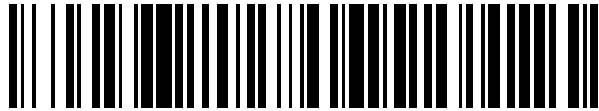


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 460**

51 Int. Cl.:

B27K 3/02	(2006.01)
B27K 3/34	(2006.01)
B27K 5/00	(2006.01)
C08H 8/00	(2010.01)
B27K 3/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2009 PCT/GB2009/000268**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2009 WO09095687**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2009 E 09706379 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2242624**

54 Título: **Procedimiento para acetilación de madera**

30 Prioridad:

01.02.2008 GB 0801880
13.08.2008 GB 0814785
18.12.2008 GB 0823012

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2017

73 Titular/es:

TITAN WOOD LIMITED (100.0%)
Brettenham House, 19 Lancaster Place
London, WC2E 7EN, GB

72 Inventor/es:

GIOTRA, KAPIL

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 611 460 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para acetilación de madera

5 La presente invención se relaciona con la modificación de componentes de madera, y en particular la modificación de especies de maderas sólidas, no durables por acetilación, para mejorar características deseables tales como durabilidad, estabilidad dimensional, estabilidad a la luz ultravioleta y conductividad térmica. Se consideran generalmente las especies de maderas no durables como la madera blanda derivada de árboles coníferos, y maderas duras no durables tales como son descritas en las clases 4 y 5 de durabilidad BRE (véase abajo).

10 Los beneficios de la acetilación de maderas blandas sólidas, maderas duras sólidas no durables y chapas de madera (de aquí en adelante denominadas colectivamente como madera) han sido estudiadas extensivamente en una escala de laboratorio y documentadas en publicaciones académicas y comerciales. Definida de forma amplia, la acetilación de madera resulta en la conversión de grupos hidroxilo en componentes de madera a grupos acetilo. De esta forma esta modificación química tiene efecto de convertir grupos hidroxilo hidrofílicos a grupos acetilo hidrófobos.

15 La documentación de la técnica anterior se ha centrado principalmente en las mejoras en la durabilidad y estabilidad dimensional de pequeñas piezas de madera primariamente para investigaciones de laboratorio y son de significancia comercial pequeña. La durabilidad es esencialmente la resistencia de la madera a procesos naturales de pudrición, tales como los provocados por hongos, mientras se puede describir la estabilidad dimensional como una reducción en el hinchamiento y encogimiento cuando se somete la madera a ciclos de hinchamiento por agua, o por humedad, seguida por secado.

20 En trabajos anteriores de acetilación de madera (Forest Products Journal, Feb 1964, página 6, Goldstein, Dreher y Cramer), se disolvió anhídrido acético en diluentes, tales como xileno y tolueno, para asistir la penetración de pino ponderosa, arce de azúcar y roble blanco. La capacidad de aplicación de esta técnica no está dirigida a tamaños usados comercialmente de madera, donde la penetración del grano cruzado es esencial en términos de durabilidad y estabilidad dimensional. Adicionalmente, las corrientes de subproductos eran mezclas de mezclas difíciles de separar de anhídrido acético, ácido acético y xileno.

25 El procedimiento descrito en el documento europeo 213 252 está dirigido principalmente a la acetilación de fibras de madera y virutas, y no a tamaños comerciales de madera. Los ejemplos dados para madera sólida son de la aplicación del procedimiento en una escala de laboratorio a tamaños muy pequeños.

30 El documento europeo 680810 intenta dirigir la acetilación de madera sólida de dimensiones comerciales, pero al hacerlo se basa en una impregnación por anhídrido acético en la ausencia de control efectivo sobre el calor de reacción que es generado en la madera. Las temperaturas en la madera pueden por lo tanto elevar los niveles que pueden causar rompimiento interno y carbonización, que reducen significativamente la resistencia de la madera acetilada. El documento EP 680810 también se basa en el paso de caracterización de postratamiento de la madera acetilada con vapor. Los solicitantes han encontrado que esto es ineficaz en gran medida en eliminar, ácido acético residual.

35 El documento internacional WO 2005/077626 se ocupa casi exclusivamente de la acetilación de madera secada en horno, lo que significa que está libre de toda, excepto trazas de humedad. Mientras éste procedimiento puede ser aplicable a longitudes cortas de madera usadas en los experimentos reportados, la madera secada en horno es esencialmente desconocida en el mundo comercial, debido primariamente al daño causado por secado severo de longitudes comerciales, por ejemplo 2 a 4 metros. La aplicación del fluido de acetilación supercalentado a tamaños de madera comerciales, típicamente que contiene 12 a 20% de humedad, resulta en una generación rápida de calor que aumenta adicionalmente la temperatura alta del fluido de acetilación y que dirige la temperatura total dentro de la madera a niveles que pueden causar rompimiento y carbonización de la estructura interna de la madera.

45 El documento US 3094431 se relaciona con la acetilación de madera para mejorar sus propiedades con respecto a estabilidad dimensional y resistencia a la desintegración mientras que mantiene las otras cualidades inherentes de la madera. La acetilación implica impregnar la madera con anhídrido acético en un solvente de no hinchamiento inerte bajo presión a una temperatura elevada, y después secar la madera a un peso constante. El solvente usado es un solvente que no hincha madera aromática o solvente hidrocarburo alifático clorado inferior sustancialmente inmiscible con agua, miscible con anhídrido acético, que tiene un punto de ebullición de por lo menos 50 aproximadamente 80 °C.

55 Una deficiencia específica de la técnica anterior generalmente es llamada 'tratamiento de sobre'. Esto es ilustrado en "Acceptance Criteria for Acetylated Wood Preservative Systems" - Documento No AC297 publicado por ICC Evaluation Services el 1 de marzo de 2005. El tratamiento de sobre es la acetilación de madera cerca de su superficie, dejando el interior de la madera en un nivel inefectivo de acetilación o sin acetilación en absoluto. Se puede exponer directamente la madera acetilada a una profundidad inefectiva a la humedad cuando la pieza acetilada está cepillada, perfilada o cortada transversalmente. La madera acetilada permite que la humedad pase dentro y fuera de toda la sección transversal. En las partes acetiladas apropiadamente, la humedad encuentra paredes celulares protegidas y no pueden ser usadas para soportar el crecimiento de hongos. En partes pobremente

acetiladas o no acetiladas, la humedad se adhiere a las paredes celulares donde ayuda a los hongos podridos de madera. El resultado neto de la humedad que alcanza tales partes es que la madera se pudre desde el interior hacia afuera.

5 Otros tratamientos de preservación de madera comunes implican el uso de arsenato de cobre cromado (CCA), sales de cobre cuaternarias, pentaclorofenol, y creosota, pero a diferencia de la acetilación, estos tratamientos son llevados a cabo a temperatura ambiente y no implican reacciones exotérmicas.

10 Las publicaciones sobre acetilación de madera generalmente se ocupan de la química fundamental y las propiedades de la madera obtenida: éstas publicaciones proporcionan poca orientación en cómo lograr eficiencia volumétrica en la reacción de acetilación de madera, poca guía en cómo iniciar la reacción excepto por la aplicación cruda de calor, poca orientación en cómo disipar el calor generado por la reacciones exotérmicas y ninguna orientación en cómo perfilar la temperatura alrededor de una multiplicidad de piezas de madera apiladas en un reactor de manera que se obtenga la acetilación uniforme en cada pieza, y a través de cada pieza, y para cada pieza en el reactor.

15 La mayoría del trabajo que aparece en la literatura y en documentos de patentes anteriores es relevante solamente para la durabilidad y estabilidad dimensional de muestras pequeñas, preparadas de laboratorio de madera. Estos estudios son esencialmente silenciosos en la incorporación, o el logro, de estas propiedades deseables cuando son acetiladas piezas de madera más grandes, tal como sería comúnmente usado en la industria de la construcción y comercios.

20 De esta forma, el problema técnico que va a ser solucionado es la penetración uniforme de piezas de madera de tamaños comerciales por anhídrido acético que usa únicamente la penetración lograda perpendicular al grano, y el manejo del calor de reacción. La falla en el manejo de calor dentro de la madera, especialmente en el núcleo, como mínimo, resultará en reducciones de resistencia en la madera acetilada o en acetilación parcial. El peor de los casos, resultará en la carbonización directa de la madera debido al calor de reacción no liberado. No solamente debe aplicarse el manejo de calor uniformemente a través de la sección transversal de cada pieza de madera, se debe aplicar uniformemente a la longitud completa de cada pieza e igualmente a cada pieza en un reactor.

La durabilidad de la madera se logra mediante la protección de la pared celular del crecimiento de hongos, que, a su vez, requiere la conversión de grupos hidroxilo a grupos acetilo. Esto se debe hacer en una manera uniforme a través de la pieza de madera completa.

30 La estabilidad dimensional se logra mediante el hinchamiento de la madera secada al horno de nuevo a su volumen verde sin exceder los límites elásticos de la pared celular. Nuevamente, esto se debe hacer uniformemente a través de la pieza de madera completa.

De esta forma, la presente invención proporciona un procedimiento para la hace acetilación de madera que comprende los pasos:

35 (a) sumergir la madera en un recipiente de reacción a presión que tiene un contenido de humedad de 6% a 20% en peso en un fluido de acetilación a una temperatura de 10°C a 120°C

(b) aumentar la presión en el recipiente de 2 a 20 bares por un periodo de 10 a 300 minutos

(c) eliminar el exceso de fluido de acetilación del recipiente

40 (d) introducir en el recipiente un fluido inerte gaseoso que no reacciona con anhídrido acético o ácido acético, que circula y calienta el fluido hasta que la temperatura interna de la madera empieza a mostrar un desprendimiento de calor, que controla el suministro de calor a la madera hasta que se completa el desprendimiento de calor y que mantiene la temperatura interna de la madera debajo de 170°C

(e) calentar el fluido circulante a una temperatura de 85°C a 150°C por un tiempo de 10 a 30 minutos para iniciar una segunda reacción exotérmica, que controla el suministro de calor a la madera hasta que se completa el desprendimiento de calor y que mantiene la temperatura interna de la madera debajo de 170°C

45 (f) eliminar el fluido circulante y permitir a la madera acetilada enfriarse a temperatura ambiente.

50 En (a) el contenido de humedad de la madera es preferiblemente menos de 12% en peso, y deseablemente menos de 8% en peso. El fluido de acetilación puede comprender 60% a 95% en volumen de anhídrido acético y 5% a 40% en volumen de ácido acético. Preferiblemente, el fluido comprende 80% a 92% en volumen de anhídrido acético y 8% a 20% en volumen de ácido acético. Deseablemente, el fluido de acetilación está a una temperatura de 35°C a 55°C.

En (b) se aumenta preferiblemente la presión en el recipiente de 10 a 15 bar por 30 a 90 minutos, que depende de la permeabilidad y dimensiones de la madera que va a ser tratada. Se prefiere la presurización con nitrógeno, pero también se pueden usar otros gases inertes, tal como dióxido de carbono.

En (c) por exceso se indica el fluido de acetilación que no ha impregnado la madera. Puede ser eliminado del recipiente de presión mediante el uso de presión de salida dentro del recipiente, por ejemplo gas de nitrógeno, para forzar el fluido dentro de un recipiente de almacenamiento, o bombeando el fluido hacia fuera mientras se mantiene una presión de nitrógeno en el recipiente.

5 En (d) el fluido inerte (es decir un fluido que no reacciona con anhídrido acético o ácido acético) es típicamente nitrógeno gaseoso, óxido de carbono gaseoso o gas de combustión, que es calentado a una temperatura desde 20°C hasta 120°C. El inicio, duración y terminación del desprendimiento de calor se detecta y monitorea mediante termopares ubicados en la madera. En algunas instancias, el fluido gaseoso, por ejemplo nitrógeno, puede ser saturado parcialmente o completamente con anhídrido acético no inerte y/o ácido acético. Esto puede variar desde 20% hasta saturación completa (100%).

En (d) y (e) puede ser necesario enfriar el fluido circulante para evitar que la temperatura interna de la madera (detectada por termopares) exceda 170°C, preferiblemente que no exceda 155°C.

En (e) la temperatura del fluido circulante preferida es 100°C a 135°C, y el tiempo preferido 10 a 15 minutos.

15 Durante el enfriamiento de la madera acetilada, pueden eliminarse el anhídrido acético y el subproducto ácido acético residuales, por ejemplo, por evaporación bajo vacío.

En algunas circunstancias se prefiere reducir el contenido de humedad de la madera que va a ser acetilada, introduciendo primero la madera en el recipiente de presión y reduciendo la presión en este a, por ejemplo, 0.05 a 0.5 bares por 10 a 300 minutos, preferiblemente 30 a 120 minutos, que dependen de la permeabilidad de la madera, antes de sumergir la madera "secada" en un fluido de acetilación. Se libera convenientemente el vacío permitiendo al fluido de acetilación entrar al recipiente de reacción.

20 La presente invención es de particular valor en la acetilación de piezas de madera de tamaño comercial, que resulta en madera acetilada con propiedades uniformes y predecibles. La invención es especialmente aplicable a piezas de madera que van a ser acetiladas hasta al menos 14% en peso de acetilo en su centro geométrico que tienen un ancho desde 2 cm hasta 30 cm, un espesor desde 2 cm hasta 16 cm, y una longitud desde 1.5 metros a 6.0 metros. Preferiblemente, las piezas de madera tienen un ancho desde 2 cm hasta 10 cm, un espesor desde 2 cm hasta 10 cm, y una longitud desde 1.5 metros hasta 4.0 metros.

30 Es una característica importante de la madera acetilada obtenida de acuerdo con el procedimiento de la presente invención que retiene esencialmente toda su resistencia original y apariencia. Es común para el procedimiento de acetilación de madera descrito en la técnica anterior que resulte en madera tratada que tiene una superficie oscurecida o decolorada, que puede perjudicar significativamente la apariencia estética del producto. En la presente invención, tal resultado es una ocurrencia rara, y en caso que ocurra, puede ser eliminada fácilmente mediante cepillado, lijado o perfilado. Otros beneficios que han sido reconocidos son la rigidez húmeda superior, estabilidad dimensional y capacidad de trabajo de la máquina.

35 En casos donde la madera que va a ser acetilada tiene un contenido de humedad alto, una permeabilidad baja, una intensidad alta, puede ser necesario una segunda impregnación con un fluido de destilación seguido por una segunda acetilación, para lograr los niveles de acetilo deseados (pasos (a) a (f) -página 4). En tales casos, la madera acetilada parcialmente de acuerdo con la presente invención, todavía parcialmente húmeda con anhídrido acético y ácido acético, se encontrado que usa más fluido de acetilación de lo esperado, y puede hacerlo sin la acción de diluentes de hidrocarburo para asistir la penetración o actuar como un fluido portador.

40 [0028] Se puede usar la presente invención para obtener madera acetilada que tenga propiedades únicas, es decir no conocidas hasta el momento o alcanzables, rigidez húmeda (módulo de elasticidad) y resistencia en húmedo (modular de ruptura). En el caso del pino radiata, se encontró que las muestras no acetiladas tienen una rigidez en seco de aproximadamente 10540 N/mm² y una rigidez húmeda del orden de 6760 N/mm², es decir una pérdida de 36% en rigidez en seco, mientras para el mismo pino después de las acetilación los resultados correspondientes para la rigidez fueron 10602 N/mm² y 9690 N/mm², una pérdida de rigidez de menos de 10%, es decir 8.6% (referencia BS EN 408:2006 - British Standards Institute - BSI). También, la madera acetilada puede tener estabilidad dimensional mejorada significativamente en términos de encogimiento radial y tangencial, con se compara con madera no acetilada (están bien documentados los métodos para la medición del encogimiento radial y tangencial en madera). Véase la Tabla 1 abajo, donde ha ocurrido encogimiento muy pequeño en las muestras acetiladas.

Tabla 1

Muestra de Madera	Encogimiento Radial*	$\frac{R_2}{R_1}$	Encogimiento Tangencial*	$\frac{T_2}{T_1}$
Pino Radiata				
no acetilado	R ₁ 1.2	0.33	T ₁ 2.2	0.32
acetilado 20%	R ₂ 0.4		T ₂ 0.7	
Pino Silvestre				
no acetilado	R ₁ 1.0	0.30	T ₁ 2.4	0.29
acetilado 20%	R ₂ 0.3		T ₂ 0.7	
Haya				
no acetilado	R ₁ 1.2	0.58	T ₁ 2.5	0.44
acetilado 20%	R ₂ 0.7		T ₂ 1.1	

* a 60% a 90% de humedad relativa

5 Preferiblemente, las piezas de madera acetiladas tienen un ancho de inicio de 2 cm a 30 cm, un espesor de 2 cm a 16 cm, una longitud de 1.5 metros a 6.0 metros. Deseablemente, las piezas de madera tienen un ancho de inicio de 2 cm a 10 cm, un espesor de 2 cm a 10 cm, una longitud de 1.5 metros a 4.0 metros.

10 La presente invención también ofrece la perspectiva única de la mejora simultánea de cantidades grandes de tamaños de madera comerciales que tienen una clase 4 o clase 5 de durabilidad natural a clase 1 o clase 2 de durabilidad. Hacer referencia a la clasificación de durabilidad de especies de madera de "cinco niveles" ampliamente conocida e ideada por el Building Research Establishment Ltd, Garston, Reino Unido, y publicada en BRE Digest 296,1985 (reemplazada por Digest 429, 1998):-

- La Clase 1 es denominada como "muy durable", es decir 25 años, o más, de contacto en el suelo con pérdida mínima de resistencia o masa. Ejemplo: teca, robinia
- La Clase 2 es denominada como "durable", es mayor de 15 años pero menor de 25 años de contacto en el suelo con pérdida mínima en resistencia o masa. Ejemplo: Roble blanco americano, cedro rojo occidental.
- 15 • La Clase 3 es denominada como "durable moderadamente", es mayor de 10 años pero menor de 15 años de contacto en el suelo con pérdida mínima de resistencia o masa. Ejemplo: Alerce europeo, sapele.
- La Clase 4 es denominada como "no durable", es mayor de 5 años pero menor de 10 años de contacto en el suelo con pérdida mínima de resistencia o masa. Ejemplo: pino radiata, pino amarillo, abeto Douglas.
- 20 • La Clase 5 es denominada como "percedero", es decir hasta 5 años de contacto en el suelo con pérdida mínima de resistencia o masa. Ejemplo: álamo, haya común.

25 Mediante el mejoramiento de la durabilidad de las maderas blandas crecidas de plantación, la madera acetilada de la presente invención puede ser sustituida por madera tropical, y para madera tratada con químicos tóxicos tales como arsénico, cobre, cromo y pentaclorofenol. Adicionalmente a las ventajas comerciales, los beneficios para el medio ambiente son evidentes, es decir, una reducción en el uso de maderas duras tropicales nativas y evitar tratamientos que emplean sustancias químicas tóxicas.

Una ventaja significativa de la presente invención es el secado de la madera acetilada que usa el mismo fluido inerte circulante usado en la reacción de acetilación. El fluido (cuando es gaseoso) es pasado a través de condensadores donde se puede eliminar una mezcla de subproducto de ácido acético y anhídrido acético residual.

30 Otra ventaja significativa de la presente invención es que la mezcla líquida condensada a partir del fluido inerte circulante es libre de agua, extractos y escombros de madera de punto de ebullición alto, que evitan de esta forma la necesidad de un procedimiento de recuperación costoso.

35 Están disponibles al menos dos opciones para reciclar la mezcla líquida recuperada. Una es para destilar rápidamente el líquido para efectuar una separación cruda del ácido acético del anhídrido. El ácido acético recuperado puede entonces ser alimentado a un quebrador de cetena, y el anhídrido acético recuperado retornado al procedimiento de acetilación de madera.

Una segunda opción es destilar ácido acético del líquido recuperado, y venderlo como ácido de grado técnico. El anhídrido acético no usado recogido en el condensado es entonces retornado al procedimiento de acetilación de madera.

5 La presente invención usa cromatografía líquida de alta presión (HPLC) para cuantificar la concentración de ion de acetato que resulta de la saponificación de los grupos acetilo. Esto da una medición directa del contenido de acetilo en lugar de la ganancia de peso general de los grupos acetilo. Y, puede ser aplicada en áreas pequeñas de cada pieza acetilada. Adicionalmente, se pueden usar los espectrofotómetros infrarrojos por transformadas de Fourier (FTIR) calibrados y espectrofotómetros infrarrojos cercanos (FTNIR) para medir el contenido de acetilo de tajadas de
10 madera que son de 2 mm en espesor y 4 mm x 2 mm en área. Esto permite la confirmación de la acetilación en puntos de tamaño pequeño y permite ver el gradiente de acetilación a través de piezas individuales.

Los siguientes ejemplos pretenden únicamente ilustrar la presente invención. No deben tomarse como limitantes de la invención en ninguna manera.

Ejemplo 1

15 Aproximadamente 0.4 M³ de tableros de pino de radiata, aperos-aserrados de Chile, con 11 % de humedad, se separaron con adhesivos de 15 mm verticalmente y horizontalmente. Los tableros tenían 3.9 metros de largo x 55 mm de espesor por 130 mm de ancho y consistía en gran parte de alba con algunos de duramen. Se cargó la madera en un recipiente de presión de reacción de capacidad líquida de 2.5 metros cúbicos. El recipiente estaba equipado con un bucle de circulación de gas.

20 Opcionalmente, se aplicó un vacío a los tableros. En el presente ejemplo el vacío fue 0.1 a 0.2 bares absolutos, y se aplicó por 30 minutos. Se usó el fluido de acetilación (90% de anhídrido acético y 10% de ácido acético a temperatura ambiente) para liberar el vacío y sumergir cada tablero. Se usó nitrógeno para incrementar la presión a 10 bares absolutos y se mantuvo por 90 minutos. El líquido libre se drenó dejando los tableros saturados que contenían 1.5 a 1.7 kilogramos de líquido por kilogramo de madera.

25 Se usó el gas de nitrógeno, saturado con anhídrido acético, como el medio de calentamiento para la reacción de acetilación. El propósito de saturar el gas con anhídrido acético es evitar la evaporación del fluido de acetilación en la superficie de la madera antes y durante uno la acetilación. El bucle de circulación tiene un volumen de cuatro metros cúbicos, que cuando se combina con el volumen del reactor, suministró aproximadamente seis metros cúbicos de gas por 0.4 M³ de madera. Durante el ciclo de acetilación, la presión en el bucle de circulación de gas varió entre 1.1 a 1.9 bares absolutos.

30 Cuando la temperatura del gas circulante alcanzó aproximadamente 60°C, inició la reacción entre el anhídrido acético y la humedad en la madera, y la acetilación de la madera. Esto fue evidenciado por un aumento cada vez más rápido de la temperatura medida por los termopares insertados en varios de los tableros. El calor generado por esta reacción además de algo de calentamiento adicional por el nitrógeno circulante, aumentó la temperatura dentro de la madera a 130°C a 140°C, donde inició la reacción entre los grupos hidroxilo de madera y el anhídrido acético.

35 Durante el periodo de acetilación de aproximadamente 90 minutos, fue necesario condensar algo del ácido acético-vapor de anhídrido acético para controlar la presión y temperatura del gas circulante. El líquido recuperado tiene una composición de aproximadamente 5% de anhídrido acético y 95% de ácido acético.

40 Al final del periodo de acetilación, se condensa más del anhídrido acético no usado y del ácido acético del subproducto a partir del gas circulante. Se incrementó la temperatura de manera gradual a aproximadamente 130°C. Se combinaron estas acciones para dirigir materiales volátiles a la superficie de los tableros y evaporarlos en la corriente de gas. El líquido recuperado estuvo totalmente libre de agua y estuvo compuesto de 3% a 4% de anhídrido acético 96% a 97% de ácido acético.

45 Finalmente, se secaron los tableros a un punto donde estos contenían aproximadamente 15 gramos a 30 gramos de ácido acético por kilogramo de madera. Se eliminó cualquier imperfección de la superficie mediante cepillado, lijado, o perfilado.

El anhídrido acético no usado estuvo disponible para recuperación debido a que no se añadió agua al sistema.

Se encontró que los tableros acetilados tenían contenidos de acetilo de 20 a 21% en la superficie y 18 a 20% en el núcleo.

Ejemplo 2

50 Aproximadamente 0.4 M³ de tableros de pino amarillo del sur, aperos-aserrados, que contienen 12% de humedad, se separaron con adhesivos de 15 mm verticalmente y horizontalmente. Los tableros tenían 3.9 metros de largo x 40 mm de espesor por 140 mm de ancho y compuestos de albura con algunos de duramen. Se cargó la madera en un recipiente de presión de reacción de capacidad líquida de 2.5 M³. El recipiente estaba equipado con un bucle de circulación de gas.

Opcionalmente, se aplicó un vacío a los tableros. En el presente ejemplo el vacío fue 0.1 a 0.2 bares absolutos, y se aplicó por 30 minutos. Se usó el fluido de acetilación (92% de anhídrido acético y 8% de ácido acético a temperatura ambiente) para liberar el vacío y sumergir cada tablero. Se usó nitrógeno para incrementar la presión a 10 bares absolutos y se mantuvo por 60 minutos. El líquido libre se drenó dejando los tableros saturados que contenían 1.0 a 1.2 kilogramos de líquido por kilogramo de madera.

Se usó el gas de nitrógeno, saturado con anhídrido acético, como el medio de calentamiento para la reacción de acetilación. El propósito de saturar el gas con anhídrido acético es evitar la evaporación del fluido de acetilación en la superficie de la madera antes y durante la acetilación. El bucle de circulación tiene un volumen de 4 M³, que cuando se combina con el volumen del reactor, suministró aproximadamente 6 M³ de gas por 0.4 M³ de madera. Durante el ciclo de acetilación, la presión en el bucle de circulación de gas varió entre 1.1 a 1.9 bares absolutos.

Cuando la temperatura del gas circulante alcanzó aproximadamente 80°C, inició la reacción entre el anhídrido acético y la humedad en la madera. Esto fue evidenciado por un aumento cada vez más rápido de la temperatura medida por los termopares insertados en varios de los tableros. Inició un segundo desprendimiento de calor a partir de la acetilación de madera a aproximadamente 120°C. Durante este primer periodo de acetilación, aproximadamente 60 minutos, fueron necesarios para condensar algo de los vapores de ácido acético y anhídrido acético para controlar la presión del gas y la temperatura del gas circulante. El líquido recuperado tiene una composición de aproximadamente 10% de anhídrido acético y 90% de ácido acético.

Al final del primer periodo de acetilación de madera, se condensó algo del anhídrido acético no usado y del ácido acético del subproducto a partir del gas circulante. Se aplicó vacío al reactor para extraer fluido de acetilación gastado de la madera. Se bombeo este fluido fuera del reactor y se aplicó vacío una segunda vez.

Se usó una carga fresca del fluido de acetilación para aliviar el vacío, sumergir cada tablero e impregnar la madera por una segunda vez. La composición fue 91% de anhídrido acético, en peso, y el balance fue ácido acético. Se aplicó la presión de nitrógeno a aproximadamente 10 bares absolutos. Después de un periodo de presión de 60 minutos, se bombeo el exceso de fluido del reactor y la circulación del nitrógeno saturado con anhídrido acético inició a una presión de aproximadamente un bar absoluto. La temperatura del nitrógeno saturado se incrementó a aproximadamente 90°C.

Después que la segunda acetilación de madera estaba en marcha, como lo demuestra el aumento de la presión en el gas circulante y temperaturas incrementales medidas por termopares en el núcleo de diferentes tableros, no se aplicó calor adicional al gas circulante. A medida que la presión aumentaba a 1,5 hasta 1,8 bares absolutos, se condensaba fluido del gas circulante para reducir la presión y/o reducir la temperatura. La composición del fluido condensado fue 30% a 40% de anhídrido acético con el balance que es ácido acético.

Después del segundo periodo de acetilación de madera de aproximadamente 60 minutos, la temperatura del gas circulante fue incrementada gradualmente a 130°C y se condensó el líquido desde una corriente lateral del gas circulante.

Se combinaron estas acciones para dirigir materiales volátiles a la superficie de los tableros y evaporarlos en la corriente de gas.

Se formó el contenido de acetilo de los tableros para variar desde 20 hasta 22% en la superficie a aproximadamente 15 a 17% en el núcleo.

Se detallan cinco ejemplos adicionales en la siguiente tabla:-

Especies	Pino Radiata	Pino Amarillo Meridional	Haya	Álamo	Pino Masón
Espesor, mm	100	38	25	40	38
Ancho, mm	150	145	120	140	145
Longitud, mm	4,000	3,000	2,000	4,000	3,000
No. Tableros en el reactor	616	2,287	4,687	1,704	2,287
Espacio horizontal, mm	50	20	15	15	20
Espacio vertical, mm	15	15	15	15	15
Densidad, kg/m ³	470	505	540	430	540
Contenido de humedad,% en peso	10	7	8	7	9
Tiempo de vacío, minutos a 0,2 bares (paso opcional)	90	45	60	35	90

ES 2 611 460 T3

Especies	Pino Radiata	Pino Amarillo Meridional	Haya	Álamo	Pino Masón
Peso del fluido de acetilación entregado al reactor, MT	120 a 125	120 a 125	124 a 128	120 a 125	120 a 125
Temperatura del fluido de acetilación en el tiempo de entrega, °C	25	28	28	25	30
Concentración de anhídrido acético en el fluido de acetilación, % en peso	91	86	92	92	88
Concentración de ácido acético en el fluido de acetilación, % en peso	9	14	8	8	12
Tiempo de acetilación, minutos	120	90	100	60	100
Presión de acetilación, bar	11	15	12	12	10
Temperatura en tableros en la iniciación de reacción de agua, °C (primer desprendimiento de calor)	50 a 60	60 a 65	60 a 65	55 a 65	55 a 65
Temperatura en tableros en la iniciación de reacción de agua, °C (segundo desprendimiento de calor)	120 a 130	115 a 135	120 a 130	115 a 135	120
Contenido de acetilo logrado, % en peso	20 a 22	17 a 20	17 a 19	16 a 18	14*
Uso final	Marcos de ventana	Decoración	Recubrimiento	Recubrimiento del Canal	Decoración

* una segunda impregnación, similar a la primera, aumentó el contenido de acetilo a 20.5%.

En los dos ejemplos que usan 0.4 M³ de madera y en cinco ejemplos que usan 37 a 40 M³ de madera acetilada, se obtuvo la madera que tiene la durabilidad de la Clase 1 como se midió de acuerdo con BS EN 350-1: 1994 (BSI).

5 En cada uno de los siete ejemplos la madera acetilada exhibió mejoras en la estabilidad dimensional de al menos 70%, medida por eficiencia de antiencogimiento, cuando se hicieron ciclos de las muestras entre el horno seco y 90% de humedad.

En cada uno de los siete ejemplos, la estabilidad de UV de la madera acetilada no mostró degradación medible en la prueba de laboratorio acelerada de 16 semanas descrita en BS EN 927-6 (BSI) o en pruebas de exposición exterior de un año en BS EN 927 - 3:2000 (BSI).

10 En cada uno de los siete ejemplos, se redujo la actividad térmica de la madera acetilada en aproximadamente 40% cuando se midió ya sea en paralelo al grano o perpendicular al grano.

Reivindicaciones

1. Un procedimiento para la acetilación de madera que comprende las etapas:
 - (a) sumergir la madera en un recipiente de reacción a presión que tiene un contenido de humedad de 6% a 20% en peso en un fluido de acetilación a una temperatura de 10°C a 120°C
 - (b) aumentar la presión en el recipiente de 2 a 20 bares por un periodo de 10 minutos a 300 minutos
 - (c) eliminar el exceso de fluido de acetilación del recipiente
 - (d) introducir en el recipiente un fluido inerte gaseoso que no reacciona con anhídrido acético o ácido acético, que circula y calienta el fluido hasta que la temperatura interna de la madera empieza a mostrar un desprendimiento de calor, que controla el suministro de calor a la madera hasta que se completa el desprendimiento de calor y que mantiene la temperatura interna de la madera debajo de 170°C
 - (e) calentar el fluido circulante a una temperatura de 85°C a 150°C por un tiempo de 10 a 30 minutos para iniciar una segunda reacción exotérmica, que controla el suministro de calor a la madera hasta que se completa el desprendimiento de calor y que mantiene la temperatura interna de la madera debajo de 170°C
 - (f) eliminar el fluido circulante y permitir a la madera acetilada enfriarse a temperatura ambiente.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de humedad de la madera es menos de 12% en peso, y preferiblemente es menos de 8% en peso.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el fluido de acetilación comprende 60% a 95% en volumen de anhídrido acético y 5% a 40% en volumen de ácido acético y preferiblemente comprende 80% a 92% en volumen de anhídrido acético y 8 a 20% en volumen de ácido acético.
4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido de acetilación se introduce a una temperatura de 35°C a 55°C.
5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión en el recipiente de reacción es de 10 a 15 bares por un periodo de 30 minutos a 90 minutos.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el exceso de fluido de acetilación se elimina del recipiente de presión por presurización con gas de nitrógeno o bombeando mientras se mantiene una presión de gas de nitrógeno en el recipiente.
7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido inerte gaseoso en la etapa (d) es seleccionado entre nitrógeno gaseoso, dióxido de carbono gaseoso o gas de combustión.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el fluido inerte gaseoso se calienta a una temperatura de 20°C a 120 °.
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los desprendimientos de calor son detectados y monitoreados por parejas térmicas localizadas en la madera.
10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido inerte gaseoso circulante se enfría para evitar que la temperatura interna de la madera exceda 170°C y preferiblemente se enfría para evitar que la temperatura interna de la madera exceda 155°C.
11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquier de las reivindicaciones 7 a 10, en el que el nitrógeno gaseoso está saturado parcial o totalmente con anhídrido acético no inerte y/o ácido acético.
12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante el enfriamiento de la madera acetilada el anhídrido acético residual y el subproducto de ácido acético se eliminan por evaporación bajo vacío.
13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de humedad de la madera se reduce antes de sumergirse en fluido de acetilación, preferiblemente sometiendo la madera a una presión de 0,05 a 0,5 bar por 10 a 300 minutos, preferiblemente durante 30 a 120 minutos.
14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la madera está acetilada a al menos 14% en peso de acetilo en su centro geométrico.
15. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que hay una segunda impregnación con fluido de acetilación seguida por una segunda acetilación.

ES 2 611 460 T3

16. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la acetilación de piezas de madera que tienen un ancho de 2 cm a 30 cm, un espesor de 2 cm a 16 cm y una longitud de 1,5 metros a 6,0 metros y preferentemente que tienen un ancho de 2 cm a 10 cm, un espesor de 2 cm a 10 cm y una longitud de 1,5 metros a 4,0 metros.
- 5 17. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la madera acetilada se seca usando el fluido inerte gaseoso circulante.