



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 321**

51 Int. Cl.:
B27K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05710973 .8**

96 Fecha de presentación : **18.02.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1718442**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.11.2006**

54 Título: **Procedimiento de impregnación.**

30 Prioridad: **18.02.2004 NZ 531217**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2011

73 Titular/es: **TITAN WOOD LIMITED**
46 Berkeley Square
Mayfair, London W1J 5AJ, GB

72 Inventor/es: **Nasheri, Kourosh y**
Durbin, Gavin James

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 361 321 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).

ES 2 361 321 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de impregnación.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere en general a procedimientos para impregnar madera o productos de madera con el fin de mejorar la resistencia a la podredumbre, la estabilidad dimensional y/o la resistencia a la radiación UV de la madera y densificar la madera y, en particular, a un procedimiento de impregnación por acetilación.

10 **Antecedentes**

La madera y los productos basados en madera tienen propiedades que se pueden mejorar para mejorar las características de comportamiento de la madera y extender su aplicación a nuevos campos, incluidas, por ejemplo, la inestabilidad dimensional debida a la naturaleza higroscópica de la madera, la decoloración, la degradación biológica y la degradación por exposición a la luz UV.

Muchas de las tecnologías punteras para tratar la madera o los materiales basados en madera comprenden la impregnación con conservantes de metales pesados. Sin embargo, la utilización de metales pesados en conservantes para el tratamiento de la madera no se favorece hoy en día debido a la toxicidad y a cuestiones ambientales.

En el pasado se ha investigado extensamente la acetilación de madera pero, debido a la falta de un sistema de procesamiento adecuado para impregnar y hacer reaccionar y para recuperar el subproducto de la impregnación en un período de tiempo, su aplicación comercial ha sido limitada. Sin embargo, la acetilación es satisfactoria desde el punto de vista ambiental y puede mejorar todos o algunos de los inconvenientes de la madera antes mencionados.

La acetilación de madera entera evita que las moléculas de agua penetren la pared celular por aumentar la masa de la pared celular y sustituir los grupos hidroxilo higroscópicos de la lignina y la celulosa con grupos acetilo hidrófobos (menos polares). El tratamiento de acetilación puede mejorar la estabilidad dimensional y la resistencia biológica, y también puede mejorar la resistencia a los efectos de la intemperie, la decoloración y la degradación por la luz UV.

Tradicionalmente, la acetilación de madera entera se realiza en varias etapas. Típicamente se realiza primeramente la impregnación en un cilindro a presión y la reacción de acetilación se realiza luego en una planta separada dedicada a calentar y mantener a reflujo el anhídrido acético durante un tiempo prolongado hasta lograr la acetilación completa. Después del tratamiento y la reacción con calor, se recupera el subproducto, que es una mezcla de anhídrido acético sin reaccionar y ácido acético.

La patente europea 0 213 252 describe un procedimiento en el que la madera "se impregnó con anhídrido acético usando una técnica de vacío o presión de vacío. Luego se drenó el exceso de anhídrido acético y se puso en una cámara calentada a 120°C. El material se calentó a esta temperatura durante 2 a 8 horas".

La patente europea 0 680 810 A1 y B1 describe un procedimiento en el que se impregna madera con anhídrido acético a una temperatura en el intervalo de 80-150°C, preferiblemente de 90-130°C y se mantiene a una temperatura entre 75 y 150°C durante un tiempo de hasta 24 horas (adecuadamente de aproximadamente 3 horas) para causar la reacción de acetilación dentro de la madera.

También se ha investigado el efecto de diferentes catalizadores a temperaturas de calentamiento de hasta 139°C, que es el punto de ebullición del anhídrido acético, y se ha deducido que es ésta la mejor opción.

La acetilación gaseosa de madera entera no consigue una carga o una ganancia de peso suficiente para mejorar la estabilidad y la resistencia a la podredumbre. Para conseguir una ganancia en peso de 15% en la acetilación se requiere teóricamente 30% o más de anhídrido acético. Para impregnar madera entera con esta cantidad de anhídrido acético gas se requiere un tiempo de impregnación extremadamente largo. La acetilación en fase gas de madera a alta temperatura ha tenido éxito sólo con partículas de madera muy pequeñas, tales como fibras, escamas, virutas o serrín. La patente U.S. 6.376.582 describe el uso de vapor del agente de acetilación a una temperatura de reacción de aproximadamente 140 a aproximadamente 210°C a presión atmosférica. Así, la acetilación gaseosa de madera entera está restringida a dimensiones muy pequeñas de la madera dado que la velocidad de acetilación en fase vapor está determinada por la velocidad de difusión de los vapores en la madera y el tiempo de acetilación aumenta rápidamente al aumentar el espesor de la madera. Por tanto, la aplicación de la acetilación gaseosa ha quedado restringida a láminas delgadas o madera entera de unos pocos centímetros de longitud en la dirección de la fibra, en las que se puede lograr la acetilación en un tiempo de tratamiento válido.

Los procedimientos de acetilación tradicionales en los que se hace reaccionar madera previamente impregnada, saturada, con anhídrido acético tienen una eficiencia térmica mala debido a los problemas siguientes:

la masa de anhídrido acético en la madera,

la mala conductividad térmica de la madera,

ES 2 361 321 T3

el hecho de que el calentamiento de la madera es por conducción y no por convección,
la distribución de calor no es uniforme en la madera entera y por ello la acetilación es desigual,
5 el tratamiento total, período de reacción y de recuperación, es extremadamente largo.

Es objetivo de la presente invención eludir al menos algunos de los inconvenientes antes mencionados o proporcionar al público una elección útil.

10 **Sumario de la invención**

La presente invención proporciona el procedimiento de la reivindicación 1 independiente. Las reivindicaciones dependientes especifican características preferentes pero opcionales.

15 La invención proporciona un procedimiento para impregnar madera o un material basado en madera, que comprende las etapas de:

precalentar una solución de trabajo a una temperatura por encima del punto de ebullición atmosférico (“una temperatura supercaliente”) de la solución de trabajo,

20 poner en contacto una madera o un material basado en madera con la solución de trabajo a la mencionada temperatura supercaliente y a una presión elevada tal que la solución de trabajo esté en fase líquida para causar que la fase líquida impregne la madera o el material basado en madera, y

25 separar la madera o el material basado en madera y cualquier resto de la solución de trabajo, material de desecho y/o subproducto.

Preferiblemente, el procedimiento incluye la etapa de recuperar, después de la impregnación, los subproductos liberando la presión para causar la ebullición de los subproductos. Opcionalmente se puede aplicar vacío para mejorar la recuperación del subproducto.

Preferiblemente se aplica una presión previa a la madera o el material basado en madera antes de ponerlo en contacto con la solución de trabajo a la temperatura supercaliente para asegurar que la solución de trabajo permanezca en fase líquida.

35 En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para impregnar madera o un material basado en madera, que comprende las etapas de:

40 precalentar una solución de trabajo a una temperatura por encima del punto de ebullición atmosférico (“una temperatura supercaliente”) de la solución de trabajo a una presión elevada suficiente para mantener la solución de trabajo en fase líquida,

45 aplicar una presión previa a una madera o un material basado en madera antes de ponerlo en contacto con la solución de trabajo a la temperatura supercaliente, a una presión suficiente para mantener la solución de trabajo en fase líquida,

poner en contacto una madera o un material basado en madera con la solución de trabajo a la mencionada temperatura supercaliente y a la mencionada elevada presión para causar la impregnación de la madera o el material de madera con la solución,

50 aplicar otra presión (la “presión de trabajo”) para coadyuvar a la impregnación de la madera o el material basado en arena con la solución de trabajo,

55 separar la madera o el material basado en madera y cualquier resto de la solución de trabajo, material de desecho y/o subproductos y

reducir la presión para eliminar cualquier resto de la solución de trabajo, material de desecho y/o subproductos.

60 El término “que comprende”, tal como se usa en esta memoria y en las reivindicaciones, significa que “consiste al menos en parte en”, esto es, que cuando se interpretan las reivindicaciones independientes que incluyen el término, será necesario que estén presentes las características anteceditas por ese término en cada reivindicación, pero que también pueden estar presentes otras características.

Breve descripción de los dibujos

65 La invención se describe más haciendo referencia a las figuras que se acompañan, de las que:

la Figura 1 es una ilustración esquemática de un procedimiento preferente de impregnación,

ES 2 361 321 T3

la Figura 2 es gráfico de la presión de ebullición elevada temperatura de agua, ácido acético y anhídrido acético,

la Figura 3 muestra la relación entre acetilación y eficiencia anticontracción (ASE),

5 la Figura 4 muestra la relación entre acetilación y aumento de volumen secado en horno.

Descripción detallada

10 En el procedimiento de la invención, la solución impregna el material en fase líquida pero por encima del punto de ebullición de la solución de trabajo, a una presión que mantendrá la solución de trabajo en fase líquida. Típicamente la solución de trabajo se precalentará a una temperatura por encima del punto de ebullición (“la temperatura supercaliente”) bajo una presión que asegure que la solución de trabajo permanece en fase líquida. Alternativamente, la solución de trabajo se puede precalentar a la temperatura supercaliente con tal que seguidamente se aplique presión de manera que, cuando la solución de trabajo tenga contacto con la madera o el material basado en madera, esté en fase líquida.

15 También está incluido en el alcance de la invención el precalentamiento de la solución de trabajo gaseosa que posteriormente se condensa por aplicación de suficiente presión de manera que la solución de trabajo esté en fase líquida cuando tenga contacto con la madera o el material basado en madera. Por tanto, el término solución de trabajo ha de interpretarse que cubre los gases y los líquidos.

20 Luego la solución de trabajo pasa a un recipiente de impregnación a presión (que ha sido sometido a una presión previa con gas, por ejemplo, nitrógeno o aire, a una presión igual o superior a la de la solución de trabajo) que contiene la madera o el material basado en madera. La temperatura elevada causará la rápida reacción de la solución de trabajo en la madera, mientras que la realización de la impregnación en fase líquida permite alcanzar en un tiempo de procesamiento más corto una carga suficiente de anhídrido acético en la madera para aumentar sustancialmente la resistencia a la podredumbre y a los insectos y a la estabilidad dimensional.

25 Preferiblemente, de la madera o el material basado en madera se elimina posteriormente cualquier resto de solución de trabajo y/o material de desecho para proteger la solución de trabajo frente a la contaminación por las sustancias extraíbles de la madera y subproductos de reacción.

30 Entre las maderas o materiales basados en madera que se pueden tratar por el procedimiento de la invención figuran, no limitándose a madera entera, tableros de fibra, tableros de partículas, chapeados, virutas de madera, OSB (tablero orientado de hebras), LVL (madera chapeada laminada) y contrachapeados.

35 Típicamente, el procedimiento de la invención se realizará usando dos o más recipientes a presión interconectados. Inicialmente un recipiente contiene la solución de trabajo y la madera se carga en un segundo recipiente. Opcionalmente se conecta un tercer recipiente al segundo recipiente para que actúe como depósito de la solución de trabajo que no ha reaccionado y material de desecho.

40 Preferiblemente se evacua el segundo recipiente a presión que contiene la madera o el material basado en madera y se presuriza con un gas, como nitrógeno o aire, antes de poner en contacto la madera con la solución de trabajo. Entre los gases adecuados para presurizar los recipientes figuran, no limitativamente, gases inertes, por ejemplo nitrógeno, argón y CO₂. El gas puede ser también un gas catalítico, por ejemplo vapor de ácido acético a alta temperatura o el propio anhídrido acético. Deseablemente se usa aire a presión. La finalidad principal de la introducción de gas o vapores en este recipiente es eliminar la ebullición de la solución supercaliente introducida y consecuentemente parar el enfriamiento de la solución de trabajo. Se cree que la alta temperatura y el entorno exento de oxidación puede inducir algunos beneficios adicionales sobre la estabilidad y la resistencia al biodeterioro de la madera debido al tratamiento térmico.

50 La composición de la solución de trabajo dependerá del efecto deseado de la impregnación. Típicamente, el procedimiento de impregnación pretenderá mejorar la inestabilidad dimensional debida a la naturaleza higroscópica de la madera, la decoloración, la degradación biológica y/o la degradación por exposición a la radiación UV. Puesto que la temperatura elevada está implicada en el proceso, también se puede usar anhídrido acético para disolver anhídridos adicionales, por ejemplo, anhídrido succínico.

55 La solución de trabajo se puede concentrar. Alternativamente, la solución de trabajo se puede diluir en un disolvente apropiado, por ejemplo, no exclusivamente, alcohol isopropílico (IPA), cloruro de metileno o agua.

60 Es deseable que la impregnación de la madera o el material basado en madera con la solución de trabajo se realice con ayuda de la aplicación de más presión. La presión adicional se puede aplicar hidráulica o neumáticamente.

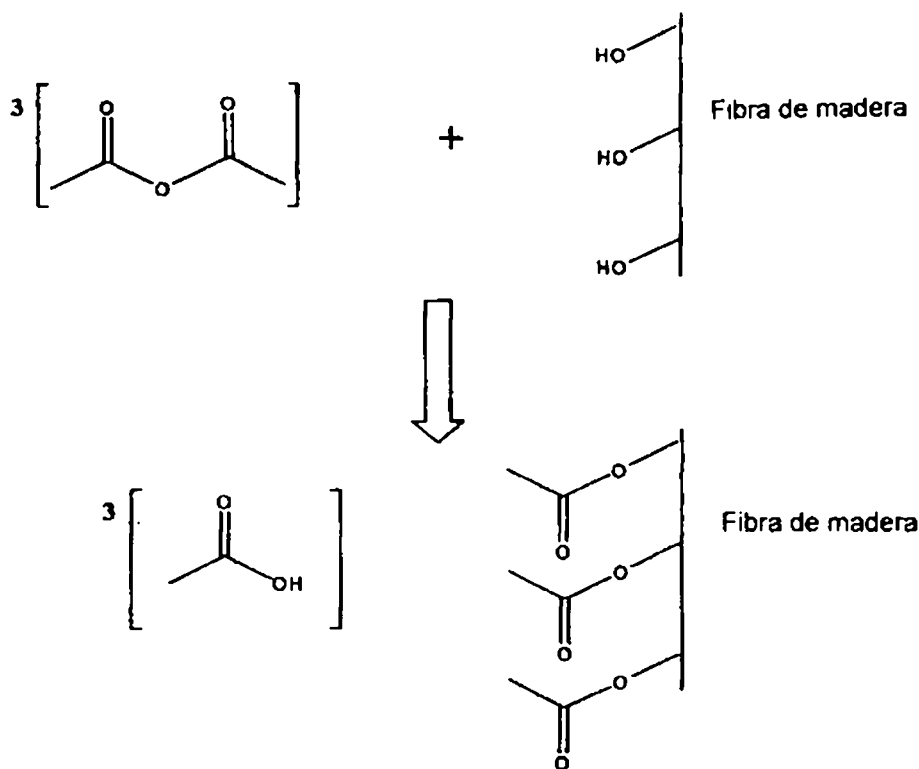
Los intervalos de presión adecuados para la etapa de aplicación de la presión previa son presiones suficientes para evitar que la solución hierva a la temperatura elevada, que pueden ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 kPa y, preferiblemente, de aproximadamente 20 a aproximadamente 700 kPa. La presión se puede aplicar por el vapor del disolvente usado formado a partir del disolvente calentado, por ejemplo, xileno, anhídrido acético y/o ácido acético. El gas de aplicación de la presión previa puede ser un gas inerte o aire.

ES 2 361 321 T3

Los intervalos de presión adecuados para la presión de trabajo, esto es, la presión adicional después de la aportación de la solución de trabajo, son de aproximadamente 20 a aproximadamente 4000 kPa por encima de la presión previa inicial, pero preferiblemente son de aproximadamente 20 a aproximadamente 2000 kPa. La presión de trabajo estará en parte determinada por la permeabilidad del material de madera que se está impregnando. Las maderas densas o refractarias son menos permeables y requieren presiones más altas para conseguir una impregnación satisfactoria por la solución de trabajo.

Los intervalos de temperatura adecuados son aproximadamente de 10°C por encima del punto de ebullición a presión ambiente de la solución de trabajo hasta tan alta como la que garantice la recuperación de la solución en exceso. En el caso del anhídrido acético, el intervalo de temperaturas es de aproximadamente 150 a aproximadamente 250°C, preferiblemente de aproximadamente 160 a aproximadamente 220°C. La temperatura más preferida es de aproximadamente 170 a aproximadamente 200°C.

Preferiblemente, una vez que se ha alcanzado la presión deseada para mantener en fase líquida la solución de trabajo supercaliente, la presión y/o la temperatura se mantienen durante un tiempo suficiente para asegurar la reacción de la solución de trabajo en el interior de la madera o el producto basado en madera. El término "reacción" se refiere a cualquier proceso que mantiene la solución de trabajo o parte de ella dentro de la madera o el producto basado en madera y puede realizarse por mecanismos biológicos, químicos o físicos. Por ejemplo, cuando una solución de trabajo de anhídrido acético entra en la madera, experimenta la reacción de sustitución siguiente.



El grupo acetilo del anhídrido acético reemplaza el grupo hidroxilo de las fibras de madera formándose el subproducto ácido acético. El mayor tamaño del grupo acetilo en comparación con el de los grupos hidroxilo que reemplaza causa el hinchamiento de la madera, que mejora las propiedades de la madera, por ejemplo reduciendo la incorporación de humedad en la madera.

Deseablemente, cualquier subproducto formado por la reacción tendrá un punto de ebullición inferior al de la solución de trabajo. La Figura 2 muestra que el ácido acético (el subproducto de la reacción de fijación de acetilación) tiene un punto de ebullición inferior al del anhídrido acético. Por esto, la presión del ácido acético será más alta que la del anhídrido acético en cualquier momento durante el mantenimiento a temperatura elevada. Esto facilita la extracción preferente del subproducto del recipiente de reacción. También se cree que la eliminación del subproducto de reacción puede favorecer la reacción de fijación.

Entre los materiales de desecho típicos, además de los subproductos de reacción, pueden figurar azúcares naturales presentes en la madera, hemicelulosas, sacáridos y sustancias extraíbles, por ejemplo resina y ácidos grasos.

ES 2 361 321 T3

Es deseable mantener la presión en el segundo recipiente durante la separación y drenaje de la solución de trabajo y los materiales de la madera para evitar un mordisco de la madera que afecte a la solución de trabajo (el mordisco generalmente es más débil o los ingredientes ya no están equilibradamente y también puede contener azúcares naturales y otras moléculas presentes en la madera que pueden proceder de la madera mordida). El mordisco se puede hacer durante la liberación de la presión (“mordisco de presión”) o durante la aplicación de un vacío (“mordisco de vacío”).

Por drenaje de la solución de trabajo después del contacto con la madera mientras que se mantiene una presión de trabajo se reduce la contaminación por los agentes extraíbles y el subproducto (por ejemplo, ácido acético). Una vez que se ha drenado la solución de trabajo del segundo recipiente, se puede aplicar vacío a través de un condensador en un segundo recipiente para facilitar la eliminación de más solución de trabajo sin reaccionar del interior de la madera o el producto basado en madera junto con cualesquier subproductos formados. Dado que la solución de trabajo comprende anhídrido acético, el mordisco por presión contiene una mezcla de anhídrido acético, ácido acético y agentes extraíbles de la madera y tiene color, típicamente rojo o pardo, siendo incoloro el mordisco de vacío debido a la condensación del ácido acético vaporizado más que a corriente de líquido. Esto es principalmente debido a la temperatura inicialmente alta de la solución de trabajo, que facilita la eliminación del ácido acético corrosivo innecesario.

Los subproductos de reacción extraídos se pueden separar, purificar y reciclar opcionalmente por procedimientos conocidos en la técnica. El ácido acético es subproducto del anhídrido acético de la solución de trabajo. El ácido acético se extrae como gas y se puede recoger por condensación. Por deshidratación del ácido acético se forma anhídrido acético, adecuado para reutilización en el proceso de impregnación. Separando sólo el mordisco de vacío se produce cierta contaminación de la solución de trabajo por el mordisco de presión, que se puede tolerar añadiendo más anhídrido acético a la solución de trabajo.

En la Figura 1 se muestra una realización del procedimiento de impregnación de la invención. El recipiente 101 que contiene la solución de trabajo (en este ejemplo anhídrido acético) se precalienta a una temperatura de aproximadamente 220°C a una presión de vapor de como mínimo 600 kPa. El recipiente 102 que contiene la madera o el material basado en madera se evacua y somete a una presurización usando nitrógeno que se aporta a través de 108. Se abren los tubos conectores 104 y 105 dejando así que se iguale la presión entre los recipientes 101 y 102 a medida que la solución de trabajo entra en el recipiente 102.

Una vez que se ha igualado la presión y completado el suministro de la solución, se cierra la válvula 106 y el recipiente 101 se pone a presión neumática a través de la válvula 109 que, mediante el tubo conector 104, a su vez presuriza el recipiente 102. La presión final debe ser suficiente para asegurar la penetración completa del producto que se está impregnando. Alternativamente, para presurizar el cilindro 102 se usa una bomba a presión (111) situada en el conducto 104. La temperatura y la presión se mantienen durante un cierto tiempo para que la solución de trabajo reaccione suficientemente con el material basado en madera. Una vez completada la reacción, se drena del recipiente 102 el exceso de la solución de trabajo por el tubo conector 107 al recipiente 103. Alternativamente, se puede hacer retornar la solución al recipiente 101, a través del tubo 104, mediante la bomba de presión y/o por presión neumática.

Opcionalmente, al recipiente 102 se aplica presión neumática durante el drenaje de la solución de trabajo para evitar cualquier mordisco. Esta presión puede ser presión de vapor de la solución supercaliente. Una vez que se ha drenado la solución de trabajo, se aplica vacío al recipiente 102, a través del condensador 110, para eliminar cualquier subproducto líquido o gas (por ejemplo, cuando la solución de trabajo es anhídrido acético, el subproducto de reacción es ácido acético. El gas de ácido acético eliminado se puede deshidratar para formar anhídrido acético para reutilizarlo en el proceso).

En el procedimiento descrito antes es posible efectuar el tratamiento (impregnación), aumentar la masa (reacción del anhídrido acético) y recuperar todo en una planta. Esto evita la necesidad de mover la madera entre un recipiente de impregnación separado y la planta de reacción térmica, y también reduce la manipulación de productos químicos corrosivos.

Se cree que la preimpregnación con aire o un gas no corrosivo coadyuva al depósito de productos químicos cuando son necesarios (por ejemplo, en la “pared de la célula”).

Cuando se compara con los procedimientos de acetilación en fase vapor de la técnica anterior, el procedimiento de acetilación en fase líquida a temperatura supercaliente de la invención reduce el tiempo de procesamiento que sería necesario de otra forma a la temperatura usada para conseguir la reacción en una sola etapa o en un solo recipiente como en el procedimiento de impregnación en fase vapor, mientras que se logra un depósito mucho mayor de anhídrido acético en la madera, suficiente para intensificar significativamente la resistencia de la madera a la podredumbre y al ataque de insectos y se aumenta la estabilidad dimensional, por ejemplo.

Después de la inundación con la solución y la aplicación de presión usando disolvente supercaliente (por encima del punto de ebullición), se facilita mucho la recuperación del disolvente.

El curado por calor a elevada temperatura usando un disolvente diferente o aceite y la recuperación del disolvente usando el procedimiento antes mencionado pueden aportar estabilidad, repelencia al agua y resistencia a la podredumbre del material de la madera.

ES 2 361 321 T3

La descripción siguiente de trabajo experimental ilustra más la invención.

Experimento 1

5

Acetilación

En los nueve primeros tratamientos a los que se hace referencia más adelante, en cada tanda se usó albura preparada de pino radiata de 300x60x45 mm para el ensayo ASE (eficiencia anticontracción) y de 300x20x20 mm para el ensayo de resistencia mecánica. Para los tratamientos 10 a 20 se usó albura preparada de pino radiata de 300x60x45 mm para el ensayo ASE (eficiencia anticontracción) y dos piezas de 300x20x20 mm para el ensayo de resistencia mecánica.

15

Todas las muestras de madera se secaron en horno antes de los tratamientos, excepto los tratamientos 6, 7 y 19.

La acetilación se realizó en tres cilindros interconectados de acero inoxidable. Los cilindros 1 y 2 tenían un control de la camisa de calentamiento conectado a PID para mantener el control de la temperatura. Las presiones neumáticas se hicieron usando nitrógeno gas comprimido.

20

El coeficiente de hinchamiento volumétrico se calculó de acuerdo con la fórmula siguiente:

25

$$S = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100$$

en la que

30

S = coeficiente de hinchamiento volumétrico,

V_2 = volumen de la madera saturada de agua,

V_1 = volumen de la madera secada en horno antes de la saturación.

35

La eficiencia anticontracción se calculó como sigue:

40

$$ASE = \frac{S_c - S_M}{S_c} \times 100$$

45

en la que S_c es el coeficiente de hinchamiento volumétrico de control y S_M es el coeficiente de hinchamiento volumétrico de la muestra de madera modificada.

50

Los detalles de todos los tratamientos se resumen en la Tabla 1.

55

(Tabla pasa a página siguiente)

60

65

Tabla 1: Procedimiento de tratamiento, ganancia de peso y ASE para el experimento 1.

Tratamiento	Temperatura de la solución antes (°C)	Presión adicional kPa	Calentamiento hidráulico	Temp. máx en el cilindro 2 (°C)	Tiempo hidráulico (minutos)	Tiempo neumático (minutos)	Tiempo de difusión (minutos)	Tiempo de vacío (minutos)	Incluida la recuperación de subproductos	Ganancia de peso postratamiento %	Ganancia peso (%) reaccion. tras 48 h en horno	Sin reaccionar 48 h en horno (%)	ASE volu- métrico (%)	Aumento vol. secado en horno (%)
Con														
2	155	200	Si	162	30	30	40		100	24,6	19,4	5,1	73,5	7,4
3	175	200	Si	180	30	30	40		100	28,3	22,4	5,9	87,5	7,6
4	180	200	Si	175	15	25	30		70	25,4	23,2	2,2	87,4	9,6
5	200	200	Si	159	20	20	15	25	80	32,1	20,6	11,6		
6*	170	200	Si	158	10	20	20	35	85	20,9	7,6	13,4	72,1	
7*	200	200	Si	183	15	25	10	16	66	11,4	2,9	8,5	50,6	
8	190	500	Si	191	60	1	10	8	79	36,7	29,8	6,9	90,9	12,9
9	190	500	Si	194	45	2	10	10	67	29,2	24,9	4,3	78,1	10,7
10	190	500	Si	170	10	1	10	20	41	25,1	23,0	2,1	75,4	9,1
11	180	500	S	186	45	1	5	15	66	32,8	28,5	4,3	81,1	10,2
12	190	500	No	130	5	1	18	15	39	22,6	13,9	8,7	62,4	7,6
13	200	500	No	137	5	1	16	20	42	27,5	19,6	7,9	69,4	8,3
14	190	800	Si	159	10	1	10	20	41	26,0	21,7	4,3	74,7	8,3
15	200	500	No	141	5	40	5	32	82	42,8	23,4	19,4	71,7	8,3
16	190	500	Si	161	10	1	4	28	43	22,1	19,8	2,3	69,7	8,3
17	190	500	Si	158	10	1	6	10	27	20,6	18,1	2,5	65,7	7,5
18	180	500	Si	179	20	1	5,5	30	57	28,2	25,5	2,7	80,4	9,3
19*	180	500	Sii	178	20	1	7	30	58	10,4	6,6	3,7	64,3	

* Las muestras no se secaron en horno antes del tratamiento

ES 2 361 321 T3

En la Tabla 2 se resumen la incorporación neta, la incorporación global, el mordisco de presión y el de vacío de todos los tratamientos.

TABLA 2

Incorporación neta, incorporación global, mordisco de presión y de vacío

Tratamiento	Incorporación neta tras tratamiento, kg/m ³	Mordisco de presión, kg/m ³	Mordisco de vacío, kg/m ³	Incorporación global durante el tratamiento kg/m ³
2	84,87	166,3	120,4	371,6
3	101,01	244,9	35,7	381,6
4	88,12	110,2	32,7	231,0
5	109,39	66,8	72,4	248,7
6		88,8	78,6	
7	44,31	57,1	85,7	187,2
8	128,99	150,0	140,8	419,8
9	155,38	176,6	125,7	457,7
10	129,51	217,9	54,7	402,1
11	163,78	170,8	103,6	438,3
12	119,27	241,8	84,5	445,6
13	140,89	195,8	91,2	427,8
14	132,38	305,2	118,0	555,6
15	210,58	77,7	99,8	388,1
16	113,40	206,3	92,1	411,9
17	108,94	172,7	77,7	359,4
18	137,61	205,4	102,7	445,7
19	68,46	185,2	91,2	344,9

El mordisco de presión tenía un color rojo castaño debido a los componentes extraíbles, pero el mordisco de vacío era claro, lo que indica la vaporización del ácido acético de la madera debida a su elevada temperatura inicial y a la condensación más que a su salida como líquido (téngase en cuenta que las muestras no se sometieron a preextracción para eliminar los componentes extraíbles).

Las Figuras 3 y 4 muestran la eficiencia anticontracción (ASE) y el aumento del volumen de las muestras de madera tras secado en horno. Un límite de 28% de ganancia en peso es muy próximo al máximo de la reacción teórica de acetilación. A las temperaturas más altas condicionadas por este procedimiento de tratamiento es probable una pérdida de peso de hasta 2% debida a la solubilización de compuestos extraíbles de la madera, por lo que probablemente la ganancia de peso real debida a la acetilación es más alta.

La Figura 4 muestra la estrecha relación del aumento de volumen y la ASE. La acetilación aumenta el volumen de la pared celular y por ello el volumen de la madera secada en horno aumenta. La Figura 4 muestra este efecto, que puede ser otra vía para medir la cuantía de la acetilación. De hecho, se cree que este aumento de volumen es la causa principal de la mejora de la ASE.

Para el tratamiento 5 se recogieron los espectros de soluciones reales con una célula de ATR. Los espectros revelaron que la solución antes del tratamiento consistía en 100% de anhídrido acético; después de tratamiento, las soluciones revelaron que la mayor parte de la solución de trabajo era anhídrido acético, que la mayor parte de la solución de la mordida de presión era ácido acético y que la mayor parte del mordisco de vacío era ácido acético (subproducto).

Los resultados demuestran que la alta acetilación de albura de pino radiata se puede lograr en un tiempo muy corto.

Experimento 2

Disolventes alternativos con agente conservante y no formando parte de la presente invención

Se probaron dos disolventes, alcohol isopropílico y cloruro de metileno, con naftenato de cobre como conservante. En cada tratamiento se trató una pieza de albura de pino radiata de 290x72x44 mm sellada en sus extremos.

Se realizó un total de 5 tratamientos, 3 con alcohol isopropílico y 2 con cloruro de metileno. El tiempo de tratamiento en todos los casos fue de 35 minutos. Se usó la planta descrita en el experimento 1 y el cilindro 102 se precalentó a 70°C en todos los tratamientos. La presión neumática previa inicial para todos los tratamientos se ajustó a la presión de ebullición del disolvente respectivo a alta temperatura.

ES 2 361 321 T3

La Tabla 3 muestra el procedimiento de tratamiento y la recuperación del disolvente para todos los tratamientos.

TABLA 3

Procedimiento de tratamiento, incorporación neta, incorporación neta de naftenato de cobre y disolvente que queda en la madera

Tratamiento	Temp. del disolvente °C/presión .kPa	Presión hidráulica kPa	Incorporación neta kg/m ³	Naftenato de cobre neto, calculado kg/m ³	Cobre (% p/p) en la madera según análisis	Incorporación neta de disolvente , calculado kg/m ³	Penetración de cobre
Isopropilo 1	112/205	280	9,8	7	0,03	2,8	Completa
Isopropilo 2	112/190	290	18,4	13	0,08	5,4	Completa
Isopropilo 3	116/220	380	17,9	13	0,07	4,9	Completa
Metileno 1	88/300	440	16,6	12	0,08	4,6	Completa
Metileno 2	86/295	520	12,9	10	0,09	2,9	Completa

Experimento 3

Otra acetilación y otras especies

Se hizo otro experimento con picea Sitka, pino Scots y pino radiata según la Tabla 4.

El anhídrido succínico reacciona también con el grupo hidroxilo de la madera de la misma forma que el ácido acético pero sin crear un subproducto ácido. En el tratamiento 39, se disolvió anhídrido succínico al 10% en la solución de trabajo de anhídrido acético para observar la reducción de la carbonización de la madera y el efecto sobre otras propiedades de la madera.

TABLA 4

Tratamiento	Cont. de humedad de la madera	Temp. de la solución antes °C	Presión adicional kPa	Temperatura .máxima °C	Tiempo hidráulico minutos	Tiempo neumático min	Tiempo de sangrado min	Tiempo de vacío min	Tiempo total (min) (incluida recuperación)	
10% SA* AAusado** AA usado	Radiata 37	OD	198	500	155	5	1,0	1,5	40	47,5
	Radiata 38	OD	190	500	167	15	1,0	2	40	58
	Radiata 39	OD	191	500	169	16	1,0	2	38	57
	Radiata 40	OD	193	500	168	15	1,0	2	38	56
	Radiata 41	9	190	500	168	16	1,0	2	40	59
	Radiata 48	OD	220	500	168	15	1,0	2	36	56
	Radiata 49	OD	220	500	150	5	1,0	2	50	59
	Scots 1	OD	190	500	162	10	1,0	5	33	49
	Picea 1	OD	193	500	162	10	1,0	3	40	54
	Scots 2	OD	180	500	139	5	1,0	3	46	55
	Picea 2	OD	182	500	143	5	1,0	3	44	53

* Anhídrido succínico al 10% disuelto en anhídrido acético

** La solución de trabajo de anhídrido acético procedía de tratamientos anteriores.

ES 2 361 321 T3

La ganancia en peso y la ASE del tercer experimento se presentan en la siguiente Tabla 5.

TABLA 5

Tratamiento	Ganancia de peso después de tratamiento %	Reaccionado peso después horno %	Sin reaccionar %	Quemamiento interior 0 min a 5 máx	ASE %
P. Scots 1	29,10	23,18	5,92	2,00	82,10
P. Scots 2	25,39	18,95	6,44	0,00	72,40
Picea 1	26,33	16,21	10,11	2,00	70,80
Picea 2	17,86	11,03	6,83	0,00	40,40
Radiata 37	19,11	17,01	2,10	0,50	63,50
Radiata 38	21,60	19,30	2,30	0,25	70,95
Radiata 39	25,10	22,80	2,30	0,00	79,10
Radiata 40	21,00	18,50	2,50	0,00	68,51
Radiata 41	5,50	8,10	5,40	0,25	39,34
Radiata 48	20,4	18,4	2,00	0,00	64,4
Radiata 49	16,95	15,58	1,37	0,00	39,5

Experimento 4

25 *Otro curado en caliente por disolvente supercaliente*

Como medio para el tratamiento térmico se usó xileno sobrecalentado a 200°C. Se realizaron dos tratamientos, xileno y parafina al 5% disuelta en xileno. En ambos tratamientos se usó albura de pino radiata con 9% de humedad. Después de los tratamientos la madera tenía un color pardo claro y pérdida de peso debido a los compuestos extraíbles disueltos en xileno. El procedimiento de tratamiento se resume en la Tabla 6.

TABLA 6

	Contenido humedad de la madera	Temperatura de la solución antes	Presión adicional	Temperatura máxima	Tiempo hidráulico	Tiempo neumático	Tiempo de sangrado	Tiempo de vacío	Tiempo total
Xileno	9	201	500	201	30	3,0	10	25	68
Xileno+cera	9	202	500	210	30	3,0	8	30	71

La ASE para la muestra tratada con xileno era 13,2% y para cera disuelta al 5% en xileno era 7,8%.

Experimento 5

45 *Reciclado de anhídrido acético*

Se realizaron otros experimentos en los que el anhídrido acético usado era una solución procedente de tratamientos previos y que contenía compuestos extraíbles de la madera y el subproducto ácido acético. Se siguió un programa de tratamiento y a partir del tratamiento 71 no se renovó la solución de trabajo pero se suplementó con anhídrido acético. Así, en el tratamiento 92 se usó la solución de trabajo suplementada 20 veces. Se seleccionó xileno, un disolvente que no hincha, para diluir esta solución de trabajo de anhídrido acético. Las diluciones se realizaron sobre la base de peso/peso como se muestra en la Tabla 7.

TABLA 7

Sumario de dilución

Tratamiento ID	Anhídrido acético %	Xileno %
92	100	0
93	80	20
95	60	40
96	40	60
97	20	80
94	0	100

ES 2 361 321 T3

TABLA 8

Sumario del programa

5	Temperatura de la solución	°C	190
	Presión inicial*	kPa	300-400
	Presión de trabajo	kPa	1100
	Tiempo hidráulico	minutos	10
10	Temperatura hidráulica	°C	160
	Tiempo neumático	minutos	1
	Liberación de la presión	minutos	3
	Tiempo de vacío	minutos	43

15 * Debido a que la solución era una mezcla, el punto de ebullición y la presión eran diferentes dependiendo de la composición.

Grado de acetilación

20 En la Tabla 9 se muestra el efecto del porcentaje de anhídrido acético sobre la ganancia de peso (grado de acetilación).

TABLA 9

Efecto de la concentración de anhídrido sobre la ganancia de peso

30	Anhídrido acético, %	Ganancia de peso tras el tratamiento, %	No recuperado %	Ganancia de peso real %
	100	28,4	3,7	23,7
	80	25,2	3,3	21,2
	60	20,8	2,6	17,8
35	40	17,7	3,3	13,9
	20	12,2	3,8	8,1
	0	1,2	0,7	0,5

40 Estos ensayos se realizaron en un tiempo uniforme total de 60 minutos.

Si el tiempo no era un factor limitativo, se podía alcanzar una ganancia de peso acrecentada con las soluciones de trabajo diluidas.

Quemamiento interno

50 Se cortaron a lo largo del punto central de su sección transversal muestras de madera impregnadas de 300 mm de longitud. Se chorrearon con arena las secciones transversales expuestas. Tanto los experimentos realizados usando una solución de trabajo de 100% de anhídrido acético como los realizados usando una solución de trabajo diluida con xileno presentaban un color uniforme y ningún signo de quemamiento. Esto indica que es posible evitar una posible carbonización de la madera diluyendo la solución de trabajo con xileno y/o por manipulación del procedimiento.

55 Experimento 6

Tratamientos de acetilación en una planta piloto de 20 litros

60 En el tratamiento 208, muestras de madera de duramen y madera de albura de pino radiata que tenían diferentes tamaños se trataron por precalentamiento de anhídrido acético a 173°C y usando la presión del anhídrido acético gaseoso formado para poner a 130 kPa el anhídrido acético, manteniendo así la fase líquida. La presión de trabajo aplicada a la madera y el anhídrido acético era de 1000 kPa. En la Tabla 10 se dan el tamaño y las ganancias de peso de las muestras.

65

ES 2 361 321 T3

TABLA 10

Tratamiento n°. 208	Tamaño de la muestra			Ganancia de peso	Sin reaccionar y subprod.
	Anchura mm	Espesor mm	Longitud mm	%	%
A	90,07	45,75	645	27,55	3,08
B	90,05	45,14	645	27,28	2,73
C	89,76	45,16	645	26,55	3,48
D	89,62	45,19	645	31,65	6,16
D1	89,76	20,19	645	32,64	7,09
D2	90,04	19,71	645	31,14	5,24

En el tratamiento 209, se trataron muestras de duramen de y de albura de pino radiata que tenían dos espesores diferentes por precalentamiento de anhídrido acético a 170°C y usando la presión del anhídrido acético gas formado para prepresurizar el anhídrido acético a 110 kPa, manteniendo así la fase líquida. La presión de trabajo aplicada a la madera y el anhídrido acético era de 310 kPa. En la Tabla 11 se dan el tamaño y las ganancias en peso de las muestras.

TABLA 11

Tratamiento N°. 209	Tamaño de la muestra			Ganancia de peso	Sin reaccionar y subpr.
	Muestra	Anchura mm	Espesor mm	Longitud mm	%
A	90,07	45,75	645	13,04	1,28
B	90,05	45,14	645	12,29	1,45
C	89,76	45,16	645	10,68	2,13
D	89,62	45,19	645	13,66	2,48
D1	89,76	20,19	645	18,61	0,87
D2	90,04	19,71	645	20,50	1,12

Lo anterior describe la invención y una forma preferente de la misma. Como resultará obvio a los expertos en la técnica, quedan incorporadas dentro del ámbito de la invención alteraciones y modificaciones de la misma, definida en las reivindicaciones anexas.

ES 2 361 321 T3

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para impregnar madera o material basado en madera, que comprende las etapas de:
 - a. precalentar una solución de trabajo a una temperatura por encima del punto de ebullición atmosférico (“una temperatura supercaliente”) de la solución de trabajo, a una presión elevada, suficiente para mantener la solución de trabajo en estado líquido,
 - b. poner en contacto una madera o un material basado en madera con la solución de trabajo a la mencionada temperatura supercaliente y a una presión elevada tal que la solución de trabajo esté en fase líquida para causar que la fase líquida impregne la madera o el material basado en madera y c. separar la madera o el material basado en madera y cualquier resto de la solución de trabajo, material de desecho y/o subproducto,en el que la solución de trabajo comprende anhídrido acético.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que incluye aplicar suficiente presión en la etapa de precalentamiento para asegurar que la solución de trabajo se mantiene en fase líquida.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que incluye aplicar una presión previa inicial a la madera o el material basado en madera antes del contacto con la solución de trabajo a la temperatura supercaliente, suficiente para mantener la solución de trabajo en fase líquida.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, que incluye aplicar la presión previa con un gas.
5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el gas se selecciona entre nitrógeno, aire, dióxido de carbono, argón, vapor de ácido acético o vapor de anhídrido acético.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, que incluye prepresurizar la solución de trabajo a una presión en el intervalo de 10 a 1000 kPa.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, que incluye prepresurizar la solución de trabajo a una presión en el intervalo de 20 a 700 kPa.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, que incluye coadyuvar a la impregnación de la madera o el material basado en madera con la solución aplicando otra presión hidráulica o neumática (la “presión de trabajo”).
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, que incluye aplicar la presión de trabajo en el intervalo de 20 a 4000 kPa por encima de la presión previa inicial.
10. Un procedimiento según la reivindicación 8 o 9, que incluye aplicar la presión de trabajo en el intervalo de 20 a 2000 kPa por encima de la presión previa inicial.
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que incluye aplicar la presión de trabajo durante menos de aproximadamente 240 minutos.
12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que incluye aplicar la presión de trabajo durante menos de 120 minutos.
13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que incluye aplicar la presión de trabajo durante entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 60 minutos.
14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye liberar presión posteriormente a la impregnación, para separar cualquier solución de trabajo residual, material de desecho y subproductos (el “mordisco de presión”).
15. Un procedimiento según la reivindicación 14, que incluye liberar presión, después de separar la madera o el material basado en madera y cualquier solución de trabajo residual, material de desecho y/o subproductos, para separar el mordisco de presión.
16. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye aplicar vacío para separar cualquier solución de trabajo residual, material de desecho y/o subproductos (el “mordisco de vacío”).
17. Un procedimiento según la reivindicación 16, que incluye reciclar el mordisco de presión, el mordisco de vacío o ambos para reutilización como solución de trabajo.

ES 2 361 321 T3

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, que incluye añadir solución de trabajo nueva a la solución de trabajo reciclada y reutilizarla.

5 19. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el punto de ebullición de los subproductos de reacción es inferior al punto de ebullición de la solución de trabajo.

10 20. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la madera o el material basado en madera se selecciona entre uno o varios de madera entera, tableros de fibra, tableros de partículas, chapeados, virutas de madera, tablero orientado de hebras, madera chapeada laminada y contrachapeados.

21. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que cuando se realiza en una planta, ésta incluye:

15 un primer recipiente a presión para contener y precalentar inicialmente la solución de trabajo y

un segundo recipiente a presión para contener y poner en contacto la madera o el material basado en madera con la solución de trabajo.

20 22. Un procedimiento según la reivindicación 21, en el que la mencionada planta también incluye un tercer recipiente a presión como depósito para la solución de trabajo sin reaccionar, material de desecho y/o subproductos, tercer recipiente a presión que se comunica con el mencionado segundo recipiente.

25 23. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye precalentar la solución de trabajo por encima de aproximadamente 10°C más que el punto de ebullición a presión atmosférica de la solución de trabajo.

24. Un procedimiento según la reivindicación 23, que incluye precalentar la solución de trabajo a una temperatura en el intervalo de 150 a 250°C.

30 25. Un procedimiento según la reivindicación 24, que incluye precalentar la solución de trabajo a una temperatura en el intervalo de 160 a 220°C.

26. Un procedimiento según la reivindicación 25, que incluye precalentar la solución de trabajo a una temperatura en el intervalo de 170 a 200°C.

35 27. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución de trabajo también comprende xileno y/o ácido succínico.

40 28. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye combinar la solución de trabajo con un disolvente.

29. Un procedimiento según la reivindicación 28, en el que el disolvente se selecciona entre uno varios de agua, isopropanol, cloruro de metileno, xileno o xileno mezclado con cera de parafina.

45

50

55

60

65

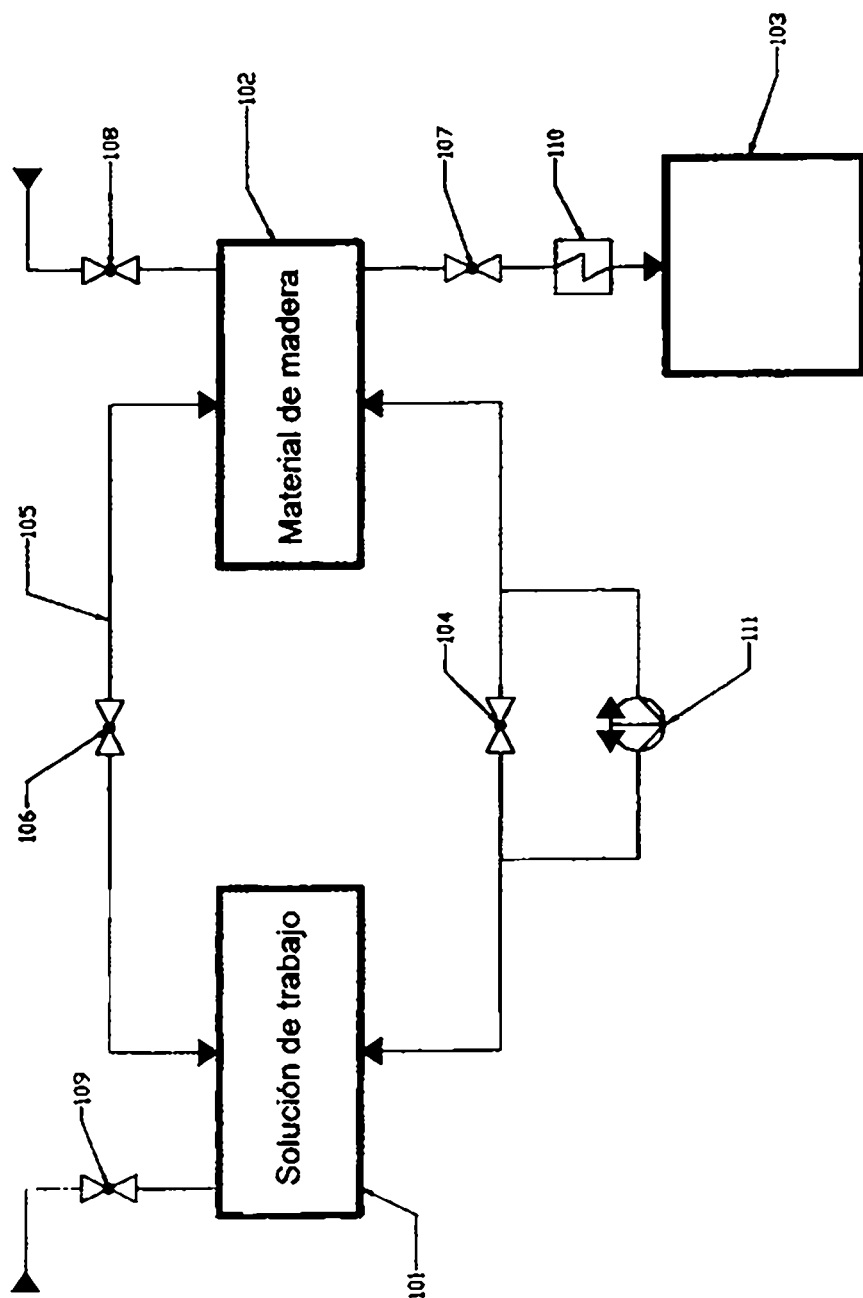


FIGURA 1

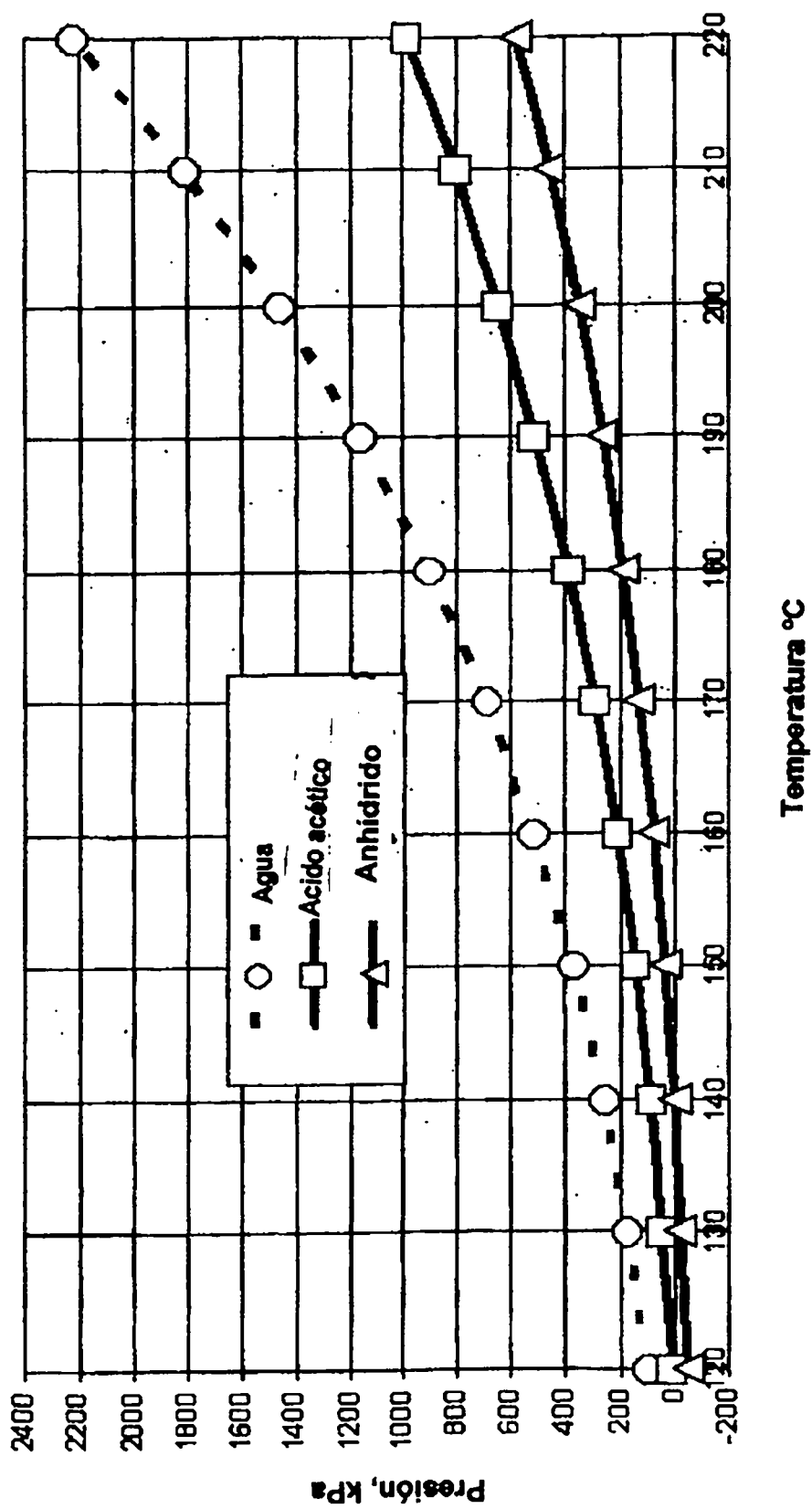


FIGURA 2

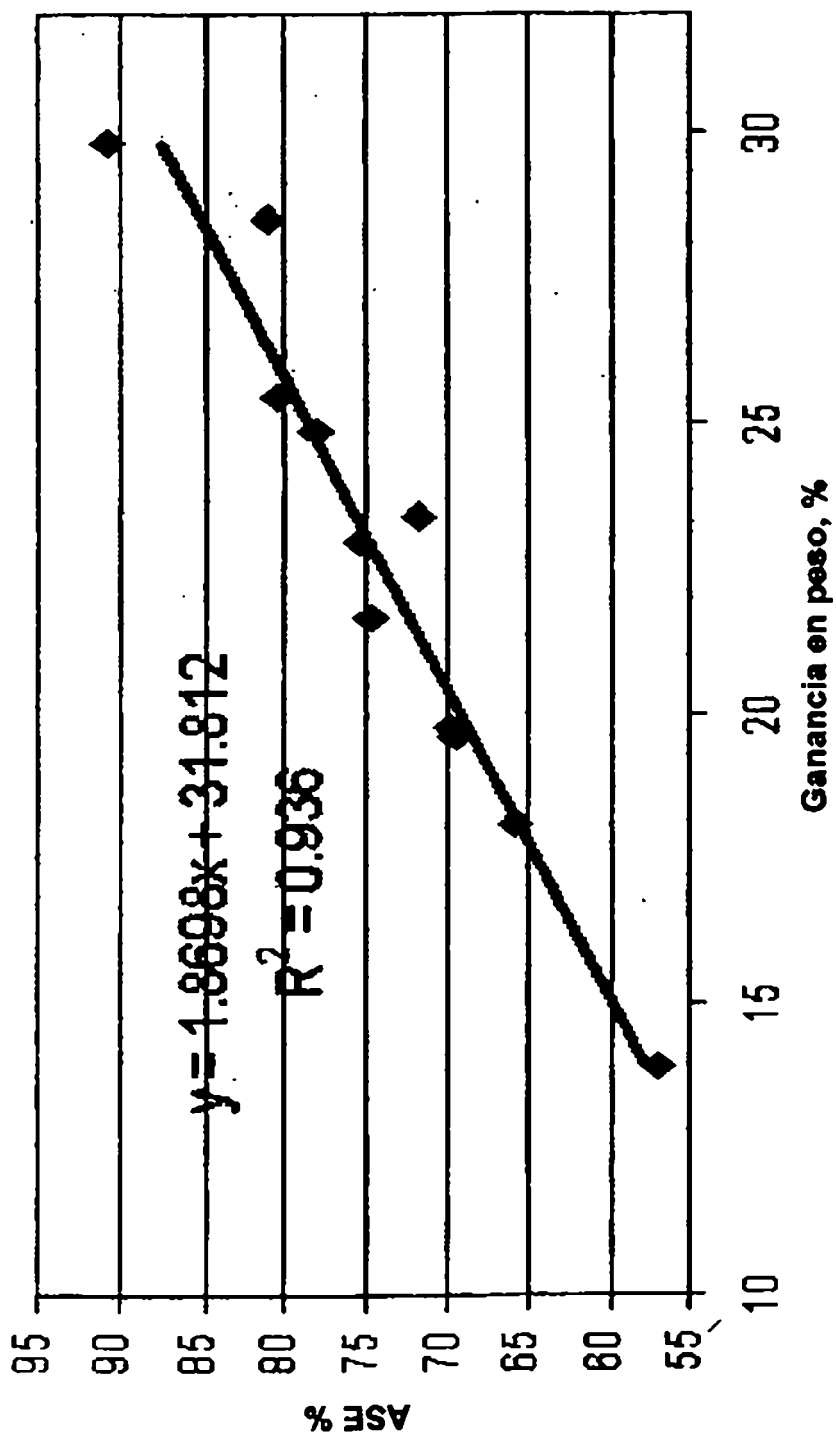


FIGURA 3

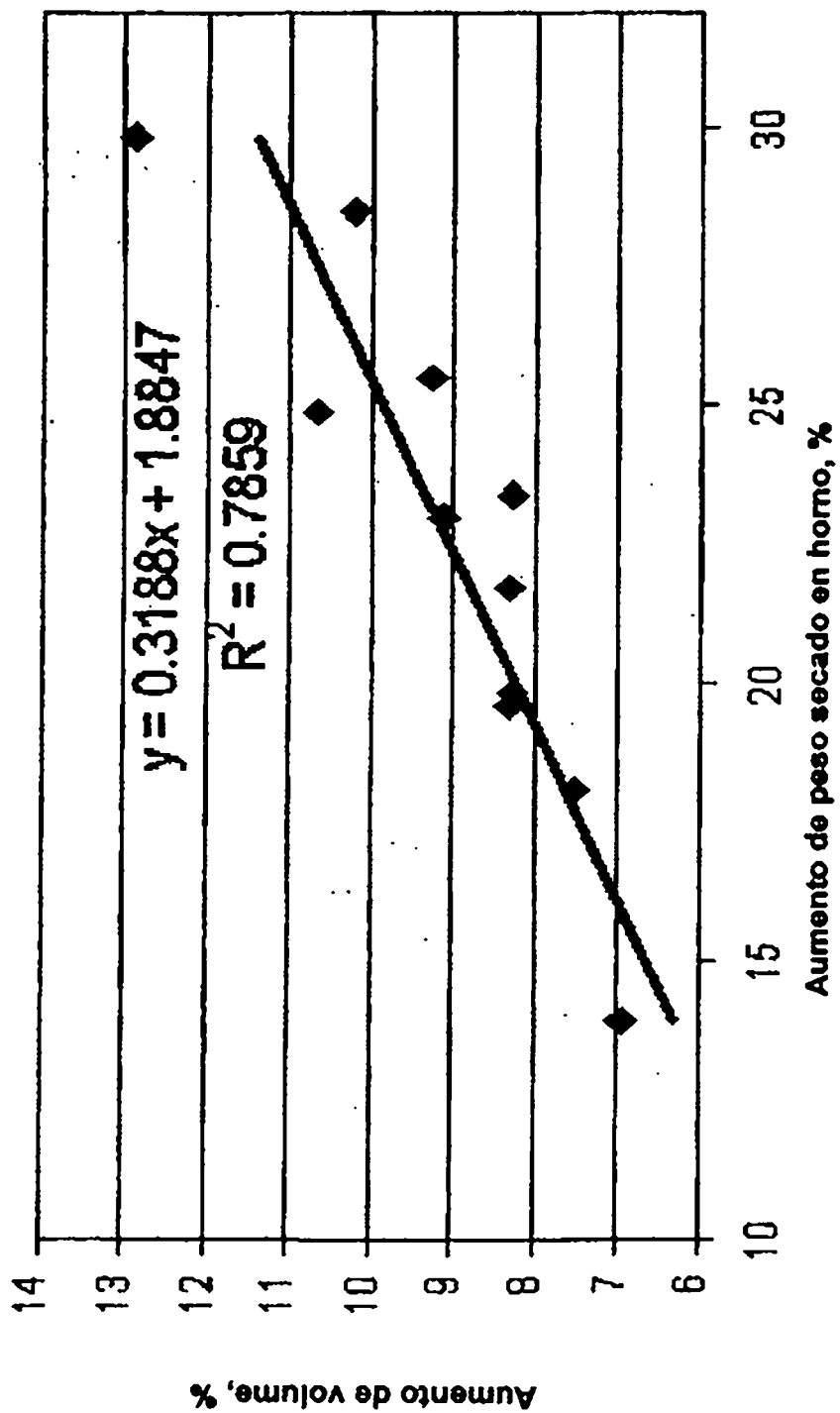


FIGURA 4