



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 574**

51 Int. Cl.:
B27K 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03738219 .9**

86 Fecha de presentación : **09.04.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1492653**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2005**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de materias lignocelulósicas, especialmente de madera.**

30 Prioridad: **10.04.2002 FR 02 04448**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es: **Lapeyre
18, avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es: **Magne, Michel;
El Kasmi, Silham;
Dupire, Maxime;
Morard, Marie;
Vaca-Garcia, Carlos;
Thiebaud-Roux, Sophie;
Peydecastaing, Jérôme;
Borredon, Elisabeth y
Gaset, Antoine**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 265 574 T3

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

ES 2 265 574 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de materias lignocelulósicas, especialmente de madera.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de materias lignocelulósicas, en particular, de la madera.

Se refiere más concretamente a un procedimiento de protección de la madera que permite conferirle un carácter hidrófobo, con el fin de aumentar su durabilidad y su estabilidad dimensional.

10 Se sabe que en estado natural la madera, o más concretamente las fibras de madera que están en contacto con una atmósfera húmeda, tienen tendencia a saturarse de agua. Esta absorción de agua se acompaña de un inflamiento.

15 Con el fin de eliminar este agua, se puede proceder a un secado. No obstante, aunque la etapa de secado permita eliminar el agua de la madera, no modifica de ningún modo su carácter natural hidrófilo, aunque la pieza de madera es de nuevo capaz de reabsorber el agua eliminada durante el secado cuando esta pieza se encuentra de nuevo en un medio húmedo.

20 Con el fin de disminuir, o incluso suprimir el carácter hidrófilo de la madera y de conferirle así una estabilidad dimensional a largo plazo (clásicamente una decena de años), se buscaron técnicas de tratamiento.

Entre éstas, se pueden destacar dos grandes familias que se diferencian en procedimientos físicos de tratamiento térmico (generalmente a temperaturas superiores a 150°C) y procedimientos de tratamiento físico-químico, generalmente a temperaturas inferiores a 120°C.

25 La presente invención se interesa por los procedimientos de tratamientos físico-químicos.

Entre estos tratamientos físico-químico, se conoce, en particular, por varias publicaciones Ami y coll., (Ami, 30 1961); Matsuzaki y coll., procedimientos que permiten sintetizar ésteres mixtos a partir de un medio trifluoroacético. Estos procedimientos no son viables industrialmente debido a la utilización de disolvente y de catalizador tóxicos.

35 Estudios complementarios realizados sobre serrines de madera demostraron que la esterificación en presencia de una catálisis ácida fuerte (que se añaden a la acidez intrínseca del medio) permite conferir a estos serrines un carácter hidrófobo. Estos estudios fueron objeto de la publicación siguiente Vaca-García C; Borredon M. E, 1999, Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: reactions with fatty acids, Bioresource Technology, 70, 135-142.

40 Los inconvenientes principales de este procedimiento en presencia de una catálisis ácida residen en la pérdida de masa del serrín de madera, esta pérdida de masa resultando de una degradación de los biopolímeros que constituye el serrín. Se puede observar igualmente un cambio de color del serrín después del tratamiento.

45 Una técnica similar a la anterior no es transportable sobre una pieza de madera. En efecto, se constató que las moléculas de hemicelulosa y la celulosa se hidrolizan parcialmente, lo que implica una disminución del peso molecular por la formación de oligómeros así como una disminución de las propiedades mecánicas, así como una degradación estética de la pieza de madera tratada.

50 La presente invención tiene por objeto atenuar estos inconvenientes proponiendo un procedimiento que confiere a la madera maciza un carácter hidrófobo, garantizando al mismo tiempo una estabilidad dimensional en el tiempo, sin provocar la creación de cortaduras, resquebrajaduras, grietas ni cambios de color.

55 La presente invención tiene así por objeto un procedimiento de tratamiento químico de materias lignocelulósicas, en particular, de al menos una pieza de madera, que se caracteriza porque se someten dichas materias a una impregnación por un agente químico que incluye cadenas hidrocarbonadas, siendo este agente elegido entre los anhídridos mixtos, salvo el anhídrido mixto de ácido acético/benzoico, estando dicho agente adaptado para asegurar un injerto por enlace covalente de una pluralidad de cadenas hidrocarbonadas sobre dichas materias.

60 Gracias a estas disposiciones, se mejora la protección en superficie y en el corazón de la materia lignocelulósica, en particular, de la madera, por modificación de sus funciones hidroxilos.

En modos de realización preferidos de la invención, se puede eventualmente recurrir por otro lado a una y/o a otras de las siguientes disposiciones:

65 - el injerto se efectúa por un proceso de esterificación de dichas materias lignocelulósicas con la ayuda de un agente químico elegido entre los anhídridos orgánicos,

ES 2 265 574 T3

- el tratamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 150°C, y preferentemente entre 100 y 140°C,

- el anhídrido orgánico es un anhídrido mixto,

- el anhídrido mixto incluye una primera cadena hidrocarbonada R y una segunda cadena hidrocarbonada R₁,

- RCOOH representa un ácido carboxílico de C₂ a C₄ y R₁COOH es un ácido graso de C₆ a C₂₄ saturados o insaturados,

- R₁COOH representa un ácido carboxílico de C₂ a C₄ y RCOOH es un ácido graso de C₆ a C₂₄ saturados o insaturados,

- el anhídrido mixto es el anhídrido mixto de ácidos acético/octanoico,

- la impregnación se efectúa en presencia de un catalizador básico,

- la impregnación se efectúa en presencia de un catalizador neutro,

- la impregnación se efectúa en presencia de un catalizador ácido débil,

- la impregnación se efectúa sin presencia de catalizador,

- la impregnación de las materias lignocelulósicas se realiza por un procedimiento de humectación,

- la impregnación de las materias lignocelulósicas se realiza por un procedimiento de aspersion,

- la impregnación de las materias lignocelulósicas se realiza en el seno de un autoclave,

- el procedimiento de tratamiento se realiza sobre una pieza de madera, cuya esencia se elige entre, en particular, el roble, el pino, el abeto, el curupixa y el eucalipto.

Según el procedimiento indicado anteriormente, una pieza de madera tratada se caracteriza porque las fibras lignocelulósicas son homogéneas y presentan un aspecto liso.

En modos de realización preferidos de la invención, se puede eventualmente recurrir, por otro lado, a una y/o a otras de las siguientes disposiciones:

- la tasa de absorción de las fibras lignocelulósicas tratadas es sensiblemente cercana a 3,5%,

- la tasa de inflado de las fibras lignocelulósicas tratadas es sensiblemente cercana a 3,5%.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán a lo largo de la descripción siguiente de una de sus formas de realización, dada a título de ejemplo no limitativo, refiriéndose a los dibujos adjuntos.

En los dibujos:

- La figura 1 es una vista tomada con microscopio de barrido (MEB) de una muestra de madera no tratada, que puede servir de referencia.

- La figura 2 es una vista tomada con microscopio de barrido (MEB) de una muestra de madera que ha sido sometida al procedimiento objeto de la invención, en presencia de un catalizador ácido fuerte.

- La figura 3 es otra vista tomada con microscopio de barrido (MEB) de una muestra de madera que ha sido sometida al procedimiento objeto de la invención, en presencia de un catalizador ácido fuerte.

Según un modo preferido de realización del procedimiento objeto de la invención, éste consiste en impregnar materias lignocelulósicas, tales como, en particular, al menos una pieza de madera por un agente químico que incluye cadenas hidrocarbonadas, estando dicho agente adaptado para asegurar un injerto por enlace covalente de una pluralidad de cadenas hidrocarbonadas sobre dichas materias.

Se entiende por cadena hidrocarbonada toda cadena hetero alifática, hetero aromática, alifática o aromática.

Esta impregnación se realiza a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 150°C y preferentemente entre 100 y 140°C.

Se elige este agente químico entre los anhídridos orgánicos, y preferentemente entre los anhídridos mixtos.

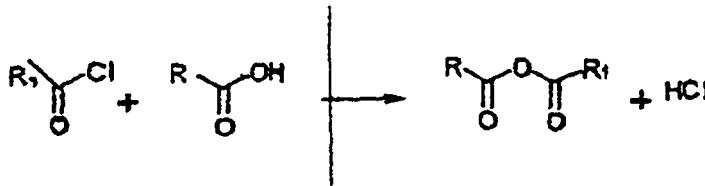
ES 2 265 574 T3

Con anterioridad a la fase de impregnación por el agente químico de dichas materias lignocelulósicas (por ejemplo al menos una pieza de madera), se procede a una etapa de preparación del anhídrido mixto.

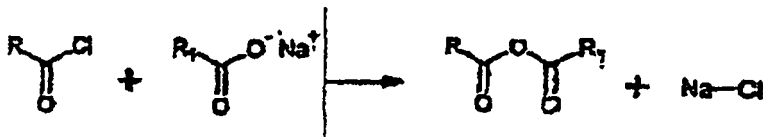
Según un primer método: a partir de un cloruro de ácido y de un ácido carboxílico según la siguiente reacción:



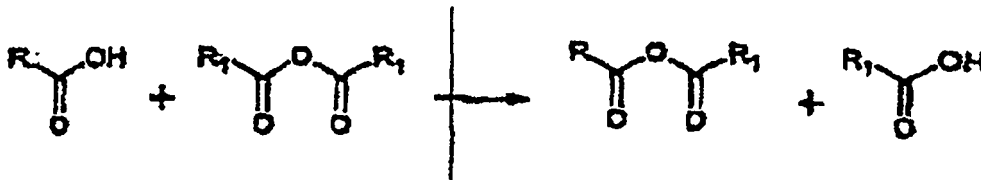
Según una variante del primer método, que consiste en intercambiar la posición de R y de R₁



Según un segundo método: a partir de un cloruro de ácido y de una sal de ácido carboxílica según la siguiente reacción:



Según un tercer método: a partir de un anhídrido de ácido carboxílico lineal y de un ácido graso, según la reacción siguiente.

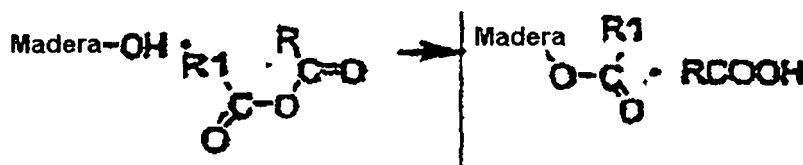


Los radicales R, R₁ son cadenas alifáticas de longitudes diferentes. Como ejemplo no limitativo, se supone que R es de longitud más pequeña que R₁.

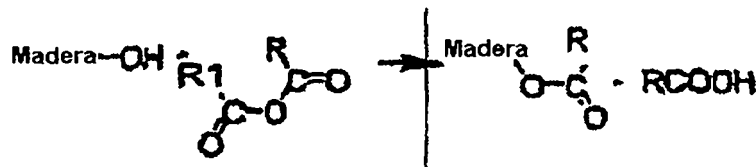
RCOOH representa por un ejemplo un ácido carboxílico de C₂ a C₄ (acético, propiónico o butírico mientras que R₁COOH es un ácido graso de C₆ a C₂₄ saturados o insaturados (hexílico, octanoico u oleico por ejemplo).

Los anhídridos mixtos se pueden utilizar puros o en mezcla, y en este caso proceder como resultantes de una mezcla de diferentes ácidos carboxílicos, a partir de los cuales se realiza la síntesis del anhídrido mixto buscado.

A partir del anhídrido mixto obtenido por uno al menos de los métodos mencionados anteriormente, se procede entonces a la impregnación de una pieza de madera, de manera que injerte el anhídrido mixto (por ejemplo del anhídrido acético/octanoico) sobre dicha pieza de madera, consistiendo este injerto en una esterificación de la madera según la siguiente reacción:

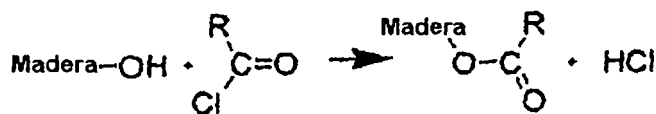


o a la inversa a nivel de la función entre R y R₁



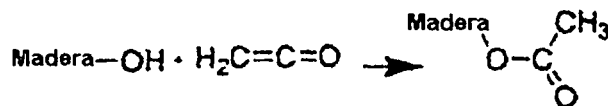
Otros métodos de esterificación se pueden también utilizar según las reacciones consideradas a continuación:

A partir de un cloruro de ácido, esta reacción es rápida pero la liberación de HCl constituye un inconveniente principal.



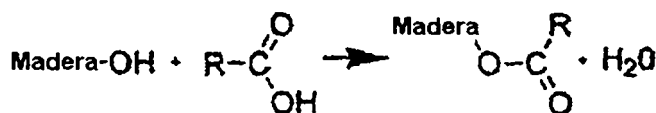
A título de ejemplo, el cloruro de ácido se elige entre el cloruro de octanoilo, el cloruro de acetoilo.

A partir de un ceteno, los reactivos son sin embargo costosos, lo que limita el interés industrial.



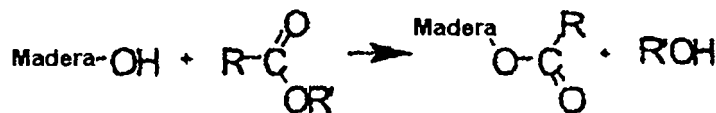
A título de ejemplo, esta reacción se puede asociar con por ejemplo el cloruro de octanoilo.

A partir de ácidos carboxílicos, esta reacción presenta sin embargo una baja reactividad y requiere la utilización de co-reactivos: Piridina, DCC, TsCl, TFAA: (DCC: N,N-diciclohexilcarbodiimida; TsCl: Cloruro de p-toluenosulfonilo; TFAA: Anhídrido trifluoroacético)



A título de ejemplos, los ácidos carboxílicos utilizados se eligen entre el ácido acético, el ácido octanoico.

A partir de ésteres de ácidos carboxílicos (por ejemplo del octanoato de metilo, del acetato de metilo), se puede observar mientras que si R consiste en el CH₃, se produce una liberación de metanol (tóxico).



Los ésteres mixtos de madera se pueden obtener bien sea:

- en una única etapa por una mezcla de los reactivos elegidos entre los presentados anteriormente
- o bien en 2 etapas y esto,
 - bien sea utilizando dos veces el mismo tipo de reacción
 - o bien con dos reacciones de dos familias diferentes.

ES 2 265 574 T3

Además según una característica de la invención, estas reacciones de esterificación pueden tener lugar sin presencia de catalizador, o con presencia de catalizador básico o neutro (tal como por ejemplo de carbonato de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, sal de ácido graso, ...) o bien con un catalizador ácido débil o también con un catalizador ácido fuerte cuyos efectos dañinos sobre la madera se minimizan por la utilización de concentraciones muy diluidas.

Se dará a continuación un ejemplo de empleo del procedimiento según la invención:

Ejemplo 1

Se añadió un mol de anhídrido acético a un mol de ácido octanoico. La mezcla se calentó bajo agitación a 140°C durante 30 minutos. A continuación, se sumergió una pieza de madera de dimensiones 10*10*10 cm en la mezcla de la reacción y se calentó todo ello a 140°C durante 1 hora. A continuación, se escurre la pieza de madera y se pone a secar en un horno ventilado.

Ejemplo 2

Se añadió un mol de anhídrido acético a un mol de ácido octanoico. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 60 minutos. A continuación, se sumerge una parte de madera de dimensiones 10*10*10 cm en la mezcla de la reacción durante 5 minutos luego se escurre. La pieza de madera se introduce en un horno a 120°C durante 1 hora.

Una ventaja principal de la presente invención consiste en el recurso de un anhídrido mixto de origen vegetal, no tóxico, en comparación con compuestos de origen petroquímico.

Esta elección particular favorece la aplicación industrial de la invención, ya que simplifica los tratamientos encaminados a preservar el medio ambiente.

Cualquiera que sea el procedimiento de tratamiento utilizado, conviene poder encontrar *a posteriori* la firma de este tratamiento sobre la materia lignocelulósica (en nuestro caso particular una pieza de madera).

Se prevén distintos métodos que permiten caracterizar el tratamiento a que se sometió la materia lignocelulósica, es decir la determinación de la presencia de cadenas hidrocarbonadas diferentes unidas por funciones ésteres así como de la presencia o no de un catalizador (y su tipo).

Un método que permite determinar la presencia de cadenas hidrocarbonadas consiste en tratar una muestra procedente de la pieza de madera por una solución de NaOH con el fin de hidrolizar las funciones ésteres y transformar las cadenas hidrocarbonadas en ácido carboxílico. A continuación, estas últimas se identifican por métodos clásicos cromatográficos tales como HPLC, GC, etc...

Un ejemplo de estos métodos puede consistir, a partir de una pieza de madera o de un material lignocelulósico cuyas funciones hidroxilos han sido aciladas por al menos dos agentes hidrocarbonados diferentes, en dar lugar a mezclas de ésteres, por ejemplo de los acetatos y octanoatos de materia lignocelulósica.

Esta mezcla de ésteres se puede caracterizar de la siguiente forma: se tritura una muestra de madera o materia lignocelulósica tratada por el procedimiento reivindicado hasta una granulometría de al menos 80 mesh luego se introduce en un frasco que contiene una solución acuosa de etanol (70%). Después de la agitación durante al menos una hora, se añade una cantidad suficiente de una solución acuosa de NaOH (0,5 M) y se prosigue la agitación durante 72 h para efectuar una saponificación total de las funciones ésteres. Después de filtración y separación del residuo sólido, el líquido se acidifica a pH 3 con una solución acuosa de HCl (1 M) con el fin de convertir los compuestos hidrocarbonados en ácidos carboxílicos correspondientes. A continuación, el líquido se puede analizar por cromatografía en fase gaseosa (CPG) o bien por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con el fin de separar e identificar los distintos ácidos carboxílicos correspondientes a las funciones ésteres presentes en la madera o material lignocelulósico tratado.

Se darán a continuación métodos que permiten identificar el tipo de catalizador.

Así un primer método consiste en proceder a una determinación de la cantidad de extractables. Este método permite observar la influencia de los distintos tratamientos sobre los extractables de la madera (inicialmente presentes, o procedentes de la degradación de la madera). Se hace someter la madera tratada luego micronizada de las extracciones con varios disolventes, de polaridades diferentes: el agua, el etanol, la acetona, la acetona y el ciclohexano. Las extracciones se realizan con la ayuda de aparato de Soxhlet.

En la siguiente tabla se recogen las cantidades de extractables de las muestras de madera tratadas, después de la extracción con el Soxhlet con distintos disolventes.

ES 2 265 574 T3

Pérdida de masa (%) después de extracción					
	Agua	Etanol	Acetona	Ciclohexano	
5	sin catálisis	14,8	11,9	12,2	6,3
	Catálisis básica	17,1	16,2	10,6	1,8
10	Catálisis ácido fuerte	25,3	21,7	19,0	4,8

15 Como se puede ver, cualquiera que sea el disolvente de extracción, estos resultados confirman las impresiones visuales: el tratamiento con catálisis de ácido fuerte (H_2SO_4 0,3% molar) que es el más degradante y que conduce a la formación de la mayor cantidad de compuestos extractables al final de la reacción. Para cantidades de ácido fuerte importantes (0,3% molar), la pieza de madera ennegrecida tiene tendencia a desagregarse y de presentar defectos de aspecto.

20 A escala microscópica, la pared celular de las fibras se daña a causa de la catálisis ácida.

25 Así, con respecto a la figura 1, y desde un punto de vista cualitativo, se puede constatar a nivel de la figura 2, que la superficie de la madera parece haber sido alisado por el tratamiento, esta superficie de la madera es homogénea. Las fibras de la madera (lignocelulósicas) visibles al microscopio parecen intactas comparadas con las de la Figura 1. El producto parece por una parte tener una clase de acción de decapado de la superficie pero también permite una homogeneización de la superficie gracias al injerto. En efecto, las cadenas injertadas son susceptibles de proteger las fibras lo que las vuelve indistinguible al microscopio.

30 Así mismo a nivel de la figura 3, las fibras lignocelulósicas parecen estar desnudas. La presencia de producto es mucho menos neta que anteriormente (figura 2) esto es lógico ya que la fotografía presenta el interior de un bloque tratado por el procedimiento de la invención. El despedazamiento se debe bien sea al tratamiento, o bien, probablemente al arrancamiento de las fibras durante el recorte.

35 Desde un punto de vista cuantitativo, se da a continuación una tabla que expresa los valores de absorción y de inflado para fibras lignocelulósicas tratadas y no tratadas.

	Fibras no tratadas	Fibras tratadas	
40	Absorción en %	16	3,5
	Inflado en %	6,5	3,5

45 Un segundo método consiste en un análisis de los constituyentes de la madera. Según el tipo del medio en el cual la madera se trata, los biopolímeros de la madera no se someten todos a las mismas degradaciones. La composición de la madera tratada puede, por lo tanto, variar en función del tratamiento. Este método se dice ADF-NDF, y permite conocer las proporciones de celulosa C, de hemicelulosas H, de ligninas L, de materia mineral MM.

50 En la siguiente tabla se recogen los datos relativos al análisis de la composición de la madera de roble tratada con el anhídrido mixto acético-octanoico con distintos tipos de catalizadores. Las muestras esterificadas se saponifica según el protocolo de análisis de los ésteres mixtos de maderas luego se lavan con agua por extracción con la ayuda de un aparato de Soxhlet antes de ser analizado por la técnica ADF-NDF. Esta técnica se encuentra descrita en la referencia (Acid Detergent Fiber, Neutral Detergent Fiber) VAN SOEST P. J. and WINE R. H. Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. J. Ass. Offic. Anal Chem. 51 (4), 780-785 (1968).

60

65

ES 2 265 574 T3

Naturaleza del tratamiento	Catalizador	Extractables (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosas (%)	Lignina (%)	Otros (%)	Cenizas
Madera no tratada	-	5,0	50,9	17,6	20,5	5,4	0,6
Catálisis ácido fuerte	H ₂ SO ₄ 0,3% mol	22,4	49,7	14,7	8,5	4,4	0,3
Catálisis básica	Na ₂ CO ₃ 0,3% mol	16,9	40,6	16,4	20,1	5,7	0,3
Sin catálisis	-	12,5	41,4	17,5	17,1	10,8	0,7

Este análisis permite, por lo tanto, distinguir un tratamiento con catálisis ácida fuerte de los tratamientos reivindicados. En efecto, se observa una disminución importante y significativa de la cantidad de lignina y las hemicelulosas. Además, la cantidad de extractables con el soxhlet con el agua es la más importante.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de tratamiento químico de materias lignocelulósicas, en particular, de al menos una pieza de madera, **caracterizado** porque se somete dichas materias a una impregnación por un agente químico que incluye cadenas hidrocarbonadas, siendo este agente elegido entre los anhídridos mixtos, salvo el anhídrido mixto de ácido acético/benzoico, estando dicho agente adaptado para garantizar un injerto por enlace covalente de una pluralidad de cadenas hidrocarbonadas sobre dichas materias.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el injerto se efectúa por un proceso de esterificación de dichas materias lignocelulósicas con la ayuda de un agente químico elegido entre los anhídridos orgánicos.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el tratamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 150°C, y preferentemente entre 100 y 140°C.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el anhídrido mixto incluye una primera cadena hidrocarbonada R y una segunda cadena hidrocarbonada R₁.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque RCOOH representa un ácido carboxílico de C₂ a C₄ y R₁COOH es un ácido graso de C₆ a C₂₄ saturados o insaturados.
6. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque R₁COOH representa un ácido carboxílico de C₂ a C₄ y RCOOH es un ácido graso de C₆ a C₂₄ saturados o insaturados.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el anhídrido mixto es el anhídrido mixto de ácidos acético/octanoico.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la impregnación se efectúa en presencia de un catalizador básico.
- 30 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la impregnación se efectúa en presencia de un catalizador neutro.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la impregnación se efectúa en presencia de un catalizador ácido débil.
- 35 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la impregnación se efectúa sin presencia de catalizador.
- 40 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la impregnación de las materias lignocelulósicas se realiza por un procedimiento de humectación.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la impregnación de las materias lignocelulósicas se realiza por un procedimiento de aspersión.
- 45 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la impregnación de las materias lignocelulósicas se realiza en el seno de un autoclave.
- 50 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque se emplea sobre una pieza de madera, cuya esencia se elige entre, en particular, el roble, el pino, el abeto, el curupixa y el eucalipto.

55

60

65

Figura 1



Figura 2

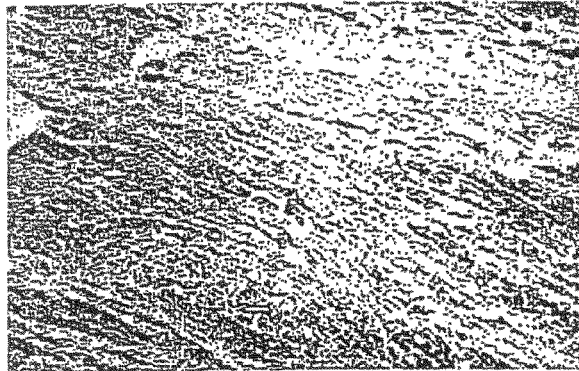


Figura 3

