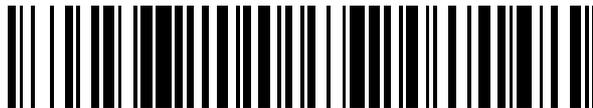


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 363**

21 Número de solicitud: 201300587

51 Int. Cl.:

B27K 3/38 (2006.01)

B27K 3/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.06.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.12.2014

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDADE DE VIGO (100.0%)
Campus Universitario, s/n
36310 Vigo (Pontevedra) ES**

72 Inventor/es:

**MOLDES MOREIRA, Diego;
FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, María y
SANROMÁN BRAGA, María Ángeles**

54 Título: **Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera**

57 Resumen:

La presente invención consiste en un procedimiento para proporcionar hidrofobicidad a la madera o productos madereros mediante un tratamiento químico-enzimático. Dicho tratamiento consiste en la aplicación de enzimas oxidasas, preferentemente lacasas, y de un compuesto fenólico con un grupo hidrofóbico a la madera o a un producto maderero bajo unas condiciones ambientales determinadas. En dichas condiciones, el enzima promueve la unión del compuesto con grupo hidrofóbico a la madera o producto maderero confiriendo la propiedad del compuesto a la madera o producto maderero tratado. La unión de este modo es permanente ya que el compuesto hidrofóbico se une a la madera mediante enlaces químicos estables, evitando su arrastre en posteriores lavados. Este tratamiento permite dotar a la madera de una mayor resistencia a la humedad, lo cual mejora su aplicación, debido al incremento de su estabilidad dimensional y su durabilidad.

ES 2 525 363 A1

DESCRIPCIÓN**Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera****Sector de la técnica**

- 5 La invención se encuadra en el sector de tratamiento de materiales, concretamente en aquellos relativos a la madera y productos madereros con objeto de mejorar sus propiedades.

Estado de la técnica

- 10 La madera es un tejido producido por los vegetales leñosos, que está formada por células de anatomía tubular unidas entre sí. Esta característica le confiere, junto a su composición química, sus particulares propiedades, que hacen de la madera un material con multitud de aplicaciones.

- 15 La madera, en su estado natural, presenta determinadas características no deseables para algunas finalidades. De entre las más importantes se encuentran su reducida estabilidad dimensional y su susceptibilidad a la degradación por los llamados hongos de podredumbre de la madera (Mai et al., 2004; Kudanga et al., 2010a). Ambas características están relacionadas con el contenido en agua de la madera, ya sea de forma directa o indirecta. Así, en el caso de la estabilidad dimensional, la higroscopicidad natural de la madera permite que absorba en su estructura una importante cantidad de agua provocando cambios en su volumen. Los ciclos de dilatación y contracción producidos por los cambios en el contenido de agua de la madera pueden alterar su estructura e incluso provocar la rotura de la misma (Rowell, 2005). Respecto a la biodegradación por parte de algunas especies de hongos, es necesaria una humedad mínima de un 20% aproximadamente para que las especies biodegradadoras puedan germinar y crecer conforme se alimentan de los componentes de la madera; de modo que la humedad no es negativa para la protección de la madera por sí misma, sino que ejerce un efecto indirecto ya que aporta las condiciones ambientales para que los agentes biodegradadores puedan actuar (Forest Products Laboratory, 2007). Por este motivo, en muchas ocasiones se trata de evitar la biodegradación de la madera con compuestos fungicidas. Existen diversas tipologías de estos productos: hidrosolubles, hidrodispersables, orgánicos, orgánicos naturales, mixtos, etc. Cada tipología puede presentar diversos agentes activos, todos regulados por estrictas normas que tratan de evitar su uso excesivo debido a su carácter tóxico. Alguno de estos agentes activos son: sales CCB (cromo, cobre y boro), sales CCA (cromo, cobre y arsénico), sales E (cobre y azoles), creosotas, etc. (Forest Products Laboratory, 2007; Antwi-Boasiako y Atwery-Obeng, 2012; Humar et al., 2008; Schultz et al., 2007).

- 30 Con el objetivo de aportar hidrofobicidad a la madera y productos madereros, estos materiales son habitualmente tratados con diferentes compuestos químicos: resinas o ceras, principalmente (Temiz et al., 2008). En ocasiones estos compuestos se pueden "lavar" con el paso del tiempo, dependiendo de la agresividad del ambiente de exposición de la madera, lo que puede producir la pérdida de la hidrofobicidad y hacer necesario nuevos tratamientos hidrófugos. Para evitar el humedecimiento de la madera también es posible aplicar tratamientos impermeabilizantes, aunque en este caso no se permite "respirar" a la madera de modo natural, es decir, ante un defecto en la capa impermeable el agua podría penetrar en la madera pero difícilmente sería eliminada.

- 45 Los tratamientos de madera se llevan a cabo por diversas metodologías, siendo las más empleadas: pulverización, pincelado, inmersión y tratamientos con presión (autoclave). Se ha

de seleccionar la metodología en función de la necesidad del tratamiento, ya sea superficial o en profundidad, y del producto a aplicar.

No existen métodos que eviten los problemas derivados de los tratamientos más convencionales: lavado del agente activo, necesidad de repetir el tratamiento y liberación al medio ambiente de los compuestos lavados.

Algunas de las alternativas que se aplican hoy en día son:

- Tratamiento térmico: exposición de la madera a altas temperaturas (180-260°C) en atmósfera inerte con baja cantidad de oxígeno (Ayadi et al., 2003)
- Tratamiento de furfurilación: modificación de la madera con ácido furfurílico.
- Tratamiento de benzoilación (Evans et al., 2002).
- Tratamiento de acetilación: acetilación de los grupos hidroxilo de la madera.

Estos tratamientos suelen mejorar la hidrofobicidad de la madera pero también pueden producir en ocasiones pérdidas en las propiedades mecánicas o colores no deseados.

Se han descrito en los últimos años determinados tratamientos enzimáticos en materiales lignocelulósicos, principalmente en pasta de papel, que han dado como resultado la unión de determinados compuestos de bajo peso molecular a dichos materiales. El mecanismo de este tratamiento enzimático está basado en la activación previa de un compuesto de bajo peso molecular mediante un enzima oxidativa (lacasa o peroxidasa) en presencia del material lignocelulósico. De este modo el compuesto activado por el enzima posee la capacidad de unirse químicamente al material pudiendo conferirle nuevas propiedades en función de su composición química (Chandra et al., 2002a; Chandra et al., 2002b; Chandra et al., 2004a; Chandra et al., 2004b; Liu et al., 2009; Elegir et al., 2008; García-Ubasart et al., 2011).

Se han descrito diferentes aplicaciones de estos enzimas, desde la degradación de contaminantes hasta la síntesis de compuestos orgánicos. Pero es en el ámbito de la pasta de papel dónde este tipo de tratamientos enzimáticos han sido objeto de un profundo estudio en los últimos años. Ya sea de una forma premeditada o no, se ha observado en diferentes casos la unión de diversos compuestos fenólicos a la pasta de papel tras un tratamiento enzimático.

Basándose en este aspecto se han descrito algunas patentes relacionadas con la posible modificación de las propiedades de la pasta de papel, de entre las que cabe destacar la de Colom Pastor et al. (2011). Estos tratamientos están pensados para productos exclusivamente papeleros, en los que la celulosa supone la totalidad o casi la totalidad de la composición de las fibras, a diferencia de la madera que tiene un contenido en lignina considerable, de un 20-30%.

En el caso de la madera, que como se ha comentado posee una composición más heterogénea que la pasta de papel, estos tratamientos enzimáticos son más anecdóticos y no se han explorado en detalle, aunque sí se han conseguido algunos resultados interesantes (Park et al., 2001; Schroeder et al., 2007; Widsten et al., 2010; Kudanga et al., 2010b). Por ejemplo Kudanga et al. (2010a) han conseguido unir compuestos fluorados hidrofóbicos a madera de haya mediante un tratamiento enzimático. Sin embargo, el enzima no actúa directamente sobre estos compuestos sino que lo hace con la propia madera, la cual se "activa" y permite posteriormente que se unan los compuestos fluorados. De este modo se puede obtener madera con un pequeño grado de hidrofobicidad que aporta el flúor. En esta línea también se ha descrito recientemente un procedimiento para añadir yodo en la superficie de la madera con participación del enzima lacasa, igual que en el caso anterior, de un modo indirecto (Schubert et al., 2012). Esta modificación podría mejorar la resistencia de la madera ante

algunos microorganismos.

Descripción de la invención

El procedimiento descrito en el presente documento consiste en un tratamiento químico-enzimático que consigue hidrofobizar una superficie de madera. Dicho procedimiento consiste en la activación de un compuesto fenólico hidrofóbico mediante una reacción enzimática llevada a cabo por una oxidasa, preferentemente una lacasa. Este compuesto fenólico hidrofóbico activado tiene la capacidad de unirse a la madera de modo estable aportando a la madera su carácter hidrófugo. La unión es estable, de modo que no hay lavado o arrastre del compuesto hidrofóbico durante la vida de la madera tratada.

La aplicación de este nuevo procedimiento se puede realizar por los métodos convencionales de aplicación de tratamientos químicos de la madera (pulverización, pincelado, inmersión, autoclave, etc).

Se presenta una nueva aplicación de enzimas oxidativas que actúan sobre compuestos fenólicos hidrofóbicos, los cuales tienen posteriormente la capacidad de unirse a la madera o productos madereros confiriendo su hidrofobicidad a los mismos. Este nuevo tratamiento presenta las siguientes ventajas respecto a los convencionales:

- La unión del componente hidrofóbico a la madera es de carácter estable, de modo que resiste al lavado ante diferentes agentes. De este modo se evita la posible contaminación ambiental y la necesidad de repetir el tratamiento por este motivo.
- Todos los materiales empleados tienen origen natural o bien son derivados de productos naturales.
- El proceso se puede llevar a cabo bajo diversas condiciones ambientales, tanto de pH como de temperatura.
- El tratamiento se puede llevar a cabo del mismo modo que los tratamientos convencionales.
- El tratamiento se puede llevar a cabo en condiciones variadas de humedad de la madera, no siendo necesario que ésta esté seca.

Breve descripción de las figuras

En la figura 1 se puede observar el aspecto de una gota de agua tras unos segundos después del contacto inicial con madera de haya. Izquierda A: madera tratada con lauril galato y posteriormente extraída con solvente orgánico (acetona); Derecha B: madera tratada con lauril galato y lacasa, posteriormente extraída con solvente orgánico (acetona). La lacasa permite una unión estable de lauril galato en la madera confiriéndole hidrofobicidad a la misma.

En la figura 2 se observa el espectro infrarrojo de madera de haya a la que se le han realizado los tratamientos siguientes en el orden indicado:

- A. extracción con solvente orgánico (acetona), lavado con agua, inmersión con solución de lauril galato, extracción con solvente orgánico.
- B. extracción con solvente orgánico (acetona), lavado con agua, inmersión con solución de lacasa y lauril galato, extracción con solvente orgánico.
- C. Espectro infrarrojo del lauril galato puro

Se puede observar que los picos correspondientes al lauril galato se detectan en la madera en el caso de aplicar un tratamiento con lauril galato en presencia de lacasa, pero no en el caso de

aplicar el lauril galato sólo. Tras estos tratamientos se ha aplicado un procedimiento de extracción con acetona, lo que garantiza que el lauril galato detectado en la madera está unido de forma estable a la misma.

5

Descripción de una realización preferida

La invención consiste en la activación de un compuesto fenólico hidrofóbico mediante un enzima oxidativo; dicho compuesto activado se une luego de forma estable a la madera o un producto derivado de la misma, adquiriendo la madera o su producto derivado, la propiedad que le confiere el fenol, en este caso la hidrofobicidad. Ésta aporta mejoras en los potenciales usos de la madera y sus productos derivados ya que reduce algunos de los defectos naturales de este material, en concreto su estabilidad dimensional y la resistencia ante los hongos que producen su podredumbre, los cuáles necesitan una humedad mínima en la madera para su desarrollo.

10

El tratamiento de la madera mediante este método consta de las siguientes etapas:

- 1) Acondicionamiento de la madera para el tratamiento: consiste en el acondicionamiento normal de la madera antes de cualquier tratamiento que incluye etapas de limpieza y mecanizado (rebajado, perfilado, corte, etc).
- 2) Aplicación del tratamiento hidrofóbico: consiste en la aplicación del enzima oxidativa (lacasa preferentemente) y el compuesto fenólico hidrofóbico. Ésta se puede llevar a cabo de dos modos:
 - a) Un paso: preparación de la mezcla de enzima y compuesto hidrofóbico e impregnación de la mezcla sobre la superficie de la madera.
 - b) Dos pasos: impregnación de la madera con disolución del enzima y posterior aplicación de una disolución del compuesto fenólico hidrofóbico.

15

20

25

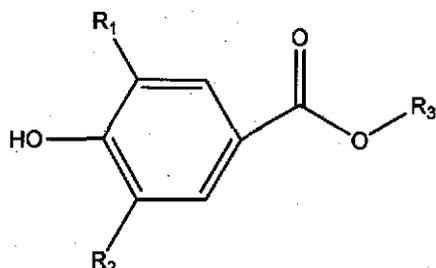
Como enzima se pueden utilizar oxidasas, preferentemente lacasas de los hongos *Trametes villosa* o *Myceliophthora thermophila*.

30

Como compuesto hidrofóbico se pueden emplear diversos compuestos fenólicos con capacidad de ser activados por el enzima seleccionado. Existen diversas estructuras químicas con potencial aplicación:

1. Estructuras derivadas del ácido gálico, generalmente empleadas en la industria alimentaria como antioxidantes:

35



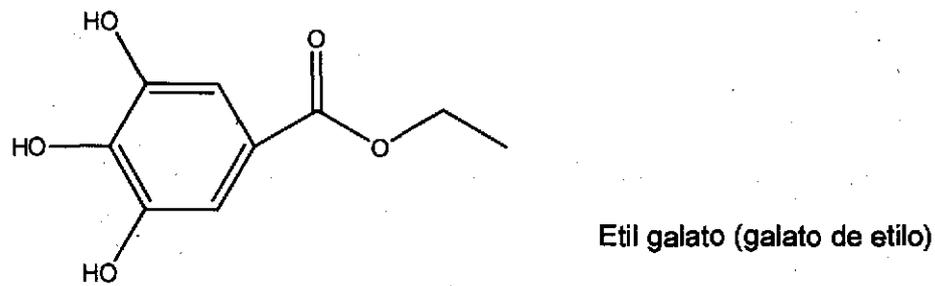
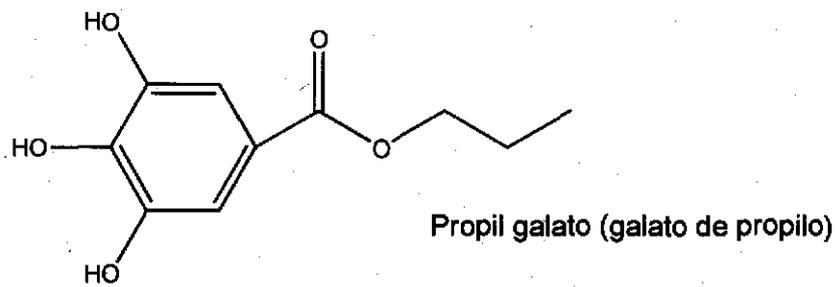
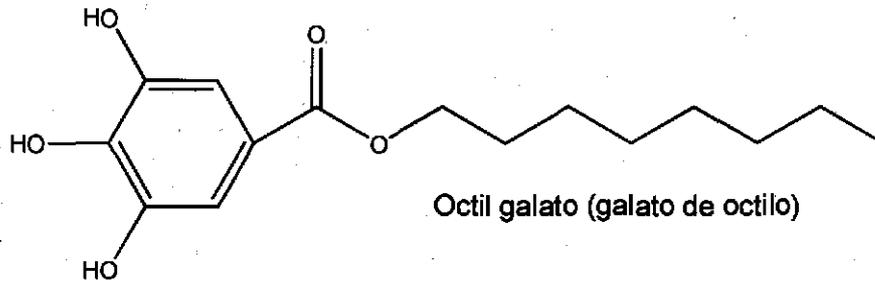
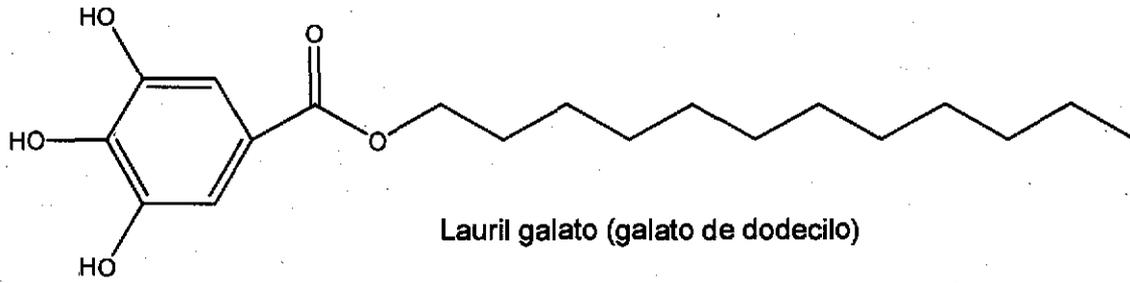
Estructura genérica:

R₁: H, OH, CH₃ o OCH₃

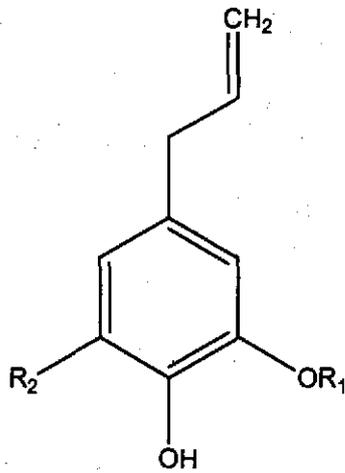
R₂: H, OH, CH₃ o OCH₃

R₃: cadena carbonada de n carbonos (1 < n < 14)

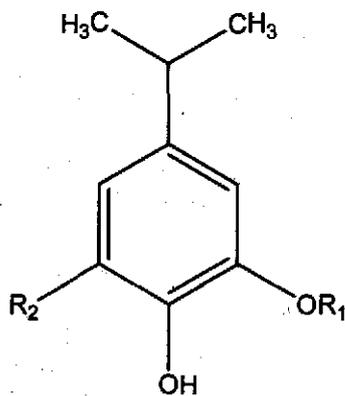
Estructuras recomendadas derivadas del ácido gálico, por orden de prioridad:



5 2. Estructuras tipo fenilpropanoide:



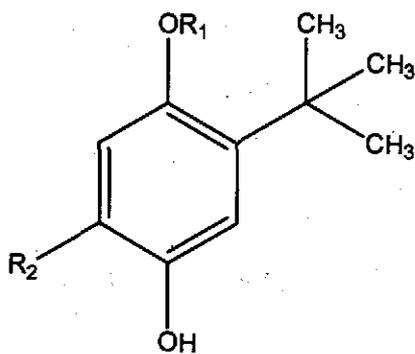
Estructura genérica:
 R_1 : H o CH_3
 R_2 : H, OH, CH_3 , o OCH_3



Estructura genérica:
 R_1 : H o CH_3
 R_2 : H, OH, CH_3 o OCH_3

5

3. Estructuras con tert-butilos



Estructura genérica:
 R_1 : H o CH_3
 R_2 : H o tertbutilo (C_4H_{10})

10

La aplicación, ya sea con el método de "un paso" o de "dos pasos" se ha de hacer en medio líquido con los diversos componentes disueltos en agua, aunque la adición de un solvente orgánico o un surfactante puede ser adecuada para mejorar la disolución del compuesto hidrofóbico y poder aumentar su concentración.

15

Las condiciones en las que se debe adicionar la disolución de enzima, y la disolución del compuesto hidrofóbico son: pH de 4 a 9 y temperatura de 20°C a 70°C. El pH se puede ajustar si es necesario con un ácido, una base o con un tampón (preferiblemente tampón citrato o

fosfato). La aplicación del tratamiento se puede llevar a cabo mediante las metodologías convencionales: pulverización, pincelado, inmersión o aplicación por presión (autoclave). Si la aplicación se realiza mediante inmersión o bien con sistema de presión el compuesto hidrofóbico se añade en una cantidad de entre 0,2g y 20g por cada kilogramo de madera seca.

5 Si la aplicación se realiza mediante pulverización o pincelado se añade el compuesto hidrofóbico en una solución de concentración comprendida entre 0,1 mM y 10 mM en una o varias aplicaciones

El tiempo de tratamiento para que éste resulte efectivo varía en función de las condiciones ambientales, del enzima y del compuesto hidrofóbico empleados, pudiendo variar entre 1 hora y 12 horas pero se recomienda que no menos de dos horas.

10

La dosis del enzima lacasa, varía en función de la tipología de tratamiento. En tratamientos exclusivamente superficiales es recomendable emplear una disolución de tratamiento que contenga una actividad de entre 0,1 y 10U/ml. En cambio, si el tratamiento se realiza en profundidad se recomienda una dosis de enzima de entre 1 y 40 U/g de madera seca. Si la aplicación se realiza mediante inmersión o bien con sistema de aplicación de presión la enzima añade en la cantidad necesaria para que su actividad se sitúe entre 1 y 100U/g de madera seca. Si la aplicación se realiza mediante pulverización o pincelado, en una o varias aplicaciones, se recomienda que la disolución contenga una actividad entre 0,1 y 10U/ml de enzima.

15

20

El grado de hidrofobización obtenido se puede medir, una vez tratada y seca la madera o el producto maderero, mediante la adición de una gota de líquido, preferentemente agua, a la superficie del material tratado. Se puede medir el tiempo necesario para que la absorción del líquido tenga lugar o bien el ángulo de contacto de la gota de agua con la superficie de la madera tratada, para lo que será necesario equipamiento específico.

25

Ejemplos:

Ejemplo 1: Tratamiento de madera de haya con lacasa de *Myceliophthora thermophila* y lauril galato.

Piezas de madera de haya (*Fagus sylvatica*) fueron sumergidas en una solución del compuesto fenólico hidrofóbico lauril galato en un rango de concentraciones entre 0,1 y 5mM con lacasa de *Myceliophthora thermophila* con un nivel de actividad de 10U/ml. El tampón empleado fue tampón fosfato pH 7,3 (100mM) con un 30% de acetona. La madera se sumergió a razón de 10ml de disolución/g de madera seca. El tratamiento se llevó a cabo durante 2 horas a 50°C.

30

Tras el tratamiento químico-enzimático, se realizó la extracción de las piezas de madera con acetona en Soxhlet siguiendo la norma TAPPI T-264. Las muestras de madera se situaron en un cartucho de celulosa adaptado para introducirse en un sistema Soxhlet. La extracción se realizó con 200ml de acetona en reflujo durante 8 horas, haciendo pasar la acetona por las muestras a razón de 4 ciclos por hora. Tras este proceso la madera se lavó con agua caliente para eliminar los restos de acetona. Posteriormente se introdujeron las piezas de madera en un matraz Erlenmeyer con 500ml de agua destilada que se introdujo en un baño hirviendo durante 1 hora. La madera se lavó y secó al aire.

35

40

Finalmente se analizó la hidrofobicidad de la madera mediante el análisis del ángulo de contacto de una gota de agua en la superficie de la madera.

En la Tabla 1 se muestran los resultados principales de estos experimentos. Se representan en la misma los ángulos de contacto iniciales de una gota de agua sobre las láminas de haya tratadas con un solución de lauril galato (0,1 a 5 mM) ó con lacasa y lauril galato (0,1 a 5 mM).

Tabla 1. Resultados del tratamiento de madera de haya con el nuevo procedimiento.

5

| Tratamiento | Concentración de lauril galato (mM) | | | | |
|------------------------|-------------------------------------|-------------|------------|--------------|-------------|
| | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 5,0 |
| Lauril galato | 45,2 ± 0,3 | 43,7 ± 6,3 | 49,1 ± 0,7 | 44,4 ± 0,0 | 41,4 ± 0,0 |
| Lauril galato + lacasa | 90,7 ± 7,4 | 110,9 ± 5,5 | 90,2 ± 1,9 | 104,8 ± 19,2 | 117,0 ± 4,3 |

Ejemplo 2: Retención de lauril galato en madera con diversos método de aplicación.

10

Diversas láminas de madera de dimensiones que rondaron 250x75mm y 250x120 mm fueron tratadas con solución de lauril galato mediante pincelado para estudiar el potencial grado de impregnación de dicho producto. Se emplearon maderas de pino (*Pinus pinaster*), roble (*Quercus robur*), castaño (*Castanea sativa*) y eucalipto (*Eucalyptus globulus*). La impregnación se hizo en varias aplicaciones o manos. Tras cada una de ellas la madera se pesó y se determinó el aumento de peso de la lámina. Los resultados de aumento de peso de las láminas tratadas se encuentran en la Tabla 2.

15

Tabla 2. Resultados de la retención de lauril galato aplicado mediante pincelado en diversas maderas.

20

| Nº de aplicaciones | Especie | Retención (g/m ²) |
|--------------------|-----------|-------------------------------|
| 1 | Pino | 98 ± 5 |
| 1 | Roble | 47 ± 4 |
| 1 | Castaño | 69 ± 25 |
| 1 | Eucalipto | 56 ± 3 |
| 2 | Pino | 137 ± 21 |
| 2 | Roble | 58 ± 3 |
| 2 | Castaño | 70 ± 25 |
| 2 | Eucalipto | 66 ± 7 |

A su vez también se hizo el estudio de la impregnación aplicando vacío y vacío con presión (tratamiento en autoclave). Los niveles de retención de la disolución de tratamiento fueron de 240 y 420 kg/m³ de madera.

Todos los valores obtenidos en estos estudios son similares a los valores de impregnación de diversos productos comerciales para tratamiento de madera.

5 Bibliografía

- Antwi-Boasiako C, Atweri-Obeng A. Leachability and efficacy of CCA, creosote and two durable hardwood extracts in *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.-treated stakes against termite attack. *Journal of the Indian Academy of Wood Science* 2012;9:14-22.
- 10 Ayadi N, Lejeune F, Charrier F, Charrier B, Merlin A. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh - und Werkstoff* 2003;61:221-6.
- Chandra RP, Felby C, Ragauskas AJ. Improving laccase-facilitated grafting of 4-hydroxybenzoic acid to high-kappa kraft pulps. *J Wood Chem Technol* 2004a;24:69-B1.
- 15 Chandra RP, Lehtonen LK, Ragauskas AJ. Modification of High Lignin Content Kraft Pulps with Laccase to Improve Paper Strength Properties. 1. Laccase Treatment in the Presence of Gallic Acid. *Biotechnol Prog* 2004b;20:255-61.
- Chandra RP, Ragauskas AJ. Elucidating the effects of laccase on the physical properties of high-kappa kraft pulps. *Progress in Biotechnology* 2002a;21:165-72.
- 20 Chandra RP, Ragauskas AJ. Evaluating laccase-facilitated coupling of phenolic acids to high-yield kraft pulps. *Enzyme Microb Technol* 2002b;30:855-61.
- Colom Pastor, J.F.; García Ubasart, J.; Roncero Vivero, M.B.; Vidal Lluçia, T. Procedimiento de fabricación de papel con encolado interno mediante un sistema enzima-mediador. 2011. ES2352495B1.
- 25 Elegir G, Kindl A, Sadocco P, Orlandi M. Development of antimicrobial cellulose packaging through laccase-mediated grafting of phenolic compounds. *Enzyme Microb Technol* 2008;43: 84-92.
- Evans PD, Owen NL, Schmid S, Webster RD. Weathering and photostability of benzoylated wood. *Polym Degrad Stab* 2002;76:291-303.
- Forest Products Laboratory. The encyclopedia of wood. New York: Skyhorse Pub, 2007.
- 30 Garcia-Ubasart J, Esteban A, Vila C, Roncero MB, Colom JF, Vidal T. Enzymatic treatments of pulp using laccase and hydrophobic compounds. *Bioresour Technol* 2011;102: 2799-803.
- Humar M, Bučar B, Pohleven F, Žlindra D. Influence of ethanolamine on lignin depolymerization and copper leaching from impregnated wood. *Wood Research* 2008;53:85-94.
- 35 Kudanga T, Nyanhongo GS, Guebitz GM, Burton S. Potential applications of laccase-mediated coupling and grafting reactions: A review. *Enzyme Microb Technol* 2011;48:195-208.

- Kudanga T, Prasetyo EN, Sipilä J, Guebitz GM, Nyanhongo GS. Reactivity of long chain alkylamines to lignin moieties: Implications on hydrophobicity of lignocellulose materials. *J Biotechnol* 2010;149:81-7.
- 5 Kudanga T, Prasetyo EN, Sipilä J, Nousiainen P, Widsten P, Kandelbauer A, et al. Laccase-mediated wood surface functionalization. *Engineering in Life Sciences* 2008;8:297-302.
- Kudanga et al. 2010a. Enzymatic grafting of functional molecules to the lignin model dibenzodioxocin and lignocellulose material. *Enzyme and Microbial Technology* 46: 271-280.
- 10 Kudanga T, Prasetyo EN, Widsten P, Kandelbauer A, Jury S, Heathcote C, et al. Laccase catalyzed covalent coupling of fluorophenols increases lignocellulose surface hydrophobicity. *Bioresour Technol* 2010b;101:2793-9.
- Liu N, Shi S, Gao Y, Qin M. Fiber modification of kraft pulp with laccase in presence of methyl syringate. *Enzyme Microb Technol* 2009;44:89-95.
- Mai C, Militz H. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds - A review. *Wood Sci Technol* 2004;37:453-61.
- 15 Mai C, Militz H, Kües U. Biotechnology in the wood industry. *Appl Microbiol Biotechnol* 2004;63:477-94.
- Rowell RM. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press - Taylor & Francis Group, 2005.
- 20 Schubert M, Engel J, Thöny-Meyer L, Schwarze F. W. M. R, and Ihssen J. Laccase-Catalyzed Iodination Protection of Wood from Microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol.* 2012, 78(20):7267
- Schultz TP, Nicholas DD, Preston AF. A brief review of the past, present and future of wood preservation. *Pest Manag Sci* 2007;63:784-8.
- 25 Temiz A, Alfredsen G, Eikenes M, Terziev N. Decay resistance of wood treated with boric acid and tall oil derivatives. *Bioresour Technol* 2008;99:2102-6.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera mediante la unión de forma estable de compuestos orgánicos hidrófugos que comprende las siguientes etapas,

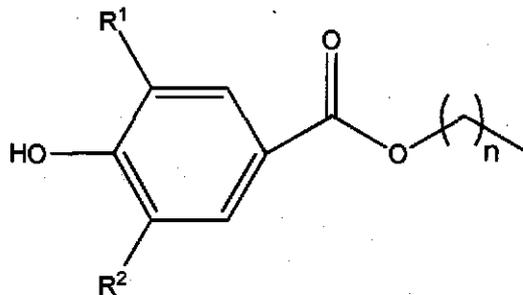
- 5
- a) un acondicionamiento del material de madera que mediante operaciones de limpieza o/y mecanizado,
 - b) un tratamiento del material de madera con una enzima oxidasa y un compuesto orgánico fenólico,
 - c) un lavado para retirar los subproductos generados en el tratamiento anterior.

10 2. Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera mediante la unión de forma estable de compuestos orgánicos hidrófugos que comprende las siguientes etapas,

- a) un acondicionamiento del material de madera que mediante operaciones de limpieza o/y mecanizado,
- b) un tratamiento del material de madera con una enzima oxidasa,
- c) un tratamiento del material de madera con un compuesto orgánico fenólico,
- 15 d) un lavado para retirar los subproductos generados en los tratamientos anteriores

3. Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera mediante la unión de forma estable de compuestos orgánicos hidrófugos, según reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el compuesto fenólico es una molécula seleccionada de las siguientes fórmulas:

a)



20

en donde:

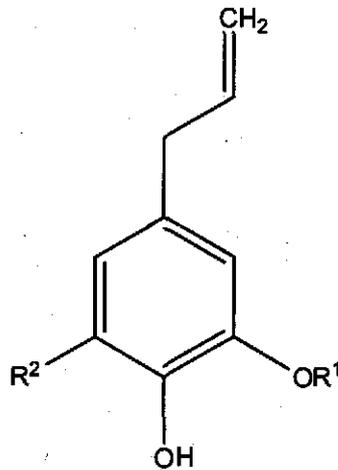
n es un número entero seleccionado de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14;

R¹ es un grupo seleccionado de: un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₅, un grupo hidroxilo, un grupo alcóxido C₁-C₅

25

R² es un grupo seleccionado de: un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₅, un grupo hidroxilo, un grupo alcóxido C₁-C₅

b)

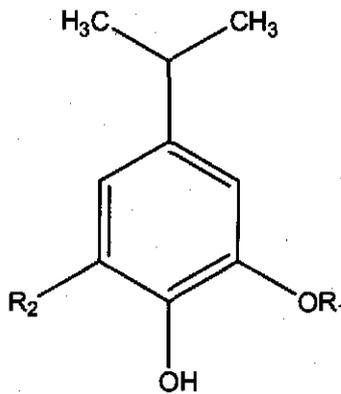


en donde:

R^1 es un grupo seleccionado de: un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_5

5 R^2 es un grupo seleccionado de: un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_5 , un grupo hidroxilo, un grupo alcóxido C_1-C_5 ,

c)

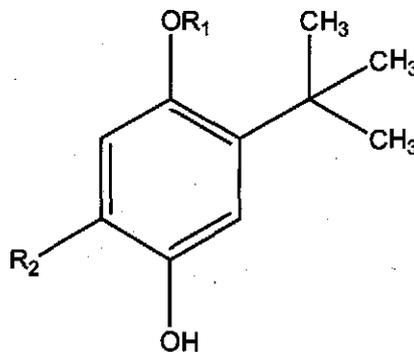


10 en donde:

R^1 es un grupo seleccionado de: un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_5

R^2 es un grupo seleccionado de: un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_5 , un grupo hidroxilo, un grupo alcóxido C_1-C_5 .

15 d)



R¹ es un grupo seleccionado de: un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₅

R² es un grupo seleccionado de: un átomo de hidrógeno, un grupo tertbutilo, un grupo isobutilo, un grupo n-butilo, un grupo alquilo C₁-C₅,

- 5 4. Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera mediante la unión de forma estable de compuestos orgánicos hidrófugos, según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplear una enzima oxidasa de tipo lacasa, producida por los hongos del grupo *Trametes* o del hongo *Myceliophthora thermophila* o bien por otros microorganismos modificados para producir dichos enzimas.
- 10 5. Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera mediante la unión de forma estable de compuestos orgánicos hidrófugos, según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los tratamientos del material de madera se realizan mediante operaciones de pulverización, inmersión o pincelado, o se realiza por medio de sistemas de aplicación de presión como un autoclave.
- 15 6. Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera mediante la unión de forma estable de compuestos orgánicos hidrófugos, según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto fenólico se añade en una cantidad de entre 0,2g y 20g por cada kilogramo de madera seca si la aplicación del mismo se realiza mediante inmersión o bien con sistema de presión.
- 20 7. Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera mediante la unión de forma estable de compuestos orgánicos hidrófugos, según reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por añadir el compuesto fenólico en una solución de concentración comprendida entre 0,1 mM y 10 mM en una o varias aplicaciones si la aplicación del mismo se realiza mediante pulverización o pincelado.
- 25 8. Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera mediante la unión de forma estable de compuestos orgánicos hidrófugos, según reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por añadir la enzima en la cantidad necesaria para que su actividad se sitúe entre 1 y 100U/g de madera seca si la aplicación del mismo se realiza mediante inmersión o bien con sistema de aplicación de presión.
- 30 9. Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera mediante la unión de forma estable de compuestos orgánicos hidrófugos, según reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por realizar el tratamiento a partir de una disolución que contiene entre 0,1 y 10U/ml de enzima, en una o varias aplicaciones si la aplicación del mismo se realiza mediante pulverización o pincelado.
- 35 10. Procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera mediante la unión de forma estable de compuestos orgánicos hidrófugos, según reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por utilizar como disolvente agua, una mezcla de agua con un disolvente orgánico miscible con el agua o una solución acuosa que contiene un surfactante.

Figura 1

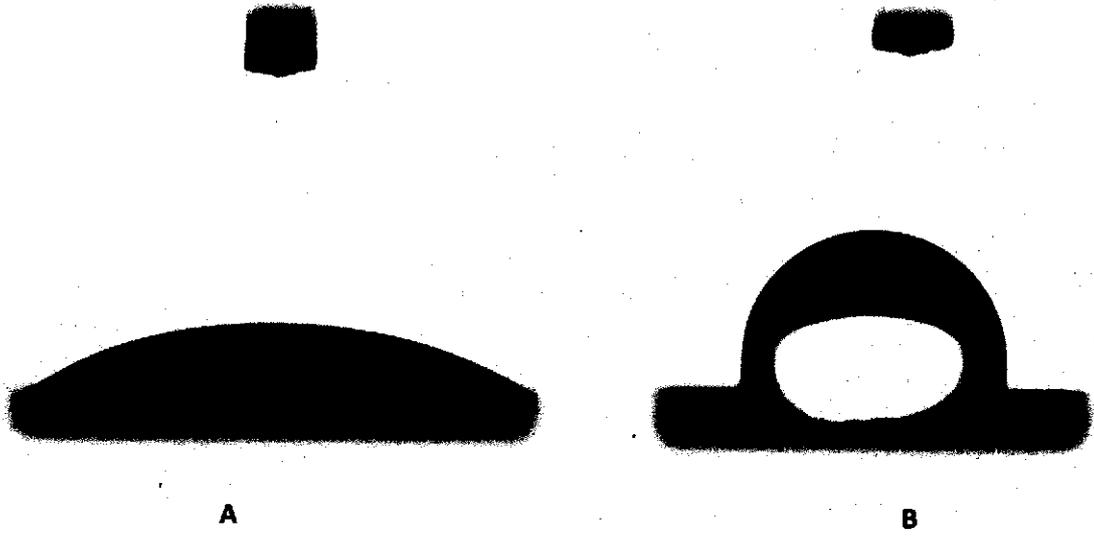
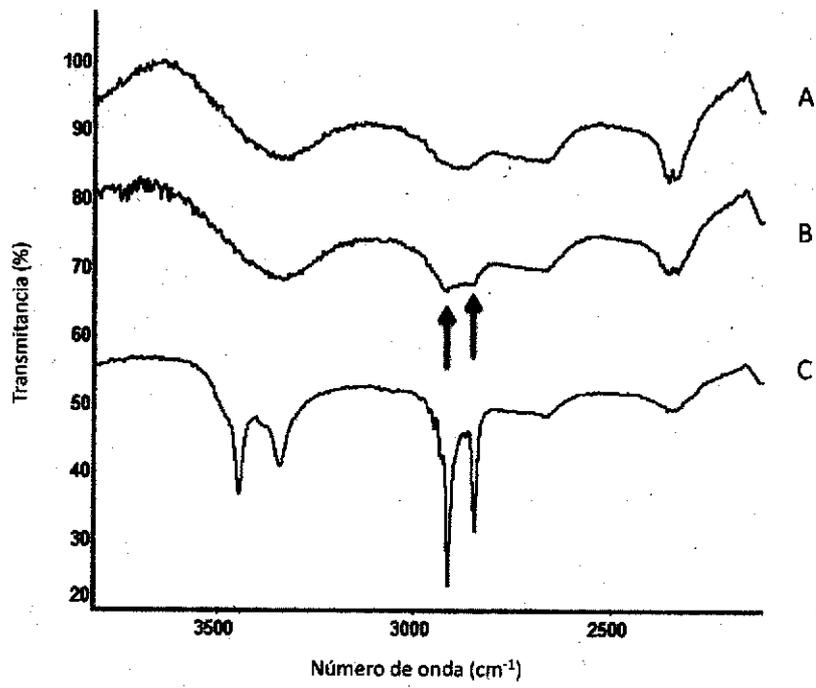


Figura 2





②① N.º solicitud: 201300587

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.06.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B27K3/38** (2006.01)
B27K3/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| X | KUDANGA, T. et al. "Laccase catalyzed covalent coupling of fluorophenols increases lignocelluloses surface hydrophobicity". Bioresource Technology, 2010, Vol. 101, páginas 2793-2799. Ver apartado 2.9. | 1,2,4-10 |
| X | SCHUBERT, M. et al. "Protection of Wood from Microorganisms by Laccase-Catalyzed Iodination". Applied Environmental Microbiology, 2012, Vol. 78, N. 20, páginas 7267-7275. Ver página 7268, columna 2, párrafos 2, 3 y 4, Ensayo Iso-L:Tabla 1, ensayo Iso-L. | 1,2,4-10 |
| X | GARCÍA-UBASART, J. et al. "Laccase-mediated coupling of nonpolar chains for the hydrophobization of lignocelluloses". Biomacromolecules, 2013, Vol. 14, páginas 1637-1644. Ver Resumen, página 1638, columna 2; Figura 1, compuesto <i>r4</i> . | 1-5 |
| A | SCHROEDER, M. et al. "Enzymatic coating of lignocellulosic surfaces with polyphenols. Biotechnology Journal, 2007, Vol 2, N. 3, páginas 334-341. Ver página 336. | 1-10 |
| A | KUDANGA, T. et al. "Reactivity of long chain alkylamines to lignin moieties: Implications on hydrophobicity of lignocelluloses materials". Journal of Biotechnology, 2010, Vol. 149, páginas 81-87. Ver Resumen. | 1-10 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
05.09.2014

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B27K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 05.09.2014

Declaración

| | | |
|---|---------------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 3 | SI |
| | Reivindicaciones 1,2,4-10 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones | SI |
| | Reivindicaciones 1-10 | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|--|-------------------|
| D01 | KUDANGA, T. et al. "Laccase catalyzed covalent coupling of fluorophenols increases lignocelluloses surface hydrophobicity". <i>Bioresource Technology</i> , 2010, Vol. 101, páginas 2793-2799. | 30.12.2009 |
| D02 | SCHUBERT, M. et al. "Protection of Wood from Microorganisms by Laccase-Catalyzed Iodination". <i>Applied Environmental Microbiology</i> , 2012, Vol.78, N. 20, páginas 7267-7275. | 03.08.2012 |
| D03 | GARCÍA-UBASART, J. et al. "Laccase-mediated coupling of non polar chains for the hydrophobization of lignocelluloses". <i>Biomacromolecules</i> , 2013, Vol. 14, páginas 1637-1644. | 09.04.2013 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera mediante tratamiento de dicho material con una enzima oxidasa y un compuesto orgánico fenólico y posterior lavado.

El documento D01 divulga un procedimiento para mejorar la hidrofobicidad de materiales lignocelulósicos, como pueden ser láminas de haya, mediante unión covalente de fluorofenoles catalizada con enzimas tipo lacasa. Las láminas de madera se someten a una fase de limpieza con acetona, preoxidación con enzimas lacasa, incubación con diversos compuestos fluorofenólicos en una concentración 5mM, y lavado con etanol para la mejora de su hidrofobicidad (ver apartado 2.9.).

El documento D02 divulga un procedimiento de tratamiento de muestras de madera llevado a cabo mediante acondicionamiento de las muestras a una determinada temperatura y humedad y eliminación de microorganismos, tratamiento con enzimas tipo lacasa (10 Uml-1) y el compuesto orgánico fenólico isoeugenol (4 mM) y posterior lixiviado de las muestras con agua para la eliminación de restos de reactivos (ver página 7268, columna 2, párrafos 2, 3 y 4, Ensayo Iso-L: Tabla 1, ensayo Iso-L).

Por lo tanto, la invención tal y como está definida en las reivindicaciones 1, 2 y 4-10 de la solicitud carece de novedad a la luz de lo divulgado en cualquiera de dichos documentos D01 o D02 considerado por separado (Art. 6.1 LP 11/1986).

En relación a la reivindicación 3, relativa a un procedimiento para dotar de hidrofobicidad materiales de madera donde el compuesto fenólico que se utiliza como reactivo junto a la enzima son los fenoles de formula general "a", "b" ó "c" recogidos en la solicitud, se reconoce novedad pero no así actividad inventiva. Dado que es conocido en el estado de la técnica procedimientos de mejora de la hidrofobicidad de fibras de lino o celulosa con diferentes contenidos de lignina, mediante tratamiento de las fibras con el fenol dodecil 3,4,5-trihydroxybenzoate (compuesto concordante con el de formula general "a" definido en la solicitud) y enzimas tipo lacasa (ver documento D03: Resumen, página 1638, columna 2; Figura 1, compuesto r4), se considera que un experto en la materia podría llevar a cabo sin necesidad de un esfuerzo inventivo el mismo procedimiento recogido dicho documento D03 sobre otros materiales lignocelulosicos con un mayor contenido de lignina como es la madera, con el mismo fin de mejorar su hidrofobicidad, con una razonable expectativa de éxito.

Por lo tanto, la invención definida en la reivindicación 3 carece de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).