

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 794**

51 Int. Cl.:

C09J 103/04 (2006.01)

B32B 29/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2020** **PCT/EP2020/075193**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.03.2021** **WO21048203**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2020** **E 20767816 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 4028482**

54 Título: **Adhesivo a base de agua para la fabricación de tableros celulósicos laminados que comprenden óxido de grafeno monocapa, tableros celulósicos laminados obtenidos con el mismo, y métodos para su producción**

30 Prioridad:

09.09.2019 EP 19382779

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

24.10.2024

73 Titular/es:

GRAPHENEA S.A. (100.0%)
Paseo Mikeletegi 83
20009 Donostia-San Sebastian, ES

72 Inventor/es:

ZURUTUZA ELORZA, AMAIA;
ORTEGA MURGUIALDAY, AMAYA y
ALONSO RODRÍGUEZ, BEATRIZ

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 983 794 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

Adhesivo a base de agua para la fabricación de tableros celulósicos laminados que comprenden óxido de grafeno monocapa, tableros celulósicos laminados obtenidos con el mismo, y métodos para su producción

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de los adhesivos a base de agua, y en particular a un potenciador de cola basado en óxido de grafeno monocapa para dichos adhesivos. Los adhesivos acuosos de la invención son adecuados para la producción de tableros celulósicos laminados, tales como cartón o laminados de papel (por ejemplo, piezas brutas de cartón).

Estado de la técnica

Los adhesivos son sustancias ampliamente utilizadas en muchas industrias para la producción de objetos y/o materiales. En muchos casos, los adhesivos son esenciales para la correcta producción de los objetos y/o materiales.

Ejemplos de industrias que requieren adhesivos son la industria papelera y la fabricación de tableros celulósicos laminados. Aunque ambas industrias están relacionadas con el papel, son intrínsecamente diferentes, teniendo diferentes necesidades con respecto a los adhesivos utilizados, ya que en la primera, las fibras de celulosa están unidas entre sí, mientras que en la segunda, las láminas de papel o cartón se unen entre sí. En la industria papelera, los materiales celulósicos se utilizan como materia prima (como fibras de madera, excepto trapos, lino, borras de algodón, bagazo...), para producir pulpa, papel, cartón y otros productos a base de celulosa, en donde los adhesivos se usan para unir las fibras celulósicas. En la fabricación de tableros celulósicos laminados, por ejemplo, cartón, en donde las capas de cartón suelen estar unidas entre sí, para proporcionar multicapas, por medio de dichos adhesivos. Sin embargo, no solo las capas deben estar unidas entre sí, para proporcionar una pieza bruta de cartón, sino que también tienen que estar unidas de tal manera que las piezas brutas de cartón resultantes resistan a la manipulación por parte de los usuarios, a fenómenos meteorológicos tales como la humedad, lluvia, temperaturas frías y calientes, etc. Concretamente, las piezas brutas de cartón deben ser fiables, y los adhesivos son muy relevantes desde este punto de vista.

El grafeno se ha utilizado en muchos objetos y materiales diferentes porque, en muchos casos, el grafeno permite mejorar la funcionalidad o las propiedades de dichos objetos o materiales. Ha habido algunos intentos divulgados en el estado de la técnica para incorporar óxido de grafeno a la pulpa de papel, para tratar de mejorar algunas de las propiedades del papel, así como para incorporar grafeno al cartón, para mejorar las propiedades de adherencia del adhesivo utilizado en su fabricación.

Por ejemplo, la solicitud de patente CN106381104A divulga productos adhesivos a base de agua, que se pueden utilizar para unir varios polvos, fibra, suelos y similares, es decir, se puede utilizar, por ejemplo, en la industria papelera. El problema que se pretende resolver es proporcionar adhesivos reciclables y respetuosos con el medio ambiente, mientras que se mantiene un buen rendimiento. Como se puede ver en la sección de ejemplos, el material adhesivo es principalmente un adhesivo sintético, tal como acrilamida, acrilato de metilo, acrilato de potasio, N,N'-bis(acrililoil)cistamina y N,N-metilenbisacrilamida, que puede complementarse con un material polisacárido, entre los que se menciona el almidón soluble en agua. Los adhesivos a base de agua contienen además un material de grafito, que puede ser seleccionado de óxido de grafito de una sola capa, óxido de grafeno multicapa o grafito escamoso. No se asignan propiedades particulares al material de grafito, y los adhesivos ejemplificados solo se usan para unir suelo polvoriento, en los ejemplos no se divulgan papel ni fibras celulósicas, y menos aún la unión de tableros celulósicos.

La solicitud de patente CN108914675 divulga un método para fabricar papel especial de impresión resistente a la intemperie, impermeable y de alta calidad, que incluye preparar pulpa, fabricar papel con la misma y aplicarle una capa adhesiva. En la etapa de preparar la pulpa, se añade una composición solubilizante, que comprende todo de: puntos cuánticos de grafeno, nano-sílice y dióxido de nano-titanio. Los puntos cuánticos de grafeno son puntos cuánticos de óxido de grafeno de una sola capa preparados mediante un método de extracción por microondas. Se divulga que los puntos cuánticos de óxido de grafeno de una sola capa proporcionan una buena función de modificación de la superficie, mientras que la sílice puede mejorar efectivamente la adherencia de las fibras de fabricación de papel y mejorar la resistencia al plegado y las propiedades mecánicas del papel.

El documento de patente EP-2886621-A1 a su vez divulga un adhesivo para la fabricación de laminados de productos de celulosa, es decir, un adhesivo para la fabricación de tableros celulósicos laminados. Los nanofilamentos de grafeno se añaden a una mezcla de agua y almidón, para producir el adhesivo. Los nanofilamentos añadidos tienen un diámetro que oscila entre 1 y 100 nanómetros y una longitud superior a 30 micrómetros. Tales nanofilamentos, sin embargo, no se mezclan bien con agua o soluciones acuosas. En consecuencia, la mezcla no es realmente estable, debiendo ser utilizada en un corto periodo de tiempo después de la preparación, y las propiedades adhesivas del adhesivo al que se añaden no mejoran considerablemente,

probablemente debido a la mezcla reducida con agua.

Por lo tanto, sigue habiendo interés en proporcionar un adhesivo que pueda superar las deficiencias de las soluciones de la técnica anterior, útil para la fabricación de tableros celulósicos laminados.

Descripción de la invención

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un adhesivo a base de agua para la fabricación de tableros celulósicos laminados, que comprende:

- 1) agua;
- 2) entre el 20,0 % en peso y el 40,0 % en peso de almidón;
- 3) opcionalmente, hasta el 10 % en peso de al menos otro polímero, seleccionado de polímeros naturales o polímeros sintéticos solubles;
- 4) un potenciador de cola, que comprende óxido de grafeno monocapa en agua, en una cantidad tal que el adhesivo a base de agua comprende entre el 0,1 % en peso y el 10^{-7} % en peso de óxido de grafeno monocapa;
- 5) al menos un componente seleccionado entre fungicidas y biocidas y/o agentes estabilizantes, agentes gelificantes, agentes espesantes, agentes antiespumantes, agentes adherentes, resinas antihumedad y agentes reológicos, de conformidad con el o los polímeros.

De acuerdo con realizaciones particulares, el almidón puede estar contenido en el adhesivo a base de agua en una cantidad del 20 al 32 % en peso, por ejemplo, en una cantidad entre el 25 y el 30 % en peso.

El almidón puede ser, por ejemplo, uno de almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de patata, almidón de guisante, almidón de tapioca, o mezclas de los mismos.

El almidón puede estar químicamente modificado, para permitir que el almidón funcione correctamente en las condiciones que se encuentran con frecuencia durante el procesamiento o el almacenamiento, tales como alta temperatura, alto cizallamiento, pH bajo, congelación/descongelación y enfriamiento.

El al menos un componente 5) anterior puede ser, por ejemplo, polvo de bórax y una mezcla de hidróxido de calcio y carbonato de sodio, que al disolverse en agua proporciona sosa cáustica (hidróxido de sodio). El hidróxido de sodio facilita la penetración de la cola en el papel y reduce el tiempo de gelificación. El polvo de bórax estabiliza la cola, al reaccionar con el almidón cocido, y mejora la adherencia de la cola y su penetración en el papel. Además ayuda a dar una reología óptima. La concentración de hidróxido de sodio en el adhesivo puede estar entre el 1,5 y el 3,0 % en peso, y la concentración de bórax en el adhesivo puede estar entre el 1 y el 2 % en peso.

Otros componentes adicionales 5) pueden ser, por ejemplo, al menos uno de urea-formaldehído, que mejora la resistencia a la humedad, alcohol polivinílico o acetato de polivinilo, que mejora la resistencia al agua fría, o biocidas, que inhiben el crecimiento fúngico.

En el adhesivo a base de agua como se ha definido anteriormente, el polímero natural se selecciona entre fuentes vegetales, fuentes de proteínas o fuentes animales, particularmente se selecciona entre dextrinas, almidones o albúminas, o entre cualquier polímero extraído de la caseína, sangre, pescado, soja, pieles o huesos. El polímero sintético soluble se selecciona de alcohol polivinílico, éteres de celulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, mezclas de urea-formaldehído y mezclas de melamina-formaldehído.

El adhesivo a base de agua puede comprender solo un polímero más, o una mezcla de uno o más polímeros.

El resto hasta el 100 % en peso será agua.

El óxido de grafeno monocapa se sintetizó de acuerdo con el método divulgado en el documento EP15382123. En términos generales, el procedimiento se basa en un método de Hummers modificado en el que la reacción de oxidación y el proceso de post exfoliación se lleva a cabo con un mezclador de alto cizallamiento. De esta manera, el óxido de grafeno se exfolia al mismo tiempo que se produce la reacción, por lo que el rendimiento, el contenido de oxígeno y el contenido de monocapa es mayor que el uso de los métodos de agitación estándares. El óxido de grafeno monocapa obtenido por el método referido se presenta en forma de nanoplacas, como se define en la norma ISO/TR 18401:2017. Por lo tanto, el óxido de grafeno monocapa utilizado para preparar el adhesivo de la presente invención está en forma de dichas nanoplacas. La referida norma ISO proporciona una definición y clasificación de los nanoobjetos, basado en su tamaño y forma. Los nanoobjetos generalmente se describen o agrupan en términos de las dimensiones restringidas en la nanoescala. De tal manera, si una dimensión está en la nanoescala, pero las otras dos dimensiones son más grandes que la nanoescala, los objetos se conocen como nanoplacas. Si dos

dimensiones están en las nanoescalas, los objetos se conocen como nanofibras, incluidos los nanotubos. Si las tres dimensiones están en las nanoescalas, los objetos se conocen como nanopartículas o puntos cuánticos.

Las resinas antihumedad pueden ser, por ejemplo, cetona-formaldehído, urea-formaldehído o resorcinol.

En los adhesivos a base de agua de acuerdo con la presente invención, el óxido de grafeno monocapa se utiliza como potenciador de adhesivo. Por lo tanto, un aspecto adicional de la invención es el uso de óxido de grafeno monocapa como potenciador de adhesivo para adhesivos a base de agua para la fabricación de tableros celulósicos laminados. Dicho óxido de grafeno monocapa se encuentra en forma de nanoplacas, tal como se define en la norma ISO/TR 18401:2017.

Los componentes preferidos 5) son sosa cáustica y/o bórax. Las cantidades preferidas de sosa cáustica están entre el 1,5 y el 3 % en peso con respecto al peso de almidón, y de bórax entre el 1 y el 2 % en peso con respecto al peso de almidón.

Un tercer aspecto de la invención es un método para producir el adhesivo a base de agua para la fabricación de tableros celulósicos laminados de la invención como se ha definido anteriormente, que comprende mezclar almidón, agua y potenciador de cola, siendo dicho potenciador de cola una suspensión de entre el 0,1 % en peso y el 0,001 % en peso de óxido de grafeno monocapa en agua. Dicho óxido de grafeno monocapa en agua preferentemente está en forma de nanoplacas como se define en la norma ISO/TR 18401:2017.

Por ejemplo, dicho método comprende las etapas de:

a) mezclar almidón en una primera solución acuosa con agitación y a una temperatura entre 20,0 °C y 30,0 °C, para obtener una primera mezcla que comprenda entre el 20,0 % en peso y el 40,0 % en peso de almidón; y

b) añadir a dicha primera mezcla un potenciador de cola bajo agitación, siendo dicho potenciador de cola una segunda base de agua, que comprende entre el 0,1 % en peso y el 0,001 % en peso de óxido de grafeno monocapa, produciendo así una segunda mezcla que comprende entre el 0,1 % en peso - 10^{-7} % en peso de óxido de grafeno monocapa.

La segunda mezcla se puede utilizar directamente como adhesivo a base de agua.

La concentración de óxido de grafeno monocapa en dicha segunda mezcla puede estar preferentemente entre el 0,001 % en peso y el 10^{-7} % en peso, aún más preferentemente entre el 10^{-5} % en peso y el 10^{-7} % en peso, con el fin de reducir los costes de óxido de grafeno monocapa en la mezcla. Tal como se ha indicado anteriormente, dicho óxido de grafeno monocapa está preferentemente en forma de nanoplacas como se define en la norma ISO/TR 18401:2017

De acuerdo con realizaciones adicionales, la temperatura en la etapa a) está entre 24,0 °C y 26,0°, preferentemente entre 24,5 °C y 25,5 °C.

Otras realizaciones proporcionan la agitación de la primera mezcla en la etapa a) durante al menos 20 minutos y/o la agitación de la segunda mezcla en la etapa b) la segunda mezcla durante al menos 10 minutos.

El adhesivo se puede preparar por diferentes métodos conocidos en el estado de la técnica.

Por ejemplo, puede ser preparado por un método conocido como "Steinhall", que proporciona un adhesivo de 2 fases que consiste en una solución de almidón hecha con un almidón primario, llamado portador, en la que se suspende almidón crudo sin cocer, es decir, un almidón secundario. El portador se prepara mediante la acción combinada de calor y sosa cáustica sobre una suspensión de almidón. Esto proporciona la viscosidad requerida, reteniendo el agua necesaria para la gelatinización del almidón secundario y controla la absorción en los papeles así como la fuerza de pegajosidad inicial.

Otro método de preparación que se puede utilizar es el proceso "Sin portador". Este proceso proporciona un adhesivo monofásico. La mayoría de los gránulos de almidón están parcialmente hinchados, de modo que la mezcla sea lo suficientemente viscosa para evitar la sedimentación. La suspensión de almidón se hincha progresivamente cuando se somete a condiciones precisas de calor y alcalinas y la reacción de hinchamiento se detiene a la viscosidad requerida utilizando ácido bórico.

Minocar es otro proceso que puede usarse. El proceso de Minocar es un desarrollo del proceso sin portador y proporciona un adhesivo de dos fases, consistente en una porción primaria donde la mayoría de los gránulos están parcialmente hinchados, en la que se suspende almidón crudo sin cocer.

Otro adhesivo al que se puede añadir el potenciador de cola de acuerdo con la presente invención es el almidón "One-Bag Mix" (OBM, mezcla en una bolsa por sus siglas en inglés), que es una mezcla de varios componentes que,

al mezclarse con agua, forman una cola Stein-Hall. Los componentes principales son:

- almidón pregelificado (cocido y secado) que se disuelve en el agua para formar el componente primario, portador, de la cola;
- almidón nativo sin cocer, que es la porción secundaria de almidón de la cola;
- una mezcla de hidróxido de calcio y carbonato de sodio, formando hidróxido de sodio (sosa cáustica) cuando se disuelve en agua;
- polvo de bórax.

La razón principal para usar OBM es su facilidad de uso, especialmente en situaciones donde las instalaciones de preparación son limitadas.

Otro proceso es el proceso de Stein Hall, que da un adhesivo de dos fases que consiste en una solución de almidón hecha con el almidón primario (aproximadamente el 10-20 % en peso de la cantidad total de almidón), que se llama portador, en la que se suspende almidón crudo sin cocer, el almidón secundario (aproximadamente el 80-90 % en peso de la cantidad total de almidón). El portador se prepara mediante la acción combinada de calor y sosa cáustica (alrededor del 1,4 al 3 % en peso) sobre una suspensión de almidón. Aproximadamente, se añaden generalmente el 1-2 % en peso de bórax.

El adhesivo de la invención, tal y como se ha definido u obtenido anteriormente, se puede usar, por ejemplo, en la fabricación de tableros celulósicos laminados.

El óxido de grafeno monocapa añadido mejora sorprendente e inesperadamente las propiedades adhesivas resultantes del polímero, por ejemplo almidón y, por tanto, mejora las propiedades adhesivas del adhesivo producido. Aún más, parece que la presencia de grupos de oxígeno en el óxido de grafeno permite dispersarlo dentro del adhesivo, para mejorar sus propiedades adhesivas.

El adhesivo resultante tiene un tiempo de secado reducido en comparación con el tiempo de secado de un adhesivo sin óxido de grafeno. Esto, a su vez, se traduce en un aumento de la productividad, ya que la producción de objetos con dicho adhesivo lleva menos tiempo.

Además, las propiedades mecánicas de un producto al que se aplica el adhesivo, por ejemplo, un cartón de una sola pared, un cartón de pared simple, un cartón de doble pared, etc., también se mejoran debido al adhesivo. Algunas propiedades mecánicas han sido determinadas por el método de prueba FEFCO n° 9 (<https://find-k.ru/images/FEFCO%209.pdf>), método que determina la resistencia al agua de la unión con cola de tableros de celulosa laminados corrugados por inmersión. También se probó el despegado en seco, es decir, la resistencia para desprender las capas de celulosa mediante un dinamómetro. Los detalles se proporcionan en los Ejemplos y en las Figuras.

Aparte de los tableros celulósicos laminados estándares, también se pueden producir otros productos con un adhesivo de acuerdo con la presente invención, a modo de ejemplo, papel semiquímico y papel plástico.

El principal componente para la producción de tablero corrugado es el papel. De acuerdo con el tipo de aplicación y sus propiedades, los papeles utilizados para la producción de tablero corrugado se pueden dividir en dos grupos:

- Papeles para capas planas: revestimientos.
- Papeles para capas corrugadas: acanalados.

Los revestimientos – según su proceso de fabricación y la composición de sus componentes- pertenecen a uno de los dos grupos principales:

- revestimientos kraft,
- testliners.

Revestimientos kraft: tienen el mejor parámetro de resistencia entre todos los revestimientos. Están compuestos de pulpa de celulosa con una ligera adición de fibra reciclada. Por lo general, el recubrimiento está mejor pegado y tiene una mayor suavidad.

Topliner (revestimiento kraft blanco) es un grado de revestimiento kraft. Su recubrimiento en la mayoría de los casos es de pasta kraft blanqueada, mientras que la capa inferior, del material no blanqueado. Para las impresiones más avanzadas, se utilizan revestimientos kraft recubiertos de blanco: la capa superior se recubre principalmente con un color de recubrimiento de pigmento.

Test liners: son los papeles de dos capas, la mayoría de las veces están hechos de papel 100 % recuperado. Un testliner es una combinación de dos capas. Dicha construcción permite el uso de pulpa kraft para el recubrimiento, y la fibra reciclada para la capa inferior. Debido a la relación de precios entre la costosa masa de celulosa y el material de papel más económico, se observa el crecimiento contiguo de este último en las recetas de testliner. Cada vez más, están hechas completamente de fibra reciclada. En tales casos, el recubrimiento (capa superior) se tñe para limitar el color de la pulpa kraft. Al igual que los revestimientos kraft, los testliners se fabrican con un recubrimiento blanco de blancura similar. Para las impresiones más avanzadas se producen los testliners recubiertos, donde el recubrimiento se recubre con mayor frecuencia con el color de recubrimiento de pigmento.

Además de los papeles regulares descritos anteriormente, también se aplican papeles especiales con propiedades específicas. Estos incluyen, entre otros:

- papeles resistentes a la humedad – convertidos para garantizar el mantenimiento de las propiedades de resistencia después de la humectación (PN-P-50000:1992),
- papeles impermeables a la grasa – alta resistencia a la penetración de grasas y a las grasas. Algunos de estos papeles son particularmente resistentes a la penetración de las sustancias antes mencionadas (PN-P-50000:1992),
- papeles recubiertos de barrera – con una capa protectora, por ejemplo, de polietileno (PE), cubriendo una o ambas caras del papel (PN-EN 26590-1:1993),
- papeles ignífugos – resistentes a la llama y/o a la ignición (PN-P-500000:1992).

El papel para acanalados (capas corrugadas) en tableros corrugados se divide en dos grupos:

- acanalado a base de residuos (WBF)
- acanalados semiquímicos (SC).

WBF – se fabrica exclusivamente con fibra reciclada. Con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas de tal acanalado, se añade almidón a su estructura. Este proceso se describe popularmente como unión. Puede llevarse a cabo "en el material" (es decir, encolado – el almidón se introduce en la pulpa de papel de desecho) o se puede aplicar almidón adicionalmente en la superficie del papel (encolado de la superficie).

El acanalado semiquímico contiene aprox. 70 % de la pulpa semiquímica, fabricada a partir de madera dura (principalmente abedul) en el proceso de pulpeado. La parte restante de esta pulpa consiste principalmente en el papel recuperado.

El adhesivo de acuerdo con la presente invención también se puede aplicar a cualquiera de los papeles mencionados anteriormente.

Otro aspecto de la invención es un método para producir un tablero celulósico laminado, que comprende las etapas de:

- i) proporcionar al menos dos capas celulósicas;
- ii) aplicar, a por lo menos una parte de la superficie de una capa celulósica, un adhesivo de la invención, que comprende óxido de grafeno monocapa;
- iii) poner en contacto la superficie de una capa celulósica adicional con la primera capa celulósica de la etapa ii);
- iv) opcionalmente repetir una o más veces las etapas ii) y iii), para obtener un tablero celulósico laminado.

En el método anterior, la etapa iii) puede comprender además aplicar, a al menos una parte de la superficie de la capa celulósica adicional, un adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4. Es decir, al menos una parte de ambas superficies a unir entre sí tienen adhesivo aplicado. Los métodos para aplicar adhesivos a capas celulósicas son conocidos en la técnica; un método preferido es el recubrimiento por rodillo.

Las capas celulósicas pueden ser, de acuerdo con una realización, una capa de papel o de cartón.

La invención también se refiere a un tablero celulósico laminado obtenido por el método anterior.

La invención se refiere además a un tablero celulósico laminado, que comprende al menos dos capas celulósicas unidas entre sí, caracterizado por que las al menos dos capas celulósicas están unidas entre sí con un adhesivo de acuerdo con la invención, es decir, que comprende óxido de grafeno monocapa.

En los tableros celulósicos laminados anteriores, al menos una de las capas celulósicas puede ser una capa corrugada, proporcionando así un tablero celulósico laminado corrugado.

En los tableros celulósicos laminados anteriores, al menos una de las capas celulósicas puede ser un papel laminado.

Breve descripción de los dibujos

Para completar la descripción y para proporcionar una mejor comprensión de la invención, se proporciona un conjunto de dibujos. Dichos dibujos forman parte integral de la descripción e ilustran una realización de la invención, que no debe interpretarse como limitante del alcance de la invención.

Los dibujos comprenden las siguientes figuras:

La figura 1 muestra un tablero de celulosa laminado corrugado que comprende 5 capas.

La figura 2 muestra un tablero de celulosa laminado corrugado que comprende 3 capas.

Las Figuras 3 y 4 muestran los resultados de las pruebas de despegado en seco realizadas con diferentes Muestras:

La figura 3 corresponde a una prueba de despegado en seco realizada con un tablero corrugado preparado usando un adhesivo sin el potenciador de cola de acuerdo con la invención.

La figura 4 corresponde a una prueba de despegado en seco realizada con un tablero corrugado preparado usando un adhesivo que comprende el potenciador de cola de acuerdo con la presente invención.

La figura 5 muestra representaciones esquemáticas de los adhesivos, obtenidos mediante algunos de los diferentes métodos de preparación descritos anteriormente.

Las Figuras 6a y 6b muestran esquemáticamente las etapas del proceso de Stein Hall descrito anteriormente.

Descripción detallada de los dibujos

La figura 1 muestra un tablero de celulosa laminado corrugado con una pluralidad de capas, particularmente cinco, numeradas 25-29, unidas entre sí con un adhesivo, por ejemplo, un adhesivo de acuerdo con la presente invención, es decir, que comprende óxido de grafeno monocapa como potenciador de cola.

El tablero de celulosa laminado corrugado comprende una primera capa plana 25, una primera capa corrugada 26, que está unida por debajo de la primera capa plana 25; una segunda capa plana 27, que se fija por debajo de la primera capa corrugada 26; una segunda capa corrugada 28, que está unida por debajo de la segunda capa plana 27; y una tercera capa plana 29, que está unida debajo de la segunda capa corrugada 28. En este ejemplo particular, la primera capa corrugada 26 tiene un acanalado más pequeño que el acanalado de la segunda capa corrugada 28. Esto en ningún caso debe considerarse una limitación de la invención, ya que los acanalados de diferentes capas corrugadas pueden ser iguales o diferentes.

Una de las dos superficies principales de las primera y tercera capas planas 25 y 29 (es decir, los revestimientos externos) se une con un adhesivo a una superficie principal de las primera y segunda capas corrugadas 26 y 28, respectivamente. Cada una de entre la segunda capa plana 27, la primera capa corrugada 26 y la segunda capa corrugada 28 tiene sus dos superficies principales unidas con un adhesivo a una superficie principal de otra capa. Dependiendo de las propiedades del adhesivo, las capas se encolan entre sí con mayor o menor adherencia. El adhesivo y la adherencia influyen en las propiedades mecánicas del tablero corrugado laminado de celulosa 20, porque la resistencia de una capa puede ser mejorada por la resistencia de las otras capas, que depende, entre otras características, de qué tan fuerte estén pegadas las capas entre sí.

Es evidente que otros tableros de celulosa laminados, tanto corrugados como no, son posibles dentro del alcance de la presente invención, por ejemplo, tablero de celulosa laminado corrugado que tiene una primera capa plana y una primera capa corrugada, o que tiene una primera capa plana, una primera capa corrugada y una segunda capa plana, o con capas adicionales planas y/o corrugadas, etc. Aún más, el acanalado de las capas corrugadas puede ser igual o diferente. También es evidente que se pueden utilizar diferentes tipos de papel o cartón para preparar tableros de celulosa laminados, tales como papel semiquímico, papel kraft, o papel plástico, por ejemplo.

En la Figura 2 se muestra un tablero celulósico laminado corrugado que tiene tres capas, comprendiendo particularmente una primera capa plana, una capa corrugada, que se une debajo de la primera capa plana; y una segunda capa plana, que se une debajo de la capa corrugada.

En la figura 3 se muestra un tablero celulósico laminado corrugado que tiene tres capas como se describe con referencia a la figura 2, estando pegadas las capas con un adhesivo que no incluye un potenciador de cola de acuerdo con la presente invención. Como se puede observar, la primera capa plana se separa de la capa corrugada con bastante facilidad, sin que la capa se deslamine, debido a la débil adherencia de las capas entre sí.

En la figura 4 se muestra un tablero celulósico laminado corrugado que tiene tres capas como se describe con

referencia a la figura 2, estando pegadas las capas con un adhesivo que incluye un potenciador de cola de acuerdo con la presente invención. Como se puede observar, la primera capa plana en este caso se deslaminada (es decir, tanto la capa plana como la corrugada se rompen), debido a una adherencia más fuerte debida al potenciador de cola de acuerdo con la invención contenido en el adhesivo utilizado para unir las capas entre sí.

Ejemplos

En lo sucesivo, la invención se ilustrará adicionalmente por medio de Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Ejemplo 1: Preparación de un adhesivo de acuerdo con la invención

Un adhesivo se produce de la siguiente manera: proporcionar un volumen de agua de 1800 l; calentar el volumen de agua hasta 25,0 °C; añadir una cantidad de almidón modificado de 550 kg; agitar la mezcla resultante durante 20 minutos; añadir a la mezcla un volumen de potenciador de cola de 1,5 l, comprendiendo el disolvente agua y 0,01 % en peso de óxido de grafeno monocapa; y agitar la mezcla resultante durante 10 minutos. El adhesivo ilustrativo resultante tiene por tanto, aproximadamente, un 0,0000064 % en peso de óxido de grafeno monocapa.

Ejemplo 2: Prueba de despegado en seco

Se realizó una prueba de despegado en seco sobre varias muestras de tablero de celulosa laminado corrugado con y sin adhesivo de acuerdo con la invención, es decir, con y sin óxido de grafeno monocapa en el mismo. En la prueba de despegado en seco, se separan dos capas pegadas entre sí. La carga promedio requerida para separar las dos, se registra la longitud de la muestra y se expresa en N.

En particular, la prueba de despegado en seco se realizó en tableros de tres capas, como se muestra en la figura 2. Las 3 capas fueron las siguientes:

- capa superior: capa plana: T14; tipo de papel: Prueba, gramaje de 140 g
- capa interior: capa corrugada, acanalado SQ15; tipo de papel: Semiquímico, gramaje de 150 g
- capa inferior: T14; tipo de papel: Prueba, gramaje de 140 g.

La muestra 1 es un tablero de celulosa laminado corrugado de acuerdo con lo anterior, preparado utilizando una cola o adhesivo que no comprende el potenciador de cola de acuerdo con la invención.

La muestra 2 es un tablero de celulosa laminado corrugado de acuerdo con lo anterior, preparado utilizando una cola o adhesivo que comprende el potenciador de cola de acuerdo con la invención.

Los resultados de las pruebas se proporcionan en la Tabla 1, en donde se indican dos filas de valores: la primera fila correspondiente al despegado en seco entre la capa superior, la capa plana y la capa corrugada interior; y la segunda fila correspondiente al despegado en seco entre la capa corrugada y la capa plana inferior.

Tabla 1: Comparación de pruebas de despegado en seco entre tableros de celulosa laminados corrugados con y sin potenciador de cola de acuerdo con la presente invención.

	Muestra 1: Adhesivo sin potenciador de cola	Desviación estándar	Muestra 2: Adhesivo con potenciador de cola	Desviación estándar
Despegado en seco (capa plana superior - capa corrugada)	7,93 N	0,98	deslaminación	
Despegado en seco (capa corrugada - capa plana inferior)	2,13 N	1,05	4,74N	0,853

En la Muestra 2, es decir, con un potenciador de cola de acuerdo con la presente invención, el despegado en seco entre la capa plana superior y la capa corrugada da como resultado una deslaminación (consúltese la Figura 4). La deslaminación es una consecuencia de la alta resistencia del adhesivo, y tanto las capas planas como las corrugadas se rompen.

En contraposición, para la muestra 1, es decir, sin el potenciador de cola de acuerdo con la presente invención, el despegado en seco entre la capa plana superior y la capa corrugada la fuerza medida fue de 7,93 N.

En la prueba de despegado en seco entre la capa corrugada y la capa plana inferior, la muestra 2 requirió una fuerza de 4,74 N para el despegado en seco, que es mayor que la fuerza para el despegado en seco de la Muestra 1 (2,13

N).

Por lo tanto, en ambos casos, la resistencia al despegado en seco de la Muestra 2 (que incluye potenciador de cola) es mayor que la resistencia de la Muestra 1 (sin potenciador de cola) (consúltese la Figura 4 en comparación con la Figura 3, la deslaminación en comparación con el despegado, sin deslaminación).

Ejemplo 3: Determinación de la resistencia al agua de la unión con cola: Método de prueba FEFCO # 9

Además, la resistencia al agua de la unión con cola por inmersión de los tableros de celulosa laminados corrugados, fabricados con y sin el adhesivo que comprende potenciador de cola de acuerdo con la presente invención, es sometido a prueba, de conformidad con el método de prueba FEFCO # 9. La resistencia al agua de la cola del tablero corrugado se expresa por la cantidad de tiempo que una combinación predeterminada de líneas de cola, sumergidas en agua, resisten el tirón de un peso suspendido (que tiene una masa de 250 gramos) en el plano vertical al eje del tablero de celulosa, en ángulo recto con respecto a las líneas de cola.

En particular, la prueba de despegado en seco se realizó en tableros de cinco capas, de acuerdo con lo que se muestra en la figura 1. Las cinco capas, enumeradas de arriba a abajo, fueron las siguientes:

- capa superior, plana exterior: T200; tipo de papel: Prueba, gramaje de 200 g
- primera capa corrugada: acanalado pequeño, SQ150; tipo de papel: Semiquímico, gramaje de 150 g
- capa interior (revestimiento interior): T140; tipo de papel: Prueba, gramaje de 140 g
- segunda capa corrugada: acanalado grande, SQ150; tipo de papel: Semiquímico, gramaje de 150 g
- capa inferior, plana exterior: T200; tipo de papel: Prueba, gramaje de 200 g.

La muestra 3 es un tablero de celulosa laminado corrugado de acuerdo con lo anterior, preparado utilizando una cola o adhesivo que no comprende el potenciador de cola de acuerdo con la invención.

La muestra 4 es un tablero de celulosa laminado corrugado de acuerdo con lo anterior, preparado utilizando una cola o adhesivo que comprende el potenciador de cola de acuerdo con la invención.

Puede observarse en la Tabla 2 que la Muestra 4 (con el adhesivo que comprende potenciador de cola de acuerdo con la presente invención), cuenta con un tiempo más largo antes de que se rompa, en comparación con la Muestra 3 (con el adhesivo sin potenciador de cola). En esta Tabla 2, la resistencia al agua se mide entre cada par de capas; además, se indica la desviación estándar de los tiempos medidos en diferentes pruebas.

Tabla 2: Comparación de la resistencia al agua de la unión con cola entre tableros de celulosa laminados corrugados con y sin potenciador de cola de acuerdo con la presente invención.

	Muestra 3: Adhesivo sin potenciador de cola	Desviación estándar	Muestra 4: Adhesivo con potenciador de cola	Desviación estándar
Resistencia al agua de la unión con cola (capa plana superior: primera capa corrugada con acanalado grande)	30 s	2,3	70 s	12,2
Resistencia al agua de la unión con cola (primera capa corrugada con acanalado grande - capa plana interior)	29 s	3,8	78 s	20,4
Resistencia al agua de la unión con cola (capa plana interior - segunda capa corrugada con acanalado pequeño)	rotura		rotura	
Resistencia al agua de la unión con cola (segunda capa corrugada con acanalado pequeño - capa plana inferior)	rotura		rotura	

"Rotura" en la tabla 1 significa que el papel se rompe antes de que el adhesivo se despegue.

En este texto, los términos primer o primero/a, segundo/a, etc. se han utilizado en el presente documento para

describir varias sustancias o elementos, se entenderá que las sustancias o elementos no deben estar limitados por estos términos ya que los términos solo se usan para distinguir una sustancia o elemento de otro.

- 5 En este texto, el término "comprende" y sus derivados (tales como "que comprende", etc.) no deben entenderse en un sentido excluyente, es decir, estos términos no deben interpretarse como excluyentes de la posibilidad de que lo que se describe y define puede incluir elementos adicionales, etapas, etc.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo a base de agua para la fabricación de tableros celulósicos laminados, que comprende:

- 1) agua;
- 2) entre el 20,0 % en peso y el 40,0 % en peso de almidón, preferentemente almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de patata, almidón de guisante, almidón de tapioca, o mezclas de los mismos;
- 3) opcionalmente, hasta el 10 % en peso de al menos otro polímero, seleccionado de polímeros naturales o polímeros sintéticos solubles;
- 4) un potenciador de cola, que comprende óxido de grafeno monocapa en agua, en una cantidad tal que el adhesivo a base de agua comprende entre el 0,1 % en peso y el 10^{-7} % en peso de óxido de grafeno monocapa;
- 5) al menos otro componente, seleccionado entre fungicidas y biocidas y/o agentes estabilizantes, agentes gelificantes, agentes espesantes, agentes antiespumantes, agentes adherentes, resinas antihumedad, agentes de reología de conformidad con el o los polímeros.

2. Adhesivo a base de agua de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un componente adicional 5) es bórax y NaOH, o una mezcla de hidróxido de calcio y carbonato de sodio.

3. Adhesivo a base de agua de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el al menos un polímero adicional es un polímero natural seleccionado de fuentes vegetales, fuentes de proteínas o fuentes animales, preferentemente seleccionado de dextrinas, almidones o albúminas, o entre cualquier polímero extraído de la caseína, sangre, pescado, soja, pieles o huesos.

4. Adhesivo a base de agua de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el al menos un polímero adicional es un polímero sintético soluble que se selecciona entre alcohol polivinílico, éteres de celulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, mezclas de urea-formaldehído y mezclas de melamina-formaldehído.

5. Adhesivo a base de agua de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el óxido de grafeno monocapa está en forma de nanoplacas como se define en la norma ISO/TR 18401:2017.

6. Uso de óxido de grafeno monocapa como potenciador de cola de un adhesivo a base de agua para la fabricación de tableros celulósicos laminados, que comprende almidón y opcionalmente al menos otro polímero, en donde el al menos un polímero se selecciona de polímeros naturales o polímeros sintéticos solubles, siendo el adhesivo a base de agua como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

7. Uso de óxido de grafeno monocapa de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el óxido de grafeno monocapa está en forma de nanoplacas como se define en la norma ISO/TR 18401:2017.

8. Un método para producir un adhesivo a base de agua como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende mezclar almidón, agua y potenciador de cola, siendo dicho potenciador de cola una suspensión de entre el 0,1 % en peso y el 0,001 % en peso de óxido de grafeno monocapa en agua.

9. El método de la reivindicación 8, que comprende las etapas de:

- a) mezclar almidón en agua con agitación y a una temperatura entre 20,0 °C y 30,0 °C, para obtener una primera mezcla que comprenda entre el 20,0 % en peso y el 40,0 % en peso de almidón; y
- b) añadir a dicha primera mezcla un potenciador de cola bajo agitación, siendo dicho potenciador de cola una suspensión de entre el 0,1 % en peso y el 0,001 % en peso de óxido de grafeno monocapa en agua, produciendo así una segunda mezcla, que comprende entre el 0,1 % en peso y el 10^{-7} % en peso de óxido de grafeno monocapa.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde en la etapa a) la primera mezcla se agita durante al menos 20 minutos, y en la etapa b) la segunda mezcla se agita durante al menos 10 minutos.

11. Un método para producir un tablero celulósico laminado, que comprende las etapas de:

- i) proporcionar al menos dos capas celulósicas;
- ii) aplicar, a por lo menos una parte de la superficie de una capa celulósica, un adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
- iii) poner en contacto la superficie de una capa celulósica adicional con la primera capa celulósica de la etapa ii); y opcionalmente aplicar, a al menos una parte de la superficie de la capa celulósica adicional, un adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
- iv) opcionalmente repetir una o más veces las etapas ii) y iii), para obtener un tablero celulósico laminado.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la capa celulósica es una capa de papel o de cartón.

- 5 13. Un tablero celulósico laminado, que comprende al menos dos capas celulósicas unidas entre sí, caracterizado por que las al menos dos capas celulósicas están unidas entre sí con un adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
14. El tablero celulósico laminado de acuerdo con la reivindicación 13 u obtenido por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, en donde al menos una de las capas celulósicas es una capa corrugada.
- 10 15. El tablero celulósico laminado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 y 14, u obtenido por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, en donde al menos una de las capas celulósicas es un papel laminado.

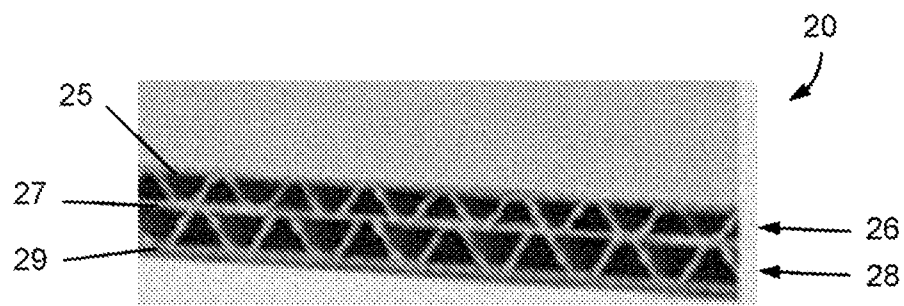


FIG. 1

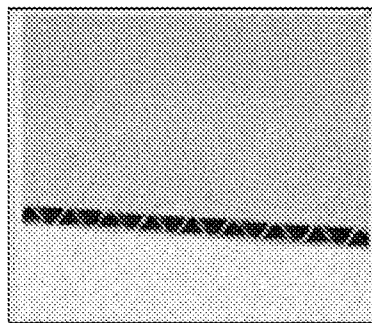


FIG. 2

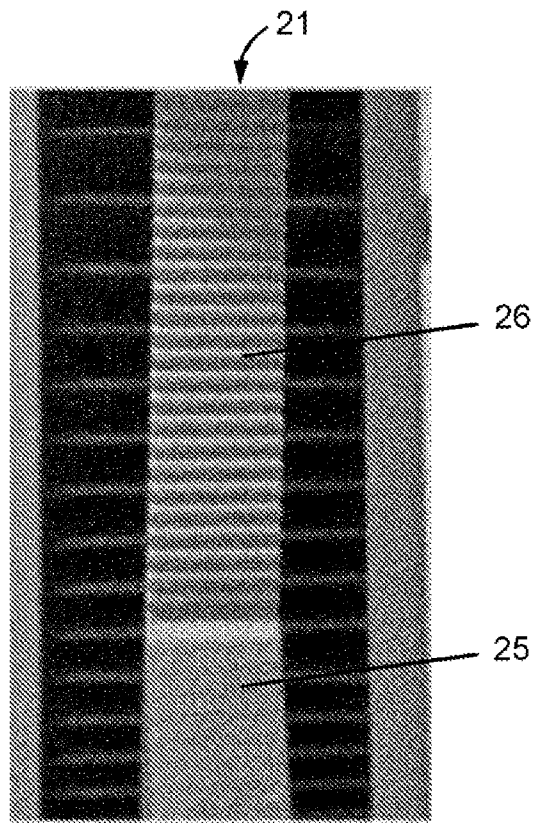


FIG. 3

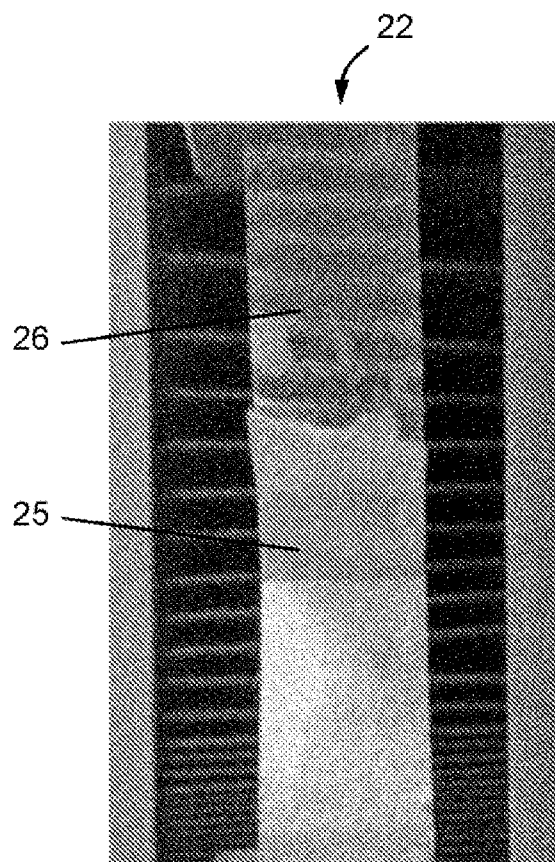


FIG. 4

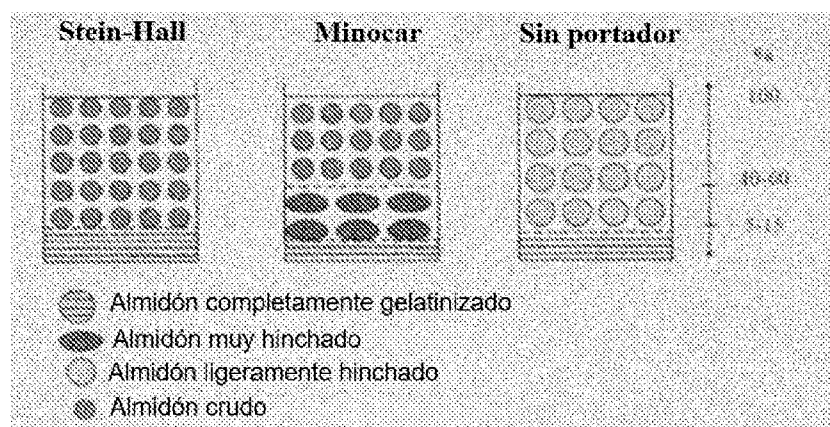


FIG. 5

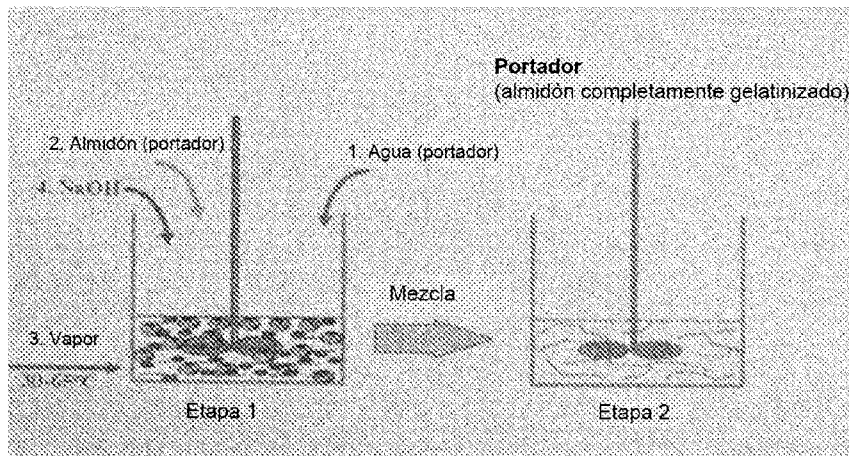


FIG. 6a

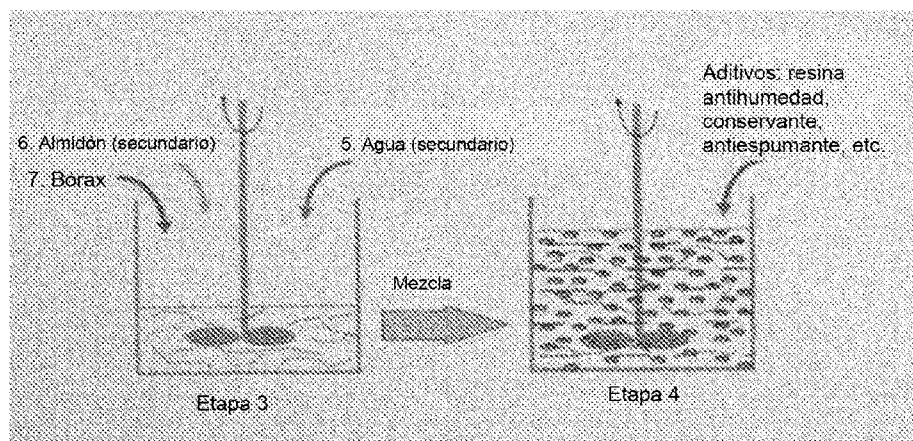


FIG. 6b