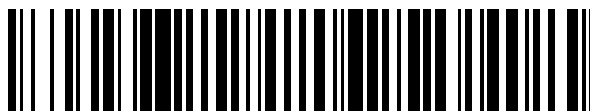


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 184**

51 Int. Cl.:

B27K 3/15 (2006.01)

B27K 3/50 (2006.01)

C08G 63/02 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2010 PCT/FI2010/050783**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2011 WO11042609**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2010 E 10821626 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2485880**

54 Título: **Impregnación de productos químicos en madera**

30 Prioridad:

08.10.2009 FI 20096037

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

03.06.2019

73 Titular/es:

**UPM PLYWOOD OY (100.0%)
Niemenkatu 16
15140 Lahti, FI**

72 Inventor/es:

**KILJUNEN, SAMANTHA;
KOSKI, ANNA;
KUNTTU, MIKA y
VALKONEN, TIINA**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 715 184 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

Impregnación de productos químicos en madera

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para impregnar productos químicos en madera, tal como se define en el preámbulo de la reivindicación 1.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

A partir de la técnica anterior se conocen diferentes tableros de madera, por ejemplo, contrachapados, tableros chapados o similares. A partir de la técnica anterior se conoce el encolado de chapados para proporcionar un tablero de madera.

15 A partir de la técnica anterior se conocen diferentes tipos de productos químicos y composiciones adhesivas, por ejemplo una cola de poliuretano o fenólica, para utilizar en relación con los tableros de madera. Además, de la técnica anterior se conocen diferentes recubrimientos para los tableros de madera.

20 Actualmente, la madera se protege mediante la incorporación de materiales en los recubrimientos o mediante la impregnación por presión de productos químicos. Los recubrimientos, en general, no son muy adecuados. Pueden aumentar la repelencia al agua, pero no imparten estabilidad dimensional o, en el caso de retardo del fuego, el recubrimiento no hace que la madera sea resistente al fuego. Para incorporar productos químicos en la madera, ya sea en el lumen, los vasos de la madera, punteaduras y la pared celular, muy a menudo se utiliza la impregnación a presión al vacío, y es posible impregnar chapas, madera contrachapada parcialmente y maderos. Esta técnica proporciona una penetración profunda, pero, en general, este procedimiento es caro y también crea problemas. La impregnación de contrachapado utilizando recipientes a presión no es totalmente satisfactoria, debido a la línea de la cola. La impregnación a presión de vacío del contrachapado es básicamente la impregnación de chapados en la superficie añadido con protección de los bordes. Además, la geometría de los recipientes a presión, como un cilindro, no es ideal para el contrachapado; sólo hay espacio para algunos paneles en un solo lote. Este procedimiento de impregnación de tipo lote en realidad ralentiza el procedimiento de fabricación de contrachapado. Además de esto, la impregnación a presión destruye las membranas celulares de la madera, podría inducir grietas en la superficie e internas y sólo da lugar a la impregnación en la albura de maderas, tales como el abeto.

35 Existen una serie de tecnologías desarrolladas que utilizan el remojo y la pulverización para impregnar las chapas de madera en estado seco y verde. Existen incluso invenciones donde se han utilizado baños calientes-fríos para la madera sólida; sin embargo, no hay ninguna solución donde el procedimiento se haya utilizado como una alternativa a la impregnación a presión al vacío para impregnar una chapa. Además, se han utilizado quitosano, agentes de reticulación y catalizador para reticular el algodón para la industria textil, pero en conjunto, no para la modificación de la pared celular de la madera.

40 La patente de Estados Unidos 4657789 nos enseña la impregnación de una chapa con productos químicos para que resista a microorganismos e insectos, retardantes de fuego y pigmentos. La impregnación se aplica mediante inmersión, pulverización, paso a través de rodillos de madera verde. La invención no proporciona estabilidad dimensional y los productos químicos sólo se absorben en la madera por difusión.

45 La patente europea EPO752027 cubre la esterificación de la lignina. La lignina se utiliza a partir de licor negro de kraft. La patente de Estados Unidos 5942008 describe la impregnación de una chapa con colorantes utilizando impregnación a presión.

50 Además, se conoce la reticulación de quitosano y lignina con ácidos policarboxílicos. Además, se conoce la etapa de despolimerización para reducir el peso molecular de moléculas.

55 El problema con la madera contrachapada es que la madera contrachapada plana es muy difícil de mantener con el cambio de humedad. Además, la utilización de la madera contrachapada para aplicaciones en exteriores es limitada debido a la expansión, la torsión y la contracción de la madera.

60 A partir del documento US 2009/011214 se conoce una composición de polímero adecuada para el tratamiento de la madera. A partir del documento US 2008/246177 se conoce una composición acuosa adecuada para la producción de productos moldeados. A partir del documento US 4276329 se conoce un procedimiento para tratar la madera con resina diluible en agua suficiente. A partir del documento WO 2005/042175 se conocen procedimientos conocidos para fortalecer y/o proteger productos de madera con monómeros reactivos y otros materiales impregnables.

65 A partir del documento WO 2005/016606 se conoce impregnar la madera con un monómero curable y proporcionar una etapa de difusión antes del curado, durante la cual el monómero puede penetrar la pared celular.

OBJETIVO DE LA INVENCION

El objetivo de la presente invención es dar a conocer un nuevo tipo de procedimiento para impregnar productos químicos en la madera, por ejemplo, en un producto de madera.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

Un procedimiento, según la presente invención, se caracteriza por lo que se presenta en las reivindicaciones.

La presente invención se basa en un procedimiento para impregnar productos químicos en madera, por ejemplo, en un producto de madera. Según la presente invención, entre los productos químicos se incluyen un agente de reticulación que tiene grupos carboxilo y un oligómero de bajo peso molecular para la flexibilidad que tiene grupos -OH reactivos, siendo el agente de reticulación reactivo con los grupos -OH de la madera y del oligómero de bajo peso molecular y siendo el peso molecular del oligómero de bajo peso molecular menor que 1.000 g/mol; y los productos químicos se impregnan en la mayor parte de las maderas y se deja que los productos químicos se difundan en la pared celular de la madera durante 1-7 días a temperaturas de 25-60°C después de la impregnación y se lleva a cabo una reticulación después de la difusión, de manera que los grupos carboxilo del agente de reticulación forman enlaces éster de reticulación con los grupos -OH de la madera y/o del oligómero de bajo peso molecular en la pared celular de la madera para mejorar la estabilidad dimensional del producto de madera. Los productos químicos se impregnan en la mayor parte de las maderas y en la pared celular de la madera. De manera preferente, la impregnación de los productos químicos se mejora mediante la difusión de los productos químicos en la pared celular de la madera. En una realización preferente, en una primera etapa, se forma un anhidrido cíclico a partir del ácido. Este intermedio reacciona mediante la apertura de anillo y la formación de enlaces éster con la madera y el oligómero de bajo peso molecular.

La presente invención se basa, de manera específica, en la impregnación natural de la madera, donde hay una reticulación del oligómero de bajo peso molecular, por ejemplo, quitosano, lignina, hemicelulosas o celulosa, con el agente de reticulación, como ácidos policarboxílicos, por ejemplo, ácido cítrico, en la pared celular de la madera. De manera preferente, los productos químicos se impregnan en la pared celular de la madera seguido de la reticulación en la pared celular de la madera. Los productos químicos de impregnación que incluyen un agente de reticulación, por ejemplo, ácido policarboxílico, y un oligómero de bajo peso molecular, por ejemplo, quitosano, lignina o hemicelulosa y, de manera alternativa, un catalizador, por ejemplo, SHP o ácido cítrico, se impregnan mediante procedimientos de presión no invasivos en la pared celular. La penetración en la pared celular de la madera es a través de la despolimerización de la molécula a un tamaño de oligómero adecuado.

En este contexto, se puede seleccionar un producto de madera del grupo: un tablero de madera, una chapa del tablero de madera, maderos, producto de material compuesto, viga y similares. El tablero de madera puede ser un producto de panel de madera, un producto de madera contrachapada, un producto de material compuesto, un producto de panel prensado o similares, formado por un número de capas, de manera preferente, capas de chapa de madera y, principalmente, materiales a base de madera, en los que las capas se colocan una sobre la otra y se encolan entre sí. La chapa puede estar formada de cualquier material, por ejemplo, material a base de madera, material de fibra, material compuesto o similares. En este contexto, la chapa se refiere a cualquier capa o chapa del tablero de madera. Habitualmente, la chapa es una capa delgada del tablero de madera. Los grosores de las capas de la chapa pueden variar.

En una realización de la presente invención, el agente de reticulación es ácido policarboxílico. El ácido policarboxílico tiene tres o más grupos carboxilo a efectos de reticular, por ejemplo, celulosa mediante reacción con los grupos hidroxilo de la celulosa.

En una realización de la presente invención, el ácido policarboxílico se selecciona del grupo: ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido cítrico, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido trans-aconítico, ácido cis-aconítico, ácido tricarbálico, ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclobutanotetracarboxílico, ácido tetrahidrofurano-2,3,4,5-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-bencenocarboxílico, anhídrido poli-maleico y sus combinaciones.

En una realización de la presente invención, el oligómero de bajo peso molecular se selecciona del grupo: quitosano, almidón, celulosa, lignina, sulfonato de lignina, ácidos grasos, taninos, proteínas, azúcares, por ejemplo, glucosa, sorbitol o xilitol, alcohol de polivinilo, alcohol de furfurolo, hemicelulosa, ácido alginico, pectinas, ácido hialurónico, glucosamina, polietilenglicol, fragmentos de oligómero y sus derivados, sus monómeros y sus combinaciones. El oligómero/monómero con un peso molecular de menos de 1.000 g/mol, un volumen molar de menos de 100 cm³/mol y un tamaño de molécula de menos de 2 nm es el oligómero favorable.

El quitosano es un polisacárido de origen natural y es de naturaleza catiónica compuesto, principalmente, por 2-amino-2-desoxi-β-D-glucano unido en (1,4) y soluble en soluciones ácidas, pero insoluble en soluciones alcalinas. Ambos grupos amino en la molécula de quitosano son sensibles al pH. El quitosano es un derivado de las conchas y posee un grupo amina primaria en su anillo de polisacárido que puede injertarse en la madera mediante la

incorporación de un agente de reticulación bifuncional. Sin embargo, a un pH bajo, las aminas libres están protonadas y, por lo tanto, sólo se puede formar un enlace salino con los grupos amino del quitosano.

La celulosa es también un polisacárido y, por lo tanto, se reticula de forma similar al quitosano.

En este contexto, el oligómero se refiere a cualquier oligómero, polímero y monómero. De manera preferente, los polímeros se despolimerizan en oligómeros y/o monómeros.

En una realización de la presente invención, el oligómero se despolimeriza para reducir el peso molecular del oligómero a efectos de formar el oligómero de bajo peso molecular y, al mismo tiempo, activar o aumentar la reactividad del oligómero antes de la impregnación. A menudo, el oligómero es demasiado grande para penetrar en la pared celular; por lo tanto, el oligómero debe despolimerizarse. En el caso de pequeñas moléculas, se pueden impregnar a la madera sin procesamiento adicional, pero las moléculas más grandes deben despolimerizarse primero. Por ejemplo, en el caso de que el peso molecular del polietilenglicol sea de más de 1.000 g/mol o el volumen molar sea de más de $100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, es necesario despolimerizar antes de la impregnación. En el caso de que el peso molecular del polietilenglicol sea de menos de 1.000 g/mol o el volumen molar sea de menos de $100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, ya es suficientemente pequeño para ser impregnada. En una realización, los fragmentos moleculares del oligómero son de menos de 4 nm, de manera preferente, 1-2 nm. Cuando se reduce el peso molecular de los oligómeros, éstos son más solubles en agua.

En una realización preferente, el oligómero se despolimeriza mediante oxidación. En una realización, la oxidación se lleva a cabo con peróxido de hidrógeno, peróxido de hidrógeno y nitrito de sodio (NaNO_2), peróxido de hidrógeno y nitrato de sodio (NaNO_3) u otras combinaciones del peróxido de hidrógeno. En una realización alternativa, el procedimiento de despolimerización se selecciona del grupo: hidrólisis ácida, ozonización, tratamiento enzimático y procedimientos físicos.

En una realización de la presente invención, los productos químicos incluyen un catalizador.

En una realización de la presente invención, el catalizador se selecciona del grupo: hipofosfito de sodio monohidratado (SHP), hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2), fosfato de sodio (NaH_2PO_4), fosfinato de sodio monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{H}_2\text{O}$), fosfato de potasio, fosfato de amonio, dióxido de titanio, hidrato de ácido p-toluenosulfónico (PTSA) y sus combinaciones y otros catalizadores neutros, ácido cítrico y otros catalizadores ácidos. En una realización, la cantidad del catalizador es de 0,1-5%. En una realización, los catalizadores utilizados son sensibles al calor y, por lo tanto, la reticulación no se producirá hasta que se alcance una cierta temperatura. En una realización, la temperatura es la del catalizador. Por lo tanto, a temperatura ambiente no habrá ninguna reticulación, de manera que la difusión en la pared celular de los productos químicos no se ve obstaculizada. En una realización, el máximo de reticulación se produce a temperaturas de 120°C a 170°C , de manera preferente, el tiempo es de 15 minutos a 24 horas, que no son las temperaturas y los tiempos típicos utilizados en la producción del producto de madera, por ejemplo, durante el procedimiento de encolado del tablero de madera. Por lo tanto, es necesario curar de forma parcial antes del prensado en caliente y esto posible mediante un horno u otros medios. Sin embargo, es importante mencionar que habrá algo de reticulación a temperaturas más bajas y esto es importante con respecto a la temperatura aplicada para la difusión. Son deseables temperaturas elevadas para aumentar la velocidad de difusión, pero es importante que la temperatura no active la reticulación o los productos químicos se reticularán antes de difundirse en la pared celular.

En la figura 1 se da a conocer un mecanismo genérico de la reacción entre ácidos policarboxílicos y el oligómero de bajo peso molecular en la pared celular de la madera. En una realización, X puede ser oligómeros de polisacáridos, oligómeros de lignina, oligómeros de hemicelulosa, polietilenglicol de bajo peso molecular u oligómeros de glicol.

En una realización de la presente invención, los productos químicos contienen colorantes, biocidas, retardantes del fuego, repelentes del agua, estabilizantes dimensionales, pigmentos, agentes biorresistentes, partículas fluorescentes, ácidos grasos, ácidos grasos modificados, aceites, resinas de densificación, bioaceites, emulsiones, endurecedores, plastificantes, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, "hals" de UV, otro agente de modificación de la madera o sus derivados o sus combinaciones. Estos otros productos químicos también se pueden impregnar en la pared celular de la madera.

En una realización, los productos químicos contienen resinas de densificación que consisten en fenoles de base petroquímica, por ejemplo, resinas de fenol formaldehído, resinas con sustitutos de biofenol, por ejemplo, de bioaceite, o resinas con biofenoles como el componente principal y cualquiera de estas combinaciones. Estos productos químicos también se pueden impregnar en la pared celular de la madera. El curado de la resina, mientras se densifica con o sin presión aplicada, es posible mediante calor o radiación, por ejemplo, mediante microondas, haz de electrones y tratamiento con rayos X, para una penetración más profunda.

En una realización, los oligómeros no necesitan despolimerizarse a un tamaño tan pequeño y se pueden impregnar y polimerizar/reticular en el lumen de madera. Esto permitirá una mejora en la repelencia al agua y otras propiedades, tales como mayor dureza.

Se requieren colorantes con un tamaño molecular suficientemente pequeño para penetrar en la mayor parte de las maderas (para entrar en las grietas, poros y punteaduras) o los colorantes solamente permanecerán en la superficie de la madera. El objetivo es teñir el producto de madera, de manera que el colorante penetre a través del producto de madera dando lugar a un color consistente, por lo tanto, se requiere que el colorante entre en la pared celular. El peso molecular del colorante debe ser de menos de 700 g/mol y el tamaño molecular de 2-4 nm. Bastantes colorantes son demasiado grandes. Entre los colorantes adecuados están, por ejemplo, colorantes tricromáticos, colorante básico, como violeta cristal, safranina, fucsina básica, azul de metileno y anilina, colorantes ácidos, como negro amido y tintes de madera escarlata, colorantes directos, colorantes naturales y colorantes azoicos. Si los colorantes se absorben fuertemente en la pared celular de la madera, tales como los colorantes básicos, entonces no habrá siquiera penetración en la mayor parte de las maderas. Los colorantes básicos son preferentes y son muy solubles en agua y poseen una carga positiva (catiónica) y reaccionarán con material que está cargado negativamente (grupos hidroxilo). La celulosa de la pared celular de la madera está cargada negativamente. La penetración del colorante en la madera es una combinación del tamaño molecular, concentración y temperatura del colorante. A temperaturas mayores de 50°C, la penetración es profunda en la pared celular de la madera.

El quitosano es un biocida natural. Se considera que la acción biocida se debe a las aminas en la molécula. En una realización, la reticulación del quitosano con ácidos policarboxílicos se puede combinar con colorantes. El quitosano tiene una afinidad extremadamente elevada para muchas clases de colorantes y las aminas libres del quitosano a pH bajo se protonan, lo cual da lugar a la atracción de colorantes aniónicos.

Se prefieren los retardantes del fuego de los siguientes grupos o combinaciones que aprovechan las sinergias de estos retardantes del fuego: a base de fósforo, tales como ácido fosfórico H_3PO_4 y fosfonatos $OP(OR)_2R$, a base de boro, tales como ácido bórico H_3BO_3 , ácido metabórico HBO_3 , óxido bórico B_2O_3 , bórax $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$, bórax anhidro $Na_2B_4O_7$, tetraborato de sodio X-hidratado $Na_2B_4O_7 \cdot XH_2O$, bórax + ácido bórico (BBA) $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O + H_3BO_3$ y borato de sodio + ácido bórico $Na_2B_4O_7 + H_3BO_3$, a base de nitrógeno, tales como melamina $C_3H_6N_6$, urea CH_4N_2O , dicianidamida $C_2H_4N_4$ y guanidina CH_5N_3 , sistemas de nitrógeno-fósforo combinados, tales como fosfato monoamónico (MAP) $NH_4H_2PO_4$, fosfato diamónico (DAP) $(NH_4)_2HPO_4$, polifosfatos de amonio (APP) $[NH_4PO_3]_n$, polifosfato de poliamonio (PAP) $NH_4O(NH_4PO_3)_nNH_4$, fosfato de melamina $C_3H_6N_6 \cdot (H_3O_4P)_n$, fosfato de guanilurea (GUP) $C_2H_6N_4O \cdot H_3PO_4$ y fosfato de guanidina $CH_5N_3 \cdot H_3PO_4$, sistemas de fosfato de azufre-nitrógeno combinados, tales como sulfato de amonio $(NH_4)_2SO_4$ y sulfamato de amonio NH_4SONH_2 , a base de sílice, tales como silicatos de sodio Na_2SiO_3 y silicatos de potasio K_2SiO_3 e hidratos metálicos, tales como hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ e hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$. Además de éstos, hay otras sales inorgánicas y orgánicas que se pueden utilizar como retardante del fuego, tales como sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$, formiatos, como el formiato de potasio $KCOOH$ y citratos $[C_6H_5O_7]^{3-}$.

Son preferentes los biocidas de los siguientes grupos: bencil-C12-16-alkildimetilo, bis-(N-ciclohexildiazieniodioxi)-cobre ($C_{12}H_{22}CuN_4O_4$), cloruro de didecildimetilamonio ($C_{22}H_{48}ClN$), borato de didecildipolioxietilamonio, betaína polimérica, octaborato disódico tetrahidratado ($Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$), carbonato e hidróxido de cobre (II) ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), borato sódico decahidratado, bórax ($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$), ácido bórico (H_3BO_3), propiconazol ($C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$), N-ciclohexildiazieniodioxi potasio, Xyligen ($C_6H_{11}KN_2O_2$), cipermetrina ($C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$), tebuconazol ($C_{16}H_{22}ClN_3O$) y cloruro de trimetilcocoamonio.

En una realización, los productos químicos forman el material de reticulación que, de manera preferente, no es demasiado frágil.

En una realización de la presente invención, la impregnación se lleva a cabo en un procedimiento de una sola etapa.

En una realización de la presente invención, la impregnación se lleva a cabo en un procedimiento de al menos dos etapas.

En una realización de la presente invención, la madera o el producto de madera se tratan antes de la impregnación. La madera o el producto de madera se pueden tratar mediante secado, rehumectación o tratamiento al vacío. En una realización alternativa, la madera está en estado verde.

En una realización, la impregnación de los productos químicos en la pared celular implica un procedimiento de dos etapas. La primera etapa es la captación de los productos químicos en la mayor parte de las maderas. Estos pueden incorporar a la madera el vacío natural propio inducido por el vacío, la caja de vacío o baño/ducha/rodillo de calor-frío. Además de esto, se pueden utilizar también una prensa de contacto y/o rodillos de presión calientes y fríos o rodillos de succión. La segunda etapa es un procedimiento más lento e implica la difusión de los productos químicos a través de la pared celular. La difusión es un procedimiento de migración de alta a baja concentración y, por lo tanto, la madera verde se impregna más rápidamente. Sin embargo, si no es necesaria la difusión en la pared celular de la madera, entonces esta etapa no es necesaria y es mejor utilizar madera seca, ya que el vacío es más eficaz. Otros factores que afectarán a la difusión son la concentración y la temperatura. A temperaturas mayores que la temperatura ambiente, de manera preferente, mayor de 50°C, el tiempo de difusión se reduce de manera significativa y aumenta la profundidad de penetración.

La incorporación de los productos químicos en la mayor parte de las maderas es el objetivo principal. Para que esta técnica de modificación de la madera sea plenamente eficaz, es importante el hecho de que a este procedimiento le sigue la difusión en la pared celular. Por lo tanto, la madera necesita tratarse primero al vacío para eliminar el aire de la pared celular o la madera necesita estar en su estado verde. Es posible tratar madera que tenga aire en la pared celular, pero la etapa de difusión será más lenta.

Los productos químicos se impregnan en la mayor parte de las maderas, tales como madera verde, madera seca, madera húmeda, madera rehumidificada o madera tratada de vacío, mediante una variedad de procedimientos o combinación de procedimientos. En el caso de la píce, una vez que la madera se seca, es casi imposible impregnar el duramen. La razón de esto es que las punteaduras se aspiran. Teniendo en cuenta esto, la madera debe impregnarse en su estado verde. Esto es posible si la madera o el producto de madera para la impregnación se selecciona después de la clasificación por la humedad. Cuando la píce está en su estado verde es más fácil de impregnar que el abedul.

En el caso de la estabilidad dimensional, se requiere que los productos químicos se difundan a través de la pared celular de la madera y este procedimiento tarda un cierto tiempo de 1-7 días, dependiendo del tamaño y la forma de la molécula de difusión y también de las condiciones iniciales de la madera, por ejemplo, madera seca, verde, rehumedecida o tratada al vacío. Sin embargo, este tiempo se incrementa si los productos químicos necesitan primero difundirse a través de la mayor parte de las maderas. En una realización, la difusión se lleva a cabo a temperaturas de 25°C-60°C, las cuales no activan la reticulación.

La impregnación de la madera con una sustancia que penetra la pared celular depende de la propiedad macroscópica de permeación y de la difusión a nivel celular. La difusión es dependiente de un gradiente de concentración y, por lo tanto, es un procedimiento impulsado entrópicamente. La velocidad de difusión depende del coeficiente de difusión, la temperatura y la concentración de los productos químicos. A pesar de las pequeñas dimensiones físicas de la pared celular, la difusión en la pared celular es relativamente lenta debido a la naturaleza laberíntica de la geometría de microporos de la pared celular. Aunque la estructura de la pared celular muestra una morfología laminar debido a la forma en la que se establecen las microfibrillas de celulosa, la geometría del espacio entre las microfibrillas en el que las moléculas de reactivo deben moverse está determinada por la matriz de hemicelulosa-lignina, lo que da lugar a una geometría compleja.

La difusión es una propiedad a escala molecular y está relacionada con la geometría de microporos de la pared celular interior, el tamaño molecular y la forma de los productos químicos de impregnación. La máxima accesibilidad al interior de la pared celular de la madera se consigue cuando la madera está en un estado expandido, se consigue más fácilmente mediante la saturación con agua del material. No hay capilares permanentes en las paredes celulares. Cuando el agua se desorbe durante el secado, las microfibrillas en las paredes celulares se mueven estando más próximas (encogimiento). Después de la rehumectación, las microfibrillas se separan de nuevo (expansión), pero no necesariamente a las mismas posiciones que antes, ocupando el agua todos los espacios entre las microfibrillas. Las dimensiones de los microporos de la pared celular varían dependiendo del procedimiento de medición, pero la técnica de exclusión del soluto que es un factor determinante de la accesibilidad a la pared celular, devuelve valores para el diámetro del orden de menos de 2-4 nm. Esto significa que cualquier molécula con un diámetro mayor de 2-4 nm no será capaz de penetrar la pared celular de material lignificado. Esto no impide que moléculas bastante grandes, tales como polietilenglicoles, se difundan en la pared celular, si las moléculas son solubles en agua, lineales y presentan una buena flexibilidad a lo largo de la cadena principal. Sin embargo, las moléculas ramificadas serán menos capaces de conseguir el acceso al interior de la pared celular. Se ha indicado que las moléculas que tienen un volumen molar mayor de $100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ no son capaces de conseguir el acceso a la pared celular.

De manera preferente, el procedimiento de la presente invención no implica recipientes a presión. De manera preferente, se da a conocer un procedimiento sin impregnación a presión.

En una realización de la presente invención, los productos químicos se impregnan en la pared celular de la madera mediante un procedimiento térmico de calor-frío. El procedimiento térmico se puede aplicar a la madera seca y a la madera verde, pero dado que los gases se expanden y se contraen más que los líquidos, es lógico pensar que el vacío creado por la madera llena de aire se verá más afectado. Por lo tanto, se utiliza madera seca si los productos químicos sólo necesitan para impregnar la mayor parte de las maderas. Sin embargo, si se requiere que los productos químicos se difundan dentro de la pared celular de la madera después de esta etapa, es importante que la pared celular contenga agua o un vacío y, por lo tanto, debe utilizarse verde o rehumedecida (no para píce). Cuando se utiliza correctamente, el procedimiento proporciona un sustituto razonablemente eficaz para la impregnación a presión. Este procedimiento no se limita al tipo de productos químicos para la impregnación, pero se pueden utilizar tanto los productos químicos que contienen agua como los productos químicos que contienen aceite. Cuando la madera se sumerge en agua caliente/productos químicos para la impregnación, el aire y/o el agua en la madera se expanden y cuando se colocan en un baño químico de impregnación en frío, el aire y/o el agua se contraen creando un vacío, lo que provoca que la solución de tratamiento se introduzca en la madera.

5 En una realización, en primer lugar, se sumergen muestras de madera (verde, rehumidificada o seca) en una solución caliente de la solución de impregnación o simplemente agua caliente. La mayoría de los productos químicos son absorbidos durante el baño en frío. De manera alternativa, las muestras de madera secas se pueden colocar en un horno, se prensan en caliente, se someten a vapor de agua o se pulverizan con agua caliente, o se recogen directamente de la secadora después de pelarse. A esta etapa le sigue la inmersión en una solución fría de los productos químicos de impregnación, mediante pulverización química con una ducha o mediante aplicación con un rodillo.

10 En una realización, el tratamiento en caliente se lleva a cabo a temperaturas entre 60°C y 100°C. En una realización, el tratamiento en frío se lleva a cabo a temperaturas entre 0°C y 23°C.

15 En una realización de la presente invención, la impregnación se lleva a cabo en condiciones de vacío. En una realización, en el procedimiento de impregnación se utiliza una caja de vacío o un rodillo de vacío. Se aplica un vacío para incorporar los productos químicos en la mayor parte de las maderas. Si se requiere que los productos químicos se difundan dentro de la pared celular, entonces es importante que la pared celular no esté llena de aire. Por lo tanto, se puede utilizar madera verde o rehumedecida o se puede aplicar primero un vacío utilizando un sistema de vacío para eliminar el aire de la pared celular y, a continuación, se pueden aplicar los productos químicos con o sin vacío adicional.

20 En una realización de la presente invención, se utiliza una prensa de contacto en el procedimiento de impregnación utilizando vacío, presión y temperatura. La prensa de contacto se puede utilizar para madera verde, rehumedecida o seca. Sin embargo, los mejores resultados se conseguirán mediante la aplicación a madera seca y, a continuación, utilizando un vacío seguido por la aplicación de una presión. Después de este procedimiento, la madera o el producto de madera impregnados deben permanecer húmedos para permitir que los productos químicos de impregnación se difundan en la pared celular de la madera.

30 En una realización, la madera o el producto de madera se pueden remojar y sumergir en los productos químicos. Esta técnica tiene éxito en diferentes grados y depende del tipo de madera, su estado inicial (verde, rehumedecida o seca) y la temperatura. Esta técnica da lugar a mejores resultados cuando se aplica primero un vacío en la madera o el producto de madera.

35 Dichas técnicas de impregnación funcionan bien individualmente o se pueden combinar. La técnica aplicada depende del efecto de impregnación y la profundidad de penetración deseados y si es necesaria la difusión en la pared celular. En el caso de retardantes del fuego, algunos colorantes, biocidas, aceites, ácidos grasos y emulsiones, pueden simplemente impregnar los productos químicos sólo en la mayor parte de las maderas.

40 La mejora de la penetración, al igual que el aumento de la absorción de los productos químicos o la aceleración de la velocidad de tratamiento, para la mayor parte de las maderas, es posible mediante procedimientos, tales como calentamiento, incisión, microondas, tratamiento con plasma, compresión, tratamiento con agua, tratamiento con vapor de agua, microorganismos, tratamiento enzimático, tratamiento químico, incremento de las pequeñas grietas ("checks") por pelado durante el pelado de las chapas, etc.

45 En una realización, las pequeñas grietas por pelado de la chapa continua se abren con un rodillo y el área superficial de la chapa aumenta. Mientras se abren las pequeñas grietas por pelado, la chapa se impregna mediante remojo o pulverización. Se puede aplicar vacío mediante la utilización de un rodillo de vacío en la apertura de las pequeñas grietas. Después de una fase con rodillos e impregnación, las pequeñas grietas por pelado se cierran y los productos químicos para la impregnación permanecen dentro de la chapa.

50 En una realización de la reticulación, se lleva a cabo, en parte, en relación con la fabricación del producto de madera, por ejemplo, en un encolado de las chapas y/o en un prensado en caliente del producto de madera. En una realización, el prensado en caliente se puede llevar a cabo a temperaturas de 120°C - 170°C para el curado de la cola y para completar la reticulación en la pared celular. En una realización, los ácidos policarboxílicos tienen dos o más grupos carboxilo para reticular, por ejemplo, la celulosa mediante reacción con los grupos hidroxilo de la celulosa. El quitosano, la celulosa, la lignina y la hemicelulosa son relativamente insolubles en agua. Sin embargo, sus oligómeros son solubles en agua y, por lo tanto, se extraen, a menos que estén reticulados, polimerizados o unidos a la pared celular de la madera. El mecanismo por el cual los ácidos policarboxílicos reaccionan, por ejemplo, con celulosa es la esterificación por ácidos carboxílicos bifuncionales a través de la formación de intermedios de anhídridos cíclicos.

60 En una realización, la reticulación se lleva a cabo después de la fabricación del producto de la madera, por ejemplo, al final de la línea de producción. En una realización, el curado de la cola y la reticulación en la pared celular se llevan a cabo mediante tratamiento por radiación, por ejemplo, mediante haz de electrones, microondas y/o tratamiento con rayos X.

65 De manera preferente, cada producto de madera o cada parte del producto de madera se pueden impregnar total o parcialmente.

El procedimiento puede llevarse a cabo utilizando aparatos conocidos per se. La impregnación de los productos químicos, la disposición en capas de las chapas una sobre la otra, la unión de las chapas mediante cola, la fabricación del producto de madera y otras etapas habituales se pueden realizar de cualquier manera conocida per se en la técnica. Las chapas del tablero de madera se pueden unir utilizando cualquier adhesivo o cola, por ejemplo, fenol formaldehído, melanina urea formaldehído o sus combinaciones o dicha resina sustituida o parcialmente sustituida con biofenoles, o bioadhesivo o autoadhesivo, o utilizando los productos químicos para impregnación como adhesivo. En una realización, las chapas impregnadas se pueden unir con películas de poliolefina autoadhesivas, tal como se define en las solicitudes de patente PCT/FI2009/050130 y PCT/FI2009/050662, para crear un tablero de madera que tiene propiedades de resistencia y un porcentaje de rotura de la fibra que excede el del tablero de madera unido a fenol formaldehído. Este tipo de adhesivo no requiere espacio para penetrar en la pared celular, a diferencia de la resina fenólica.

En una realización, las chapas modificadas se tratan con plasma para mejorar la capacidad de unión.

El procedimiento, según la presente invención, puede utilizarse en diferentes realizaciones.

La presente invención da a conocer la ventaja de que la impregnación de los productos químicos en la madera es fácil de llevar a cabo. Gracias a la presente invención, es posible disponer de muchos productos de madera diferentes, por ejemplo, un tablero de madera, una chapa del tablero de madera y modificaciones de maderos. La presente invención produce el producto de madera con una mayor estabilidad dimensional y durabilidad biológica. La impregnación en línea de la madera o del producto de madera para incorporar productos químicos en la pared celular de la madera para cambiar el rendimiento de la madera en diversas aplicaciones es muy específica.

Una ventaja de la presente invención es que el procedimiento es rentable. Esta técnica no requiere recipientes a presión y se puede integrar en la línea de fabricación de madera contrachapada.

El procedimiento, según la presente invención, es adecuado para diversas aplicaciones.

LISTA DE FIGURAS

A continuación, se describe la presente invención mediante ejemplos de realización detallados con referencia a las figuras adjuntas 1-11, en las que
 la figura 1 muestra un mecanismo genérico de la reacción entre ácidos policarboxílicos y el oligómero de bajo peso molecular en la pared celular de la madera,
 la figura 2 muestra un mecanismo de una reticulación de quitosano en la pared celular de la madera,
 la figura 3 muestra un mecanismo de una reticulación de quitosano en la pared celular de la madera para crear una sustitución,
 la figura 4 muestra un mecanismo de una reticulación de quitosano con ácido cítrico en la pared celular de la madera,
 la figura 5 muestra la ganancia en porcentaje en peso de madera impregnada con diferentes concentraciones de oligosacáridos de quitosano producidos utilizando peróxido de hidrógeno,
 la figura 6 muestra las ganancias en porcentaje en peso y la expansión dimensional en ambas direcciones radial y tangencial de la madera tratada antes y después de un ciclo de lixiviación,
 la figura 7 muestra diferentes procedimientos de impregnación de la madera,
 la figura 8 muestra una programación de un procedimiento según la presente invención,
 la figura 9 muestra los resultados de diferentes tratamientos de la madera,
 la figura 10 muestra los resultados de impregnación, y
 la figura 11 muestra los resultados de la prueba 8.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Ejemplo 1

En este ejemplo se dan a conocer diferentes mecanismos de reticulación. Los ácidos policarboxílicos que tienen dos o más grupos carboxilo se reticulan con quitosano mediante reacción con los grupos hidroxilo de la celulosa. Cualquiera que sea el agente de reticulación, tal como ácidos policarboxílicos, a utilizar o el oligómero de bajo peso molecular a aplicar, hay tres posibles mecanismos que tienen lugar y cualquiera de los tres o una combinación de ellos pueden tener lugar en cualquier momento. Los tres mecanismos se representan en las figuras 2-4 para la reticulación de quitosano con ácido cítrico. En general, los mecanismos se centran en la esterificación de quitosano con un ácido policarboxílico (ácido cítrico); sin embargo, el ácido policarboxílico puede reaccionar con los grupos amina protonados en el quitosano, pero sólo forman un enlace salino con los grupos amino del quitosano. Si bien ambas reacciones pueden tener lugar, la esterificación es más dominante.

El mecanismo 1, que se muestra en la figura 2, es una reticulación del quitosano para formar una molécula más grande. El quitosano se reticula mediante la utilización del agente de reticulación y el catalizador facilita las

reacciones, de manera que el quitosano se polimeriza parcialmente. Esta forma de la reticulación da lugar en última instancia a un aumento de volumen de la pared celular y si la reacción es suficiente, puede ser suficiente para mejorar la estabilidad dimensional.

5 El mecanismo 2, que se muestra en la figura 3, es una reticulación de quitosano en la pared celular de la madera para crear una sustitución. La sustitución de los grupos hidroxilo de la pared celular de la madera es proporcionada por la molécula de ácido cítrico-quitosano. El quitosano se reticula al ácido cítrico mediante la utilización del agente de reticulación y la otra parte del ácido cítrico se une a los grupos hidroxilo de la madera formando un enlace éster con la madera. Esta media reticulación es en realidad una sustitución de los grupos hidroxilo de la madera por una molécula más grande.

15 El mecanismo 3, que se muestra en la figura 4, es una reticulación de quitosano con ácido cítrico en la pared celular de la madera para crear una reticulación completa entre los grupos hidroxilo de la madera. El quitosano se reticula al ácido cítrico mediante la utilización del agente de reticulación y la otra parte del ácido cítrico se une a los grupos hidroxilo de la madera formando un enlace éster con la madera. Esta reticulación es una unión por reticulación completa a los grupos hidroxilo de la madera en ambos lados de la pared celular.

20 El mecanismo de reticulación para cualquier otro polisacárido, por ejemplo, celulosa, glucosa, quitosano y otros oligómeros, se considera que es similar al propuesto para el quitosano (figuras 2-4).

25 En el caso de moléculas de polietilenglicol (PEG) $(HO-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_n-CH_2-OH)$, tienen dos grupos hidroxilo terminales que son reactivos con ácidos policarboxílicos, de manera preferente, ácido cítrico o BTCA. Se considera que los ácidos policarboxílicos reaccionan con los grupos hidroxilo del PEG y de la madera bajo un mecanismo similar al del quitosano. En el caso de oligómeros de lignina (fragmentos despolimerizados), hay muchos grupos hidroxilo que están ahora accesibles para la reacción con otros materiales, a diferencia de la lignina polimerizada. Los ácidos policarboxílicos forman enlaces por reticulación de éster mediante la reacción de los grupos carboxilo del ácido policarboxílico con los hidroxilos de celulosa en la pared celular de la madera y/o grupos hidroxilo de lignina.

30 Ejemplo 2

En este ejemplo, se investigó la impregnación de los productos químicos.

35 El tratamiento de la madera con una solución de quitosano al 2,5%, preparada utilizando ácido acético 0,2 M, produjo una ganancia del porcentaje en peso (WPG) del 2,7%, pero no dio lugar a ninguna expansión de la madera, ni en dirección tangencial ni radial (tabla 1). Esto sugiere que el quitosano se encuentra en los lúmenes de la célula en lugar de penetrar en la pared celular, porque las dimensiones de la madera aumentarían si las moléculas de quitosano hubieran penetrado en la pared celular de la madera. El quitosano se extrajo por lavado de la madera en el primer ciclo de lixiviación, indicando que no hay interacción química o física entre los polisacáridos de la madera y las moléculas de quitosano.

40 De este modo, se concluye que el quitosano es demasiado grande y debe despolimerizarse en moléculas más pequeñas, tales como monómeros u oligómeros, a efectos de penetrar en la pared celular de la madera, y se requiere un agente de reticulación para unir el quitosano sobre la madera.

45 La tabla 1 describe el porcentaje de ganancia en peso y la expansión de la madera después del tratamiento con quitosano al 2,5%.

Tabla 1

	Después del tratamiento			Después de la lixiviación		
	WPG (%)	Expansión (%)		WPG (%)	Expansión (%)	
		Radial	Tangencial		Radial	Tangencial
Valor	2,71	-0,58	0,16	-1,02	-1,26	-0,88
Desv. Est.	0,27	0,30	0,30	0,46	0,15	0,37

50 Se utilizaron tres técnicas para despolimerizar el quitosano a oligosacáridos de quitosano (COS) y son las siguientes (A) COS al 10% preparados mediante peróxido de hidrógeno; (B) COS al 10% preparados mediante el reactivo de Fenton; (C) solución de COS al 10% preparada mediante el reactivo de Fenton (después de 30 días de almacenamiento); (D) COS al 10% preparados mediante $NaNO_3$. Las soluciones se agitaron durante 2 horas a 50°C para permitir que tuvieran lugar las reacciones. La despolimerización del quitosano en el reactivo de Fenton dio lugar a un color amarillo intenso que se volvió marrón oscuro después de varios días de exposición al aire. La reacción del quitosano con $NaNO_3$ fue rápida y produjo un olor irritante. Esto es debido a la reacción entre las aminas primarias en el quitosano y el ácido nitroso (formación de $NaNO_3$ en la solución ácida) que produce sales de diazonio muy inestables que se descomponen espontáneamente mediante la pérdida de N_2 para formar iones carbonilo, que producen una mezcla de alquenos y alcoholes. Por último, el quitosano en una solución acuosa de H_2O_2 1,0 M generó muchas burbujas, pero la solución viscosa redujo la viscosidad y se volvió gradualmente de un color

amarillento poco intenso después de 2 horas. Las soluciones se almacenaron en recipientes sellados durante 2 meses y no hubo más cambios de color.

El quitosano despolimerizado se procesó posteriormente para determinar el tamaño de los fragmentos de oligómero utilizando dispersión de luz dinámica en un Malvern Instrument Zetasizer Nano. La principal característica que destaca es la presencia de un pico principal centrado a 2 nm. Los otros picos de mayor diámetro son relativamente débiles en comparación y probablemente representan material de mayor peso molecular, aunque la agregación es una posibilidad. Estos resultados indican que el material es lo suficientemente pequeño para penetrar en la célula de la madera.

Excepto por la técnica de dispersión de la luz, la impregnación de la madera con la solución preparada de oligómeros COS también puede dar una indicación del tamaño molecular. Si el tamaño molecular es suficientemente pequeño para penetrar en la pared celular, la pared celular se expandiría dando lugar a un tamaño más grande de madera impregnada después de secado en horno. La madera se remojó en la solución de oligómeros COS que se había producido, como mínimo, un par de horas antes.

Se estudió el efecto del aumento de la concentración de oligómero de quitosano sobre el WPG de la madera tratada. Con un aumento de la concentración de COS, era más difícil de mezclar el quitosano de manera uniforme en la solución de peróxido de hidrógeno ácido. Se necesitaría más tiempo para dicho procedimiento de mezcla. La madera impregnada con estas soluciones aumentó el porcentaje de ganancia de peso con la concentración de oligómero COS. A una concentración elevada del 20%, el porcentaje de ganancia de peso de la madera fue sólo el 2% mayor que para la impregnación de oligómero COS al 10%. Esto puede explicarse por el hecho de que la concentración real de oligómero COS puede ser menor del 20% debido a que la filtración después de la etapa de despolimerización puede eliminar parte de las sustancias insolubles y las moléculas de alto peso molecular no degradadas. Otra razón puede ser que la mayor viscosidad del 20% reduce la proporción de intercambio entre la solución de oligómero COS y el aire en las paredes celulares de la madera, lo que da lugar a una menor humectación de la pared celular. Los resultados, el porcentaje de ganancia de peso de la madera impregnada con diferentes concentraciones de oligosacáridos de quitosano producidos utilizando peróxido de hidrógeno, se muestran en la figura 5. La proporción molar de quitosano y peróxido de hidrógeno fue de 1:2.

La expansión radial y tangencial de la madera aumentó con la concentración de oligómero COS. Los resultados mostraron que la despolimerización del quitosano en peróxido de hidrógeno da lugar a quitosano que es lo suficientemente pequeño para penetrar la pared celular de la madera.

Inicialmente, la madera se trató con ácido cítrico o ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (BTCA) utilizando un catalizador de SHP. A continuación, las muestras tratadas se lavaron y posteriormente se secaron durante varios ciclos, incluyendo cada uno inmersión al vacío en el agua desionizada cambiada diariamente durante una semana y seguido por secado en horno a 103°C durante 24 horas. La figura 6 describe el porcentaje de las ganancias de peso y la expansión dimensional en ambas direcciones radial y tangencial de la madera tratada antes y después de un ciclo de lixiviación. La madera se trató con ácidos carboxílicos y/o catalizador de hipofosfito de sodio.

El tratamiento de la madera con ácido cítrico al 10% o BTCA utilizando hidrato de hipofosfito de sodio (SHP) al 10% como catalizador a una temperatura de curado de 110°C provocó un porcentaje de ganancias de peso similar (20%) que para el ácido cítrico (figura 6A). Después de lixiviación con agua durante un ciclo sólo se retuvo el 8% de WPG. La pérdida de peso de la madera se atribuyó a la lixiviación del catalizador de SHP (figura 6A) y el ácido carboxílico sin reaccionar. La expansión de la madera debido a la deposición de los productos químicos se redujo del 4% al 1% en dirección radial y del 5% al 2% en dirección tangencial para ambos tratamientos con ácido carboxílico. El tratamiento con BTCA tuvo un menor nivel de injerto más elevado. El porcentaje de ganancias de peso y la expansión de la madera en ambas direcciones radial y tangencial se redujeron adicionalmente de manera ligera después de tres ciclos, incluyendo cada uno la saturación en agua de una semana y el posterior secado al horno durante 24 horas a 110°C. Esto sugiere que tanto el ácido cítrico como el BTCA pueden penetrar en las paredes celulares de la madera y reaccionar con los polisacáridos de la madera.

La reacción de aminas primarias con ácido carboxílico es posible, pero necesita temperaturas elevadas en el sistema reactivo. Estas temperaturas elevadas pueden causar, sin embargo, la reducción de la resistencia mecánica de la madera y el oscurecimiento de la superficie de la madera. En este estudio, se determinó la eficacia de la reticulación de ácidos policarboxílicos a diferentes temperaturas para la madera tratada con la solución de ácido cítrico al 10%, SHP al 10% y glucosamina al 10%.

El modelo de quitosano y monómero de glucosamina se utilizó en esta etapa en lugar de oligómeros COS para evaluar mejor la posibilidad de reacción y la eficacia de la reticulación. También, en esta etapa, no se sabía si el oligómero de quitosano era lo suficientemente pequeño para penetrar la pared celular. El intervalo de temperaturas se fijó de 80°C a 140°C.

El WPG de la madera después del tratamiento fue el 5% mayor cuando se curó a 80°C en comparación con 140°C. Esto es obviamente debido a la mayor humedad en la madera, ya que el curado a 80°C durante 24 horas puede no

eliminar completamente la humedad de la madera. De este modo, el WPG de la madera debido al tratamiento fue de aproximadamente el 30%, tal como observó para la madera curada a 110°C y 140°C. Después de un ciclo de lixiviación, la madera curada a 80°C sólo retuvo un porcentaje menor de ganancia de peso. El aumento de la temperatura de curado provocó un aumento del porcentaje de ganancia de peso después del primer ciclo de lixiviación, lo que indica el aumento de la reticulación entre los grupos hidroxilo de la madera y los grupos amina primaria de COS mediante ácido cítrico. Cuando se curó a 140°C, la madera tratada tuvo un porcentaje de ganancia de peso del 19%. Por lo tanto, el WPG estable del 19% es la glucosamina y el ácido cítrico reticulados. Esto indica que la temperatura de 140°C es suficiente para producir una reacción de reticulación viable. El WPG de la madera tratada mostró una disminución muy menor después del segundo ciclo de lixiviación en comparación con el WPG después del primer ciclo de lixiviación, lo que indica que los productos químicos reticulados fueron estables a la hidrólisis. Cabe señalar que el aumento del WPG de 110°C a 140°C no fue muy significativo. De este modo, puede ser posible utilizar una temperatura entre 110°C y 140°C, pero para curar durante un tiempo más largo a efectos de alcanzar un nivel de fijación similar de productos químicos.

El tratamiento de la madera dio lugar a una expansión del 4% en la dirección radial y del 6% en la dirección tangencial. Estrechamente relacionada con el WPG, la expansión de la madera en ambas direcciones radial y tangencial aumentó con la temperatura de curado después del primer ciclo de lixiviación, ya que aumentó el WPG. Esto demuestra que la cantidad de productos químicos fijados en las paredes celulares aumentó con la temperatura. Después del segundo ciclo de lixiviación, el WPG de la madera tratada estaba muy próximo al WPG después del primer ciclo de lixiviación, lo que indica que los productos químicos se fijaron de forma estable en las paredes celulares. La expansión de la madera en la dirección radial fue menor que en la dirección tangencial, lo cual era debido a la anisotropía de la estructura de la madera en ambas direcciones. La expansión radial puede ser inhibida por las células del parénquima transversal. El hecho de que la pared celular sea más delgada y de que haya más punteaduras en la pared celular radial que en la pared celular tangencial también puede causar menos expansión en la dirección radial.

Aunque la temperatura elevada promovió la reacción de reticulación entre grupos hidroxilo de la madera y la glucosamina mediante ácido cítrico, el color de la madera se volvió oscuro con una mayor temperatura de curado. El tratamiento con ácido cítrico y SHP curando a 120°C, sin embargo, no cambió el color de la superficie de la madera. Los cambios de color pueden atribuirse principalmente a la glucosamina alcalina, ya que la madera impregnada con glucosamina se oscurece después de secar a 103°C.

Ejemplo 3

En este ejemplo se dan a conocer diferentes procedimientos de impregnación. Los procedimientos de impregnación se muestran en las figuras 7A-7E.

La figura 7A describe una técnica de frío-calor, en la que una chapa continua caliente -1- procedente de un secador de chapas -2- se impregna en una solución de productos químicos para impregnación -3- a temperaturas de 0 - 23°C.

La figura 7B describe una impregnación en un baño calor-frío, en la que una chapa de madera verde continua -1- después de pelarse se impregna en dos baños -4- y -5-. En el primer baño -4-, la chapa se trata en una solución caliente de productos químicos/agua y a temperaturas de 60-100°C. En el segundo baño -5-, la chapa se trata en una solución química en frío a temperaturas de 0-23°C. Después de esto, se realiza la difusión -6- de los productos químicos en la pared celular de la madera durante 1-5 días, al aire libre, a temperatura ambiente de control o bajo un plástico.

La figura 7C describe una impregnación en un baño calor-frío, en la que una pila de chapas húmedas/secas -7- se impregna en dos etapas en los baños -4- y -5-. En la primera etapa, la pila se trata en una solución caliente de productos químicos/agua -4- y a temperaturas de 60-100°C. En la segunda etapa, la pila se trata en una solución química fría -5- a temperaturas de 0-23°C. Después de estas etapas, se produce la difusión -6- de los productos químicos en la pared celular de la madera y, al mismo tiempo, el secado de la pila.

La figura 7D describe una impregnación con un sistema de vacío, en la que una chapa continua -1- es impregnada mediante una caja de vacío -8- y una prensa de rodillo de contacto -9-.

La figura 7E describe una impregnación con un sistema de vacío, en la que una chapa continua -1- es impregnada mediante una caja de vacío -8- y un pulverizador -10-.

Ejemplo 4

En este ejemplo, se fabrica una madera contrachapada mediante el procedimiento de impregnación de la presente invención. En la figura 8 se muestra un procedimiento para la impregnación de las chapas y la fabricación de la madera contrachapada.

El procedimiento comprende una etapa de selección -11-. En la etapa de selección, se selecciona un agente de reticulación y un oligómero y un posible catalizador para una composición química. Si el oligómero tiene un volumen molar de más de 100 cm³/mol, una masa molar de más de 1.000 g/mol o un tamaño más grande que 2-4 nm, el oligómero se despolimeriza en oligómeros y monómeros de bajo peso molecular en una etapa de despolimerización -12-. Todos los productos químicos seleccionados se combinan para formar la composición de impregnación en la etapa -13-.

El procedimiento comprende una etapa de impregnación -14- en la que los productos químicos se impregnan en la mayor parte de las maderas de las chapas. Las chapas -15- se introducen en la etapa de impregnación -14-. Las chapas pueden tratarse antes de la etapa de impregnación, por ejemplo, mediante secado, calentamiento, humectación, rehumectación, incisión, microondas, plasma y/o pelado. La impregnación se puede realizar mediante inmersión, tratamiento con calor-frío, tratamiento de vacío y/o prensado por contacto. Después de la impregnación, las chapas secas o húmedas se pueden introducir en la etapa de difusión -16-, en la que se permite que los productos químicos se difundan en la pared celular de la madera durante 1-7 días a temperaturas de 25-60°C. Las chapas se pueden secar en condiciones no reticulantes antes de la etapa de encolado. Después de la etapa de difusión, las chapas se pueden introducir en una etapa de encolado -17-, en la que las chapas se encolan mediante un adhesivo para formar una madera contrachapada. De manera alternativa, después de la impregnación, las chapas secas o húmedas se pueden introducir en la etapa de encolado -17- sin la etapa de difusión.

Además, el procedimiento comprende una etapa de prensado -18- para presionar las chapas entre sí para formar el producto de madera contrachapada. La etapa de prensado -18- comprende el prensado en caliente que se lleva a cabo a temperaturas de 120-170°C. Mediante el prensado en caliente el adhesivo se cura y se realiza la reticulación en la pared celular de la madera. En una realización, la etapa de prensado en caliente es seguida por la etapa de prensado en frío.

Ejemplo 5

Se impregnaron bloques de abedul (*Betula pendula*) (20x20x5 mm) con soluciones de tratamiento, que contenían ácido cítrico al 5%, alcohol al 10% y SHP al 2%, utilizando un vacío de 10 mbar durante 2 horas y, a continuación, se dejaron a presión atmosférica durante 1 semana para permitir la difusión de la pared celular. Todas las muestras fueron penetradas de manera completa por las soluciones de tratamiento utilizando dicho procedimiento de impregnación. Después de la impregnación y la difusión, las muestras se secaron al aire durante 24 horas, seguido por un procedimiento de secado en un horno durante 24 horas a una temperatura de 120°C. Después del procedimiento de tratamiento, las muestras de madera se impregnaron al vacío en agua desionizada durante 2 horas y, a continuación, se mantuvieron en el agua bajo presión atmosférica durante una semana. El agua se cambió diariamente por agua desionizada fresca. Después del procedimiento de lixiviación, las muestras se secaron al aire durante 2 días y, a continuación, se secaron en un horno a 103°C durante 24 horas. Todas las muestras se pesaron y se midieron las dimensiones antes y después de los tratamientos.

En la figura 9 se muestra que se pueden fijar diferentes tipos de alcoholes (polietilenglicol PEG, glucosa, xilitol y sorbitol) dentro de la estructura de la madera mediante la utilización de ácido cítrico como agente reticulante. El porcentaje de ganancia de peso (WPG) del ácido cítrico después de la lixiviación es de cerca del 6% y superior para otros tratamientos. Esto demuestra que el ácido cítrico se puede fijar en la pared celular de la madera y también que el ácido cítrico se puede utilizar como agente reticulante para alcoholes cuando se utiliza el SHP como catalizador.

Ejemplo 6

Se trataron las chapas de cuatro maneras diferentes (no tratada, agua, PEG 600 al 10% y PEG 600 al 10%/ácido cítrico al 5%), tras lo cual se encolaron en un contrachapado de 7 capas con resina de fenol formaldehído. Los resultados muestran que la madera contrachapada fabricada a partir de chapas tratadas con PEG (polietilenglicol) mostró una expansión de menor grosor que la de cualquiera de la madera contrachapada de control o la madera contrachapada fabricada a partir de las chapas remojadas en agua. En comparación con la muestra de control, la madera contrachapada de chapas impregnadas con PEG mostró aproximadamente el 25% menos de expansión que el control, mientras que la madera contrachapada fabricada a partir de chapas modificadas con PEG reticulado mostró casi el 36% menos de expansión del grosor que el panel de control. Después de 72 horas en remojo, aunque se había incrementado la expansión del grosor real de todos los paneles, el porcentaje de mejora en la expansión del grosor de los paneles tratados con PEG y los paneles modificados con PEG reticulado en relación a los tableros de control se mantuvo aproximadamente igual. Estos resultados indican que se ha conseguido un buen grado de estabilidad dimensional mediante la modificación de la chapa con PEG reticulado.

La resistencia a la flexión de tres puntos de la madera contrachapada ensayada en paralelo y perpendicular a la dirección de la veta de cara muestra que no hay una diferencia apreciable en la resistencia de la madera contrachapada en ninguna orientación, en comparación con la del control, lo que indica que la modificación no conduce a ninguna disminución en la resistencia de la madera contrachapada. También se puede observar que la modificación de la chapa con PEG reticulado no repercute negativamente de forma importante en la resistencia de la madera contrachapada. La calidad de la unión de la madera contrachapada tampoco se ve afectada por los

productos químicos de impregnación, lo que indica que es posible un buen encolado.

La tabla 2 muestra la expansión del grosor, según la norma EN 317. La tabla 3 muestra la resistencia a la flexión de la madera contrachapada en paralelo a la veta de cara, según la norma EN 310. La tabla 4 muestra la resistencia a la flexión de la madera contrachapada perpendicular a la veta de cara, según la norma EN 310. La tabla 5 muestra la fuerza de unión, según la norma EN 314.

Tabla 2

	Inicial		Después de remojo durante 24 horas			Después de remojo durante 72 horas		
	Grosor [mm]		Grosor [mm]		Expansión [%]	Grosor [mm]		Expansión [%]
	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Promedio	Desv. Est.	Promedio
Madera contrachapada	9,26	0,21	10,39	0,10	12,39%	10,45	0,15	13,09%
Madera contrachapada tratada con agua	8,78	0,22	9,95	0,10	13,39%	9,97	0,10	13,67%
Tratada con PEG	9,09	0,16	9,94	0,09	9,36%	9,99	0,10	9,92%
Tratada con PEG+CA	9,77	0,14	10,55	0,08	7,97%	10,62	0,07	8,73%

10

Tabla 3

	Anchura [mm]	Grosor [mm]	F máx [N]	Resistencia [N/mm ²]
Madera contrachapada	50,10	9,23	1428,72	89,76
Madera contrachapada tratada con agua	50,15	8,79	1416,18	98,62
Tratada con PEG	50,10	9,09	1372,98	89,12
Tratada con PEG+CA	50,14	9,97	1590,00	85,97

Tabla 4

	Anchura [mm]	Grosor [mm]	F máx [N]	Resistencia [N/mm ²]
Madera contrachapada	50,33	9,29	908,33	56,00
Madera contrachapada tratada con agua	50,35	8,77	850,14	59,03
Tratada con PEG	50,32	9,13	843,82	54,30
Tratada con PEG+CA	50,34	9,84	1032,50	56,90

15

Tabla 5

	Anchura [mm]	Longitud [mm]	Área [mm ²]	F máx [N]		Resistencia [N/mm ²]	
				Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.
Madera contrachapada	24,92	25,15	626,86	2006,74	184,35	3,20	0,30
Madera contrachapada tratada con agua	24,93	25,16	627,17	2441,37	370,86	3,88	0,59
Tratada con PEG	24,94	25,16	627,44	2026,13	179,41	3,23	0,27
Tratada con PEG+CA	24,89	25,18	626,67	1701,76	198,68	2,72	0,31

Ejemplo 7

20

Se probaron diferentes técnicas de impregnación cubiertas en la patente, incluyendo el procedimiento de choque calor-frío y el procedimiento de la caja de vacío. Ambos procedimientos el procedimiento de choque calor-frío y el procedimiento de la caja de vacío mejoran la penetración de los productos químicos en la madera. De este modo, los productos químicos llegan más rápidamente a los lugares correctos y la difusión química en la pared celular de la madera comienza inmediatamente también dentro de la madera.

25

Choque calor-frío

30

Se impregnaron chapas de abedul (100x100x1,5 mm) con PEG 400 utilizando el procedimiento de choque calor-frío. Todas las muestras se pesaron antes y después de los tratamientos para determinar el porcentaje de ganancia de peso (WPG). Se muestra que la absorción de los productos químicos del tratamiento (WPG) aumenta con el aumento de la concentración y el tiempo de ebullición en agua. El nivel de WPG se puede controlar con estos parámetros. También se muestra que la inmersión en agua caliente puede sustituirse mediante la utilización de

chapas calientes. En el sistema en línea, esto podría realizarse inmediatamente después del secado de las chapas. Los resultados de la impregnación muestran que con el procedimiento de choque calor-frío, las soluciones químicas pueden penetrar en la matriz de la madera en segundos, lo cual es beneficioso cuando el objetivo es un sistema en línea. La figura 10a muestra la inmersión en una solución fría de PEG 400, la figura 10b muestra la inmersión en una solución fría de PEG 400 al 25% y la figura 10c muestra la inmersión en una solución fría de PEG 400 al 25%.

Caja de vacío

Se impregnaron chapas de abedul (600x600x1,5 mm) mediante la aplicación de vacío por debajo de las chapas (procedimiento de caja de vacío). Se puede observar a partir de los resultados que, con este procedimiento, la solución de impregnación puede succionarse a través de las chapas; el WPG real es inferior al teórico (teórico = cantidad de productos químicos aplicados sobre las chapas, real = cantidad de productos químicos que permanecen dentro de las chapas). Esto es beneficioso cuando el objetivo es la impregnación completa. Con chapas calientes la penetración a través de la chapa fue más eficaz. La tabla 6 muestra el tratamiento con caja de vacío.

Tabla 6

Tratamiento con caja de vacío	WPG (%)	
	Teórico	Real
PEG 400 al 25%	12	7
	24	9
PEG 400 al 40%	19	13
	38	16
*Chapas calientes	19	10

Se impregnaron chapas de abedul (600x600x1,5 mm) secas y rehumedecidas (que en este caso representa una madera verde) con PEG 400 al 40% teñido mediante un tratamiento de superficie y mediante la aplicación de vacío por debajo de las chapas (procedimiento de la caja de vacío). La velocidad de difusión del colorante en la pared celular se evaluó visualmente a partir de las muestras. Las pruebas mostraron que la velocidad de difusión fue mejor cuando se utilizaron chapas (verdes) rehumedecidas. Se consiguió una penetración completa más rápidamente cuando se utilizó el procedimiento de la caja de vacío.

Ejemplo 8

Se despolimerizó una muestra de lignina kraft sólida mediante la utilización de la reacción de Fenton. Se impregnaron papeles de filtro de celulosa con una solución que contenía ácido cítrico al 5%, SHP al 5% y lignina despolimerizada en varias concentraciones. Después de la impregnación, las muestras se secaron en un horno durante 24 horas a una temperatura de 120°C. Los resultados de WPG después de la lixiviación indican la reticulación de la lignina y el ácido cítrico. El rendimiento de la reacción de Fenton fue muy pequeño, lo cual es la razón del bajo WPG (porcentaje de ganancia de peso). La figura 11 muestra los resultados.

Ejemplo 9

Se trataron muestras de madera de haya con soluciones que contenían oligómeros de bajo peso molecular (glucosamina GA, glucosa GS, polietilenglicol PEG) y agente de reticulación (ácido cítrico CA) mediante el procedimiento de impregnación al vacío, tal como se ha descrito anteriormente. Las muestras tratadas se expusieron a los hongos de podredumbre morena y podredumbre blanca (*Coniophora Puteana* y *Trametes Versicolor*) durante 12 semanas. Las muestras se lixiviaron antes de la prueba. Los resultados mostraron que las pérdidas de masa de la madera no tratada causadas por los hongos de podredumbre morena y podredumbre blanca fueron aproximadamente del 35% y 60%, respectivamente. Mediante el tratamiento de la madera con oligómeros de bajo peso molecular y el agente de reticulación, las pérdidas de masa pudieron disminuir de manera significativa. Con un porcentaje de ganancia de peso (WPG) del 15% con GA-CA, 25% con GC-CA y 40% con PEG-CA, la pérdida de masa por hongos de podredumbre morena cayó por debajo del 10% y la pérdida de masa por hongos de podredumbre blanca cerca del 5%. Con un WPG del 10% de ácido cítrico, las pérdidas de masa por ambos hongos disminuyeron por debajo del 5%.

A partir de todas las pruebas se descubrió que un procedimiento de la presente invención es un procedimiento adecuado a utilizar para la impregnación de productos químicos en la madera. El procedimiento se puede utilizar fácilmente de manera industrial.

Un procedimiento, según la presente invención, es adecuado en sus diferentes realizaciones para diferentes tipos de aplicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la impregnación de productos químicos en la madera, **caracterizado por que** los productos químicos incluyen un agente de reticulación que tiene grupos carboxilo y un oligómero de bajo peso molecular que tiene grupos -OH reactivos, siendo el agente de reticulación reactivo con los grupos -OH de la madera y del oligómero de bajo peso molecular y siendo el peso molecular del oligómero de bajo peso molecular menor que 1.000 g/mol; y los productos químicos se impregnan en la mayor parte de las maderas y se deja que los productos químicos se difundan en la pared celular de la madera durante 1-7 días a temperaturas de 25-60°C, que no activan la reticulación, después de la impregnación y se lleva a cabo una reticulación después de la difusión, de manera que los grupos carboxilo del agente de reticulación forman enlaces éster de reticulación con los grupos -OH de la madera y/o del oligómero de bajo peso molecular en la pared celular de la madera.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el oligómero se despolimeriza para reducir el peso molecular del oligómero y para activar el oligómero antes de la impregnación.
3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** el agente de reticulación es ácido policarboxílico.
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, **caracterizado por que** el ácido policarboxílico se selecciona del grupo: ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido cítrico, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido trans-aconítico, ácido cis-aconítico, ácido tricarbálico, ácido 1,2,3-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclobutanotetracarboxílico, ácido tetrahidrofurano-2,3,4,5-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-bencenocarboxílico, anhídrido poli-maleico y sus combinaciones.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el oligómero de bajo peso molecular se selecciona del grupo: quitosano, almidón, celulosa, lignina, sulfonato de lignina, ácidos grasos, taninos, proteínas, azúcares, alcohol de polivinilo, hemicelulosa, ácido algínico, pectinas, ácido hialurónico, glucosamina, polietilenglicol y sus derivados y sus combinaciones.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** los productos químicos incluyen un catalizador.
7. Procedimiento, según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el catalizador se selecciona del grupo: monohidrato de hipofosfito de sodio, hipofosfito de sodio, fosfato de sodio, monohidrato de fosfinato de sodio, dióxido de titanio, fosfato de potasio, fosfato de amonio, ácido cítrico, la temperatura y sus combinaciones.
8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** los productos químicos contienen colorantes, biocidas, retardantes del fuego, repelentes del agua, estabilizantes dimensionales, pigmentos, agentes biorresistentes, ácidos grasos, aceites, resinas de densificación, emulsiones, endurecedores, plastificantes, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, "hals" de UV, otro agente de modificación de la madera o sus derivados o sus combinaciones.
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la impregnación se lleva a cabo en un procedimiento de una sola etapa.
10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la impregnación se lleva a cabo en un procedimiento de dos etapas.
11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o 10, **caracterizado porque** la impregnación se lleva a cabo en un procedimiento, como mínimo, de dos etapas.
12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la madera se trata antes de la impregnación.
13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** los productos químicos se impregnan en la pared celular de la madera mediante un procedimiento térmico de calor-frío.
14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la impregnación se lleva a cabo bajo condiciones de vacío.
15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** se utiliza una prensa de contacto en el procedimiento de impregnación.
16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** la reticulación se lleva a cabo en relación con la fabricación de productos de madera.

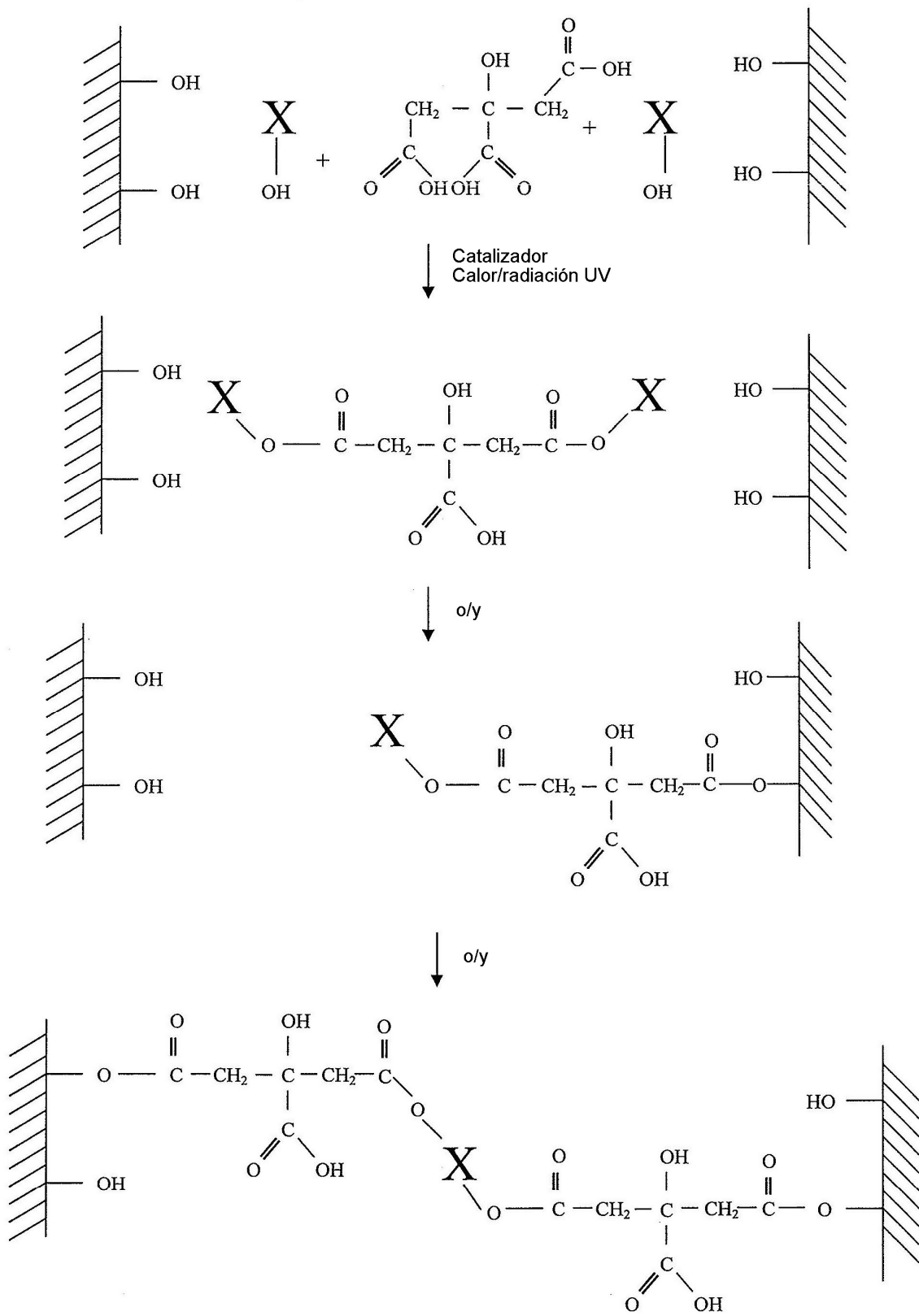


Fig. 1

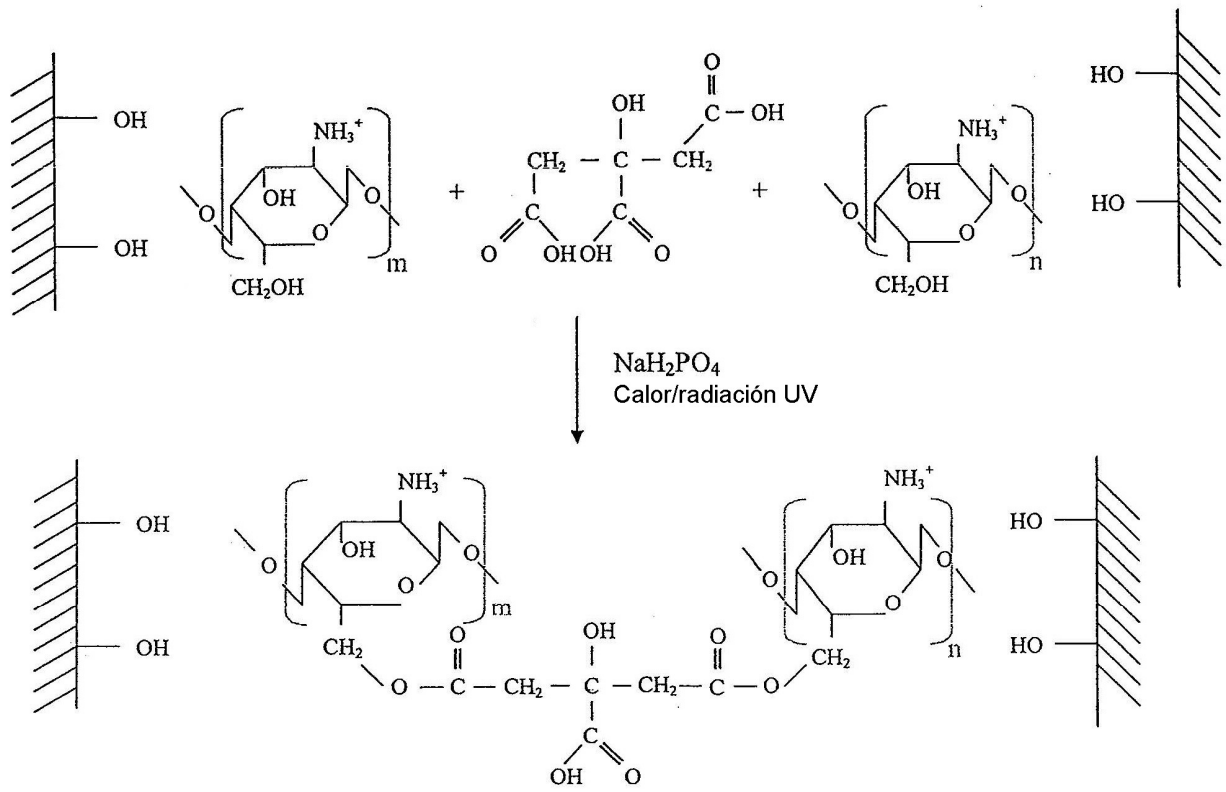


Fig. 2

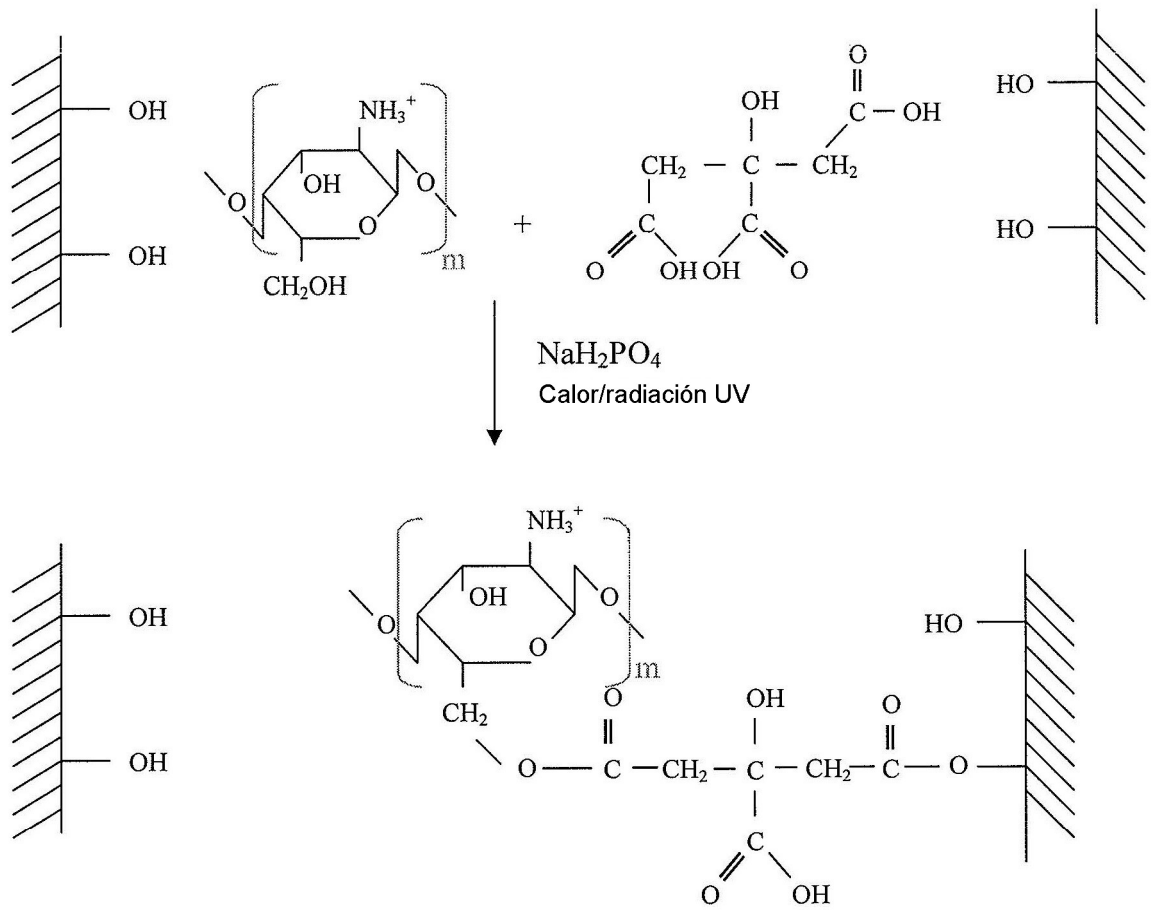


Fig. 3

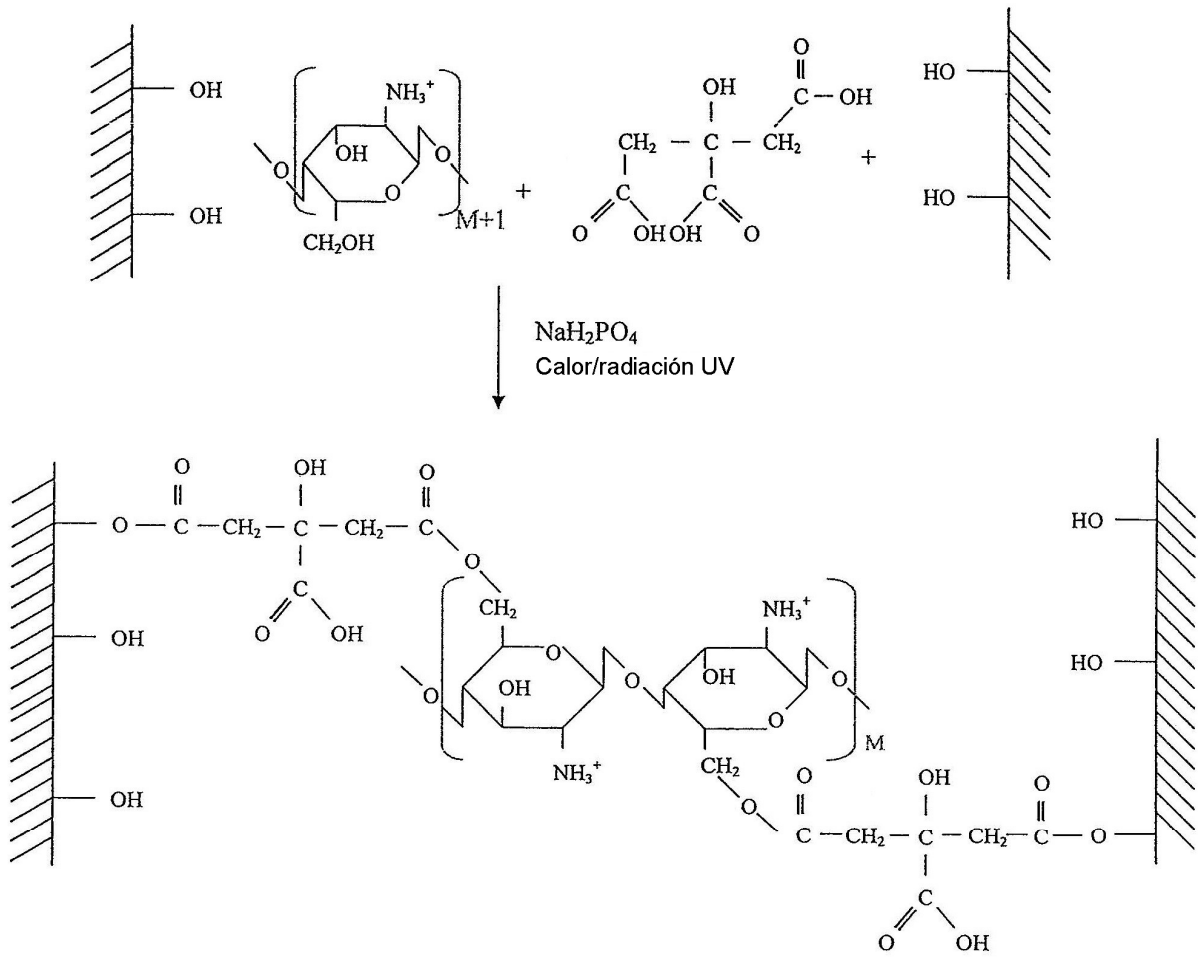


Fig. 4

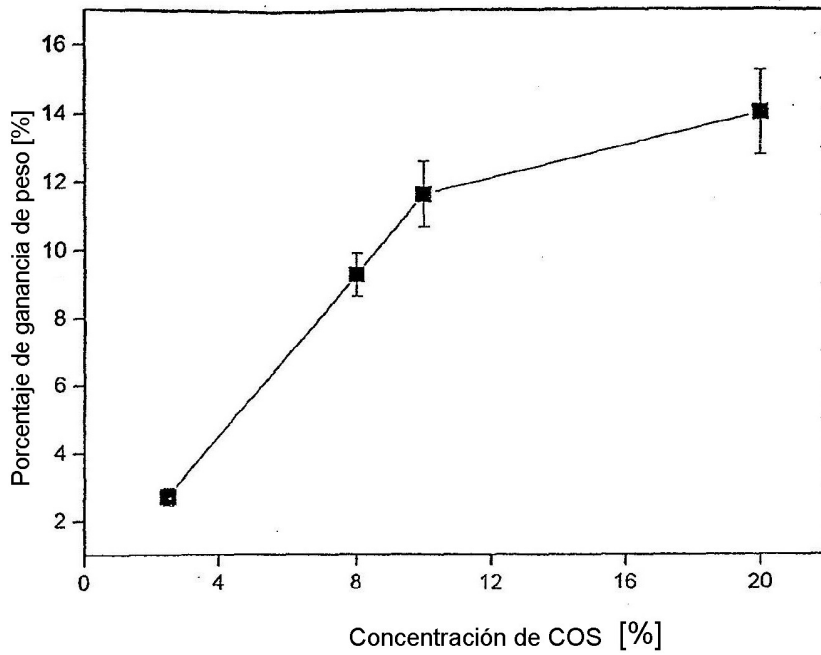


Fig. 5

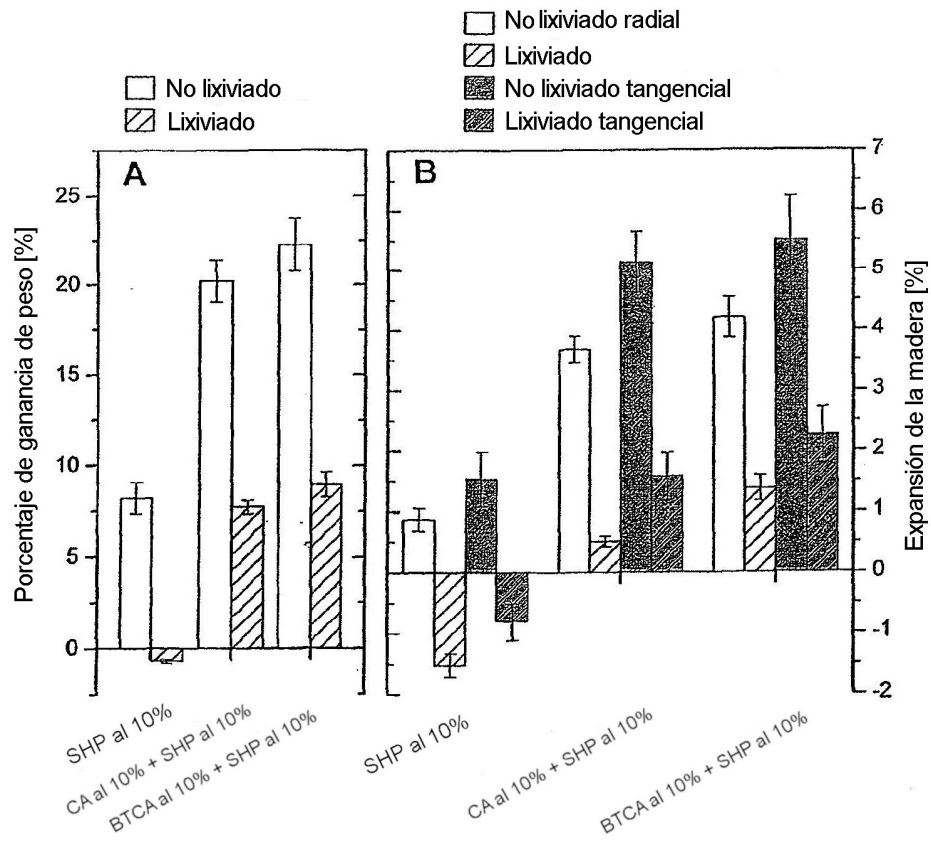


Fig. 6

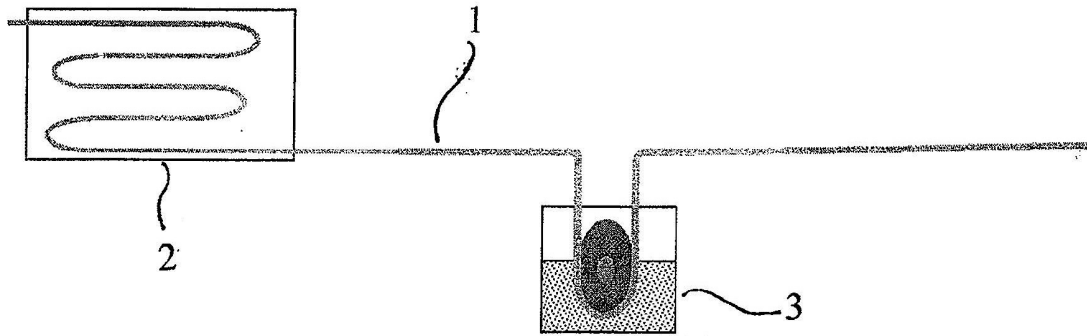


Fig. 7a

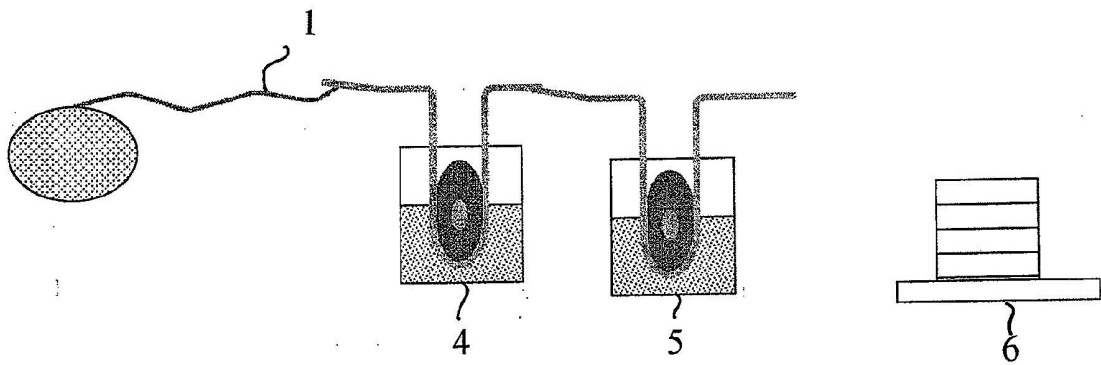


Fig. 7b

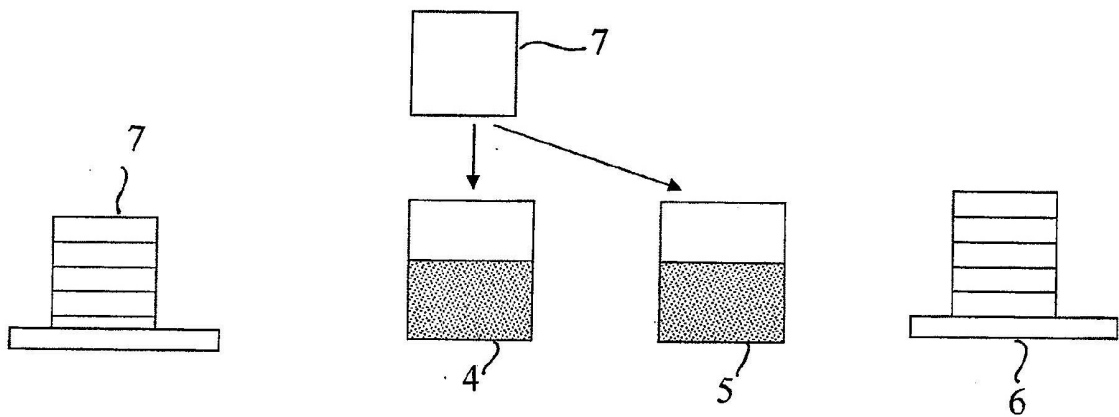


Fig. 7c

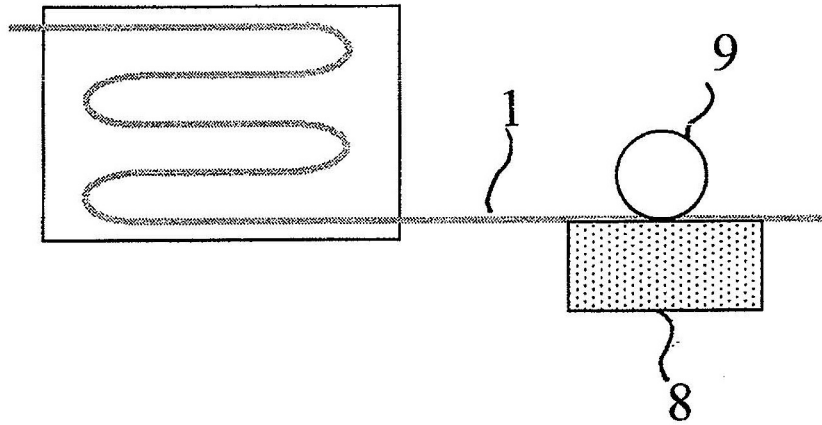


Fig. 7d

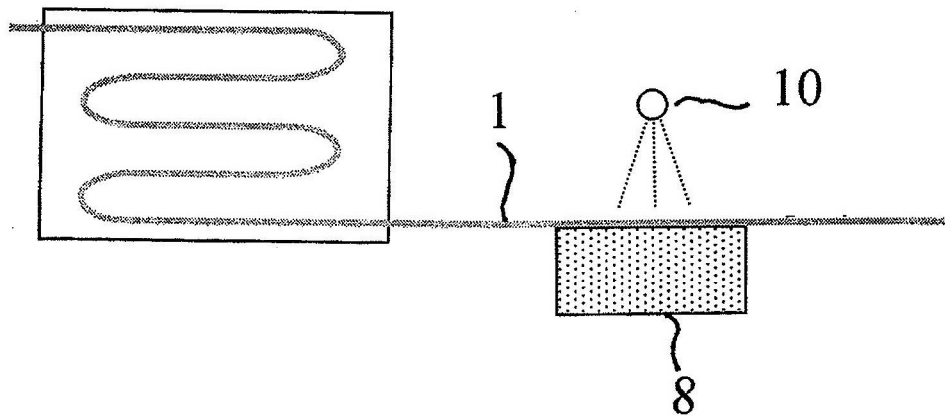


Fig. 7e

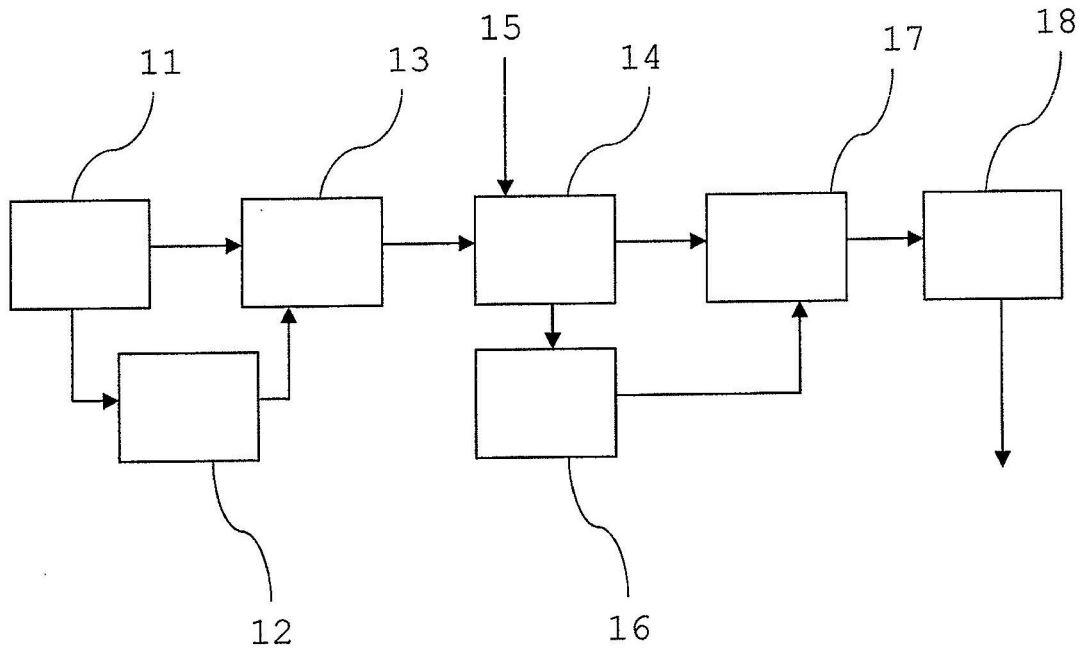


Fig. 8

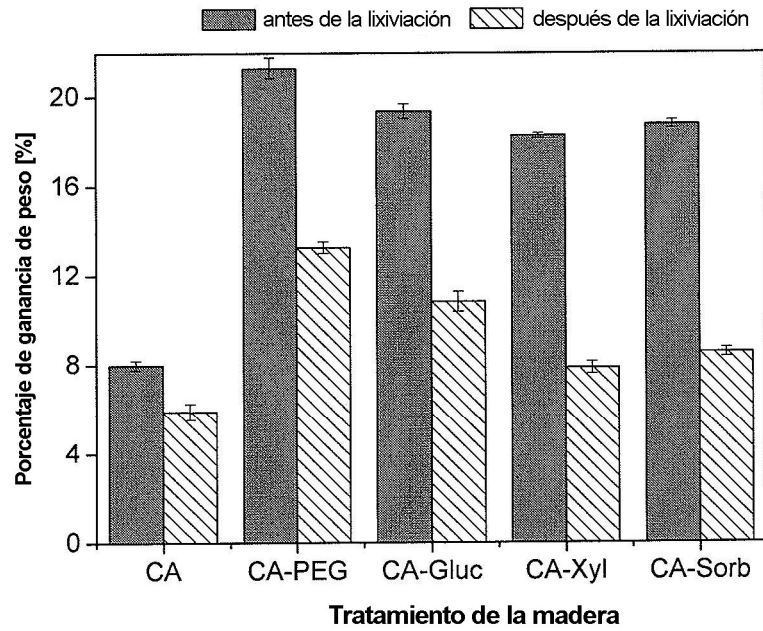


Fig. 9

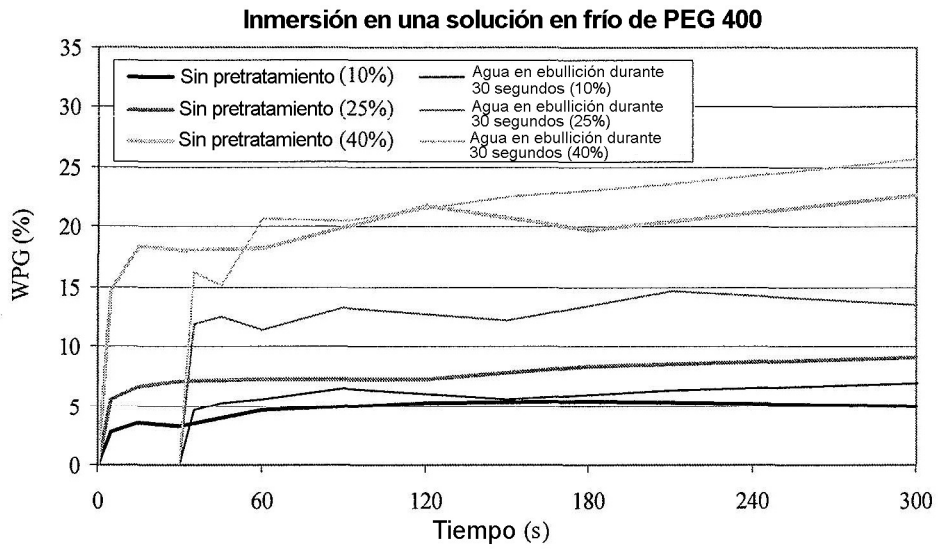


Fig. 10a

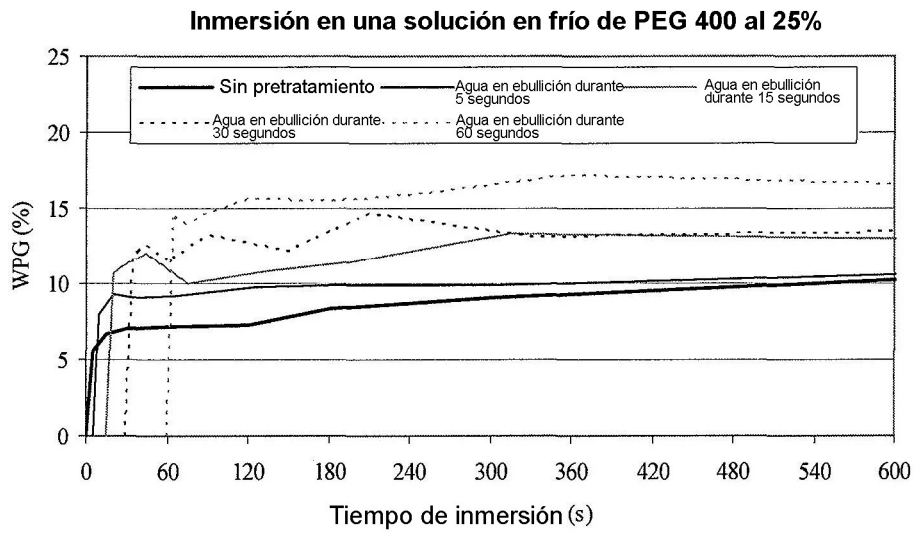


Fig. 10b

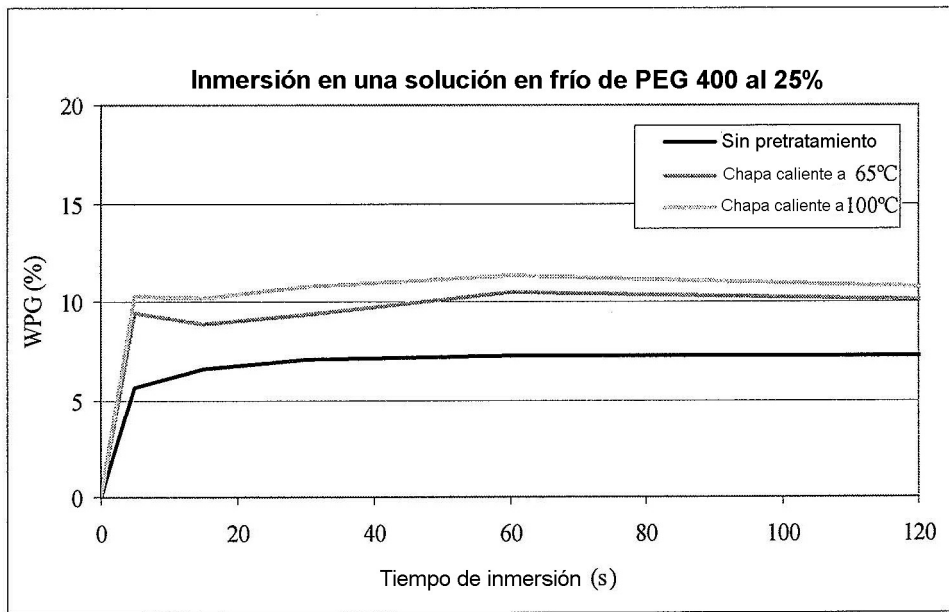


Fig. 10c

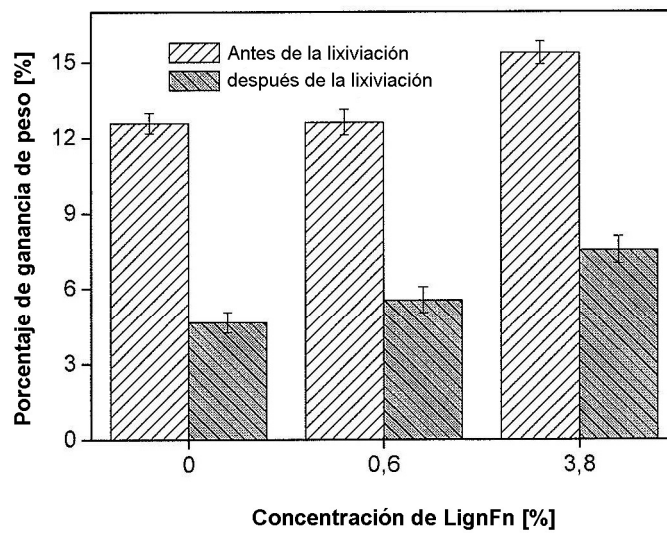


Fig. 11