

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 062**

51 Int. Cl.:

B27K 3/34 (2006.01)

B27K 3/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07786754 .7**

96 Fecha de presentación: **18.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2035198**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.03.2009**

54 Título: **Método para modificar madera y madera obtenida de ese modo**

30 Prioridad:
21.06.2006 EP 06447083

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.05.2012

73 Titular/es:
**TRANSFURANS CHEMICALS
INDUSTRIEPARK, LEUKAARD 2
2440 GEEL, BE**

72 Inventor/es:
**VAN RHIJN, Wim;
HOYDONCKX, Hans E. y
VAN RHIJN, Willy**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 062 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

Método para modificar madera y madera obtenida de ese modo.

5 La invención descrita aquí se refiere a modificación de la madera. Se describe un método para modificar madera que comprende impregnar la madera con una disolución acuosa que contiene moléculas de furano sustituido, seguido de una etapa de curado en la que la madera y la disolución que la impregna se hacen reaccionar a altas temperaturas. El presente método permite obtener madera que tiene características mejoradas de durabilidad, estabilidad dimensional y dureza superficial.

Antecedentes de la invención

10 La madera se puede modificar y mejorar en propiedades como dureza, rigidez, resistencia, estabilidad dimensional y resistencia al deterioro impregnándola con varios compuestos.

15 Actualmente, la madera se hace más duradera principalmente usando conservantes tales como CCA. La mayoría de estos conservantes tienen toxicidad para organismos en el medio ambiente, incluyendo los seres humanos. Incluso cuando están bien fijados en la madera, su presencia presenta un problema para el desecho al final de su uso. El documento WO 2005/018889, por ejemplo, describe un método para proteger madera de la degradación fúngica. El método consiste en impregnar la madera con un agente de tratamiento fluido tal como, por ejemplo, humo de madera líquido o vapor de humo de madera que contiene compuestos biológicamente activos, tales como por ejemplo, compuestos de furano. Después de la impregnación, se deja secar la madera impregnada. Los compuestos activos no son reactivos en la madera. Una desventaja de tal enfoque es que los compuestos de furano utilizados tienen efectos biocidas no solo para los hongos sino también para otros organismos en el medio ambiente.

20 Se diseñaron varios enfoques para usar compuestos químicos más respetuosos con el medio ambiente tales como: i) el uso de sales solubles en agua que tienen baja toxicidad, ii) el uso de tratamiento térmico tal como el procedimiento de Plato y iii) el uso de compuestos químicos no tóxicos que reaccionan con y alteran las paredes celulares de la madera, haciéndolas menos susceptibles al deterioro (por ejemplo, acetilación, N-metilación, furfurilación).

25 El enfoque i) tiene el inconveniente de que tales sales usualmente se desprenden de la madera en contacto con agua, limitando su utilidad. Este enfoque es también menos efectivo que el tradicional tratamiento con creosota y CCA debido a la baja toxicidad de estos compuestos, además se necesitan más altas concentraciones para obtener resultados aceptables.

30 El enfoque ii) tiene el inconveniente de que tal tratamiento da insuficiente protección a la madera y la madera tratada tiene pobres propiedades mecánicas.

En ejemplo de enfoque iii) está basado en la impregnación de madera con alcohol furfurílico monomérico. La técnica anterior usaba disolución de tratamiento sin diluir, y trataba la madera hasta altos niveles de retención. La principal desventaja con este tratamiento es la gran cantidad de compuesto químico usado y el coste resultante.

35 El alcohol furfurílico es muy soluble en agua y por lo tanto forma fácilmente una disolución uniforme con agua que se puede usar para impregnar la madera. Sin embargo, hay varios requisitos necesarios antes de que se pueda preparar madera modificada útil. Primero, después de ser impregnada en la madera, la disolución se debe polimerizar y hacer reaccionar con la madera a elevadas temperaturas (temperatura de curado) para que sea útil. Segundo, la polimerización debe ocurrir en madera húmeda o seca.

40 Se añadieron por lo tanto iniciadores químicos al alcohol furfurílico para hacerlo polimerizar después de la impregnación a elevadas temperaturas (80-120°C) en madera húmeda o seca. Un ejemplo de un iniciador de la técnica anterior es cloruro de cinc. Sin embargo, el cloruro de cinc tiene un efecto devastador en la degradación de la celulosa y por ello sobre las propiedades de resistencia a largo plazo de la madera modificada.

45 Se desarrollaron nuevos sistemas catalíticos para la furfurilación en madera usando, por ejemplo, anhídridos carboxílicos cíclicos. El documento WO 02/30638 describe como iniciar el alcohol furfurílico y hacerlo polimerizar y reaccionar con madera a la temperatura de curación. Sin embargo, el alcohol furfurílico iniciado de esa tecnología no se mezcla bien con agua. Combinar el alcohol furfurílico y los iniciadores provoca que las mezclas se separen en dos componentes que no se pueden impregnar uniformemente en la madera.

50 El documento EP 1 341 648 describe una madera impregnada de polímero de furano obtenida impregnando madera con una mezcla que contiene monómeros de alcohol furfurílico y un compuesto adicional. La madera tratada con el alcohol furfurílico sin embargo adolece de la pérdida de reactante y emisión de monómeros sin reaccionar.

Las maderas tratadas con alcohol furfurílico pueden tener problemas para cumplir los actuales requisitos de salud y seguridad, debido a la emisión de VOC debida a los componentes sin reaccionar. La preocupación creciente acerca

del medio ambiente y la salud y seguridad de los seres humanos requiere más atención para la preparación de madera modificada. La rigidez creciente de las regulaciones medioambientales demanda una disminución de la emisión de sustancias perjudiciales. Se requiere por lo tanto madera modificada con bajas emisiones de VOC.

5 Los documentos GB 1509729 y WO 0/87560 describen la polimerización in situ de compuestos basados en furano en madera.

10 Una alternativa al uso de maderas conservadas tradicionalmente incluye las maderas duras tropicales. Sin embargo, tales maderas son muy caras y su suministro y calidad no son consistentes. Además, los gobiernos, ONGs y los medios de comunicación están prestando mucha atención al uso de productos hechos de madera tropical en el contexto de cuestiones medioambientales tales como deforestación, fuentes escasas, tala ilegal, etc. Son necesarias por lo tanto en la técnica alternativas a las maderas duras tropicales.

En vista de lo anterior, está claro que aún hay en la técnica una necesidad de un método mejorado para modificar madera. Es por lo tanto un objetivo principal de la presente invención proporcionar una madera modificada que tenga propiedades mejoradas y un método mejorado para preparar tal madera modificada.

15 Más en particular, la invención pretende proporcionar madera modificada que muestra más baja emisión de VOC y un método para preparar tal madera modificada. La presente invención pretende adicionalmente proporcionar madera modificada que muestre propiedades mejoradas con respecto a durabilidad, resistencia al fuego, eficiencia de contracción, estabilidad dimensional, dureza superficial, estabilidad a UV, resistencia al agrietamiento, resistencia a la podredumbre, resistencia a la descomposición y similares. Otro objetivo más es proporcionar madera modificada que sea de color y densidad uniforme en toda la zona tratada, y un método para su preparación.

20 Es otro objetivo adicional de la invención proporcionar madera modificada y un método para su preparación, que muestre resistencia mejorada a la degradación por organismos biológicos tales como, por ejemplo, hongos de descomposición de la madera, pero sin mostrar efectos tóxicos o biocidas hacia tales organismos biológicos.

25 Otro objetivo de la invención es proporcionar una composición mejorada adaptada para impregnar madera y su uso para impregnar y modificar madera. La invención pretende adicionalmente proporcionar una composición para impregnar y modificar madera que tenga mejorada estabilidad de almacenamiento, tal que durante el almacenamiento no ocurra separación de fases.

Según la presente invención, los precedentes y otros objetivos se alcanzan por medio de un producto, método y sus usos como se describe en las reivindicaciones de la patente.

Sumario de la invención

30 El solicitante ha mostrado que por lo menos algunos de los anteriormente mencionados problemas de la madera modificada se pueden superar modificando madera usando una composición impregnante que comprende compuestos de furano di- tri- y/o poli-sustituido. La madera impregnada y que ha reaccionado (curada) con este tipo de composición muestra propiedades mejoradas tales como durabilidad, estabilidad dimensional y dureza superficial mejoradas. Además, la madera obtenida muestra resistencia mejorada frente a la degradación por
35 organismos biológicos, por ejemplo, hongos, sin ejercer efectos biocidas hacia tales organismos.

40 Mientras que en los métodos de la técnica anterior se usa como composición de impregnación alcohol furfúrico, es decir, un compuesto de furano monosustituido, o disoluciones diluidas de alcohol furfúrico en presencia de un catalizador; la presente invención describe el uso de composiciones de impregnación que comprenden compuestos de furano di- tri- y/o poli-sustituido, preferentemente pero no necesariamente en presencia de un catalizador. La presente invención se refiere a composiciones polimerizables: es decir, las presentes composiciones son capaces de penetrar en la estructura celular de la madera y se polimerizan subsecuentemente in situ. La composición se vuelve una parte integral de la estructura de la pared celular de la madera, modifica la pared celular de la madera y se obtiene madera impregnada estable.

45 En un primer aspecto, la invención se refiere a un método para modificar madera tal como se define en la reivindicación 1 que comprende las etapas de a) impregnar dicha madera con una composición como se define aquí y que comprende compuestos de furano sustituido, y b) hacer reaccionar dicha madera impregnada a una temperatura de entre 70 y 220°C durante un periodo apropiado de tiempo. El presente método no necesita una etapa de secado para rebajar el contenido de VOC después de la reacción y curado de los compuestos de furano sustituido con madera. Esto da como resultado un procedimiento de modificación de la madera menos caro y más
50 económico que los procedimientos de la técnica anterior, dado que no es necesaria una etapa de secado extra después del curado (menos energía usada).

En otro aspecto, la invención se refiere a una madera impregnada y que ha reaccionado con una composición como se define aquí y que comprende compuestos de furano sustituido, siendo obtenible dicha madera por el método de

la reivindicación 1. El solicitante ha mostrado que la madera que se ha impregnado y reaccionado con una composición según la presente invención muestra durabilidad mejorada, resistencia al fuego, estabilidad dimensional, y dureza superficial. Además, la madera modificada según la presente invención exhibe estabilidad mejorada a UV, resistencia al agrietamiento, resistencia a la podredumbre y resistencia a la descomposición. Además, la presente madera muestra una vida útil incrementada, es de una calidad consistente. Se advierte adicionalmente que la presente madera es respetuosa con el medio ambiente, dado que la madera que se ha impregnado y se ha hecho reaccionar según la presente invención tiene calidades que son comparables con la madera dura tropical, y es por lo tanto su sustituto ideal. Además, la presente madera no tiene toxicidad para los organismos en el medio ambiente, incluyendo los seres humanos. Incluso al final de su vida útil, los compuestos tóxicos no se desprenden de las maderas según la invención. Ventajosamente, la madera modificada obtenida es capaz de resistir la degradación por organismos biológicos.

Con la perspectiva de mostrar mejor las características de la invención, se describen aquí a continuación algunas realizaciones y ejemplos preferidos.

Descripción de las figuras.

La Figura 1 ilustra los valores de ASE frente a WPG de pino amarillo sureño tratado con una resina de furano como se define aquí.

La Figura 2 ilustra la pérdida de peso después de 72 semanas de ensayo en suelos (EN807) en función del valor de WPG.

La Figura 3 ilustra el módulo de elasticidad (MOE) en función del valor de WPG.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un método según la reivindicación 1 para modificar madera haciéndola reaccionar con una composición (disolución) de impregnación a elevadas temperaturas, a la madera obtenida por ello y a los usos de tal madera modificada.

En el contexto de la presente invención el término "madera" se refiere a cualquier artículo de madera o partes de madera, tales como tablas, laminados, vigas, paneles, chapas, marcos, elementos de construcción, y también incluye partes hechas de material fibroso de tipo madera, tales como contrachapado, madera laminada, lana de madera o fibra leñosa.

En el contexto de la presente invención el término "impregnación" se refiere a la actividad de sumergir durante un cierto periodo de tiempo madera como se define aquí en un recipiente que comprende una composición apropiada en presencia de un disolvente, por ejemplo, agua. Durante el inmersión la madera es penetrada por la composición.

El término composición "polimerizable" como se usa aquí se refiere a una composición que comprende compuestos que son capaces de formar enlaces entre sí para formar cadenas más largas denominadas polímeros. La presente composición (y compuestos comprendidos en ella) sufre polimerización cuando se calienta a temperaturas elevadas, por ejemplo, por lo menos de 70°C.

En el contexto de la presente invención el término "modificación" se refiere a modificaciones químicas y estructurales de la madera impregnada. Esta terminología se pretende que se refiera a las modificaciones que sufre la madera impregnada como resultado de una polimerización de la composición de impregnación. También se advierte que en algunas realizaciones de la presente invención los términos "modificada", "que ha reaccionado" y "curada" (con) madera se usan como sinónimos.

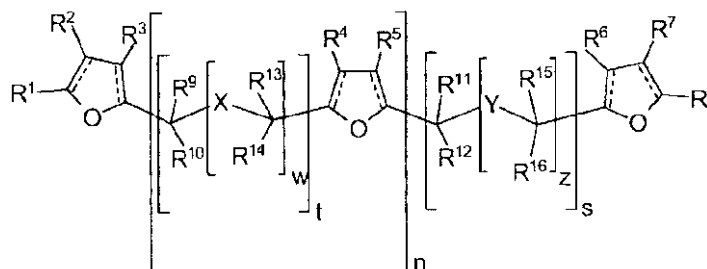
La presente invención está basada en el principio de que una composición como se define aquí es capaz de impregnar madera y de penetrar dentro de la estructura celular de la madera, y de ser polimerizada in situ. Como resultado de ello, la composición se vuelve una parte integral de la estructura de la pared celular de la madera y se puede obtener madera estructuralmente modificada. Este tipo de modificación de la madera ha sido clasificada como modificación por impregnación por C.A.S. Hill (Wood Modification: chemical, thermal and other processes/Callum A.S. Hill/ John Willey & Sons Ltd/ West Sussex UK/2006. La modificación por impregnación se define como tratar la madera con una disolución que se difunde dentro de la pared celular seguida de una subsecuente polimerización. El relleno y/o reacción de la pared celular de la madera con el impregnante polimerizado induce el deseado cambio de rendimiento, por ejemplo, durabilidad, estabilidad dimensional, dureza, etc. El impregnante polimerizado no es tóxico.

En la presente invención, los aquí indicados compuestos de furano di-, tri- y/o poli-substituido se usan por primera vez en la modificación por impregnación de la madera.

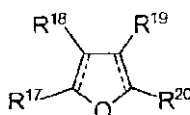
Composición y su uso

En el método de la presente invención se usa una composición polimerizable que comprende compuestos de furano sustituido para impregnar y modificar madera como se define en la reivindicación 1. Después de ser impregnada en la madera, la disolución se polimeriza y se hace reaccionar con la madera a elevadas temperaturas (temperatura de curado). La composición para impregnar madera comprende un compuesto de fórmula I y/o fórmula II.

5



Fórmula I



Fórmula II

en las que n es un número entero entre 0 y 20, preferentemente entre 0 y 10, y más preferentemente entre 0 y 5.

en las que t y s cada una independientemente son un número entero entre 1 y 20, preferentemente entre 0 y 10, y más preferentemente entre 0 y 5,

10 en las que w y z son cada una independientemente 0 o 1,

en las que X e Y son cada una independientemente O, S o N-R²¹ y

en las que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁸, R¹⁹, R²¹ son cada uno independientemente hidrógeno o se seleccionan del grupo que comprende alquilo de C₁-C₂₀, alqueno de C₂-C₂₀, alquino de C₂-C₂₀, arilo de C₅-C₂₄, heteroarilo de C₅-C₁₂, carboxaldehído, hidroxilo, hidroxialquilo, carboxilo, amino, nitro, formilo, alquilamino, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, furilo, furilalquilo, hidroxialquilfurilalquilo, alquiloxi, alcóxialquilo, alquenilo, alquilcarbonilalqueno, oxiranilo, alquilcarboniloxialquilo, alquiloxicarbonilalqueno, alquilcarboniloxialquilo, isocianato, isocianato-alquilo, alquilcarboxi, alquenilcarboxi, alquilcarbonilo, alquenilcarbonilo, halocarbonilo, haloalquilo, haloarilo, haloalqueno, imino, tiol, alquiltio, tioalquilo, alquiltioalquilo, ciano, alquilsulfonilo, ácido sulfónico, y cualquiera de sus mezclas,

15

en las que cada grupo está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C₁-C₂₀, alqueno de C₂-C₂₀, alquino de C₂-C₂₀, arilo de C₅-C₂₄, hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio,

20

en las que R¹⁷ y R²⁰ se seleccionan cada una independientemente del grupo que comprende alquilo de C₁-C₂₀, alqueno de C₂-C₂₀, alquino de C₂-C₂₀, arilo de C₅-C₂₄, heteroarilo de C₅-C₁₂, carboxaldehído, hidroxilo, hidroxialquilo, carboxilo, amino, nitro, formilo, alquilamino, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, furilo, furilalquilo, hidroxialquilfurilalquilo, alquiloxi, alcóxialquilo, alquenilo, alquilcarbonilalqueno, oxiranilo, alquilcarboniloxialquilo, alquiloxicarbonilalqueno, alquilcarboniloxialqueno, isocianato, isocianato-alquilo, alquilcarboxi, alquenilcarboxi, alquilcarbonilo, alquenilcarbonilo, halocarbonilo, haloalquilo, haloarilo, haloalqueno, imino, tiol, alquiltio, tioalquilo, alquiltioalquilo, ciano, alquilsulfonilo, ácido sulfónico, y cualquiera de sus mezclas,

25

en las que cada grupo está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C₁-C₂₀, alqueno de C₂-C₂₀, alquino de C₂-C₂₀, arilo de C₅-C₂₄, hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio, y

30

en la que la línea de puntos representa un doble enlace opcional.

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados aquí tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un experto en la técnica. Cuando se describen los compuestos de la

35

invención, los términos usados se deben interpretar según las siguientes definiciones, a menos que un contexto dicte lo contrario.

5 El término "alquilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado lineal o ramificado unido por enlaces simples carbono-carbono que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono. Cuando se usa un subíndice aquí a continuación de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo nombrado. De este modo, por ejemplo, alquilo de C_{1-4} quiere decir un alquilo de uno a cuatro átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, 2-metilbutilo, pentilo, isoamilo y sus isómeros, hexilo y sus isómeros, heptilo y sus isómeros y octilo y sus isómeros. Cuando el término "alquilo" se usa como sufijo después de otro término, como en "hidroxialquilo", esto se desea que se refiera a un grupo alquilo, como se define anteriormente, que está substituido con uno o dos (preferentemente uno) sustituyente(s) seleccionado(s) del otro, específicamente nombrado grupo, también como se define aquí. Tal como se usa aquí, el término alquilo de C_1-C_{20} se refiere a un alquilo de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono.

20 El término "alquenilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a una cadena alquímica lineal o ramificada que contiene por lo menos una insaturación en la forma de un solo doble enlace carbono-carbono y que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, de 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, de 2 a 8 átomos de carbono, más preferentemente 2, 3 o 4 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquenilo son etenilo (vinilo), 2-propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 2-pentenilo y sus isómeros, 2-hexenilo y sus isómeros, 2-heptenilo y sus isómeros, 2-octenilo y sus isómeros, 2,4-pentadienilo y similares. Tal como se usa aquí, el término alquenilo de C_2-C_{20} se refiere a un alquenilo de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono.

25 El término "alquinilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a una cadena alquímica lineal o ramificada que contiene por lo menos una insaturación en la forma de un solo triple enlace carbono-carbono y que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, de 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, de 2 a 8 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, y, por ejemplo, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquinilo son etinilo, 2-propinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, 2-pentinilo y sus isómeros, 2-hexinilo y sus isómeros, 2-heptinilo y sus isómeros, 2-octinilo y sus isómeros y similares. Tal como se usa aquí, el término alquinilo de C_2-C_{20} se refiere a un alquinilo de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono.

30 Cuando los grupos alquilo como se definen son divalentes, es decir, con dos dobles enlaces para la unión a otros dos grupos, se denominan grupos "alquileno". Los ejemplos no limitantes de grupos alquileno incluyen metileno, etileno, metilmetileno, trimetileno, propileno, tetrametileno, etiletileno, 1,2-dimetiletileno, pentametileno y hexametileno. Similarmente, cuando los grupos alquileno como se define anteriormente y los grupos alquinilo como se define anteriormente, respectivamente, son radicales divalentes que tienen enlaces simples para unión a otros dos grupos, se denominan "alquenileno" y "alquinileno" respectivamente.

35 El término "arilo" como se usa aquí por sí mismo o como parte de otro grupo se refiere pero no está limitado a anillos aromáticos homocíclicos de 5 a 24 átomos de carbono (es decir, hidrocarburos) monocíclicos, bicíclicos o tricíclicos o sistemas de anillo que contienen de 1 a 4 anillos que están condensados conjuntamente o unidos covalentemente, que contienen típicamente de 5 a 8 átomos; uno de los cuales por lo menos es aromático. El anillo aromático puede opcionalmente incluir de uno a tres anillos adicionales (cicloalquilo, heterociclilo o heteroarilo) condensados con él. Los ejemplos no limitantes de arilo comprenden fenilo, bifenililo, bifenilenilo, 5- o 6-tetralinilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-azulenilo, 1-, 2-naftilo, 1-, 2-, o 3-indenilo, 1-, 2- o 9-antrilo, 1-, 2-, 3-, 4-, o 5-acenaftenilo, 3-, 4- o 5-acenaftenilo, 1-, 2-, 3-, 4- o 10-fenantrilo, 1- o 2-pentalenilo, 1, 2-, 3- o 4-fluorenilo, 4- o 5-indanilo, 5-, 6-, 7- o 8-tetrahidronaftilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, 1,4-dihidronaftilo, dibenzo[a,d]cicloheptenilo, 1-, 2-, 3-, 4- o 5-pirenilo. Tal como se usa aquí, el término arilo de C_5-C_{24} se refiere a un arilo de 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, o 24 átomos de carbono.

40 El término "heteroarilo" tal como se usa aquí por sí mismo o como parte de otro grupo se refiere pero no está limitado a anillos aromáticos de 5 a 12 átomos de carbono o sistemas de anillo que contienen de 1 a 3 anillos que están condensados conjuntamente o unidos covalentemente, que contienen típicamente de 5 a 8 átomos; por lo menos uno de los cuales es aromático, en el que uno o más átomos de carbono en uno o más de estos anillos puede estar reemplazado por átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre en el que los heteroátomos de nitrógeno y azufre pueden estar oxidados opcionalmente y los heteroátomos de nitrógeno pueden estar opcionalmente cuaternizados. Tales anillos pueden estar condensados con un anillo arilo, cicloalquilo, heteroarilo o heterociclilo.

45 El término "hidroxialquilo" se refiere a un grupo $-R^b-OH$ en el que R^b es alquileno como se define aquí.

55 El término "amino" se refiere al grupo $-NH_2$.

El término “alquilamino” se refiere al grupo $-N(R^e)(R^f)$ en el que R^e y R^f se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, alquifurilo, furilalquilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

5 El término “aminoalquilo” se refiere al grupo $-R^b-NH_2$ en el que R^b es alqueno que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

10 El término “alquilaminoalquilo” se refiere al grupo $-R^b-NR^eR^f$ en la que R^b es alqueno que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, alquifurilo, furilalquilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio. R^e es hidrógeno o alquilo que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, alquifurilo, furilalquilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio, y R^f es hidrógeno o alquilo que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquifurilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

20 El término “carboxi” es equivalente a “hidroxicarbonilo” y se refiere al grupo $-CO_2H$. El término “alquilcarboxi” es equivalente a “alcoxicarbonilo” y se refiere al grupo $-CO_2-R^a$, en la que R^a es alquilo que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio. El término “alquencilcarboxi” es equivalente a “alquenciloxicarbonilo” y se refiere al grupo $-CO_2-R^c$, en la que R^c es alqueno que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

El término carboxaldehído o formilo se refiere al grupo $C(=O)H$.

El término “furilo” se refiere al grupo representado por la fórmula III:



fórmula III

30 Los asteriscos (*) se usan aquí para indicar el punto en el que el radical mono-, bi- o tri-valente representado está conectado a la estructura a la que pertenece y de la que forma parte el radical.

El término “furilalquilo” se refiere al grupo $-R^b$ -furilo, en el que furilo es como se define anteriormente y R^b es alqueno que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

35 El término “hidroxialquifurilalquilo” se refiere al grupo $-R^b$ -furil- R^b -OH, en el que furil es como se define anteriormente y R^b es alqueno como se define anteriormente.

40 El término “alquifurilo” se refiere al grupo $-furil-R^b$, en el que furil es como se define anteriormente y R^b es alqueno que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

El término “alcoxi” o “alquiloxi” se refiere al grupo $-O-R^a$ en el que R^a es alquilo que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

45 El término “alcoxialquilo” o “alquiloaxialquilo” se refiere al grupo $-R^b$ -O- R^a en el que R^a es alquilo que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, alquifurilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio y R^b es alquilo que está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} , alquino de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

El término “alquenilo” se refiere al grupo $-O-R^b$ en la que R^b es alquenilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio. Un ejemplo es éter vinílico.

5 El término “alquiloxicarbonilalquenilo” se refiere al grupo $-R^d-C(=O)-O-R^a$, en la que R^d es alquilenilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio, y R^a es alquilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

El término “oxiranilo” se refiere al grupo epoxi $-C_2H_3O$.

15 El término “alquilcarbonilo” se refiere al grupo $-C(=O)R^a$, en el que R^a es alquilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio. Dicho alquilcarbonilo se puede ejemplificar por acetilo, propionilo, butirilo, valerilo y pivaloilo.

20 El término “alquenilcarbonilo” se refiere al grupo $-C(=O)R^c$ en la que R^c es alquenilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio. Uno de sus ejemplos es vinilcetona.

25 El término “alquilcarboniloxialquilo” se refiere al grupo $-R^b-O-C(=O)R^a$ en la que R^b es alquilenilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio, y R^a es alquilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

30 El término “alquenilcarboniloxialquilo” se refiere al grupo $-R^b-O-C(=O)R^c$ en la que R^b es alquilenilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio, y R^c es alquenilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

40 El término “alquilcarbonilalquenilo” se refiere al grupo $-R^d-C(=O)R^a$ en la que R^d es alquilenilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio, y R^a es alquilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

45 El término “isocianato” se refiere al grupo $-N=C=O$. El término “isocianato-alquilo” se refiere al grupo $-R^a$ -isocianato, en la que R^a es alquilenilo que está opcionalmente sustituido con una o más sustancias seleccionadas de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

El término “nitro” se refiere al grupo $-NO_2$.

50 El término “ciano” se refiere al grupo $-CN$. El término imino se refiere al grupo $-C(=NH)R^g$ en la que R^g es alquilo, alquenilo o arilo que está cada uno opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_{20} , alquenilo de C_2-C_{20} , alquilo de C_2-C_{20} , arilo de C_5-C_{24} , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio.

El término “tiol” o “sulfidrilo” se refiere al grupo $-SH$.

El término “alquiltio” se refiere al grupo $-SR^a$ en la que R^a es alquilo que está opcionalmente sustituido con uno o

- 5 más sustituyentes seleccionados de alquilo de C₁-C₂₀, alquenilo de C₂-C₂₀, alquinilo de C₂-C₂₀, arilo de C₅-C₂₄, hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio. Este término se refiere a un grupo que consiste en un átomo de azufre unido a un grupo alquilo. Los ejemplos no limitantes de grupos alquiltio incluyen metiltio (SCH₃), etiltio (SCH₂CH₃), n-propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, sec-butiltio, terc-butiltio, n-hexiltio, y similares.
- 10 El término "tioalquilo" se refiere al grupo -R^b-SH en la que R^b es alquileo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C₁-C₂₀, alquenilo de C₂-C₂₀, alquinilo de C₂-C₂₀, arilo de C₅-C₂₄, hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio. Los ejemplos no limitantes de grupos tioalquilo incluyen tiometilo, tioetilo, tiopropilo, tiobutilo, tiopentilo, tiohexilo, tioheptilo, tiooctilo, tiooctadecilo, y similares.
- 15 El término "alquiltioalquilo" se refiere al grupo -R^b-S-R^a en la que R^b es alquileo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C₁-C₂₀, alquenilo de C₂-C₂₀, alquinilo de C₂-C₂₀, arilo de C₅-C₂₄, hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio y R^a es alquilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C₁-C₂₀, alquenilo de C₂-C₂₀, alquinilo de C₂-C₂₀, arilo de C₅-C₂₄, hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio
- El término "ácido sulfónico" se refiere al grupo -S(=O)₂OH.
- 20 El término "alquilsulfonilo" se refiere al grupo -S(=O)R^a en la que R^a es alquilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo de C₁-C₂₀, alquenilo de C₂-C₂₀, alquinilo de C₂-C₂₀, arilo de C₅-C₂₄, hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, furilo, furilalquilo, alquilfurilo, hidroxialquilfurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, tiol y alquiltio
- El término "halo" o "halógeno" como grupo o parte de un grupo es genérico para fluoro, cloro, bromo o yodo.
- 25 El término "haloalquilo" se refiere a un radical alquilo que tiene el significado que se define anteriormente en el que uno o más hidrógenos están reemplazados por un halógeno como se define anteriormente. Los ejemplos no limitantes de tales radicales haloalquilo incluyen clorometilo, 1-bromoetilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1,1,1-trifluoroetilo y similares.
- El término "haloalquenilo" se refiere a un radical alquenilo que tiene el significado que se define anteriormente en el que uno o más hidrógenos están reemplazados por un halógeno como se define anteriormente.
- 30 El término "halocarbonilo" se refiere al grupo -C(=O)-Hal en la que Hal se refiere a un halógeno como se define anteriormente. Los ejemplos no limitantes de tales radicales halocarbonilo incluyen clorocarbonilo (-C(=O)Cl), bromocarbonilo (-C(=O)Br) o fluorocarbonilo (-C(=O)F).
- El término "haloarilo" se refiere a un radical arilo que tiene el significado como se define anteriormente en el que uno o más hidrógenos están reemplazados por un halógeno como se define anteriormente.
- 35 Siempre que se use el término "sustituido" en la presente invención, se desea indicar que uno o más hidrógenos en el átomo indicado en la expresión que usa "sustituido" está reemplazado por una selección del grupo indicado, con tal de que no se exceda de la valencia normal del átomo indicado, y que la sustitución dé como resultado un compuesto químicamente estable, es decir, un compuesto que es suficientemente robusto para sobrevivir al aislamiento hasta un grado útil de pureza de una mezcla de reacción.
- 40 Siempre que se use en la presente invención, la expresión "compuestos de la invención" o una expresión similar se desea que incluya los compuestos de fórmula I, fórmula II, fórmula II' y fórmula IV y V (véase a continuación) como se define aquí.
- Los términos "composición", "composición de impregnación", "disolución de impregnación" y "resina de furano" se usan aquí como sinónimos, y todos se refieren a una composición que comprende compuestos de furano sustituido como se define aquí.
- 45 En el método de la invención la composición comprende un compuesto de fórmula I y/o fórmula II,
- en las que n es 0, 1, 2, 3, 4 o 5
- en las que t y son cada una independientemente 1 o 2,
- en las que w y z son cada una independientemente 0 o 1,
- en las que X e Y son cada una independientemente O, S o N-R²¹ y

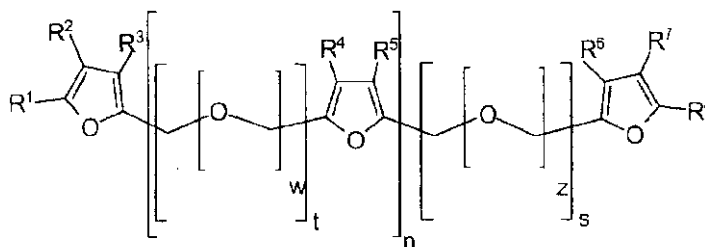
- 5 en las que $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{18}, R^{19}, R^{21}$ son cada uno independientemente hidrógeno o se seleccionan del grupo que comprende alquilo de C_1-C_{20} , carboxaldehído, hidroxialquilo, carboxilo, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, hidrosialquifurilalquilo, alquiloxi, alcoxialquilo, alquilcarbonilalqueno, alquilcarboniloxialquilo, alquiloxicarbonilalqueno, alquencilcarboniloxialquilo, oxiranilo, isocianato, isocianato-alquilo, alquilcarboxi, alquencilcarboxi, alquilcarbonilo, alquencilcarbonilo, halocarbonilo, haloalquilo, haloarilo, haloalqueno, imino, tioalquilo, alquiltioalquilo, ciano y cualquiera de sus mezclas,
- 10 en las que cada grupo está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_2 , alqueno de C_2-C_4 , alquino de C_2-C_4 , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, alquifurilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, y tiol,
- 15 en las que R^1, R^8, R^{17} y R^{20} se seleccionan cada una independientemente del grupo que comprende alquilo de C_1-C_2 , carboxaldehído, hidroxialquilo, carboxilo, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, hidroxialquifurilalquilo, alquiloxi, alcoxialquilo, alquilcarbonilalqueno, alquilcarboniloxialquilo, alquiloxicarbonilalqueno, alquencilcarboniloxialquilo, oxiranilo, isocianato, isocianato-alquilo, alquilcarboxi, alquencilcarboxi, alquilcarbonilo, alquencilcarbonilo, halocarbonilo, haloalquilo, haloarilo, haloalqueno, imino, tioalquilo, alquiltioalquilo, ciano y cualquiera de sus mezclas,
- en las que cada grupo está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C_1-C_2 , alqueno de C_2-C_4 , alquino de C_2-C_4 , hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, alquifurilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo y tiol y
- en las que la línea de puntos representa un doble enlace,
- 20 siendo dichos compuestos solubles en agua.
- En otra realización preferida la invención se refiere al uso de una composición que comprende un compuesto de fórmula I y/o fórmula II
- en las que n es un número entero entre 0 y 5,
- en las que t y s son cada una independientemente 1 o 2,
- 25 en las que w y z son cada una independientemente 0 o 1,
- en las que X e Y son cada una independientemente O, S o $N-R^{21}$ y
- en las que $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{18}, R^{19}, R^{21}$ son cada uno independientemente hidrógeno o se seleccionan del grupo que comprende alquilo de C_1-C_2 , carboxaldehído, hidroxialquilo, carboxilo, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, hidrosialquifurilalquilo, alquiloxi, oxiranilo e isocianato,
- 30 en las que R^1, R^8, R^{17} y R^{20} se seleccionan cada una independientemente del grupo que comprende alquilo de C_1-C_2 , carboxaldehído, hidroxialquilo, carboxilo, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, hidroxialquifurilalquilo, alcoxialquilo, oxiranilo e isocianato, y
- en las que la línea de puntos representa un doble enlace.
- 35 Los ejemplos no limitantes de compuestos de furano incluyen pero no están limitados a 2,5-bis(hidroximetil)furano; 2,3,5-tris(hidroximetil)furano; alcohol 5-metil-2-furfurílico; alcohol 3-hidroximetil-5-metil-2-furfurílico; 2,2'-(hidroximetil)difurilmetano; 2,2',3,3'-(hidroximetil)difurilmetano; 2,2',4,4'-(hidroximetil)difurilmetano; alcohol 5-hidroximetil- α -(metil)furfurílico; 5-hidroximetil-2-furancarboxaldehído; 3,5-hidroximetil-2-furancarboxaldehído; 4,5-hidroximetil-2-furancarboxaldehído; 5-metil-2-furancarboxaldehído; 3-hidroximetil-5-metil-2-furancarboxaldehído; 5-nitrofurfuraldehído; 2,5-bis(carboxaldehído)furano; 3-hidroximetil-2,5-bis(carboxaldehído)furano; 4-hidroximetil-2,5-bis(carboxaldehído)furano; ácido 5-hidroximetil-2-furoico; ácido 5-metil-2-furoico; ácido 5-carboxaldehído-2-furoico; ácido 2,5-furandicarboxílico; dicloruro de diácido de 2,5-furano; éster dimetílico de ácido 2,5-furandicarboxílico; 5-hidroximetil-2-furfurilamina; 5-metil-2-furfurilamina; 5-carboxaldehído-2-furfurilamina; 5-carboxi-2-furfurilamina; 2,5-bis(aminometil)furano; furoato de 5-metil-2-vinilo; furoato de 5-tercbutil-2-vinilo; 5-metil-2-vinil-furano; 5-metil-2-furfurilidenoacetona; 5-metil-2-furiloxirano; (5-metil-furfuril)-vinil-éter; furanacrilato de 5-hidroximetil-2-etilo; bis-(2,5-isocianatometil)furano; y bis(2,5-isocianato)furano; o cualquiera de sus mezclas.
- 40
- 45 En una realización, la composición impregnante comprende 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF). En otra realización la composición impregnante según la invención comprende 2,3,5-tris(hidroximetil)furano (THMF). En otra realización más la composición impregnante comprende 2,2'-hidroximetildifurilmetano (HMDM). En otra realización más la composición impregnante comprende 5-hidroximetil-2-furfurilamina. En otra realización más la composición impregnante comprende 5-hidroximetil-2-furancarboxaldehído. En otra realización más la composición impregnante comprende alcohol 5-metil-2-furfurílico. En otra realización más la composición impregnante comprende alcohol 5-
- 50

hidroximetil- α -(metil)furfurílico. En otra realización más la composición impregnante comprende 2,2',3,3'-(hidroximetil)difurilmetano. En otra realización la composición impregnante comprende 2,2',4,4'-(hidroximetil)difurilmetano.

5 En una realización adicional, la composición comprende 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), 2,3,5-tris(hidroximetil)furano (THMF), y 2,2'-(hidroximetil)difurilmetano (HMDM).

En otra realización adicional, la composición comprende 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF); 2,3,5-tris(hidroximetil)furano (THMF), y 2,2'-(hidroximetil)difurilmetano (HMDM); y opcionalmente productos de condensación de BHMF, THMF y/o HMDM, y/o sus mezclas.

La expresión "producto de condensación" como se usa aquí se refiere a un compuesto con la fórmula estructural IV



fórmula IV

10 en la que n es preferentemente entre 0 y 5, y más preferentemente 1, 2, 3 o 4; en la que t es 1 o 2; en la que s es 1 o 2; en la que w es 0 o 1; en la que z es 0 o 1; en la que R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ son cada uno independientemente hidrógeno, metilo, un hidroxialquilo o un hidroxialquilfurilalquilo, en la que R¹, R⁸ se selecciona independientemente cada uno del grupo que comprende metilo, hidroxialquilo e hidroxialquilfurilalquilo. En una realización más preferida
 15 R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, y R⁷ son cada uno independientemente -H, -CH₃, -CH₂OH o -CH₂-furil-CH₂OH (=hidroximetilfurilmetilo), y R¹ y R⁸ son cada uno independientemente -CH₃, CH₂OH o -CH₂-furil-CH₂OH.

En otra realización preferida la composición polimerizable para impregnar y modificar madera comprende un compuesto de fórmula I y/o fórmula II

20 en las que n, t, s, w, z, X, Y, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹ son como se define anteriormente, y en las que la línea de puntos representa un doble enlace,

con tal de que R¹⁷ y R²⁰ no sean un alquilo de C₁-C₂₀, y preferentemente no sean metilo, y/o con tal de que el compuesto no sea 2,5-dimetilfurano, 2,4-dimetilfurano, 2-acetil-5-metilfurano, 2,5-dimetil-3-acetilfurano, 2,3,5-trimetilfurano, 2-vinil-3-metilfurano, 2-metilbenzofurano, dimetilbenzofurano, dibenzofurano, 2,3-dimetil-5-etilfurano,,
 25 3,4-dimetil-5-etilfurano; 2-etil-2,3-dihidro-5-metilfurano, 2,5-tetrahidrodimetilfurano, 2-metiltetrahidrofuran-3-ona, 2,5-dimetiltetrahidrofuran-3-ona, 2-acetiltetrahidrofuran-3-ona, ácido 4-metil-2-furoico, 2-(5-metilfuril)metilcetona, 4-metilfurfural, 5-metilfurfural, 2-metil-3-furfural,3-metil-2-furfural, 5-hidroximetil-2-furfural, bis(furfuril-2-furano), o 2,5-difurfuriledine-1-ciclopentanona.

30 Según la invención los compuestos de furano se pueden aplicar en cantidades variables en la presente composición dependiendo de la densidad de la madera y del contenido sólido de la composición que comprende compuestos de furano sustituido. Se puede adaptar según las propiedades deseadas de la madera que uno desea obtener tales como densidad incrementada, dureza incrementada, durabilidad incrementada, resistencia al fuego incrementada (FRE o eficiencia retardante del fuego), estabilidad dimensional incrementada, un deseado módulo de elasticidad (MOE), eficiencia anti hinchamiento (ASE) mejorada, reducido contenido de humedad en equilibrio (EMC).

35 En una realización preferida, la cantidad de compuestos de furano sustituido en la presente composición varía entre 3 y 100% en peso y preferentemente entre 10 y 60% en peso.

En otra realización preferida, la cantidad de compuestos de furano sustituido que están impregnados en la madera varía entre 3 y 100% en peso de la madera y preferentemente entre 10 y 60% en peso de la madera.

40 Los compuestos de furano sustituido en una composición según la invención se usan en una cantidad tal que el porcentaje de ganancia de peso (WPG) de la madera después de la impregnación y reacción con la madera es por lo menos 3% y, por ejemplo, puede variar de 3% a 150%, más preferentemente de 5% a 100% e incluso más preferentemente entre 10% y 60%, y más preferentemente entre 20 y 40% en peso.

En otra realización, la composición comprende

- más de 60% en peso, y preferentemente más de 70% en peso de un compuesto de fórmula I y/o fórmula II, en las que n es menor o igual que 5,
- y
- de 0 a 40% en peso, preferentemente de 0 a 30% en peso de sus productos de condensación.

5 Preferentemente, la composición comprende

- más de 70% en peso, preferentemente más de 80% en peso, y más preferentemente más de 90% en peso de un compuesto de fórmula II,
- de 0 a 30% en peso, preferentemente de 0 a 20% en peso, más preferido de 0 a 10% en peso de un compuesto de fórmula I, en la que n es menor o igual que 5, y preferentemente menor o igual que 2, y más preferentemente 0 o 1, y

10 - opcionalmente de 0 a 40% en peso, preferentemente de 0 a 30% en peso de sus productos de condensación.

En una realización preferida, la composición comprende una mezcla de:

- 15
- hasta 70% en peso, preferentemente hasta 55% en peso, más preferentemente hasta de 25% en peso de un 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF),
 - hasta 20% en peso, preferentemente hasta 15% en peso, más preferentemente hasta 5% en peso de 2,3,5-tris(hidroximetil)furano (THMF), y
 - hasta 10% en peso, preferentemente hasta 5% en peso, más preferentemente hasta 1% en peso de 2,2'-hidroximetildifurilmetano (HDMF).

20 Opcionalmente la composición puede comprender adicionalmente hasta 40% en peso, preferentemente hasta 30% en peso de productos de condensación de BHMF, THMF y/o HMDM.

En otra realización, la composición comprende

- hasta 60% en peso, y preferentemente hasta 30% en peso de un compuesto de fórmula I y/o fórmula II, en las que n es menor o igual que 5, y
- hasta 40% en peso, preferentemente hasta 60% en peso de sus productos de condensación.

Según la presente invención la composición de impregnación no se endurece ni reacciona incluso en extensos periodos de tiempo, tal que tiene una larga vida útil. Además, los compuestos de furano substituido como se definen aquí, o los compuestos de furano substituido diluidos en un disolvente son estables en presencia de un catalizador a temperatura ambiente.

30 En la presente invención los compuestos de la composición se diluyen en agua como disolvente. Preferentemente, la concentración de los compuestos de furano en tal dilución está entre 5 y 95% en peso, y más preferentemente entre 10 y 80%.

35 Los compuestos de furano según la invención son solubles en agua. Los compuestos de furano según la invención son solubles en agua en presencia de un catalizador. Tal como se usa aquí la expresión "soluble en agua" se refiere a la cantidad que es soluble, después de permanecer por lo menos 48 horas en agua a temperatura ambiente, cuando 5,0 gramos de compuestos de furano se añaden a 95,0 gramos de agua desionizada. El porcentaje de solubilidad en agua se puede calcular por la fórmula: % de solubilidad en agua = $100 \times (5,0 \text{ gramos de compuestos de furano} - \text{peso de residuo insoluble en agua}) / (5,0 \text{ gramos de compuestos de furano})$.

40 En la presente invención, los presentes compuestos de furano se hacen reaccionar con madera en presencia de un catalizador. La composición según la invención de esta manera comprende un catalizador. El catalizador puede ser una sal metálica, una sal de amonio, un ácido orgánico, un anhídrido, un ácido inorgánico o cualquiera de sus mezclas. En una realización los catalizadores son sales metálicas tales como halogenuros metálicos, sulfatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos o sus mezclas. Los ejemplos son cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, nitrato de magnesio, cloruro de cinc, nitrato de cinc, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, o sus mezclas. En otra realización el catalizador es una sal de amonio. Los ejemplos son cloruro de amonio, sulfato de amonio, fosfato de amonio, carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, oxalato de amonio, citrato de amonio, nitrato de amonio, fumarato de amonio, levulinato de amonio, o sus mezclas. Otros catalizadores pueden ser ácidos orgánicos o ácidos inorgánicos. Sus ejemplos apropiados son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido oxálico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido

adípico, ácido cítrico, ácido furoico, ácido benzoico, anhídrido ftálico, ácido paratoluenosulfónico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido silícico, peróxido de benzoilo o sus mezclas.

5 Dependiendo del tipo de catalizador y de la temperatura de curado y propiedades deseadas de la madera, la composición puede comprender hasta 20% (o más), generalmente en el intervalo de 1-15%, preferentemente 8-10%, más preferentemente 5-8%, aún más preferentemente 5% en peso de catalizador en la cantidad de compuestos de furano substituido en la composición. La cantidad de catalizador se calcula por ello sobre la cantidad de compuestos de furano “secos”.

10 En otra realización preferida, se obtienen varios compuestos según la presente invención, que incluyen pero no están limitados a 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF); 2,3,5-tris(hidroximetil)furano (THMF); 2,2'-(hidroximetil)difurilmetano (HMDM); sus productos de condensación, 2,2',3,3'-(hidroximetil)difurilmetano; 2,2',4,4'-(hidroximetil)difurilmetano, por hidroximetilación de alcohol furfúrico con una fuente de formaldehído. La expresión “fuente de formaldehído” como se usa aquí se refiere a formaldehído, paraformaldehído, trioxano, o cualquier hemiformal.

Métodos de modificación de madera

15 La invención se refiere a un método para modificar madera como se define en la reivindicación 1 que generalmente comprende las etapas de a) impregnar dicha madera con una composición como se define aquí, y b) hacer reaccionar dicha madera impregnada a una temperatura de entre 70 y 220°C, y por ejemplo, entre 70 y 150°C.

Todos los métodos conocidos en la técnica se pueden usar para la impregnación de madera con compuestos de furano según la presente invención.

20 Después de la impregnación, la madera se puede hacer reaccionar/curar con compuestos de furano según la presente invención en una cámara de curado (por ejemplo, horno, autoclave, hervidor, horno refractario u horno microondas). Se pueden usar varios procedimientos técnicos diferentes, por ejemplo, el procedimiento de vacío, procedimiento de vacío/presión o procedimiento de doble vacío. Para una penetración profunda y uniforme, hay varias opciones; sus ejemplos no limitantes incluyen: a) presión únicamente (de 1 a 10 bares), b) vacío seguido de presión (proceso de celda completa), c) presión atmosférica o baja presión (1 bar) seguido de presión y a continuación vacío final (proceso de celda vacía). Para maderas difíciles de penetrar como picea se puede usar un método de presión oscilante. En una realización preferida el curado y reacción con madera se lleva a cabo en una cámara de curado con un sistema calefactor para calentar la madera hasta temperaturas por encima de 100°C.

30 Opcionalmente, el presente método puede comprender adicionalmente la etapa de secado de la madera impregnada previamente a reaccionar con calor (= curado) hasta un contenido de humedad de entre 1 y 50% y preferentemente entre 1 y 30% en un horno. Esta etapa de secado ventajosamente permite mantener la composición de resina según la presente invención en la madera impregnada previamente a su calentamiento.

35 En otra realización preferida, se proporciona un método en el que la composición se aplica con una carga (cantidad) de entre 25 y 1000 kg por m³ de madera. Más preferentemente, se aplica según la invención una cantidad de composición de entre 50 y 500 kg por m³ de madera.

40 Los tiempos requeridos para todos estos procedimientos dependen de muchos factores, que incluyen capacidad de equipo, tamaño de la madera, especies de madera y penetración deseada. Por ejemplo, la impregnación y reacción/curado con madera se puede llevar a cabo usando un procedimiento de celda completa, que usa un vacío inicial seguido de presión super-atmosférica, que varía de alrededor de 1 a alrededor de 20 atmósferas. El vacío inicial puede ser en el intervalo de alrededor de 5 min a alrededor de 30 min o más, y la presión super-atmosférica puede ser en el intervalo de alrededor de 20 min a alrededor de 1 h o más. Una cámara de curado que tiene una atmósfera de vapor a alta presión, vapor supercalentado o aire calentado se puede usar para hacer reaccionar los compuestos de furano según la presente invención con la madera. El curado y la reacción con madera se pueden efectuar con temperaturas en el intervalo de alrededor de 70 a 200°C o de alrededor de 70 a alrededor de 150°C, preferentemente entre 100 y 140°C. Los tiempos variarán con el tamaño y tipo del material de madera y del tipo de cámara de curado.

El tiempo de curado puede estar en el intervalo de alrededor de ½ hora a alrededor de 72 h, en particular de alrededor de ½ hora a alrededor de 48 h, preferentemente de alrededor de 3 a 15 h.

50 En una realización preferida, se proporciona un método en el que la madera impregnada se hace reaccionar con una composición como se define aquí en la etapa b) a una temperatura entre 70 y 200°C, y por ejemplo de por lo menos 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180°C durante 1 a 48 h, y por ejemplo durante 3, 6, 9, 2, 15, 18, 24, 30, 36 o 40 horas.

El material de partida puede ser un material leñoso, usualmente madera, que incluye tablón (madera gruesa), pero

también puede ser composites de madera tales como tabla de fibras orientadas. Se pueden utilizar materiales leñosos de cualquier dimensión.

El método de impregnación que se puede usar según la presente invención puede ser un procedimiento de celda completa como sigue:

- 5 i) cargar el recipiente con madera
- ii) cerrar la puerta y efectuar un vacío parcial apropiado,
- iii) llenar el recipiente con la presente composición de impregnación como se define aquí, manteniendo el vacío,
- iv) presurizar la madera sumergida hasta una presión en el intervalo de 5 a 14 bar y a una temperatura apropiada dependiendo de la especie de madera y otros factores,
- 10 v) después de suficiente tiempo a presión, reducir la presión hasta 2 o 3 bar, y expeler el fluido de tratamiento manteniendo la presión,
- vi) quitar toda la presión, abrir la puerta y retirar la madera tratada y curada.

15 Cuando la impregnación y reacción con la madera es completa, el material leñoso formado por este método tiene propiedades uniformes en todo él. El color, resistencia a la humedad y deterioro y las propiedades mecánicas son consistentes en todo él. Las propiedades y color de la madera tratada de este modo dependen del tipo de madera y de la carga de compuestos de furano según la invención. Esto se puede hacer controlando la concentración de compuestos de furano según la invención en la composición de impregnación. La madera tratada con una alta concentración de compuestos de furano en la composición de impregnación tiene un color más oscuro, mayor dureza, durabilidad incrementada, resistencia al fuego incrementada y estabilidad dimensional incrementada.

20 En otra realización, la presente invención se refiere a un método para mejorar (aumentar) la durabilidad, estabilidad dimensional, dureza (superficial), densidad, resistencia al fuego, y/o para reducir el contenido de humedad en el equilibrio (EMC) de la madera que comprende modificar la madera con una composición que comprende compuestos de furano sustituido como se define aquí aplicando un método como se define aquí.

25 En otra realización más, la invención proporciona un método para mejorar la resistencia de la madera a la degradación por organismos biológicos, modificando la estructura de la madera sin volver la madera tóxica después de tratamiento que comprende modificar la madera con una composición que comprende compuestos de furano sustituido como se define aquí aplicando un método como se define aquí.

Características y usos de madera modificada según la presente invención

30 La presente invención también proporciona madera que está impregnada y ha reaccionado con una composición como se define en la reivindicación 1. Dicha madera tiene un porcentaje de ganancia de peso WPG de por lo menos 10%. Los compuestos de furano sustituido en una composición según la invención se usan en una cantidad tal que el porcentaje de ganancia de peso (WPG) de la madera después de la impregnación y reacción con la madera puede variar de 10% a 150%, más preferentemente de 10% a 100% e incluso más preferentemente entre 10% y 60%, y más preferentemente entre 20 y 40% en peso, y por ejemplo, el porcentaje de ganancia de peso (WPG) de la

35 madera es por lo menos 10, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120 o 140%. EL parámetro WPG es bien conocido en la técnica de modificación de la madera e indica cuantos compuestos (en peso) de furano que ha reaccionado están presentes en la madera después del curado. Según el conocimiento general (véase por ejemplo Wood Modification: chemical, thermal and other processes/ Callum A.S. Hill/ John Wiley & Sons Ltd /West Sussex UK/2006) la WPG se define como:

40
$$WPG(\%) = [(M_m - M_u) / M_u] \times 100$$

Siendo M_m = masa de madera modificada secada en horno

M_u = masa de madera sin modificar secada en horno.

45 En otra realización, la madera impregnada y que ha reaccionado con una composición como se define muestra un incremento de densidad de por lo menos 3% comparada con la madera sin tratar, es decir, madera no impregnada y que no ha reaccionado, y por ejemplo de por lo menos 3, 10, 20, 40, 50, 60, 70 o 150%.

En otra realización más, madera impregnada y que ha reaccionado con una composición como se define muestra una mejora de durabilidad con por lo menos una clase de durabilidad comparada con la madera sin tratar, es decir, madera no impregnada y que no ha reaccionado. La durabilidad se puede determinar llevando a cabo ensayos que son bien conocidos en la técnica de modificación de la madera, tal como el EN350.

En otra realización más, madera impregnada y que ha reaccionado con una composición como se define muestra una eficiencia anti hinchamiento (ASE) que está comprendida entre 5 y 100%, y por ejemplo entre 10 y 90%, entre 20 y 80% o entre 25 y 75%. La ASE corresponde a:

$$ASE(\%) = [(S_u - S_m) / S_u] \times 100$$

5 Siendo S_m = coeficiente de hinchamiento de la madera modificada

S_u = coeficiente de hinchamiento de la madera sin modificar.

10 El material leñoso, que incluye los tipos baratos y el material de desecho, se puede usar para producir productos de madera noble tales como teca de imitación, caoba, ratán y otros, y también les proporciona nuevas propiedades como durabilidad, resistencia al fuego, eficiencia de contracción y requisitos de mantenimiento más simples y reducidos. La madera impregnada y que ha reaccionado con una composición de impregnación según la invención no desprenderá alcohol furfúrico, como en el caso de la madera de al técnica anterior tratada con alcohol furfúrico. Al final de su vida útil, no se desprenden productos tóxicos de las maderas según la invención. Además, la presente madera es una alternativa más barata particularmente apropiada de las maderas duras tropicales.

15 La presente invención incluye adicionalmente el uso de la madera según la invención como mangos de cuchillo, utensilios de cocina (cucharas, tenedores, tablas de cortar, boles), muebles, entarimado interior (parqués), encimeras, partes de construcción (imposta, cornisa, entablado de paredes, alféizares, marcos, carpintería), partes de barcos (armazones, entablado, cubiertas, barandillas, entarimado, molduras de cubierta, entarimado de cubierta, muebles, accesorios), artículos marinos (muelles, embarcaderos, trampas para langosta, palos de presa), artículos de exterior (muebles, terrazas, rampas y escaleras, pasarelas, paseos marítimos, equipo de patio de recreo), partes de puentes (vigas, barandillas, piso), culatas y empuñaduras de pistola, partes de instrumentos musicales (teclas de piano, cejillas y puentes de violines y guitarras), traviesas de ferrocarriles, listones de torre de refrigeración, postes de servicios públicos, pasarelas exteriores, entarimado, maderas pesadas, postes, estacas, artículos de autopista (postes de guardarrail, placas de guardarrail, postes de señales, postes de luz), recipientes (depósitos, cubos), partes de máquinas (listones de cinta transportadora, guías de sierra, tabla de mesa de sierra y cepilladora), partes de carpintería de obra (marcos de ventana, puertas).

25 Otros objetivos, características y ventajas de la presente invención serán evidentes de los siguientes ejemplos. Se debe entender, sin embargo, que los ejemplos, que indican realizaciones específicas de la invención, se dan solo a modo de ilustración.

Ejemplos

30 Ejemplo 1

En este ejemplo se trató albura de pino escocés con los siguientes compuestos de furano substituido según la invención: 2,5-bis(hidroximetil)furano, 5-hidroximetil-2-furancarboxaldehído, 5-hidroximetil-2-furfurilamina, alcohol 5-metil-2-furfurílico, alcohol 5-hidroximetil- α -(metil)furfurílico. Estos compuestos de furano se formularon en composiciones acuosas de impregnación según la Tabla 1.

35 Tabla 1

Composición de impregnación	Compuesto de furano	Disolvente	Catalizador
1	2,5-bis(hidroximetil)furano (22% en peso)	H ₂ O (77% en peso)	Anhídrido maleico (1% en peso)
2	5-hidroximetil-2-furancarboxaldehído (22% en peso)	H ₂ O (77% en peso)	Anhídrido maleico (1% en peso)
3	5-hidroximetil-2-furfurilamina (22% en peso)	H ₂ O (77% en peso)	Anhídrido maleico (1% en peso)
4	alcohol 5-metil-2-furfurílico (22% en peso)	MeOH (77% en peso)	Anhídrido maleico (1% en peso)
5	5-hidroximetil- α -(metil)furfurílico (22% en peso)	H ₂ O (77% en peso)	Anhídrido maleico (1% en peso)

5 Se impregnaron cinco lotes de albura de pino escocés con las composiciones de impregnación 1, 2, 3, 4, o 5 en un recipiente de impregnación. La madera se trató a 50 mbar absolutos durante 60 min. A continuación la composición de impregnación se introdujo en el recipiente a 50 mbar absolutos y se dejó impregnar el madera durante 15 minutos a 50 mbar absolutos. A continuación la presión en el recipiente se incrementó hasta 6 bar absolutos durante 60 min. A continuación se finalizó la fase de presión y se descargó del recipiente la composición de impregnación.

10 La madera se hizo reaccionar a continuación con los compuestos de furano en las siguientes condiciones de reacción: 72 h a 35°C y 16 h a 130°C. Este tratamiento incrementó el peso específico de la madera e incrementó la eficiencia anti-contracción (ASE). La ASE se determinó como % de ASE de mejora de la superficie basado en la contracción e hinchamiento radial y tangencial comparada con la madera no modificada (tabla 2). El porcentaje de ganancia de peso (WPG) corresponde a (densidad de la madera modificada – densidad de la madera sin modificar) / (densidad de la madera sin modificar) (véase también anteriormente). El WPG indica cuantos compuestos (en peso) de furano que han reaccionado están presentes en la madera después del curado.

Tabla 2

Composición de impregnación	Densidad de la madera sin tratar	Densidad de la madera tratada (después de la impregnación y reacción/curado)	WPG	ASE
1	521 (kg/m ³)	668 (kg/m ³)	28%	46%
2	520 (kg/m ³)	650 (kg/m ³)	25%	40%
3	522 (kg/m ³)	659 (kg/m ³)	26%	5%
4	520 (kg/m ³)	670 (kg/m ³)	29%	50%
5	525 (kg/m ³)	669 (kg/m ³)	27%	44%

15 Ejemplo 2

En un segundo ejemplo se impregnó e hizo reaccionar albura de pino con mezclas acuosas de: 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), 2,3,5-tris(hidroximetil)furano (THMF), 2,2'-hidroximetildifurilmetano (HMDM) y productos de condensación de BHMF, THMF y HMDM. La resina de furano soluble en agua de este modo contenía compuestos de furano disustituidos, trisustituidos y polisustituidos.

20 Un método para preparar esta resina incluye la hidroximetilación catalizada por ácido de alcohol furfúrico (FA). Tal método se presenta a continuación. En este método, se cargó un reactor con FA, pF (paraformaldehído) y ácido adípico. Las cantidades usadas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: carga total de reactantes para la fase I

	Peso (kg)	Peso (%)	Moles	Peso molecular (mol/g)
FA	298	61,19	3037,7	98,10
pF	174,8	35,90	5820,8	30,03
Ácido adípico	14,16	2,91	99,90	146,14
Total	502,6	100		

Relación molar (pF/FA) = 1,9

25 A continuación se purgó el reactor con nitrógeno y se calentó a 117°C. Se añadió algo de presión al reactor con nitrógeno. Se analizó el formaldehído libre a las 3 h de reacción y se muestreó primero cada hora y después cada media hora para la última hora de reacción. El tiempo total de reacción fue ±5 h. No se formaron compuestos insolubles en agua.

30 Análisis después de la fase I: Alcohol furfúrico (FA): ±9,0%; formaldehído: ±14,5%; 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF): ±38,5%; 2,3,5-tris(hidroximetil)furano (THMF): ±4,7%; 2,2'-hidroximetildifurilmetano (HMDM): ±0,7%, H₂O: ±3,4%, ácido adípico: ±2,91%, BHMF, THMF y HMDM: ±26,29%.

En la fase II el alcohol furfúrico y formaldehído restantes se retiraron por destilación a vacío. Antes de la destilación

5 la mezcla se llevó a pH 8 por adición de KOH acuoso (25%). La destilación se realizó a 140-150°C a -0,96 bar de vacío. El formaldehído libre restante se recogió con una disolución acuosa de urea y NH₃ acuoso. El residuo de la fase II era una mezcla soluble en agua de compuestos de furano disustituido, trisustituido y polisustituido, incluyendo 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF): ±52,0%; 2,3,5-tris(hidroximetil)furano (THMF): ±6,4%; 2,2'-hidroximetildifurilmetano (HMDM): ±1,0%, y productos de condensación de BHMF, THMF y HMDM (±40,6%). Esta mezcla se denomina de aquí en adelante resina de furano y se usó para impregnar madera.

10 El presente ejemplo demuestra las propiedades del pino impregnado y que ha reaccionado con disoluciones acuosas de esta resina de furano. El procedimiento para impregnar la madera con la composición de impregnación, es decir, una disolución acuosa de la resina de furano anteriormente preparada, y la reacción a altas temperaturas es similar a la del ejemplo 1. Previamente a la dilución la resina se mezcló con catalizador de anhídrido maleico al 5%. Las muestras de madera se trataron e impregnaron con diferentes concentraciones acuosas de resina de furano. Se midió el porcentaje de ganancia de peso (WPG) después del tratamiento. Se midió el contenido de humedad en el equilibrio (EMC) en aire húmedo (95% HR). Se midió también la eficiencia anti-contracción (ASE) y se comparó con la ASE de la madera sin tratar. Se midió también la eficiencia retardante del fuego (FRE).

15 Uniformidad del tratamiento: Las muestras se cortaron después de tratar y se evaluó su uniformidad de tratamiento usando el cambio de color. Todas las muestras tratadas tenían color oscuro uniforme por todas partes cuando se cortaron.

20 FRE: Se observó un claro efecto retardante del fuego de la madera tratada con la resina de furano. Se midieron valores de FRE de 20% a 55%, que es comparable a los valores de un retardante del fuego comercial disponible para madera.

EMC: Hay una disminución sustancial (mejora del EMC). El EMC del blanco era 27,3%. La madera tratada tenía valores más bajos que el valor del blanco y valores tan bajos como 20%.

ASE: la eficiencia anti-hinchamiento (ASE) era remarcablemente alta, incluso a porcentaje de ganancia de peso (WPG) bastante bajo como se muestra en la figura 1.

25 Durabilidad. La durabilidad del pino tratado con la resina de furano se ensayó en contacto con suelo (ENV 807) y en contacto con hongos de podredumbre de la madera, coniphora puteana (EN 113). Los resultados se dan en las tablas 4 y 5.

Tabla 4: ensayo de durabilidad (ENV 807) en pino tratado y no tratado.

Madera	WPG	Pérdida de peso después de 24 semanas	Pérdida de peso después de 48 semanas
No tratada	0%	11,8%	20,4%
Tratada	17%	0,3%	1,0%

30 Tabla 5: ensayo de durabilidad (EN 113) en pino tratado y no tratado.

Madera	WPG	Pérdida de peso después de 6 semanas
No tratada	0%	40%
Tratada	29%	0,2%
Tratada	45%	0%

El presente ejemplo muestra que una madera tratada con resina de furano según la presente invención exhibe propiedades mejoradas como durabilidad, resistencia al fuego y eficiencia de contracción y reducido contenido de humedad en el equilibrio.

35 Resumido, el presente ejemplo proporciona una composición de impregnación y método de modificación que tiene muchas ventajas, incluyendo entre otras:

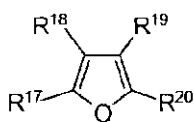
- la composición es una mezcla lista para usar de compuestos apropiados. Un usuario final no necesita hacer ninguna mezcla de los compuestos deseados.
- La composición no está clasificada como peligrosa y muestra buena estabilidad y vida útil.

- El uso de la presente composición en el proceso de impregnación es fácil y requiere menos costes de inversión: la etapa de impregnación se puede llevar a cabo con emisiones más bajas (el requisito de sistemas de llenado adaptados y similares es menos exigente) y la etapa de curado se puede realizar en equipo estándar.

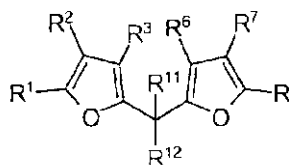
5 El producto de madera modificada obtenido muestra excelentes características de durabilidad, estabilidad dimensional y dureza superficial, y es por lo tanto un sustituto ideal de la madera dura tropical. Además, la madera huele como madera natural, muestra un aspecto más homogéneo y tiene una muy baja toxicidad acuática.

Ejemplo 3.

10 En este ejemplo se trató albura de pino escocés con compuestos según la invención que tienen la fórmula II' o V. Los compuestos con fórmula II se listan en la tabla 6. Los compuestos con fórmula V se listan en la tabla 7. Estos compuestos de furano se formularon en composiciones de impregnación similares a las explicadas en el ejemplo 1. Previamente a la impregnación los compuestos se diluyeron en un disolvente apropiado. Después de la impregnación y curado la madera mostró un WPG positivo que indica que los compuestos en la tabla 6 y 7 reaccionaron con la madera al curar a temperaturas por lo menos más altas de 70°C.



Fórmula II'



Fórmula V

15

Tabla 6

Compuesto	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	R ²⁰
1 2,5-bis(hidroximetil)furano	-CH ₂ OH	-H	-H	-CH ₂ OH
2 2,3,5-tris(hidroximetil)furano	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-H	-CH ₂ OH
3 alcohol 5-metil-2-furfurílico	-CH ₂ OH	-H	-H	-CH ₃
4 alcohol 3-hidroximetil-5-metil-2-furfurílico	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-H	-CH ₃
5 5-hidroximetil-2-furancarboxaldehído	-C(=O)H	-H	-H	-CH ₂ OH
6 3,5-hidroximetil-2-furancarboxaldehído	-C(=O)H	-CH ₂ OH	-H	-CH ₂ OH
8 4,5-hidroximetil-2-furancarboxaldehído	-C(=O)H	-H	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH
9 5-metil-2-furancarboxaldehído	-C(=O)H	-H	-H	-CH ₃
10 3-hidroximetil-5-metil-2-furancarboxaldehído	-C(=O)H	-CH ₂ OH	-H	-CH ₃

11	5-nitrofurfuraldehído	-C(=O)H	-H	-H	-NO ₂
12	2,5-bis(carboxaldehído)furano	-C(=O)H	-H	-H	-C(=O)H
13	3-hidroximetil-2,5-bis(carboxaldehído)furano	-C(=O)H	-CH ₂ OH	-H	-C(=O)H
14	4-hidroximetil-2,5-bis(carboxaldehído)furano	-C(=O)H	-H	-CH ₂ OH	-C(=O)H
15	ácido 5-hidroximetil-2-furoico	-COOH	-H	-H	-CH ₂ OH
16	ácido 5-metil-2-furoico	-COOH	-H	-H	-CH ₃
17	ácido 5-carboxaldehído-2-furoico	-COOH	-H	-H	-C(=O)H
18	ácido 2,5-furandicarboxílico	-COOH	-H	-H	-COOH
19	dicloruro de diácido de 2,5-furano	-C(=O)Cl	-H	-H	-C(=O)Cl
20	éster dimetílico de ácido 2,5-furandicarboxílico	-C(=O)OCH ₃	-H	-H	-C(=O)OCH ₃
21		-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-CH ₂ OH

5-hidroximetil-2-furfurilamina				
22 5-metil-2-furfurilamina	-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-CH ₃
23 5-carboxaldehído-2-furfurilamina	-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-C(=O)H
25 5-carboxi-2-furfurilamina	-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-COOH
26 2,5-bis-aminometilfurano	-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-CH ₂ NH ₂
27 furoato de 5-metil-2-vinilo	-C(=O)O-CH=CH ₂	-H	-H	-CH ₃
28 furoato de 5-tercbutil-2-vinilo	-C(=O)O-CH=CH ₂	-H	-H	-C ₄ H ₉
29 5-metil-2-vinilfurano	-CH ₂ =CH	-H	-H	-CH ₃
30 5-metil-2-furfurilideno acetona	-CH ₂ =CH-C(=O)-CH ₃	-H	-H	-CH ₃
31 5-metil-2-furiloxirano	-C ₂ H ₅ O	-H	-H	-CH ₃
32 (5-metil-furfuril)-vinil-éter	-O-CH=CH ₂	-H	-H	-CH ₃

33 furanacrilato de 5-hidroximetil-2-etilo	-CH ₂ -O-C(=O)-CH=CH ₂	-H	-H	-CH ₂ OH
34 bis-(2,5-isocianatometil)furano	-CH ₃ -N=C=O	-H	-H	CH ₃ -N=C=O
35 bis(2,5-isocianato)furano	-N=C=O	-H	-H	-N=C=O
36 alcohol 5-hidroximetil- α - (metil)furfurílico	-CH(OH)-CH ₃	-H	-H	-CH ₂ OH
37.	-CH ₃	-H	-H	-CH ₂ OH
38.	-C ₂ H ₅	-H	-H	-CH ₂ OH
39.	-CH ₂ =CH	-H	-H	-CH ₃
40.	-CH ₂ OH	-H	-H	-CH ₃
41.	-COOH	-H	-H	-CH ₃
42.	-C(=O)H	-H	-H	-CH ₃
43.	-C ₂ H ₃ O	-H	-H	-COOH
44.	-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-COOH
45.	-N=C=O	-H	-H	-COOH
46.	-N=C=O	-H	-H	-N=C=O
47.	-CH ₃ -N=C=O	-H	-H	-CH ₃ -N=C=O
48.	-C ₂ H ₃ O	-H	-H	-C ₂ H ₃ O

ES 2 380 062 T3

49.	-COOH	-H	-H	-COOH
50.	-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-CH ₂ NH ₂
51.	-C(=O)OCH ₃	-H	-H	-C(=O)OCH ₃
52.	-C(=O)OC ₂ H ₅	-H	-H	-C(=O)OC ₂ H ₅
53.	-CH ₂ OC(=O)H	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)H
54.	-CH ₂ OC(=O)CH ₃	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)CH ₃
55.	-CH ₂ OC(=O)CH=CH ₂	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)CH=CH ₂
56.	-CH ₂ OC(=O)C(-CH ₃)=CH ₂	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)C(-CH ₃)=CH ₂
57.	-C(=O)OCH ₃	-H	-H	-CH ₃
58.	-C(=O)OC ₂ H ₅	-H	-H	-CH ₃
59.	-CH ₂ OC(=O)H	-H	-H	-CH ₃
60.	-CH ₂ OC(=O)CH ₃	-H	-H	-CH ₃
61.	-CH ₂ OC(=O)CH=CH ₂	-H	-H	-CH ₃
62.	-CH ₂ OC(=O)C(-CH ₃)=CH ₂	-H	-H	-CH ₃
63.	-C(=O)OCH ₃	-H	-H	-CH ₂ NH ₂
64.	-CH ₂ =CH	-H	-H	-CH ₂ =CH
65.	-CH ₂ =CH	-H	-H	-N=C=O
66.	-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-C(=O)OCH ₃
67.	-N=C=O	-H	-H	-C(=O)OCH ₃
68.	-CH ₃ -N=C=O	-H	-H	-CH ₂ =CH

69.	-C(=O)OCH ₃	-H	-H	-CH ₂ =CH
70.	-CH ₂ OH	-H	-H	-CH ₂ =CH
71.	-COOH	-H	-H	-CH ₂ NH ₂
72.	-COOH	-H	-H	-N=C=O
73.	-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-C(=O)OCH ₃
74.	-C(=O)H	-H	-H	-CH ₃
75.	-C(=O)H	-H	-H	-C ₂ H ₅
76.	-N=C=O	-H	-H	-CH ₂ =CH
77.	-N=C=O	-H	-H	-C(=O)H
78.	-C(=O)OCH ₃	-H	-H	-NO ₂
79.	-C(=O)OCH ₃	-H	-H	-C ₂ H ₅ O
80.	-C(=O)OCH ₃	-H	-H	-CH ₂ NH ₂
81.	-C(=O)OCH ₃	-H	-H	-N=C=O
82.	-CH ₂ =CH	-H	-H	-CH ₃ -N=C=O
83.	-CH ₂ =CH	-H	-H	-C(=O)OCH ₃
84.	-CH ₂ =CH	-H	-H	-CH ₃
85.	-CH ₂ (-CH ₃)=CH	-H	-H	-CH ₃
86.	-CH ₂ (-CH ₃)=CH	-H	-H	-CH ₂ OH
87.	-CH ₂ =CH	-H	-H	-CH ₂ OH
88.	-CH ₂ OH	-H	-CH ₃	-CH ₂ OH

ES 2 380 062 T3

89.	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₃	-CH ₂ OH
90.	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₃	-CH ₃
91.	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH
92.	-CH ₃	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₃
93.	-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-CH ₃
94.	-CH ₂ NH ₂	-CH ₂ OH	-H	-CH ₃
95.	-CH ₂ NH ₂	-H	-CH ₂ OH	-CH ₃
96.	-CH ₂ NH ₂	-H	-CH ₂ OH	-CH ₂ NH ₂
97.	-CH ₂ NH ₂	-H	-CH ₃	-CH ₂ NH ₂
98.	-C(=O)H	-H	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH
99.	-C(=O)H	-H	-CH ₂ OH	-C(=O)H
100.	-C(=O)H	-H	-C(=O)H	-C(=O)H
101.	-C(=O)H	-CH ₂ OH	-H	-CH ₂ OH
102.	-CH=CH-C(=O)-CH ₃	-H	-H	-CH ₃
103.	-CH=CH-C(=O)-CH ₃	-H	-H	-CH ₂ OH
104.	-CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	-H	-H	-CH ₂ OH
105.	-CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	-H	-H	-CH ₃
106.	-CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	-H	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH
107.	-C(=O)H	-H	-CH ₂ =CH	-C(=O)H
108.	-C(=O)H	-H	-CH ₂ OH	-C(=O)H

109.	-C(=O)H	-H	-COOH	-C(=O)H
110.	-C(=O)H	-H	-C(=O)H	-C(=O)H
111.	-COOH	-H	-C ₂ H ₃ O	-COOH
112.	-COOH	-H	-CH ₂ NH ₂	-COOH
113.	-COOH	-H	-N=C=O	-COOH
114.	-CH ₃	-H	-CH ₃ -N=C=O	-CH ₃
115.	-CH ₃	-H	-O-CH=CH ₂	-CH ₃
116.	-CH ₂ NH ₂	-H	-CH ₂ OH	-CH ₂ NH ₂
117.	-CH ₂ OH	-CH ₃	-H	-CH ₂ OH
118.	-CH ₂ OH	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₂ OH
119.	-C(=O)H	-CH ₂ =CH	-H	-C(=O)H
120.	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH
121.	-CH ₂ OH	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ OH
122.	-C(=O)H	-CH ₂ =CH	-CH ₂ =CH	-C(=O)H
123.	-C(=O)H	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-C(=O)H
124.	-C(=O)H	-COOH	-COOH	-C(=O)H
125.	-C(=O)H	-C(=O)H	-C(=O)H	-C(=O)H
126.	-CH ₃	-CH ₃ -N=C=O	-CH ₃ -N=C=O	-CH ₃
127.	-CH ₃	-O-CH=CH ₂	-O-CH=CH ₂	-CH ₃
128.	-CH ₂ NH ₂	-C(=O)OCH ₃	-C(=O)OCH ₃	-CH ₂ NH ₂
129.	-CH ₂ NH ₂	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ NH ₂

TABLA 7

compuesto	R ¹	R ²	R ³	R ^b	R ^r	R ^s	R ¹¹	R ¹²
130.	-C(=O)OCH ₃	-H	-H	-H	-H	-C(=O)OCH ₃	-H	-H
131.	-C(=O)OC ₂ H ₅	-H	-H	-H	-H	-C(=O)OC ₂ H ₅	-H	-H
132.	-CH ₂ OC(=O)H	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)H	-H	-H
133.	-CH ₂ OC(=O)CH ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)CH ₃	-H	-H
134.	-CH ₂ OC(=O)CH=CH ₂	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)CH=CH ₂	-H	-H
135.	-CH ₂ OC(=O)C(-CH ₃)=C	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)C(-CH ₃)=C	-H	-H
136.	-C(=O)OCH ₃	-H	-H	-H	-H	-C(=O)OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃
137.	-C(=O)OC ₂ H ₅	-H	-H	-H	-H	-C(=O)OC ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃
138.	-CH ₂ OC(=O)H	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)H	-CH ₃	-CH ₃
139.	-CH ₂ OC(=O)CH ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
140.	-CH ₂ OC(=O)CH=CH ₂	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)CH=CH ₂	-CH ₃	-CH ₃
141.	-CH ₂ OC(=O)C(-CH ₃)=C	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ OC(=O)C(-CH ₃)=C	-CH ₃	-CH ₃
142.	-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ NH ₂	-H	-H
143.	-CH ₂ NH ₂	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ NH ₂	-CH ₃	-CH ₃
144.	-CH ₂ OH	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ OH	-H	-H
145.	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-H	-CH ₂ OH	-H	-CH ₂ OH	-H	-H

146.	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-H	-H
147.	-CH ₂ OH	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ OH	-H	-H
148.	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
149.	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-H
150.	-COOH	-H	-H	-H	-H	-COOH	-H	-H
151.	-N=C=O	-H	-H	-H	-H	-N=C=O	-H	-H
152.	-CH ₃ -N=C=O	-H	-H	-H	-H	-CH ₃ -N=C=O	-H	-H
153.	-C(=O)H	-H	-H	-H	-H	-C(=O)H	-H	-H
154.	-CH ₂ =CH	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ =CH	-H	-H
155.	-COOH	-H	-H	-H	-H	-COOH	-CH ₃	-CH ₃
156.	-N=C=O	-H	-H	-H	-H	-N=C=O	-CH ₃	-CH ₃
157.	-CH ₃ -N=C=O	-H	-H	-H	-H	-CH ₃ -N=C=O	-CH ₃	-CH ₃
158.	-C(=O)H	-H	-H	-H	-H	-C(=O)H	-CH ₃	-CH ₃
159.	-CH ₂ =CH	-H	-H	-H	-H	-CH ₂ =CH	-CH ₃	-CH ₃
160.	-CH ₃	-CH ₂ OH	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-H
161.	-COOH	-CH ₂ OH	-H	-H	-H	-COOH	-H	-H
162.	-N=C=O	-CH ₂ OH	-H	-H	-H	-N=C=O	-H	-H
163.	-CH ₃ -N=C=O	-CH ₂ OH	-H	-H	-H	-CH ₃ -N=C=O	-H	-H
164.	-C(=O)H	-CH ₂ OH	-H	-H	-H	-C(=O)H	-H	-H
165.	-CH ₂ =CH	-CH ₂ OH	-H	-H	-H	-CH ₂ =CH	-H	-H

Ejemplo 4

5 En otro ejemplo se impregnó e hizo reaccionar albura de pino (*pinus sylvestris*) con mezclas acuosas de 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), 2,3,5-tris(hidroximetil)furano (THMF), 2,2'-hidroximetildifurilmeta no (HMDM) y productos de condensación de BHMF, THMF y HMDM.

Un método para preparar esta resina incluía la hidroximetilación catalizada por ácido de alcohol furfurílico (FA). El método de preparación se describe en el ejemplo 2.

10 El presente ejemplo demuestra las propiedades del pino impregnado y que ha reaccionado con disoluciones acuosas de esta resina de furano. El procedimiento para impregnar la madera con la composición de impregnación, es decir, una disolución acuosa de la anteriormente preparada resina de furano, y la reacción a altas temperaturas es similar a la del ejemplo 1. Previamente a la dilución la resina se mezcló con catalizador de anhídrido maleico al 5%. Las muestras de madera se trataron e impregnaron con diferentes concentraciones acuosas de resina de furano. El porcentaje de ganancia de peso (WPG) se midió después del tratamiento. La durabilidad de la madera se ensayó después de 72 semanas en contacto con la tierra en un ensayo ENV 807. La figura 2 muestra la pérdida de peso después de 72 semanas en el ensayo de caja de suelo (EN807) en función del valor de WPG. Los valores de este ensayo se evaluaron según el método EN350. Según el método EN350 (determinación de la clase de durabilidad) la madera tratada tiene un factor x entre 0 y 0,1. La madera con un factor x más bajo de 0,15 tiene una clase de durabilidad de 1, es decir, la más alta clase de durabilidad.

20 El módulo de elasticidad se evaluó según la prEN 408. El módulo de elasticidad se incrementó al aumentar el WPG. La figura 3 ilustra el módulo de elasticidad (MOE) en función del WPG.

Ejemplo 5

En otro ejemplo se impregnó e hizo reaccionar albura de pino radiata con mezclas acuosas de 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), 2,3,5-tris(hidroximetil)furano (THMF), 2,2'-hidroximetildifurilmetano (HMDM) y productos de condensación de BHMF, THMF y HMDM.

5 Un método para preparar esta resina incluye la hidroximetilación catalizada por ácido de alcohol furfúrico (FA). El método de preparación se describe en el ejemplo 2.

10 El presente ejemplo demuestra las propiedades del pino radiata impregnado y que ha reaccionado con disoluciones acuosas de esta resina de furano. El procedimiento para impregnar la madera con la composición de impregnación, es decir, una disolución acuosa de la anteriormente preparada resina de furano, y la reacción a altas temperaturas es similar a la del ejemplo 1. Previamente a la dilución la resina se mezcló con catalizador de anhídrido maleico al 5%. Las muestras de madera se trataron e impregnaron con diferentes concentraciones acuosas de resina de furano. El porcentaje de ganancia de peso (WPG) se midió después del tratamiento. La durabilidad de la madera se ensayó después de 20 semanas en contacto con la tierra en un ensayo ENV 807 (Tabla 8).

15 Tabla 8: Pérdida de masa de pino radiata modificado comparada con las muestras de referencia en el ensayo ENV807

Especie de madera	WPG (%)	Pérdida de peso después de 20 semanas (%)
Haya de referencia	-	57,3±2,4
Azobé de referencia	-	4,3±1,4
Pino escocés de referencia (albura)	-	26,8±3,6
Pino radiata de referencia	-	17,91±6,9
Pino radiata modificado	20	3,1±0,4
Pino radiata modificado	30	3,2±0,3
Pino radiata modificado	50	3,1±0,2
Pino radiata modificado	60	3,2±0,2
Pino radiata modificado	70	4,0±0,7
Pino radiata modificado	85	3,0±2,2

La modificación de la pared celular se puede visualizar con microscopía de fluorescencia. Con una longitud de onda de excitación de 488 o 688 nm el poli(alcohol furfúrico) se puede hacer fluorescente.

Ejemplo 6

20 En otro ejemplo se impregnó albura de pino y se hizo reaccionar con mezclas acuosas de 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), 2,3,5-tris(hidroximetil)furano (THMF), 2,2'-hidroximetildifurilmetano (HMDM) y productos de condensación de BHMF, THMF y HMDM.

Un método para preparar esta resina incluye la hidroximetilación catalizada por ácido de alcohol furfúrico (FA). El método de preparación se describe en el ejemplo 2.

25 El presente ejemplo demuestra las propiedades del pino radiata impregnado y que ha reaccionado con disoluciones acuosas de esta resina de furano. El procedimiento para impregnar la madera con la composición de impregnación, es decir, una disolución acuosa de la anteriormente preparada resina de furano, y la reacción a altas temperaturas es similar a la del ejemplo 1. Previamente a la dilución la resina se mezcló con catalizador de anhídrido maleico al 5%.

30 Como referencia se trató también albura de pino con un agente conservante de madera comercial CCA (cobre, cromo, arsénico).

La Tabla 9 da una comparación de toxicidad en unidades de toxicidad (TU) entre pino sin modificar, pino modificado con 20% de wpg y pino tratado con agente conservante de madera comercial CCA. Las unidades de toxicidad son

los valores recíprocos de EC_{50} s de *Daphnia Magna* después de 24 horas de exposición al agua de lixiviación de las muestras de madera. Este procedimiento se describe en el estándar OECDTG 202 (1984). El agua de lixiviación se produjo según el estándar europeo EN84.

5 Tabla 9: Comparación de toxicidad en unidades de toxicidad (TU) entre pino sin modificar, pino modificado con 20% de wpg y pino tratado con un agente conservante de madera comercial CCA.

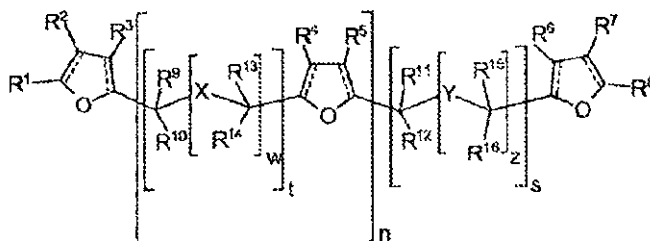
Muestra	TU
Albura de pino sin modificar (referencia)	<2
Albura de pino modificada (20% de wpg)	<2
Albura de pino tratada con CCA (10 kg/m ³)	>16

De la tabla 9 es evidente que la madera modificada según la invención no induce toxicidad para *Daphnia Magna* mientras que la madera tratada con CCA muestra un efecto tóxico en estos crustáceos.

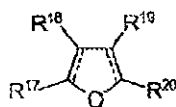
REIVINDICACIONES

1. Un método para modificar madera que comprende las etapas de:

a) impregnar dicha madera con una composición polimerizable que comprende un compuesto de fórmula I y/o fórmula II



Fórmula I



Fórmula II

5 en las que n es 0, 1, 2, 3, 4 o 5

en la que t y s son cada una independientemente 1 o 2,

en las que w y z son cada una independientemente 0 o 1,

en las que X e Y son cada una independientemente O, S o N-R²¹ y

10 en las que R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁸, R¹⁹, R²¹ son cada uno independientemente hidrógeno o se seleccionan del grupo que comprende alquilo de C₁-C₂₀, carboxaldehído, hidroxialquilo, carboxilo, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, hidrosialquifurilalquilo, alquiloxi, alcoxialquilo, alquilcarbonilalquenilo, alquilcarboniloxialquilo, alquiloxicarbonilalquenilo, alquenilcarboniloxialquilo, oxiranilo, isocianato, isocianato-alquilo, alquilcarboxi, alquenilcarboxi, alquilcarbonilo, alquenilcarbonilo, halocarbonilo, haloalquilo, haloarilo, haloalquenilo, imino, tioalquilo, alquiltioalquilo, ciano y cualquiera de sus mezclas,

15 en las que cada grupo está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C₁-C₂, alquenilo de C₂-C₄, alquínilo de C₂-C₄, hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, alquifurilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo, y tiol,

20 en las que R¹, R⁸, R¹⁷ y R²⁰ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que comprende, carboxaldehído, hidroxialquilo, carboxilo, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, hidroxialquifurilalquilo, alquiloxi, alcoxialquilo, alquilcarbonilalquenilo, alquilcarboniloxialquilo, alquiloxicarbonilalquenilo, alquenilcarboniloxialquilo, oxiranilo, isocianato, isocianato-alquilo, alquilcarboxi, alquenilcarboxi, alquilcarbonilo, alquenilcarbonilo, halocarbonilo, haloalquilo, haloarilo, haloalquenilo, imino, tioalquilo, alquiltioalquilo, ciano y cualquiera de sus mezclas,

25 en las que cada grupo está opcionalmente substituido con uno o más substituyentes seleccionados de alquilo de C₁-C₂, alquenilo de C₂-C₄, alquínilo de C₂-C₄, hidroxilo, carboxilo, nitro, amino, alquifurilo, hidroxialquifurilalquilo, isocianato, formilo, halocarbonilo y tiol y

en las que la línea de puntos representa un doble enlace,

en el que dichos compuestos son solubles en agua, y

30 en el que dicha composición comprende agua y comprende adicionalmente un catalizador que es una sal de amonio, un ácido orgánico, un anhídrido, un ácido inorgánico, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, nitrato de magnesio, cloruro de cinc, nitrato de cinc, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de

aluminio o cualquiera de sus mezclas.

y

b) hacer reaccionar dicha madera impregnada a una temperatura entre 70 y 200°C.

- 5 2. Un método según la reivindicación 1, en el que dicha madera impregnada se hace reaccionar en la etapa b) a una temperatura entre 70 y 150°C durante 1 a 48 horas.
3. Un método según la reivindicación 1 o 2, en el que dicha composición se aplica a una carga entre 25 y 1000 kg por m³ de madera.
4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente la etapa de secar dicha madera impregnada previamente a hacerla reaccionar hasta un contenido de humedad entre 1 y 50%.
- 10 5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha madera se impregna en la etapa a) con una composición polimerizable que comprende un compuesto seleccionado del grupo que comprende 2,5-bis(hidroxiometil)furano; 2,3,5-tris(hidroxiometil)furano; alcohol 5-metil-2-furfurílico; alcohol 3-hidroxiometil-5-metil-2-furfurílico; 2,2'-(hidroxiometil)difurilmetano; 2,2',3,3'-(hidroxiometil)difurilmetano; 2,2',4,4'-(hidroxiometil)difurilmetano; alcohol 5-hidroxiometil- α -(metil)furfurílico; 5-hidroxiometil-2-furancarboxaldehído; 3,5-hidroxiometil-2-furancarboxaldehído; 4,5-hidroxiometil-2-furancarboxaldehído; 5-hidroxiometil-2-furfurilamina; 5-metil-2-furfurilamina; 5-carboxaldehído-2-furfurilamina; 5-carboxi-2-furfurilamina; 2,5-bis(aminometil)furano; 5-hidroxiometil-2-furancarboxaldehído, y 5-hidroxiometil-2-furfurilamina, o cualquiera de sus mezclas.
- 15 6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha madera se impregna en la etapa a) con una composición polimerizable que comprende un compuesto seleccionado del grupo que comprende 2,5-bis(hidroxiometil)furano (BHMF); 2,3,5-tris(hidroxiometil)furano (THMF); 2,2'-(hidroxiometil)difurilmetano (HMDM); 2,2',3,3'-(hidroxiometil)difurilmetano; 2,2',4,4'-(hidroxiometil)difurilmetano, 5-hidroxiometil-2-furancarboxaldehído, y 5-hidroxiometil-2-furfurilamina, 2,5-bis(aminometil)furano, o cualquiera de sus mezclas.
- 20 7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha madera se impregna en la etapa a) con una composición polimerizable que comprende un compuesto seleccionado del grupo que comprende 2,5-bis(hidroxiometil)furano (BHMF); 2,3,5-tris(hidroxiometil)furano (THMF); 2,2'-(hidroxiometil)difurilmetano (HMDM); y opcionalmente sus productos de condensación, o sus mezclas.
- 25 8. Un método según la reivindicación 7, en el que dichos compuestos se obtienen por hidroximetilación de por lo menos un compuesto de alcohol furfurílico con una fuente de formaldehído.
9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho compuesto de fórmula I y/o fórmula II está presente en una cantidad entre 3 y 100% en peso.
- 30 10. La madera obtenida por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que tiene un porcentaje de ganancia de peso (WPG) de por lo menos 10%.
- 35 11. El uso de la madera según la reivindicación 10 como mangos de cuchillo, utensilios de cocina (cucharas, tenedores, tablas de cortar, boles), muebles, entarimado interior, encimeras, partes de construcción (imposta, cornisa, entablado de paredes, alfeizares, marcos, carpintería), partes de barcos (armazones, entablado, cubiertas, barandillas, entarimado, molduras de cubierta, entarimado de cubierta, muebles, accesorios), artículos marinos (muelles, embarcaderos, trampas para langosta, palos de presa), artículos de exterior (muebles, terrazas, rampas y escaleras, pasarelas, paseos marítimos, equipo de patio de recreo), partes de puentes (vigas, barandillas, piso), culatas y empuñaduras de pistola, partes de instrumentos musicales (teclas de piano, cejillas y puentes de violines y guitarras), traviesas de ferrocarriles, listones de torre de refrigeración, postes de servicios públicos, pasarelas exteriores, entarimado, maderas pesadas, postes, estacas, artículos de autopista (postes de guardarrail, placas de guardarrail, postes de señales, postes de luz), recipientes (depósitos, cubos), partes de máquinas (listones de cinta transportadora, guías de sierra, tabla de mesa de sierra y cepilladora), partes de carpintería de obra (marcos de ventana, puertas).
- 40

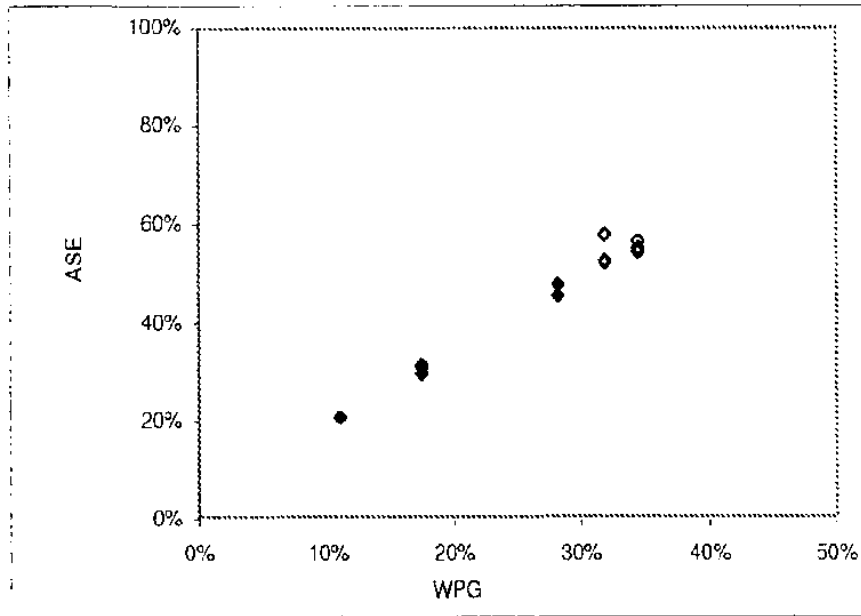


FIG. 1

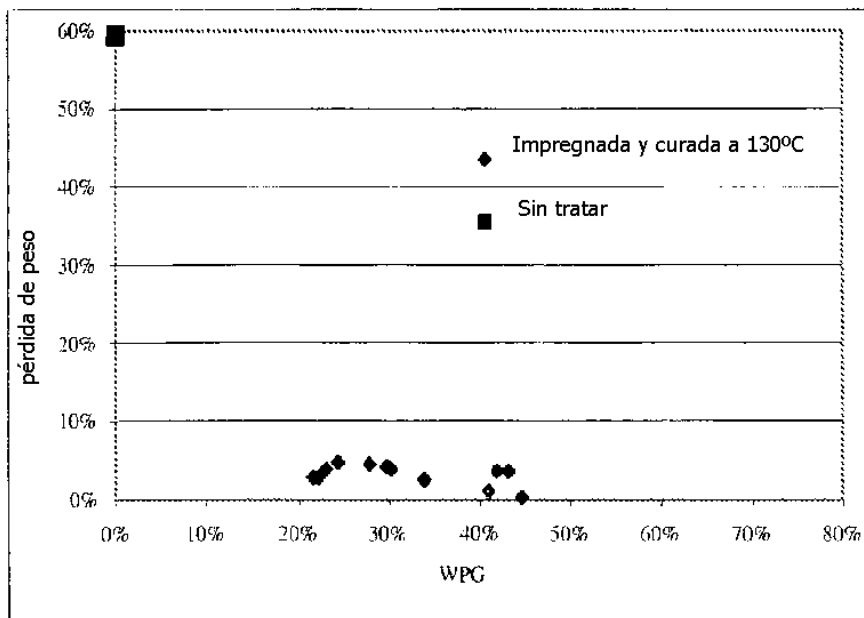


FIG. 2

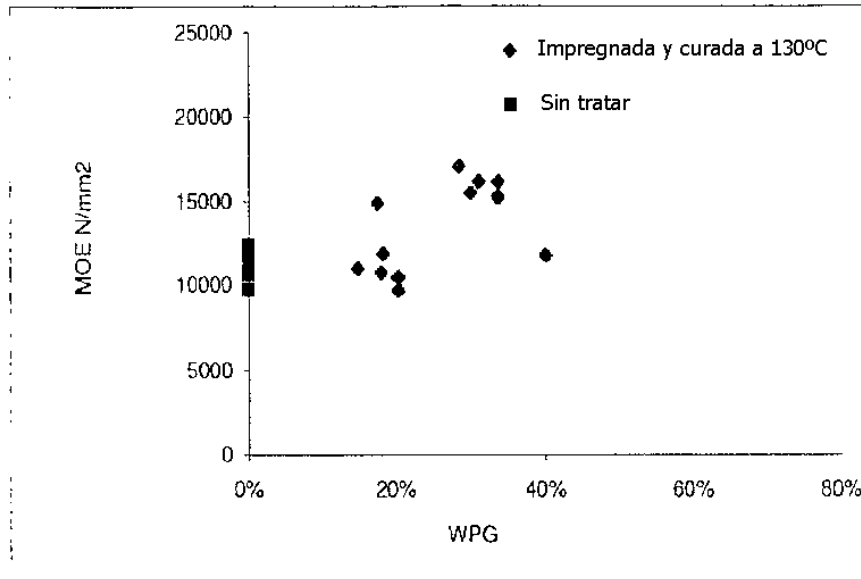


FIG. 3