体和至少一种木材防腐剂的混合物接触,所述超临界流体包含重量百分比大于1.5%的至少一种稀有气体。

1. 一种木材基质的处理方法,所述方法包括:  
提供木材基质 ;和  
使所述木材基质与包含超临界流体和至少一种木材防腐剂的混合物接触,其中,所述超临界流体包含重量百分比大于 1.5% 的至少一种稀有气体,并且其中,所述接触过程在足以保持所述超临界流体的超临界流体状态的压力下进行。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述稀有气体以大于约 25% 的重量百分比存在于所述超临界流体中。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其中,所述稀有气体以大于约 50% 的重量百分比存在于所述超临界流体中。
4. 如权利要求 3 所述的方法,其中,所述稀有气体以大于约 75% 的重量百分比存在于所述超临界流体中。
5. 如权利要求 4 所述的方法,其中,所述稀有气体以大于约 99% 的重量百分比存在于所述超临界流体中。
6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的方法,其中,所述压力为约 2,270kPa ~ 约 60,000kPa。
7. 如权利要求 6 所述的方法,其中,所述压力为约 6,000kPa ~ 约 15,000kPa。
8. 如权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的方法,其中,所述稀有气体为氩、氙、氦、氙或其组合。
9. 如权利要求 8 所述的方法,其中,所述稀有气体为氙。
10. 如权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的方法,其中,所述木材防腐剂以约 0.1 重量 % ~ 约 20 重量 % 存在于所述混合物中。
11. 如权利要求 10 所述的方法,其中,所述木材防腐剂以约 1 重量 % ~ 约 5 重量 % 存在于所述混合物中。
12. 如权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的方法,其中,所述木材防腐剂渗透所述木材基质的表面,并分散在整个所述木材基质中。
13. 如权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的方法,其中,所述木材防腐剂包含多个金属颗粒。
14. 如权利要求 13 所述的方法,其中,所述金属颗粒为铜颗粒、锌颗粒或银颗粒,或者其组合。
15. 如权利要求 14 所述的方法,其中,所述金属颗粒具有约 1nm ~ 约 1000nm 的平均直径。
16. 如权利要求 14 所述的方法,其中,所述金属颗粒具有约 20nm ~ 约 100nm 的平均直径。
17. 如权利要求 16 所述的方法,其中,所述金属颗粒具有约 30nm 的平均直径。
18. 如权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的方法,其中,所述木材防腐剂包含可溶于液体中的金属化合物、砷化合物或硼化合物。
19. 如权利要求 18 所述的方法,其中,所述金属化合物为铬化砷酸铜、烷基铜铵、铜唑、硼酸钠、硼酸铜、硼酸锌、碳酸铜、碳酸锌、木质素硫酸铁或其组合。
20. 如权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的方法,其中,所述木材防腐剂包含壳聚糖 - 铜络

合物、壳聚糖-锌络合物、二甲基二硫代氨基甲酸铜、乙醇胺铜或其组合。

21. 如权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的方法,其中,所述木材防腐剂包含亚麻籽油、桐油、葵花籽油、菜籽油、石栗油或其组合。

22. 如权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的方法,其中,所述木材防腐剂包含异噻唑啉酮化合物。

23. 如权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的方法,其中,所述木材防腐剂包含对羟基苯甲酸酯、萘、戊唑醇、丙环唑、环唑醇、氟硅菊酯、癸醛、碘代丙炔基丁基氨基甲酸酯 (IPBC)、2-(硫氰基甲硫基)苯并噻唑 (TCMTB) 或其组合。

24. 一种组合物,所述组合物包含超临界流体和至少一种木材防腐剂,其中,所述超临界流体包含至少一种稀有气体,并且所述木材防腐剂包含金属,所述金属不是氧化物或氢氧化物。

25. 如权利要求 24 所述的组合物,其中,所述稀有气体以大于约 25% 的重量百分比存在于所述超临界流体中。

26. 如权利要求 24 所述的组合物,其中,所述稀有气体以大于约 50% 的重量百分比存在于所述超临界流体中。

27. 如权利要求 24 所述的组合物,其中,所述稀有气体以大于约 75% 的重量百分比存在于所述超临界流体中。

28. 如权利要求 24 所述的组合物,其中,所述稀有气体以大于约 99% 的重量百分比存在于所述超临界流体中。

29. 如权利要求 24 ~ 28 中任一项所述的组合物,其中,所述组合物处于约 2,270kPa ~ 约 60,000kPa 的压力下。

30. 如权利要求 29 所述的组合物,其中,所述压力为约 6,000kPa ~ 约 15,000kPa。

31. 如权利要求 24 ~ 30 中任一项所述的组合物,其中,所述稀有气体为氦、氩、氦、氙或其组合。

32. 如权利要求 31 所述的组合物,其中,所述稀有气体为氩。

33. 如权利要求 24 ~ 32 中任一项所述的组合物,其中,所述木材防腐剂以约 0.1 重量% ~ 约 20 重量% 存在于所述混合物中。

34. 如权利要求 33 所述的组合物,其中,所述木材防腐剂以约 1 重量% ~ 约 5 重量% 存在于所述混合物中。

35. 如权利要求 24 ~ 34 中任一项所述的组合物,其中,所述木材防腐剂包含多个金属颗粒。

36. 如权利要求 35 所述的组合物,其中,所述金属颗粒包含铜、锌、银或其组合。

37. 如权利要求 35 ~ 36 中任一项所述的组合物,其中,所述金属颗粒具有约 1nm ~ 约 1000nm 的平均直径。

38. 如权利要求 37 所述的组合物,其中,所述金属颗粒具有约 20nm ~ 约 100nm 的平均直径。

39. 如权利要求 38 所述的组合物,其中,所述金属颗粒具有约 30nm 的平均直径。

40. 如权利要求 24 ~ 34 中任一项所述的组合物,其中,所述木材防腐剂包含可溶于液体中的金属化合物、砷化合物或硼化合物。

41. 如权利要求 40 所述的组合物,其中,所述金属化合物为铬化砷酸铜、烷基铜铵、铜唑、硼酸钠、硼酸铜、硼酸锌、碳酸铜、碳酸锌、木质素硫酸铁或其组合。

42. 如权利要求 24 ~ 34 中任一项所述的组合物,其中,所述木材防腐剂包含壳聚糖-铜络合物、壳聚糖-锌络合物、二甲基二硫代氨基甲酸铜、乙醇胺铜或其组合。

43. 如权利要求 24 ~ 34 中任一项所述的组合物,其中,所述木材防腐剂包含亚麻籽油、桐油、葵花籽油、菜籽油、石栗油或其组合。

44. 如权利要求 24 ~ 34 中任一项所述的组合物,其中,所述木材防腐剂包含异噻唑啉酮化合物。

45. 如权利要求 24 ~ 34 中任一项所述的组合物,其中,所述木材防腐剂包含对羟基苯甲酸酯、萘、戊唑醇、丙环唑、环唑醇、氟硅菊酯、癸醛、碘代丙炔基丁基氨基甲酸酯 (IPBC)、2-(硫氰基甲硫基)苯并噻唑 (TCMTB) 或其组合。

## 利用超临界稀有气体使用防腐剂处理木材的方法

### 技术领域

[0001] 本发明总体上涉及属于木材防腐领域的方法和组合物。

### 背景技术

[0002] 木材由葡萄糖构成,而葡萄糖是为生命提供养料的主要碳水化合物。植物可以通过聚合葡萄糖糖单元(聚(1,4- $\beta$ -葡萄糖))以生成纤维素来产生木材。木材在如房屋、船只、建筑和家具等广泛的应用中用作结构材料。木材由聚合的糖构成,是潜在的食物源并可由产生纤维素酶的活生物体消耗,纤维素酶是可使构成纤维素的1,4- $\beta$ 键断裂的酶。因此,诸如昆虫、细菌和真菌等以纤维素为食的生物体可以破坏木材的结构完整性。

[0003] 经常使用溶剂或液体来将防腐剂引入木材中。诸如二氯甲烷或氟利昂(氯氟碳化物)等有机溶剂过去已用于将防腐剂引入木材中,因为它们很大程度上是不可燃的。然而,虽然氟利昂无毒,但其会耗尽臭氧层,如今已成为禁用材料。二氯甲烷具有较大毒性和环境问题。因此,这些溶剂正在逐步停止与木材防腐剂一起使用。较新的技术使用高压下的水分散液来将木材防腐剂引入木材结构中。这是压力处理木料的最常见防腐方法。但是,与防腐剂一同引入木材中的水的蒸发非常缓慢。在高压引入防腐剂之后通常需要使木材完全干燥,因为木制品的尺寸会随木材干燥改变。有时使用烧窑来加速干燥过程;但是,这会消耗极大量的能量,并会显著增加碳排放量。

[0004] 二氧化碳也已经用作将防腐剂引入木材中的溶剂。例如,美国专利第6,623,600号描述了利用超临界二氧化碳作为溶剂而在高温高压下使用防腐剂浸渍木材的方法。然而,二氧化碳是强路易斯酸,并会攻击如胺、羟基和硫醇等亲核体。这些碱性部分用于许多木材防腐剂中,并且羟基可见于纤维素中,使得这些防腐剂与二氧化碳不相容,并导致纤维素自身容易破坏。

### 发明内容

[0005] 本文所描述的组合物和方法涉及使用木材防腐剂处理木材基质的方法。

[0006] 在一个方面中,本发明提供了木材基质的处理方法,所述方法包括:提供木材基质,和使木材基质与具有超临界流体(supercritical liquid)和至少一种木材防腐剂的混合物接触。在一些实施方式中,超临界流体包含重量百分比大于约1.5%的稀有气体。在一些实施方式中,木材基质的接触过程在足以保持超临界流体的超临界流体状态的压力下进行。

[0007] 在另一方面中,本发明提供了一种组合物,所述组合物包含超临界流体和至少一种木材防腐剂,其中所述超临界流体包含至少一种稀有气体,并且所述木材防腐剂包含金属,所述金属不是氧化物或氢氧化物。

[0008] 在一些实施方式中,上述组合物处于压力之下。在一些实施方式中,压力为约2,270kPa~约60,000kPa。在一些实施方式中,上述方法包括使木材基质与超临界流体和至少一种木材防腐剂的混合物在足以保持超临界流体的超临界流体状态的压力下进行接

触。在一些实施方式中,压力为约 6,000kPa ~约 15,000kPa。

[0009] 在本文所公开的组合物和方法的一些实施方式中,稀有气体为氦、氩、氦、氙或其组合。在一些实施方式中,稀有气体为氩。

[0010] 在本文所公开的组合物和方法的一些实施方式中,木材防腐剂以约 0.1 重量% ~约 20 重量% 存在于混合物中。在一些实施方式中,木材防腐剂以约 1 重量% ~约 5 重量% 存在于混合物中。

[0011] 在本文所公开的方法的一些实施方式中,木材防腐剂渗透木材基质的表面,并分散在整个木材基质中。

[0012] 在本文所公开的组合物和方法的一些实施方式中,木材防腐剂包含多个金属颗粒。在一些实施方式中,金属颗粒为铜颗粒、锌颗粒或银颗粒,或者其组合。在一些实施方式中,金属颗粒具有约 1nm ~约 1000nm 的平均直径;约 20nm ~约 100nm 的平均直径;或约 30nm 的平均直径。

[0013] 在本文所公开的组合物和方法的一些实施方式中,木材防腐剂包含可溶于液体中的金属化合物、砷化合物或硼化合物。在一些实施方式中,金属化合物为铬化砷酸铜、烷基铜铵、铜唑、硼酸钠、硼酸铜、硼酸锌、碳酸铜、碳酸锌、木质素硫酸铁或其组合。在一些实施方式中,木材防腐剂包括壳聚糖-铜络合物、壳聚糖-锌络合物、二甲基二硫代氨基甲酸铜、乙醇胺铜或其组合。在一些实施方式中,木材防腐剂包括亚麻籽油、桐油、葵花籽油、菜籽油、石栗油或其组合。在一些实施方式中,木材防腐剂包含异噻唑啉酮化合物。在一些实施方式中,木材防腐剂包括对羟基苯甲酸酯(paraben)、萘、戊唑醇、丙环唑、环唑醇、氟硅菊酯、癸醛、碘代丙炔基丁基氨基甲酸酯(IPBC)、2-(硫氰基甲硫基)苯并噻唑(TCMTB)或其组合。

[0014] 以上发明内容只是示例性的,并不意在以任何方式进行限制。除上述示例性性方面、实施方式和特征之外,其他方面、实施方式和特征通过参照以下附图和具体实施方式将变得显而易见。

### 具体实施方式

[0015] 具体实施方式和权利要求中所述的说明性实施方式并不意在起限制作用。可以采用其他实施方式,还可进行其他改变,而不偏离本文呈现的主题的主旨或范围。

[0016] 除非另外指出,否则本文所使用的单数形式“一个(种)”和“该(所述)”(“a”、“an”和“the”)包括复数指代。

[0017] “稀有气体”在本文中定义为一类元素,包括氦、氩、氦、氦、氙和氡。短语“稀有气体”中的术语“气体”不指元素的物理状态。例如,稀有气体可以处于气态、液态或超临界流体状态。

[0018] “超临界流体”在本文中定义为高于其临界点的压力和温度下的物质。临界点为下述压力和温度,在高于所述压力和温度下物质具有超临界流体的性质。高于其临界点的物质处于超临界流体状态。超临界流体不具有明确的液相或气相,但兼具二者的物理性质。超临界流体具有显著增强的溶解化合物的能力,同时能够像气体那样更容易地渗透物质。通常,超临界流体的压力的微小改变会导致其密度的大幅变化。

[0019] “木材基质”在本文中定义为从含有硬质纤维素结构的植物体中移除得到的基

质,其中纤维素的物理结构与活植物体基本相同。植物体可以聚合葡萄糖糖单元(聚(1,4- $\beta$ -葡萄糖))以生成纤维素。木材基质包括例如从树木、树枝和灌木枝切割得到的木材、圆木和木料,以及工程木制品,如由木屑或碎料制成的碎料板和由薄木层粘合在一起制成的胶合板。由树木切割得到的木材包括例如:南洋杉、雪松、柏树、花旗松、欧洲红豆杉、香脂冷杉、银杉、壮丽冷杉、太平洋银杉、铁杉、贝壳杉、日本榧树、落叶松、松木、铅笔柏、红杉、芮木泪柏、云杉、日本雪松、白扁柏、黄桧、桫木、苹果木、白蜡木、山杨木、轻木、椴木、榉木、桦木、樱桃木、杨木、椴木、乌木、榆木、桉木、山胡桃木、橡木、白杨木、胡桃木和柳木。

[0020] “木材防腐剂”在本文中定义为减小或防止木材基质损坏的化学品、化合物或颗粒。在某些实施方式中,木材防腐剂减小或防止因真菌、昆虫或细菌等造成的木材基质损坏。

[0021] “颗粒”在本文中定义为直径小于或等于 100 微米的小部分物质。颗粒可以具有不规则形状或规则的几何形状,如球状、管状、棱锥状、三维多边形形状或二维多边形形状。具有三维多边形形状的颗粒可以具有中空的内部或者晶格/笼状结构,例如从碳富勒烯(即“布基球”)中所见到的那样。颗粒例如可以由金属、聚合物或晶体化合物制成。颗粒不可溶于液体,并在与液体混合时会形成胶体悬浮液。

[0022] 如本文中所使用的,量化用语中的术语“约”是指 $\pm 10\%$ 。例如,“约 3%”涵盖 2.7%~3.3%，“约 10%”涵盖 9%~11%。此外,当“约”在本文中联合量化用语使用时,应当理解,除 $\pm 10\%$  的值以外,还打算并描述了该量化用语的确切值。例如,用语“约 3%”清楚地设想、描述并包括精确值 3%。

#### [0023] 利用加压气体递送木材防腐剂的方法

[0024] 基于压力的过程是目前用于将防腐剂递送至木材中的方法之一。与非加压方法相比,加压过程具有许多优点。首先,可以实现防腐剂的更深和更均匀的渗透以及更高的吸收。其次,可以控制纳米尺度的防腐剂的施用条件,从而可以改变保持度和渗透度。再次,加压过程可以适应大规模生产。浸渍木材的加压处理方法可用于保护铁路枕木、电线杆和建筑部件以及当前在全世界范围内使用的结构材料。

[0025] 木材具有吸湿特性,并且在收获和切割之后含有较大量的多余水分,饱和时含有约 30% 的平衡水分含量 (EMC)。干燥木材使水分含量等于其使用过程中(服役中)的平均 EMC 的主要原因在于,确保木材结构在服役中不会因吸收或损失水分而过度膨胀或收缩,并且不会发生对木材结构性质的可能的损害。木材的平均 EMC 在不同的地理区域会有不同,在指定地理位置的室内使用和户外使用也存在不同。

[0026] 水通常用作辅助将木材防腐剂均匀地带入木材中的承载剂。但是,这会使木材具有过量的水分,并需要在使用木材防腐剂处理之后进行干燥。另外,一些可充当木材防腐剂的化合物不适于与水载体一起使用。例如,在与水载体一起使用时,含有氯、溴或碘取代的化合物会受到亲核攻击。胺化合物也是水敏感性的。胺化合物和三嗪化合物在如低 pH 等某些水性条件下也可能是水敏感性的,并可能受路易斯酸和碱攻击。使用超临界稀有气体作为载体能够在处理木材之前调整水含量,从而使木材立即可用,而不需另外的干燥步骤。

[0027] 铬化硼酸铜、含氮硼酸铜锌、含氮柠檬酸铜、烷基铜铵化合物 (alkaline copper quaternary compounds)、铜唑和二甲基二硫代氨基甲酸铜都是可与水载体一起使用的化合物。然而,使用这些化合物处理的木材基质在木材基质进行干燥时也都易于浸出。使用

超临界稀有气体作为载体能够使用较少的这些化合物作为防腐剂,这是因为不使用水,因而不会发生浸出。

**[0028] 稀有气体和木材防腐剂的组合物**

**[0029]** 本文公开了包含至少一种超临界稀有气体和至少一种木材防腐剂的组合物。在一些实施方式中,该组合物包括抗微生物、抗真菌和 / 或抗细菌的性质,在高压下进行接触、表面处理或浸入木材中,并可用作木材防腐剂。本文还公开了使用所述组合物进行防腐的各种木材原料(例如,木料、木板、墙板等)和木制品(例如,家具、船只、盖板、室内或室外用的装饰线(molding)或其他木饰、墙板、镶板等)。

**[0030]** 稀有气体通常可以以任何重量百分比存在于超临界流体中。例如,稀有气体可以以大于约 25 重量百分比、大于约 50 重量百分比、大于约 75 重量百分比、大于约 90 重量百分比、大于约 95 重量百分比或约 100 重量百分比存在。重量百分比的具体实例包括约 25%、约 30%、约 35%、约 40%、约 45%、约 50%、约 55%、约 60%、约 65%、约 70%、约 75%、约 80%、约 85%、约 90%、约 95%、约 99%、100%,或这些值中任意二者之间的范围。

**[0031]** 组合物可以含有一种或多种稀有气体。例如,组合物可以含有一种、两种、三种、四种、五种或六种稀有气体。稀有气体的具体实例包括氦、氖、氩、氪、氙和氢。

**[0032]** 所述至少一种木材防腐剂通常可以以任何浓度存在于组合物中。例如,木材防腐剂可以以约 0.1 重量%~约 20 重量%或约 1 重量%~约 5 重量%存在。浓度的具体实例包括约 0.1 重量%、约 0.2 重量%、约 0.3 重量%、约 0.4 重量%、约 0.5 重量%、约 0.6 重量%、约 0.7 重量%、约 0.8 重量%、约 0.9 重量%、约 1 重量%、约 2 重量%、约 3 重量%、约 4 重量%、约 5 重量%、约 10 重量%、约 15 重量%、约 20 重量%,和这些值中任意二者之间的范围。

**[0033]** 多种木材防腐剂可以与超临界稀有气体和加压过程一起使用以浸渍木材基质。此类木材防腐剂包括但不限于含金属化合物、蜡、iazolin 化合物、胺防腐剂、油、硅酸盐、联苯菊酯防腐剂和硼酸盐防腐剂。

**[0034]** 含金属化合物可以包括但不限于金属颗粒,如铜、银或锌的纳米颗粒。含金属化合物可以包括金属盐和金属化合物,包括但不限于碳酸铜、碳酸锌、硼酸铜、硼酸锌、木质素硫酸铁、木质素硫酸铜和木质素硫酸锌。金属络合物可以包括壳聚糖-铜络合物、壳聚糖-锌络合物、二甲基二硫代氨基甲酸铜和乙醇胺铜。在一些实施方式中,含金属化合物不是金属氧化物。在另一些实施方式中,含金属化合物不是金属氢氧化物。在一些实施方式中,金属颗粒为铜颗粒、锌颗粒或银颗粒,或者其组合。在一些实施方式中,金属颗粒具有约 1nm~约 1000nm 的平均直径;约 20nm~约 100nm 的平均直径;或约 30nm 的平均直径。平均直径的具体实例包括约 20nm、约 30nm、约 40nm、约 50nm、约 60nm、约 70nm、约 80nm、约 90nm、约 100nm、约 200nm、约 300nm、约 400nm、约 500nm、约 600nm、约 700nm、约 800nm、约 900nm、约 1000nm,和这些值中任意二者之间的范围。

**[0035]** 还可以使用 iazolin 化合物作为木材防腐剂。iazolin 化合物包括但不限于 4,5-二氯-2-N-辛基异噻唑啉-3-酮、4,5-二氯-2-N-辛基异噻唑啉-3-酮、2-N-辛基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(5-chloro-2-methyl-4-isothaliazoline-3-one)、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-2H-异噻唑啉-3-酮、4-氨基-6-(1,1-二甲基乙基)-3-(甲基-硫)-1,2,4-三嗪-5(4H)-酮、3-异丙基-1H-2,1,3-苯并噻二嗪 4(3H)-酮-2,2-二氧化物和 4-(巯基甲



基)-2-甲氧基-8,2-1,3,4-噻二唑啉-5-酮。

[0036] 胺化合物可以作为防腐剂与高压超临界稀有气体一起使用,以浸渍木材基质并使其防腐。胺化合物包括但不限于N'-N-(1,8-萘基)羟基胺、2,5-二甲基咪喃-3-(3'-异丙基)羧基苯胺、1,3,5-三(羟基乙基)三嗪、2-(4-噻唑基)-1H-苯并咪唑、氨基聚羧酸酯、3'-异丙基(氧)-5-甲基-2-三氟甲基咪喃-3-羧酸苯胺和酰胺木材防腐剂,如衍生自单羧酸、二羧酸或三羧酸的二烷基酰胺,3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯所示。

[0037] 蜡也能够与超临界稀有气体和压力过程一起使用,以浸渍木材基质并使其防腐。通常,蜡并不表现出抗微生物活性,但对木材确实具有一些防腐作用。已用作木材防腐剂的蜡是褐煤蜡、石蜡、蜂蜡、小烛树蜡、小冠椰子蜡、甘蔗蜡、蔓藤蜡(retamo wax)、中国蜡、紫胶蜡、鲸蜡、羊毛脂、杨梅蜡、巴西棕榈蜡、蓖麻蜡、茅草蜡、日本蜡、米豆蜡、大豆蜡、地蜡、泥煤、天然石蜡、酰胺蜡、荷荷巴油等。

[0038] 油可以作为木材防腐剂与超临界稀有气体和压力过程一起使用,以浸渍木材基质。示例性的油包括但不限于亚麻籽油、桐油、葵花籽油、菜籽油、石栗油、五氯苯酚、焦油、煤焦杂酚油和杂酚油。

[0039] 硅酸盐也可以用作木材防腐剂,并包括硅酸钠和硅酸钾。硅酸盐也可以与硼化合物、纤维素、木质素和其他植物提取物混合。

[0040] 硼酸盐化合物也已经用作防腐剂。硼酸盐化合物可以包括硼酸类化合物,如苯基硼酸、N-甲基氨基-4-甲基邻苯二酸硼酸酯、N-甲基氨基-2,3-萘基硼酸酯和N-甲基氨基邻苯二酸硼酸酯。联苯菊酯和硼酸盐化合物有时混合在一起。

[0041] 在一些实施方式中,组合物处于压力之下。在一些实施方式中,压力为约2,270kPa~约60,000kPa。在一些实施方式中,压力为约6,000kPa~约15,000kPa。压力的具体实例包括约2,000kPa、约3,000kPa、约4,000kPa、约5,000kPa、约6,000kPa、约7,000kPa、约8,000kPa、约9,000kPa、约10,000kPa、约11,000kPa、约12,000kPa、约13,000kPa、约14,000kPa、约15,000kPa、约20,000kPa、约30,000kPa、约40,000kPa、约50,000kPa、约60,000kPa和这些值中任意二者之间的范围。

[0042] 通过将至少一种木材防腐剂与超临界流体接触来形成组合物,由此可以制备多种组合物。制备方法可以包括将木材防腐剂和超临界流体混合、搅拌、搅动、掺合或以其他方式物理结合。组合物可以在使用前即时制备,或者可以预先制备并存储至使用。

[0043] 利用高压稀有气体递送木材防腐剂的方法

[0044] 本文公开了利用超临界稀有气体将木材防腐剂递送至木材中的方法。在一些实施方式中,该方法包括使用包含至少一种稀有气体和至少一种木材防腐剂的组合物浸渍木材。在一些实施方式中,该组合物在高压下浸渍至木材中。本文还公开了使用本文所公开的方法和组合物进行防腐的多种木材原料(例如,木料、木板、墙板等)和木制品(例如,家具、船只、盖板、室内或室外用的装饰线或其他木饰、墙板、镶板等)。

[0045] 稀有气体是其外价电子层得到完全填充的一系列气体,其因而对于化学反应高度惰性。这些气体仅已知有为数不多的化学化合物。稀有气体不支持燃烧并且是非毒性的。氩构成地球大气的1.28%,因而非常充足。另外,其分离也并不昂贵。据认为氩在大气中的丰度是约0.000108%~0.000114%,使其成为大气中第七常见的气体。氩是地球大气中的痕量气体。

[0046] 稀有气体需要较低的临界压力和临界温度来使这些气体处于超临界状态。临界压力和临界温度通过现代压缩技术可以容易地获得。下表 1 列出了稀有气体各自的临界压力和温度。

[0047] 表 1 - 稀有气体的临界压力和温度

[0048]

气体	临界压力 (kPa)	临界温度 (°C)
氦	2, 270	-267. 96
氖	2, 760	-228. 75
氩	4, 870	-122. 4
氪	5, 500	-63. 8
氙	5, 840	+16. 6
氡	6, 280	+103. 85

[0049] 二氧化碳也具有与稀有气体相当的相对较低的临界压力 (7599kPa) 和临界温度 (31°C)。不过,二氧化碳由于其正电荷中心和负电荷中心均位于彼此顶端而使得自身为非极性分子。两个电负性氧原子对碳赋予极强的正电荷,使其呈酸性。如羟基或胺等任何碱性部分都非常容易受到二氧化碳的攻击,形成氨基甲酸盐或碳酸盐。由此,使用二氧化碳作为木材防腐剂用溶剂会因其酸性质而受限。

[0050] 在一些实施方式中,上述方法可以包括提供木材基质,和使木材基质与包含超临界流体和至少一种木材防腐剂的混合物接触。混合物通常可以是上述组合物中的任何组合物。例如,超临界流体可以包含重量百分比高于 1.5% 的至少一种稀有气体。

[0051] 所述接触过程通常可以在足以保持超临界流体的超临界流体状态的任何压力和温度下进行。压力和温度可以根据所选定的一种或多种稀有气体而改变。

[0052] 在一些实施方式中,混合物在其用于处理木材时处于压力之下。在一些实施方式中,压力为约 2, 270kPa ~ 约 60, 000kPa。在一些实施方式中,压力为约 6, 000kPa ~ 约 15, 000kPa。压力的具体实例包括约 2, 000kPa、约 3, 000kPa、约 4, 000kPa、约 5, 000kPa、约 6, 000kPa、约 7, 000kPa、约 8, 000kPa、约 9, 000kPa、约 10, 000kPa、约 11, 000kPa、约 12, 000kPa、约 13, 000kPa、约 14, 000kPa、约 15, 000kPa、约 20, 000kPa、约 30, 000kPa、约 40, 000kPa、约 50, 000kPa、约 60, 000kPa 和这些值中任意二者之间的范围。

[0053] 所述接触步骤通常进行适于处理木材基质的任何时间长度。时间长度可以根据木材基质的厚度、密度、孔隙率和条件而变。时间的实例包括对如松木和铁杉等软质木材而言为 20 分钟,和对如樱桃木等硬质木材而言为 1 小时。

[0054] 该方法可以还包括在接触步骤之后除去超临界流体。所述去除过程可以从木材基质中经诸如泵除、倒除、滗除和排除等物理方式除去超临界流体。替代地或额外地,所述去除过程可以包括改变超临界流体的温度和 / 或压力。所述改变可以包括降低压力、降低温度,或者降低压力和降低温度。所述去除过程可以包括使超临界流体由液体状态改变为

气体状态。

[0055] 实施例

[0056] 通过参照以下实施例,将更容易理解由上文概括描述的本发明组合物和方法,所述实施例以说明的方式提供,并不意在进行限制。以下是实施例中使用的材料和实验程序的描述。

[0057] 实施例 1 - 利用 30,397kPa 的超临界氩将纳米颗粒引入木材

[0058] 为将纳米颗粒引入木材,将 30 纳米 (nm) 的铜纳米颗粒放置在高压容器中。将氩气引入容器中,并提高容器中的压力和温度以将氩气带入超临界状态,所述压力和温度为约 30,397kPa(约 300 个大气压)和约 80°C。通过混合和搅动纳米颗粒与超临界氩生成含有 5 重量 % 铜纳米颗粒的分散体。

[0059] 将要处理的木材基质放入第二高压容器中,并升高至与容有超临界氩分散体的第一高压容器中产生的压力和温度相似的压力和温度。将超临界氩分散体引入容有木材的容器中,使其渗透木材约 20 分钟。将密闭容器中的压力调整至足够高的水平,即约 30,397kPa,以确保分散体能够在分子水平充分渗透木材。封闭容器中保持的高压力和温度(约 80°C)也确保氩气能够保持在超临界状态。

[0060] 在使用超临界氩将防腐剂浸渍至木材结构中后,将压力以约 10kPa/分钟~50kPa/分钟的恒定速率缓缓释放,使氩气能够恢复至气体状态。随着容器中压力降低,气态氩从木材基质中扩散出来,而留下铜纳米颗粒。

[0061] 与未处理的木材对照组相比,经处理的木材显示出改进的性质。例如,经处理的木材基质将具有较少的翘曲、较少的降解、改进的强度和即时的可用性。经处理的木材基质也保持其颜色,并且防腐剂较不易于从木材基质中浸出。

[0062] 虽然本实施例使用铜纳米颗粒作为防腐剂,但应当理解,还可以使用其他含金属化合物、蜡、iazolin 化合物、胺防腐剂、油、硅酸盐、联苯菊酯防腐剂和 / 或硼酸盐作为防腐剂。

[0063] 实施例 2 - 利用 20,000kPa 的超临界氩将纳米颗粒引入木材

[0064] 为将纳米颗粒引入木材,将 50nm 的锌纳米颗粒放置在高压容器中。将氩气引入容器中,并提高容器中的压力和温度以将氩气带入超临界状态,所述压力和温度为约 20,000kPa(约 200 个大气压)和约 30°C。通过混合和搅动纳米颗粒与超临界氩生成含有 5 重量 % 铜纳米颗粒的分散体。

[0065] 将要处理的木材基质放入第二高压容器中,并升高至与容有超临界氩分散体的第一高压容器中产生的压力和温度相似的压力和温度。第二容器中的升压速率较快,为约 1500kPa/分钟。将超临界氩分散体引入容有木材的容器中,使其渗透木材约 20 分钟。在使用超临界氩将防腐剂浸渍至木材结构中后,则将压力以约 10kPa/分钟~50kPa/分钟的恒定速率缓缓释放,使氩气能够恢复至气体状态。随着容器中压力降低,气态氩从木材基质中扩散出来,而将铜纳米颗粒留在木材基质的孔中。

[0066] 与未处理的木材对照组相比,经处理的木材显示出改进的性质。例如,经处理的木材基质将具有较少的翘曲、较少的降解、改进的强度和即时的可用性。经处理的木材基质也保持其颜色,并且防腐剂较不易于从木材基质中浸出。

[0067] 虽然本实施例使用铜纳米颗粒作为防腐剂,但应当理解,还可以使用其他含金属

化合物、蜡、iazolin 化合物、胺防腐剂、油、硅酸盐、联苯菊酯防腐剂和 / 或硼酸盐作为防腐剂。

[0068] 实施例 3 - 接触高压氩和纳米颗粒的木材的分级减压

[0069] 通过以下方式将银纳米颗粒 (直径 100nm) 引入木材中:将纳米颗粒在如实施例 2 中所述的温度和压力 (30°C 和约 20,000kPa) 分散在超临界氩中。在纳米颗粒已埋入木材基质后,则降低压力直至其刚好高于氩气的超临界点。然后采用脉冲式压力序列,其中压力降低 2000kPa,然后升高 1000kPa,获得 1000kPa 的净降低。压力的降低以约 100kPa/ 分钟的速率进行。继续进行脉冲式压力,直至第二容器达到约 2000kPa。由 2000kPa 至大气压,压力降低不再脉冲式进行,而是以约 50kPa/ 分钟的速率降低。

[0070] 与未处理的木材对照组相比,经处理的木材显示出改进的性质。例如,经处理的木材基质将具有较少的翘曲、较少的降解、改进的强度和即时的可用性。经处理的木材基质也保持其颜色,并且防腐剂较不易于从木材基质中浸出。

[0071] 虽然本实施例使用铜纳米颗粒作为防腐剂,但应当理解,还可以使用其他含金属化合物、蜡、iazolin 化合物、胺防腐剂、油、硅酸盐、联苯菊酯防腐剂和 / 或硼酸盐作为防腐剂。

[0072] \*\*\*\*\*

[0073] 本发明不受本申请中所述的特定实施方式的限制。对于本领域技术人员显而易见的是,可以进行多种修改和变化而不脱离其主旨和范围。除本文所列举的内容之外,根据以上描述,在本发明范围内的功能等同的方法和设备对于本领域技术人员而言也是显而易见的。此种修改和变化将落在所附权利要求的范围内。本发明仅受所附权利要求的条款以及这些权利要求所应有的等同物的全部范围的限制。可以理解的是,本发明不限于特定的方法、试剂、化合物、组合物或生物系统,这些元素当然可以变化。还应理解,本文所使用的术语仅出于描述具体实施方式的目的,而不意在进行限制。

[0074] 此外,如果以马库什组的方式描述了本发明的特征和方面,则本领域技术人员会认识到还藉此以马库什组中的任何单独成员或成员子组的方式描述了本发明。

[0075] 本领域技术人员应理解的是,出于任何目的和所有目的,例如在提供书面说明方面,本文公开的所有范围还包括这些范围的任何或全部可能的子范围和子范围的组合。对于任何列出的范围,都应容易地认识到充分地描述了并能够得到被分割为至少两等份、三等份、四等份、五等份、十等份等的同一范围。作为非限制性实例,本文所述的每个范围都可以容易地分割为下三分之一、中三分之一和上三分之一,等等。本领域技术人员还应理解的是,所有例如“至多”、“至少”、“大于”、“小于”等用语都包括了所述的数字,并且指可以继续分割为上述子范围的范围。最后,本领域技术人员还应理解,范围包括每个单独的成员。因此,例如,具有 1 ~ 3 个颗粒的组是指具有 1、2 或 3 个颗粒的组。类似的,具有 1 ~ 5 个颗粒的组是指具有 1、2、3、4 或 5 个颗粒的组,以此类推。

[0076] 虽然本文已公开了各个方面和实施方式,不过其它方面和实施方式对于本领域技术人员仍是显而易见的。本文公开的各个方面和实施方式目的在于进行说明而并非意在进行限制,真实的范围和主旨由所附权利要求所指定。