

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 009 717**

51 Int. Cl.:

D21H 17/06 (2006.01)
A47G 19/03 (2006.01)
B65D 65/46 (2006.01)
D21H 17/15 (2006.01)
D21H 21/16 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)
D21H 27/10 (2006.01)
D21H 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2022** **PCT/FI2022/050047**
87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2022** **WO22157425**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2022** **E 22709338 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2024** **EP 4281616**

54 Título: **Producto de cartón de alta durabilidad y método para su fabricación**

30 Prioridad:

25.01.2021 FI 20215083

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
31.03.2025

73 Titular/es:

FIBERDOM OY (100.00%)
Kisällintie 12
01730 Vantaa, FI

72 Inventor/es:

MAYES, DUNCAN

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 3 009 717 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

Producto de cartón de alta durabilidad y método para su fabricación

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un producto de cartón de alta durabilidad y a un método para su fabricación.

5 Antecedentes de la invención

La invención se ha desarrollado para proporcionar un sustituto técnica y económicamente viable al amplio intervalo de plásticos de un solo uso. La nueva tecnología responderá a la creciente demanda de embalajes y productos de un solo uso derivados de materias primas totalmente renovables y que puedan reciclarse y volver a procesarse por completo en una economía circular. En la actualidad, los plásticos de un solo uso que se utilizan en toda una serie de aplicaciones, desde embalajes hasta utensilios para comer y otros artículos de un solo uso, están siendo prohibidos en Europa y otros países del mundo. La directiva sobre plásticos de un solo uso de la Unión Europea (EU) también evita el uso de polímeros naturales modificados de forma permanente o productos de papel y cartón de un solo uso que contengan un revestimiento, película o forro de barrera. Otros países o regiones del mundo están aplicando diversas restricciones a los plásticos de un solo uso.

La solución actual de material renovable es el cartón, que se obtiene de la madera o de otras materias primas lignocelulósicas y se utiliza habitualmente para un amplio intervalo de embalajes, almacenamiento y logística, y utensilios de un solo uso, tales como platos y vasos. La formulación real del cartón varía significativamente en función del uso final previsto, siendo la forma más básica el cartón kraft marrón para cajas, hasta el cartón más complejo de color blanco que contiene líquidos, grasa y barrera al oxígeno, que también puede tener otros medios impresos aplicados a las superficies. Muchos países están desarrollando sistemas de reciclaje eficaces para recoger y volver a preparar los materiales de cartón para su reutilización en nuevos productos de cartón.

Un reto de los productos de cartón actuales es la durabilidad continuada del cartón cuando se utiliza en entornos húmedos o con humedad variable o en aplicaciones en las que el cartón puede entrar en contacto con mucha humedad, líquidos o grasa. Cuando se expone a tales condiciones, el cartón pierde su resistencia, retiene la humedad y aumenta el riesgo de proliferación microbiana, por lo que a menudo deja de ofrecer la funcionalidad necesaria para la que fue concebido y limita su uso como sustituto de materiales termoplásticos convencionales, tales como el polipropileno, el polietileno, el polietileno de alta densidad (HDPE) y el cloruro de polivinilo (PVC). Para hacer frente a estas limitaciones suelen aplicarse barreras a las superficies del cartón que evitan o limitan los efectos negativos de la humedad y la grasa. Tradicionalmente se han utilizado películas de polímeros fósiles, como el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), pero en los últimos tiempos se han desarrollado una serie de avances en películas y barreras de origen biológico que están empezando a introducirse en el mercado, tales como el ácido poliláctico (PLA) y el látex. Sin embargo, sigue habiendo una serie de retos que limitan el uso del cartón como sustituto de los plásticos. La aplicación de un revestimiento de película sobre las superficies ayuda a proteger las superficies directas, pero no limita el riesgo de que la humedad y la grasa penetren y se degraden por los bordes de las tablas y en las juntas, y si se rompe la barrera se pierde la funcionalidad. Además, el uso de una barrera de plástico aumenta la complejidad del reciclado y reprocesado del cartón, ya que es necesario separar cuidadosamente los muy diferentes materiales antes de que sea posible el reprocesado. Los productos de papel o cartón que contienen un revestimiento de barrera o película y/o forro también están incluidos en la directiva de la EU sobre productos de un solo uso.

La presente invención proporciona nuevos productos de cartón producidos a partir de materiales 100 % renovables con propiedades de resistencia significativamente mejoradas y resistencia a la humedad y los líquidos sin el uso de ninguna película de capa. Además, los productos presentan propiedades antimicrobianas mejoradas y son totalmente reciclables con los materiales y productos de cartón existentes.

Estado de la técnica

El uso de la combinación de ácido cítrico o ácidos carboxílicos similares y sorbitol o polioles similares como formulación de base para facilitar una reacción de esterificación con los grupos hidroxilo dentro del ácido y también dentro de las fibras de madera es bien conocido y se incorporó por primera vez a una patente US3661955 (A) con el título "Polyesters of citric acid and sorbitol" con una fecha de prioridad del 3.11.1969 y una patente posterior e incluso más relevante CA2443901 C con el título "Cross-linked pulp and method of making the same" con fecha de prioridad de 11.4.2001. La patente canadiense se refiere principalmente al uso de ácido carboxílico o ácido maleico como aditivo reticulante que debe aplicarse por diversos medios a la pulpa con el resultado previsto de una reacción de esterificación con las fibras de pulpa celulósica para mejorar la resistencia en húmedo en el uso de productos higiénicos.

El estado de la técnica anteriormente mencionado se centra en la mejora de las propiedades de absorción y elasticidad en húmedo de los materiales de pasta celulósica y, como tal, resuelve un problema opuesto al de la presente invención, que tiene como objetivo limitar la absorción de líquidos durante la duración de su uso y mantener la resistencia funcional necesaria. Los documentos WO2019/193504, EP 2697293 y NL2015319 se refieren a productos fibrosos celulósicos reticulados que se termoforman.

Descripción de la invención

La presente invención divulga una novedosa reacción de reticulación de materiales de pasta celulósica en forma de lámina para la preparación de productos de cartón de alta durabilidad consiguiendo su estabilidad dimensional final y resistencia tras una etapa de curado. Puede emplearse una función de hidrofobación simultánea o posterior para mejorar aún más las propiedades hidrófobas del producto.

La nueva invención se refiere al uso de un material celulósico para la preparación de productos de cartón de alta durabilidad totalmente biológicos. El material de pulpa en hojas, en el presente documento se refiere a todo tipo de hojas de pulpa, puede ser de un tamaño determinado o en hojas continuas.

El objetivo de la invención es proporcionar un producto de cartón sin barrera líquida o revestimiento, que tiene propiedades de resistencia aumentadas tanto en condiciones secas como cuando se expone a la humedad y al líquido durante un período de tiempo limitado, tal como es el caso de los cubiertos de un solo uso, pero que siga siendo totalmente reciclable con el cartón convencional sin tratar. Para conseguir todas las propiedades de reciclabilidad, es beneficioso disponer de un producto con un alto contenido celulósico y una relación de contenido de sólidos de agentes de reticulación optimizada en relación con la resistencia y el rendimiento necesarios en el uso final. Al mismo tiempo, el producto no debe ser demasiado fuerte para que no pueda romperse fácilmente en un procedimiento mecánico y de agitación con agua que se suele utilizar en los procedimientos de reciclado de cartón y papel para obtener fibras de celulosa individuales para nuevos productos de cartón o papel.

Preferiblemente, el tratamiento se lleva a cabo sobre hojas de pulpa de mercado disponible industrialmente sin ninguna otra etapa de previa. Las fibras de celulosa o la pasta de distintos orígenes son adecuadas para el procedimiento.

El procedimiento de esterificación se lleva a cabo mediante el uso de una solución química base que contiene un ácido reticulante reactivo, preferiblemente un ácido tricarbóxico, y un poliol soluble en agua que contiene múltiples grupos hidroxilo. La relación entre el ácido tricarbóxico y el poliol y la relación entre el sólido y el disolvente base varían con base en la aplicación final y de las propiedades deseadas del material de cartón.

Para obtener un producto de alta calidad y una superficie lo más lisa posible, las chapas tratadas que entran en la etapa de conformado se secan previamente. Un bajo contenido de humedad minimiza el riesgo de que se produzcan burbujas de vapor durante el prensado en caliente. Se obtiene un contenido de humedad igual o inferior al 10 %. Lo ideal es que el contenido de humedad de las hojas sea inferior al 5 % y, preferiblemente, inferior al 3 % e incluso más preferiblemente inferior al 2 %. En un procedimiento continuo, el contenido de humedad puede controlarse mediante el tiempo limitado de exposición a la humedad ambiente desde la salida de los secadores de láminas hasta la entrada en la etapa de formación. No obstante, se puede prever un secado intermedio de las hojas para eliminar la humedad absorbida en caso de parada del procedimiento o si se realiza una producción por lotes de hojas tratadas.

Las propiedades de resistencia mejoradas y la resistencia a la humedad y a los líquidos del producto final de acuerdo con la presente invención se consiguen mediante una etapa de curado final. Las propiedades hidrófobas del material pueden mejorarse aún más añadiendo una novedosa emulsión de hidrofobación funcional.

La emulsión comprende sustancias orgánicas y comerciales con funcionalidad hidrófoba derivada principalmente de grupos metileno esenciales que forman una fracción no polar de la molécula. La emulsión se forma en un disolvente base tal como el agua o un disolvente orgánico con funcionalidad similar, tal como los alcoholes. Puede añadirse un tensioactivo no iónico como agente emulsionante.

La formulación reticulante y la emulsión de hidrofobación opcional se sintetizan por separado a temperaturas que permitan la formación de una formulación líquida; a menudo es necesaria una temperatura de unos 60° o superior. En los casos en que los aditivos de hidrofobación estén en forma líquida, puede ser preferente sintetizarlos a temperaturas más bajas. Las formulaciones de reacción obtenidas se aplican a la hoja de pulpa a tratar como mezcla o como formulaciones separadas utilizando métodos conocidos en la técnica, tal como por inmersión, pulverización o impregnación. La absorción de la formulación de reacción puede mejorarse mediante el tratamiento con microondas. Cualquier exceso de formulación se extrae y puede reutilizarse en el procedimiento. La emulsión de hidrofobación puede aplicarse durante la etapa de tratamiento con el reactivo reticulante, antes de la etapa final de curado, o como una combinación de cualquiera de ellas.

Las hojas secas pueden tratarse de varias maneras. En uno de estos métodos, la lámina entra en la etapa de tratamiento en un procedimiento continuo que puede ser mediante el uso de un baño de tratamiento continuo con transportadores que lleven las láminas a través de la solución y a una velocidad que garantice el tiempo de permanencia necesario para absorber suficiente solución. El tiempo de permanencia puede variar según los tipos de pulpa y la porosidad y densidad de las láminas, y puede ajustarse en función del contenido de sólidos diana para el producto final, que contribuirá a la resistencia y estabilidad dimensional del producto. Un método alternativo de tratamiento consiste en utilizar una línea de revestimiento de cortina continua modificada en la que se aplica un flujo continuo de solución desde arriba y la lámina pasa a través de la cortina de solución a la velocidad nominada para garantizar que se consigue una absorción suficiente de la solución; la línea puede tener más de un cabezal de revestimiento de cortina para garantizar y optimizar la aplicación de la solución. Tras el tratamiento por ambos métodos, las hojas pueden pasar opcionalmente por un dispositivo similar a un manguito para eliminar el exceso de solución,

que se recicla y dosifica de nuevo en la solución de tratamiento principal, asegurándose de filtrar primero cualquier contaminante. La temperatura de la solución se mantiene preferiblemente por encima de 50 °C y puede mantenerse una agitación regular de la solución para garantizar una buena dispersión. Un método de tratamiento alternativo puede incluir la inmersión de un lote más grande de hojas de pulpa en un tanque con la solución durante el tiempo requerido o, alternativamente, se pueden introducir pilas enteras de pulpa en un recipiente de impregnación a alta presión donde la solución se introduce en el recipiente previamente aspirado para impregnar las pilas de pulpa y con la opción de una etapa posterior al vacío para eliminar el exceso de solución antes de transferirlas al procedimiento de secado.

El contenido de sólidos que debe mantenerse en la hoja variará con base en la aplicación y de la resistencia y estabilidad necesarias, pero preferiblemente se sitúa en un intervalo de entre el 5 y el 50 % de aumento de peso tras el secado. El contenido de sólidos requerido se controla mediante la etapa inicial de preparación de la solución y también mediante el tiempo de permanencia de las hojas de pulpa en la solución.

La preparación de la solución puede llevarse a cabo con el contenido de sólidos deseado ya en la etapa de síntesis con la relación final de sólidos en relación con el agua o, alternativamente, se ha observado que puede realizarse una síntesis con un contenido de sólidos muy elevado, que puede ser de hasta un 90 % de sólidos en relación con el agua en la etapa de mezcla y síntesis, y esta solución con un contenido de sólidos muy elevado puede almacenarse, dosificarse y mezclarse posteriormente con el agua calentada para alcanzar la relación de sólidos en relación con el agua deseada y el contenido de sólidos subsiguiente en la hoja de pulpa seca.

El material de lámina de celulosa tratado se preseca antes su posterior procesamiento. Se pueden utilizar múltiples métodos de secado, incluyendo una combinación de circulación de aire caliente y/o microondas, calentamiento por infrarrojos, calentamiento por contacto de superficies calientes combinado con vacío específico para eliminar la humedad en un horno de secado que puede ser un procedimiento continuo o por lotes. Se pueden utilizar programas de secado específicos para acelerar la evaporación del agua pero dejando los sólidos en las hojas de pulpa con el objetivo clave de no elevar la hoja de pulpa tratada a una temperatura que iniciaría prematuramente el comienzo de una reacción de esterificación: la temperatura es inferior a 120 °C.

En una realización preferente, el material de lámina de celulosa tratada químicamente se presenta en forma de láminas o rollos individuales, por lo que las láminas pueden aplicarse unas sobre otras, opcionalmente en una formación de capas cruzadas, para aumentar las propiedades estructurales y la estabilidad dimensional del producto final de cartón.

El material de cartón tratado químicamente se moldea y corta en la forma deseada antes del curado final del producto final. Debido a las características no tóxicas de los reactivos y la materia prima, el material es muy adecuado para, aunque no se limitan a, su uso final en la industria alimentaria. Los productos finales especialmente preferentes son los utensilios para comer, tales como los cubiertos. Además de tenedores, cuchillos y cucharas de un solo uso, también otras vajillas, tales como platos, tazas, tapas y cuencos son otros ejemplos de productos de cartón de la invención.

Las herramientas de formación de moldes utilizadas en la etapa de formación están diseñadas preferiblemente para proporcionar un acabado superficial muy liso al producto final, lo que difiere significativamente de los métodos comunes de formación de pulpa húmeda, en los que sólo es posible obtener una superficie rugosa ya que el agua se presiona fuera del molde a través de una malla fina que, a su vez, proporciona una textura superficial rugosa. Es posible conseguir una superficie de producto muy lisa mediante el procedimiento de la invención, que para aplicaciones que se introducen en la boca como una cuchara o un tenedor o la tapa de una taza para beber es mucho más aceptable para el consumidor que la textura de la pulpa prensada húmeda o de los cubiertos de madera.

También hay que señalar que, debido a la alta densificación superficial del material y a la superficie lisa, las fibras no se separan ni se levantan cuando el producto entra en contacto con agua u otros líquidos y el material se humedece, como cabría esperar con la pasta formada húmeda o los productos de madera sin tratar, tal como los cubiertos de madera. Esto es especialmente importante en la aplicación de utensilios de un solo uso, tales como cucharas, tenedores, cuchillos o tapas de vasos de un solo uso.

Un desarrollo adicional del diseño del molde permite variar la densidad del material mediante una densificación diana. Por ejemplo, un cuchillo debe tener los dientes afilados. Gracias al diseño del molde, es posible concentrar un mayor nivel de densificación justo en la zona de los dientes, lo que proporciona una excelente funcionalidad de corte de la cuchilla, algo que no pueden conseguir los productos existentes fabricados con papel, pasta prensada húmeda y madera.

Además, un control diseñado de la densificación de los productos formados en las regiones donde se va a realizar el corte proporciona una densidad más uniforme en el punto de corte, lo que mejora la superficie de corte final del producto.

La reacción de curado final es una etapa esencial del procedimiento y puede utilizarse para influir en el nivel de reacción tanto con el tiempo de residencia como con la temperatura. Dependiendo del uso final, el tiempo de permanencia puede modificarse para influir en la facilidad de repulpado del material tras su reciclado.

Debido a la eficacia de la reacción de curado, el producto de cartón inventado, por ejemplo en forma de cubiertos, no requiere la aplicación de ningún revestimiento de barrera adicional para evitar la pérdida de resistencia inducida por

la humedad o el desprendimiento de fibras en la superficie. Esta funcionalidad es única en comparación con todos los demás productos de cuchillería a base de pasta y papel disponibles, todos los cuales requieren algún tipo de revestimiento y recubrimiento de barrera para resistir la humedad y mantener su funcionalidad durante el uso. Como resultado, el producto inventado se ajusta a la Directiva de la EU sobre plásticos de un solo uso, que establece que los artículos de papel y cartón de un solo uso que no tienen barrera ni forro quedan excluidos de la directiva.

El material inventado ha sido sometido a pruebas de contenido de termoplásticos en un laboratorio independiente y certificado, y se ha comprobado que el producto no contiene termoplásticos, por lo que es conforme con la directiva europea sobre plásticos de un solo uso, de la que quedan excluidos los productos de papel y cartón de un solo uso que no contengan un revestimiento o recubrimiento de barrera. Además, expertos cualificados en el campo han evaluado que el polímero natural, principalmente la celulosa, no se ha modificado de forma permanente y que el material inventado sólo produce una modificación superficial reversible en las fibras de celulosa, por lo que el material puede volver a transformarse en nuevos productos de cartón al final de su uso, junto con otros productos de cartón.

Además, los cubiertos fabricados se han sometido a pruebas de repulpado con otros productos de cartón, incluidos platos y vasos de papel, con buenos resultados. También se comprobó que el producto era totalmente apto para el compostaje doméstico.

Breve descripción de la invención

El objeto de la invención es un método para la fabricación de un producto de cartón de alta durabilidad de base biológica según la parte caracterizadora de la reivindicación 1.

El ácido reticulante y el poliol se seleccionan entre un intervalo de agentes aprobados en las industrias alimentaria y farmacéutica, preferiblemente un ácido tricarboxílico seleccionado de entre el ácido 1-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico, el ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácido 2-hidroxinonadecano-1,2,3-tricarboxílico, ácido 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico y ácido prop-1-eno-1,2,3-tricarboxílico y un poliol seleccionado de entre xilitol, sorbitol y eritritol, pero sin limitarse a ellos. Se prefiere un ácido carboxílico que tenga al menos tres grupos carboxilo. El poliol tiene preferiblemente al menos seis grupos hidroxilo.

En otra realización preferente, se aplica una emulsión de hidrofobación funcional opcional al material de lámina de celulosa como mezcla con la formulación reticulante, posteriormente al tratamiento con la formulación reticulante y/o sobre el producto formado del material de lámina de celulosa tratado con la formulación reticulante antes del curado del producto de cartón. La formulación reticulante, la emulsión hidrofóbica o la mezcla de ambas pueden aplicarse al material de lámina de celulosa en un entorno presurizado mediante impregnación. La formulación de reacción puede presentarse en forma líquida o, eventualmente, en forma de niebla semigaseosa o atomizada. Alternativamente, la formulación de reticulación, la emulsión de hidrofobación o la combinación de las mismas se aplica al material de lámina de celulosa en forma líquida, tal como por métodos de recubrimiento por inmersión, pulverización o cortina, y cualquier exceso de solución eliminado en el procedimiento se reutiliza opcionalmente. En una realización preferente adicional, la formulación reticulante, la emulsión hidrofóbica o la combinación de ambas se aplica al material de la lámina de celulosa bajo tratamiento de microondas, en el que el material de la lámina de celulosa y la formulación se combinan dentro de un dispositivo de microondas. Preferiblemente, la formulación reticulante, la emulsión de hidrofobación o la combinación de ambas se aplica al material de lámina de celulosa a una temperatura de 20 °C a 100 °C, preferiblemente de 80 °C a 100 °C.

En otra realización preferente, al menos dos hojas de pulpa se disponen una encima de la otra antes del moldeado, corte y curado, opcionalmente en una orientación de capa cruzada, preferiblemente en un ángulo de 90° con respecto a la dirección predominante de la fibra de la capa adyacente. El moldeado y/o corte del producto puede realizarse a temperaturas comprendidas entre 120 y 170 °C, preferiblemente entre 140 y 170 °C. El curado final del producto puede tener lugar a una temperatura comprendida entre 120 °C y 200 °C, preferiblemente entre 150 °C y 200 °C.

Otro objeto de la invención es que el producto de cartón es un producto de cartón de base biológica de alta durabilidad según la parte caracterizadora de la reivindicación 11. En otra realización de la invención, el producto de cartón comprende además al menos un agente hidrófobo. Dicho al menos un agente reticulante, opcionalmente junto con un agente hidrófobo, está preferiblemente presente en el producto de cartón en una cantidad total de al menos 5 % en peso con base en el peso total del producto, preferiblemente 5-50 % en peso, más preferiblemente 10-30 % en peso y aún más preferiblemente 12-25 % en peso. El producto de cartón está formado por múltiples láminas combinadas consolidadas en una sola pieza, por lo que las superficies principales del producto de cartón son superficies planas o curvas de grosor esencialmente uniforme, opcionalmente con una estructura tridimensional para mejorar la resistencia del producto u otras funcionalidades. El producto puede comprender zonas de diferente densidad, de modo que las zonas funcionales pueden tener una densidad mayor que el resto del producto. En una realización de la invención, el producto es adecuado para contener o manipular alimentos, tal como utensilios para comer, cajas, recipientes, tapas, tapas de vasos o envoltorios utilizados durante el transporte de comidas, preferiblemente el producto son cubiertos y vajillas de un solo uso.

Figuras

La invención se describe a continuación en detalle con referencia a los siguientes dibujos, en los que:

Figura 1

es un diagrama de flujo que presenta las etapas generales del procedimiento de la invención como una realización preferente.

Figura 2

- 5 presenta la ganancia porcentual en peso WPG (%) de diferentes productos de cartón y materiales de referencia descritos en los Ejemplos 2 y 3.

Figura 3

- 10 presenta los espectros obtenidos por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para la superficie de papel de un vaso de papel comercial utilizado como referencia (superficie no recubierta) y un material de hoja de pulpa de la invención, cuyos parámetros específicos se presentan en el Ejemplo 4.

Definiciones

- 15 En esta aplicación, el material de pulpa en hojas se refiere a un material de pulpa esencialmente plano, en forma de hoja. El material de pulpa en hojas puede estar en forma de hojas de un tamaño determinado. También puede referirse a hojas largas de pasta de papel, posiblemente hojas continuas que pueden estar enrolladas o plegadas para facilitar su manipulación. El material de la hoja de pulpa puede fabricarse a partir de cualquier tipo de pulpa conocida en la técnica, y de cualquier combinación de pulpas de distinto origen. Lo más preferente es que el material de la hoja de pulpa haya sido entregado sin más modificaciones por el productor industrial. Normalmente, el grosor de la lámina de material para pasta de papel es de unos 1-1.5 mm, pero puede variar con base en las memorias descriptivas y calidades del producto de los distintos proveedores.

- 20 En el presente documento se entiende por "de base biológica" un material o compuesto que puede obtenerse a partir de una fuente natural o cualquier combinación de dichos materiales o compuestos. En el presente documento el término "de base biológica" también incluye los equivalentes producidos sintéticamente de dichos compuestos y las mezclas formadas esencialmente por dichos compuestos. El término biobasado también se refiere a cualquier material renovable procesado o sin procesar, especialmente materiales de origen vegetal.

- 25 El término reciclable se refiere en el presente documento a un producto que puede reciclarse junto con productos convencionales fabricados a partir de la misma materia prima, es decir, pasta de papel. No es necesario separar los agentes de unión o funcionales antes del reciclado, ya que éstos se eligen entre un intervalo de agentes que pueden mezclarse completamente en el material reciclado sin efectos negativos significativos, tales como el aumento de la toxicidad, la formación de componentes nocivos, la formación de grumos, tal como los de las películas o barreras de plástico, etc.

- 30 El término formulación de reacción se refiere en el presente documento a la formulación de reticulación, es decir, la formulación base, la emulsión de hidrofobación, es decir, la emulsión funcional, o una combinación de ellas. La formulación de reacción es de base acuosa o se prepara en un disolvente orgánico de funcionalidad similar.

- 35 Los términos agente reticulante y agente hidrófobo se refieren en el presente documento al ingrediente activo de la formulación de reacción. El contenido total de sólidos del agente reticulante y/o del agente hidrófobo en el producto final comprende tanto las fracciones reaccionadas de los agentes como los agentes no reaccionados en estado sólido.

Descripción detallada de la invención

- 40 El material de hoja de pulpa utilizado como materia prima en la presente invención es preferiblemente una pulpa de mercado disponible industrialmente en forma de hoja cortada a un tamaño determinado o en forma de hoja continua que puede enrollarse o plegarse para facilitar la manipulación del material. No son necesarias otras etapas de procesamiento, tal como la molienda con martillos, la separación, la desfibrilación o el refinado, ni la formación de esteras al aire. Una amplia variedad de tipos de pasta es adecuada para el procedimiento, incluyendo pero no limitándose a la pasta termomecánica, quimiotermomecánica (CTMP), pasta kraft de madera blanda y dura, pasta disolvente, pasta reciclada, pasta derivada de fibras lignocelulósicas agrícolas alternativas tales como cáñamo, lino, bagazo, palma, tallos de arroz, bambú y similares.

- 45 El material de la hoja de pulpa que se utiliza en la invención actual se suministra preferiblemente en forma de hoja apilada en paletas, por lo que la hoja se puede mantener en esta forma a través del procedimiento y no se muele o se rompe en las fibras individuales durante el procedimiento a diferencia de en la fabricación de papel, la formación de pulpa húmeda o métodos alternativos totalmente secos, tales como la molienda de martillo y el aire bandas de colocación para la postformación. La pasta más común es la celulosa Kraft blanqueada, pero no se limita exclusivamente a ella. Pueden utilizarse pulpas alternativas de otras materias primas lignocelulósicas, pero siempre se utilizará en forma de hoja o, si está disponible, de rollo de pulpa.

El material de hoja de celulosa, preferiblemente en forma de balas o rollos de hoja de celulosa, se introduce en la línea de tratamiento y fabricación (1). Para que se produzca el procedimiento de reacción, que suele ser un procedimiento

de esterificación, se utiliza una solución química base. Esta formulación base contiene al menos un ácido reticulante orgánico reactivo en el que uno o más de los átomos de hidrógeno han sido sustituidos por un grupo carboxilo y, preferiblemente, contiene al menos tres grupos carboxilo. Preferiblemente el uso de un ácido bien conocido y aprobado en las industrias alimentaria y farmacéutica, tal como, aunque no exclusivamente, el ácido 1-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico, el ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácido 2-hidroxinonadecano-1,2,3-tricarboxílico, ácido 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico y ácido prop-1-eno-1,2,3-tricarboxílico. Se prefiere un ácido carboxílico que tenga al menos tres grupos carboxilo. Además, la solución química contiene un poliol soluble en agua que contiene múltiples grupos hidroxilo. El poliol se selecciona preferiblemente de entre un intervalo de polioles obtenibles a partir de fuentes naturales, preferiblemente ampliamente utilizados y aprobados en las industrias alimentaria y farmacéutica, tales como, aunque no exclusivamente, el xilitol, el sorbitol y el eritritol. El poliol tiene preferiblemente al menos seis grupos hidroxilo. Estos componentes primarios se sintetizan en una base de agua o disolvente orgánico funcional similar en una variedad de relaciones formuladas entre 1:1 a 5:1 de ácido reticulante a poliol, en una realización preferente la relación de ácido reticulante a poliol es de 3:1. La relación del sólido con respecto a la formulación base se sitúa preferiblemente entre el 5 y el 50 % en peso, dependiendo de la aplicación final y de las propiedades deseadas de rigidez, resistencia a la flexión y resistencia a la humedad. La formulación se prepara a una temperatura en la que el ácido reticulante y el poliol se disuelven bajo agitación en el disolvente utilizado. Se prefiere un intervalo de temperaturas de 60-119 °C. La formulación base así obtenida se refiere en el presente documento a formulación reticulante.

Las propiedades de resistencia mejoradas y la resistencia a la humedad y a los líquidos del producto final de la presente invención se consiguen mediante un procedimiento de curado que puede realizarse utilizando diversas técnicas. Las propiedades de resistencia e hidrofobicidad del producto final pueden modificarse, tal como aumentar o disminuir, realizando una etapa de densificación antes de la etapa de curado final o en combinación con ella (6). Esta etapa de densificación puede realizarse sólo parcialmente o de forma local.

Para aumentar las propiedades hidrófobas del producto final, puede añadirse una emulsión hidrófoba (2, 6). La emulsión de hidrofobación comprende sustancias orgánicas y comercialmente disponibles con propiedades hidrófobas como agentes hidrófobos, cuyos constituyentes primarios incluyen al menos una sustancia seleccionada de entre ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, otros ácidos orgánicos hidrófobos e hidrocarburos o sustancias funcionales adicionales o alternativas seleccionadas de entre un intervalo de triterpenoides pentacíclicos tales como, aunque no exclusivamente, el ácido oleanólico, la betulina y el ácido betulínico. Dichos agentes hidrófobos pueden derivarse de aceites y ceras naturales; en una realización preferente, el agente hidrófobo es la cera de carnauba. La emulsión de hidrofobación se forma en un disolvente base, posiblemente en combinación con un tensioactivo no iónico comúnmente utilizado en la técnica para emulsiones de aceite en agua. El disolvente base puede ser agua o un disolvente orgánico de funcionalidad similar, tal como el etanol. La formulación reticulante y la emulsión funcional se sintetizan por separado a temperaturas que permiten la formación de la formulación y la emulsión. La formulación reticulante puede prepararse a una temperatura inferior, tal como de 10 °C hasta una temperatura de prerreacción del procedimiento de reacción, por ejemplo del procedimiento de esterificación, normalmente inferior a 120 °C. El objetivo es aplicar la solución al material de lámina de pasta celulósica en una forma en la que el procedimiento de esterificación de la solución reticulante aún no se haya iniciado, permitiendo así la formación de reticulación entre la estructura celulósica, con lo que se reduce la cantidad de grupos hidroxilo disponibles en el sustrato. La emulsión de hidrofobación suele requerir una temperatura en la que el agente hidrófobo esté en forma líquida; para la mayoría de las ceras, la temperatura debe ser superior a 60 °C. Las temperaturas para la preparación de las formulaciones de reacción oscilan entre unos 60 °C y 119 °C, incluso más preferiblemente entre 80 °C y 100 °C. La duración de esta etapa de preparación suele ser de alrededor de 1 hora o más. Como se ha indicado anteriormente, debe prestarse especial atención a no elevar la temperatura hasta un nivel que inicie una reacción de esterificación prematura. La formulación reticulante y la emulsión funcional pueden mezclarse una vez finalizadas las etapas de síntesis independientes dentro del mismo intervalo de temperatura o de un intervalo similar. Alternativamente, la emulsión funcional puede aplicarse por separado al material de lámina de celulosa tratado con la formulación reticulante. La relación entre el contenido en sólidos de la emulsión funcional y el contenido en sólidos de la formulación reticulante es preferiblemente de aproximadamente 0.1 % a 15 % en la formulación mezclada. Preferiblemente, la relación tensioactiva de la emulsión funcional oscila entre el 0.1 % y el 50 % en peso del contenido en sólidos de la emulsión. Tras la síntesis final de las formulaciones de reacción, es decir, la formulación base, la emulsión funcional o la formulación mixta, el material de la hoja de pulpa se expone a la formulación de reacción combinada o separada mediante un intervalo de métodos alternativos conocidos en la técnica, como la inmersión, la pulverización o la impregnación en un entorno presurizado o cualquier combinación de estos. La formulación de reacción se aplica preferiblemente al material de hoja de pulpa a una temperatura que oscila entre 10 °C o 20 °C hasta una temperatura que todavía no inicia una reacción de esterificación dentro de la formulación, tal como 100 °C o 119 °C. Preferiblemente, la temperatura es superior a 60 °C, más preferiblemente de 80 °C a 119 °C, y aún más preferiblemente de 80 °C a 100 °C. Lo más preferido es una temperatura de aproximadamente 90 °C a 95 °C. Para la formulación mezclada y la solución de hidrofobación, a menudo es necesaria una temperatura superior a 60 °C para obtener buenos resultados. Dado que la emulsión es muy estable incluso a temperatura ambiente, también pueden emplearse temperaturas más bajas, tales como los intervalos indicados anteriormente. En el presente documento, el término formulación de reacción se refiere a la formulación de reticulación, la emulsión funcional o la mezcla de estas dos preparadas como se ha descrito anteriormente.

En una realización, las balas o rollos de hojas de pasta se impregnan (2a) con la mezcla de la formulación reticulante y la emulsión funcional, sólo con la formulación reticulante, o con la emulsión funcional después del tratamiento del material de las hojas de pasta con la formulación reticulante.

5 Preferiblemente, la formulación reticulante o la mezcla de la formulación reticulante y la emulsión de hidrofobación se aplica en todo el material a tratar. Esto permite que la reacción de reticulación tenga lugar en toda la sección transversal del material de la lámina de celulosa, lo que proporciona la máxima estabilidad y garantiza unas buenas propiedades interfaciales cuando se combinan varias capas de lámina. En aplicaciones en las que se necesita una mayor flexibilidad del cartón, el agente reticulante puede aplicarse sólo en la superficie del material de la hoja de pulpa o utilizando una formulación reticulante que tenga una menor concentración total de agente reticulante.

10 Cuando la emulsión de hidrofobación se aplica por separado, puede añadirse sólo sobre la superficie, tal como, mediante recubrimiento por pulverización tras la formación y el corte de la forma del producto. La superficie puede tratarse parcial o totalmente, y también es posible aplicar la emulsión funcional sólo en una superficie de la hoja de pulpa. La emulsión de hidrofobación puede añadirse durante la etapa de tratamiento inicial y/o antes del curado del producto final. Mediante esta etapa adicional se consigue un aumento del ángulo de contacto con el agua del material de cartón, lo que resulta beneficioso en aplicaciones en las que el producto de cartón está expuesto a la humedad durante un tiempo prolongado o cuando se necesitan propiedades repelentes al agua.

En una realización en la que el material de la hoja de pulpa se impregna (2a) con al menos una de las formulaciones de reacción, el procedimiento puede llevarse a cabo a una presión interna entre 2-10 bar y una liberación por pulverización de la formulación líquida de reacción a una temperatura superior a 80 °C a una cámara de presión para crear una impregnación basada en niebla con liberación gradual de la presión hasta la presión atmosférica. En otras realizaciones adicionales en las que se utilizan el enfoque de impregnación, la formulación de reacción puede convertirse en una niebla muy fina mediante una técnica de atomización, en la que la formulación separada o combinada se introduce en la cámara de vacío a gran velocidad a través de boquillas finas adecuadas que provocan la atomización fina en una niebla a medida que entra en la cámara, lo que mejora la absorción de la formulación en las hojas, balas o rollos de pulpa. También pueden emplearse métodos convencionales de impregnación a presión, en los que la formulación de reacción se aplica en forma líquida.

En otra realización, al menos una formulación de reacción se añade en forma líquida. (2b) Las hojas individuales de pulpa pueden, por ejemplo, sumergirse en la solución de reacción. Las hojas individuales o un material continuo de hojas de pasta pueden transportarse a través de un baño que contenga la formulación de reacción, preferiblemente a una temperatura superior a 60 °C y hasta la temperatura de prerreacción de la reacción de esterificación, aún más preferiblemente superior a 80 °C e inferior a 120 °C, aún más preferiblemente inferior a 100 °C. El tiempo de permanencia depende del espesor del material, siendo a menudo suficiente 5-30 s o 10-30 s. La absorción de la solución puede mejorarse con un tiempo de permanencia más prolongado, tal como 1 minuto o más. A continuación, se retira el exceso de solución del material de las hojas de pulpa, por ejemplo transportándolo a un mangle, que puede estar ligeramente calentado a una temperatura de unos 60 °C, para su dispersión y homogeneización. El exceso de líquido puede eliminarse alternativamente mediante vacío, succión u otras técnicas conocidas en la técnica. También puede aplicarse al menos una formulación de reacción al material de lámina de celulosa en forma líquida como pulverización o mediante un procedimiento de recubrimiento por cortina.

Se ha comprobado que el tratamiento con microondas en el momento de combinar la solución con el material de pulpa mejora significativamente la absorción de la solución tanto en la etapa inicial del tratamiento como en la retención de los sólidos tras el secado. Una vez alcanzado el porcentaje de ganancia de peso (WPG) deseado, se retiran las hojas o los rollos de pulpa y, si es necesario, se extrae el exceso de solución utilizando, por ejemplo, un mangle o mediante vacío o succión. Esta solución sobrante puede reciclarse para su reutilización. El contenido diana de sólidos a retener en las hojas o rollos de pasta se determinará con base en la aplicación final y se controlará con el tiempo de permanencia, la temperatura y, posiblemente, mediante presión regulada y variando la relación de sólidos dentro de la solución. Para la mayoría de las aplicaciones, la diana es un WPG del 100-160 % en forma húmeda tras la aplicación de las formulaciones de reacción combinadas o separadas. Mediante la optimización de los parámetros, puede alcanzarse un WPG del 200-300 % en forma húmeda, lo que se traduce en un aumento del contenido de sólidos de alrededor del 75 % en el producto final.

La aplicación de los agentes de reticulación e hidrófobos opcionales en una solución acuosa, o en un disolvente de funcionalidad similar, ha resultado beneficiosa con respecto a la interacción entre el sustrato y el agente reticulante. El producto de cartón obtenido muestra una estabilidad dimensional muy buena y una absorción de agua reducida tras el curado, incluso con un contenido sólido relativamente bajo del agente reticulante y del agente hidrófobo opcional en el producto final, tal como alrededor del 20-30 % en peso presentado en los ejemplos.

El material de pulpa- hoja debe secarse previamente (3) después de la aplicación de la al menos una formulación de reacción. Esto puede llevarse a cabo mediante la eliminación del exceso de líquido, por ejemplo, utilizando vacío, succión o un manguito, como se ha mencionado anteriormente, y/o mediante la evaporación del disolvente. Otros métodos incluyen, pero no se limitan a, el calentamiento por infrarrojos, el calentamiento por contacto de superficies calientes combinado con vacío específico para eliminar la humedad en un horno de secado que puede ser un procedimiento continuo o por lotes, o cualquier combinación de dichos procedimientos. Opcionalmente, se pueden

utilizar procedimientos continuos de secado utilizados habitualmente en el secado de chapas de madera, concretamente el "secado por chorro", en el que se insufla aire caliente a través de tuberías con salidas a alta velocidad y temperatura diana de las hojas de pulpa a medida que se transportan a través del horno de secado. El calor y la humedad aspirados pueden transferirse a través de intercambiadores de calor para reciclar el calor y recoger el condensado. Por ello, durante el procedimiento de secado pueden variar las etapas y las temperaturas, así como el vacío aplicado.

Cuando el disolvente se evapora mediante el uso de calor, el intervalo de temperatura es preferiblemente de 50-104 °C. En una realización preferente, la temperatura se eleva gradualmente, eliminando así la humedad lentamente y precalentando simultáneamente el material de lámina de celulosa tratado antes del procedimiento de curado. Preferiblemente, el contenido de humedad se reduce por debajo del 10 % durante la etapa de presecado, más preferiblemente por debajo del 5 %. Un mayor contenido de humedad puede provocar la deformación de la superficie durante la etapa de formación y curado o la separación parcial de las capas combinadas. Al entrar en la etapa de prensado en caliente, el contenido de humedad de las hojas es preferiblemente inferior al 5 %, más preferiblemente inferior al 3 % y aún más preferiblemente inferior al 2 %.

Para una etapa de secado más rápida pueden utilizarse temperaturas de secado más altas que las del intervalo indicado, por ejemplo 180-200 °C durante un cierto tiempo, ya que la temperatura dentro del sustrato define el inicio de la reacción de reticulación. Dado que en esta etapa la energía térmica se utiliza principalmente para convertir la humedad en vapor, la temperatura del sustrato seguiría siendo inferior a la temperatura de esterificación durante un período de tiempo que depende del contenido de humedad y de las propiedades del sustrato, tales como el grosor, la densidad y las propiedades de transferencia de calor. Cuando la etapa de calentamiento o secado es lo suficientemente corta como para no elevar la temperatura dentro del sustrato por encima de 120 °C, la temperatura del entorno puede ser superior a la temperatura de esterificación sin iniciar una reacción de esterificación.

El presecado puede llevarse a cabo, por ejemplo, transfiriendo el material en hojas de pasta tratado químicamente a un horno precalentado, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 50-104 °C, siendo aún más preferente una temperatura de 80-100 °C, donde el material en hojas de pasta se seca hasta alcanzar un contenido de humedad próximo al ambiente con el clima interior de la planta de producción. Se calcula que el contenido de humedad de equilibrio (EMC) en una humedad relativa (RH) del 55-60 % es del 7-9 %. El contenido diano de sólidos secos de los agentes de reticulación, opcionalmente junto con un agente hidrófobo, que queda en las hojas o rollos de pulpa tras el secado se determina con base en la aplicación final, siendo preferiblemente de al menos un 5 % en peso con base en el peso total del producto. A menudo se busca un contenido total de sólidos de entre el 5 o 10 % en peso y el 50 % en peso. Más preferiblemente, el contenido de sólidos es de 10-30 % en peso y aún más preferiblemente de 12-25 % en peso. En algunas realizaciones, es preferente un contenido de sólidos superior al 50 % en peso.

El material de pulpa en hojas, a menudo en forma de balas de hojas o como rollos, puede almacenarse a mitad del procedimiento para ser transferido a la línea de formación o transportado a otra unidad de producción. Cuando no se necesita almacenamiento, por ejemplo en líneas de producción que utilizan un procedimiento continuo y una sola hoja o rollo de material, la temperatura puede elevarse aún más en la etapa de presecado para precalentar y eliminar la humedad absorbida del material antes de la etapa de conformado.

Las hojas de pasta individuales o la hoja de pulpa continua desenrollada se transportan a la consolidación y formación del producto. Para productos finales de alta resistencia, se superponen al menos dos láminas, preferiblemente de 2 a 5 láminas. En estas aplicaciones, el tratamiento simultáneo de más de una bala o rollo de material de hoja de pulpa puede ser beneficioso. Las capas individuales de material de lámina de celulosa pueden orientarse opcionalmente en una formación de capa cruzada por la que las fibras orientadas predominantemente en una sola dirección de una lámina se giran en una dirección diferente en la siguiente capa, preferiblemente en un ángulo de 90°, para construir una estructura de capa cruzada antes de entrar en el procedimiento de consolidación y formación. En una realización especialmente preferente, se apilan tres capas de hojas de pulpa tratada con la capa intermedia orientada en un ángulo de 90° con respecto a la dirección de la fibra de las capas exteriores antes de su procesamiento posterior. El objetivo principal de la estratificación cruzada de las direcciones de las fibras es aumentar aún más las propiedades estructurales y la estabilidad dimensional de los productos finales de cartón.

Se prefiere una estructura multicapa, incluida una estructura de doble capa, para aumentar la resistencia. Dicha estructura puede obtenerse plegando una sola hoja de pulpa antes de darle forma. Se ha desarrollado un método para doblar en dos una hoja de pulpa de papel durante el procedimiento de producción, de modo que una hoja individual pueda doblarse para formar un sustrato de dos capas antes de pasar a la etapa de conformado del procedimiento. La lámina se pliega preferiblemente después de la etapa de secado antes de entrar en la sección del molde de formación del procedimiento.

A continuación, el material pulpa- hoja tratado se precalienta (4) para disminuir aún más el contenido de humedad del material y evacuar cualquier humedad absorbida del almacenamiento intermedio, así como para elevar la temperatura a un nivel de pre-reacción listo para la consolidación y formación (5) de los productos finales. Este procedimiento de precalentamiento puede aplicarse a la hoja de celulosa o a las capas de hojas mediante radiación infrarroja, alta frecuencia, microondas o tecnologías convencionales de calentamiento por aire caliente. Puede llevarse a cabo rápidamente a una temperatura de unos 80 o 90 a 110 °C, tras lo cual las láminas se someten a un procedimiento

opcional de consolidación, seguido del conformado y corte (5) del producto y de un procedimiento final de curado (6). La etapa de precalentamiento y la etapa de formación y/o corte del producto final pueden llevarse a cabo simultáneamente. Preferiblemente un procedimiento continuo, tal como el descrito en la patente "Method for manufacturing products made from fibre material, and disposable products made by this method" con el número de solicitud PCT/FI2020/050511. También puede emplearse un sistema de prensa hidráulica.

En una realización preferente adicional, y un avance de la patente mencionada, el material de la hoja de pulpa se consolidará bajo presión. La presión utilizada puede oscilar, por ejemplo, entre 300 kN y 1500 kN. Esto mejora aún más las propiedades de resistencia e hidrofobicidad del producto. Preferiblemente, se inicia una reacción química de reticulación parcial entre la formulación de reacción y los grupos hidroxilo de la fibra de pulpa celulósica a temperaturas comprendidas entre 120 °C y 170 °C. El calentamiento puede llevarse a cabo por separado o simultáneamente con la etapa opcional de consolidación antes mencionada. Cuando se añade la solución de hidrofobación opcional, es preferente una temperatura de prensado por debajo de la temperatura de fusión del agente hidrofóbico para evitar que éste se lixivie del material antes del curado.

El calentamiento y la consolidación simultáneos de la pasta de papel en hojas tratada con al menos una formulación reactiva pueden llevarse a cabo transfiriendo una sola hoja o un conjunto de varias hojas, preferiblemente como una hoja continua desenrollada, a un rodillo calentado o a una prensa hidráulica de placas para densificar y/o consolidar dicha hoja o conjunto de hojas mediante placas o rodillos de compresión y densificación calentados, preferiblemente a una temperatura de entre 120 °C y 140 °C. Esta etapa puede incluir posiblemente algún preformado básico y una preactivación de las reacciones químicas. Este paso puede incluir posiblemente algún preformado básico y la preactivación de las reacciones químicas. Después de esto, las hojas consolidadas densificadas individuales o múltiples se transfieren a una estación de conformado, tal como una prensa de rodillos calentados o una prensa de placas. En esta etapa, la temperatura se eleva preferiblemente a unos 140-170 °C para la preesterificación. La conformación final (8) puede realizarse utilizando una presión de al menos 300-1500 kN. La duración del tratamiento térmico y de presión suele ser de 5-10 s, con lo que sólo se inicia una esterificación parcial y el material de cartón puede moldearse fácilmente con la forma deseada. El producto final puede formarse utilizando cualquier tecnología conocida adecuada para el material, tal como la prensa de molde hidráulica, el perfilado, y el corte con tecnologías tales como el estampado, el gofrado y corte rotativo o el corte por láser.

El corte puede realizarse simultánea o separadamente de la etapa de conformación. Se ha comprobado que para obtener una calidad de corte óptima después de la etapa de conformación, la temperatura de la chapa conformada se mantiene a una temperatura cercana a 100 °C o al menos dentro de un intervalo comprendido entre 80-120 °C, lo que garantiza un corte de mayor calidad. Este intervalo de temperatura también es adecuado para las etapas de conformación mencionadas. Del mismo modo, el corte puede realizarse también en las condiciones de conformación mencionadas. También se ha demostrado que la fibra no curada, una vez fibrilada, puede espolvorearse o dosificarse sobre una hoja de pulpa tratada antes de la etapa de formación, sustituyendo la segunda capa o rellenando el núcleo antes de plegar la hoja, para mejorar aún más las propiedades de resistencia del producto.

El producto se forma en una sola pieza a partir de una lámina de pasta reticulada de espesor esencialmente uniforme, por lo que las superficies principales del producto de cartón son superficies planas o curvas de espesor uniforme, opcionalmente con una estructura tridimensional para mejorar la resistencia del producto u otras funcionalidades. Por ejemplo, en la producción de cubiertos de un solo uso, la superficie de agarre y los bordes que no se utilizan para cortar o sujetar alimentos se suelen doblar o redondear para aumentar la comodidad y la resistencia del producto. Del mismo modo, para muchos materiales de embalaje es preferible dar al material una forma que proteja un artículo de la rotura y lo mantenga en su sitio. También pueden formarse piezas y formas de conexión que permitan acoplar al menos dos productos de cartón entre sí o colocarlos en conexión unos con otros.

Es especialmente preferente que el material del producto muestre secciones de diferente densidad, es decir, zonas de mayor densidad y de menor densidad cuando se comparan entre sí. Las zonas más densas del material suelen proporcionar una mayor resistencia del producto a nivel local, sin afectar a su reciclabilidad y compostabilidad. Estas regiones más densas pueden ser, por ejemplo, el filo de un cuchillo de un solo uso o las puntas de un tenedor o los dientes del tenedor.

El pre-secado del material permite el uso de moldes de prensado de superficie lisa, no drenantes, proporcionando así un producto de superficie lisa. Esto es especialmente importante en la aplicación de cubiertos de un solo uso, ya que una superficie lisa proporciona una buena sensación en la boca y evita que el material se astille en ella.

El material de lámina de pasta celulósica se cura finalmente mediante un procedimiento de esterificación que tiene lugar entre los al menos dos grupos carboxilo del ácido reticulante y los grupos hidroxilo de la celulosa, más concretamente la superficie de las fibras de celulosa, así como el poliol. Esto reduce la cantidad de grupos hidroxilo disponibles de las fibras de celulosa dentro del sustrato y forma una estructura reticulada que proporciona una estabilidad dimensional mejorada dentro del material y una mayor durabilidad y propiedades de hidrofobicidad. Esta etapa final de curado reactivo (6) se aplica una vez que los artículos se han formado y/o cortado con las formas finales descritas (5).

La etapa final de curado se realiza preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 150 °C y 200 °C, más preferiblemente entre 170 °C y 190 °C, durante el tiempo necesario para completar la reacción química de reticulación y fijar cualquier aditivo funcional adicional. La duración depende del tamaño y el grosor del producto y también del medio de calentamiento utilizado. Para la etapa de curado pueden utilizarse diversos medios de calentamiento conocidos en la técnica, tales como la radiación infrarroja (IR), la alta frecuencia o los hornos de ventilador calefactados. Para un producto de cartón de una sola capa o de menos de cuatro capas, suele ser suficiente un tiempo de curado de entre 10 y 30 minutos. En una realización preferente, se aplica un tiempo de curado de 15 minutos para un producto de capa simple o doble a una temperatura entre 170 °C y 190 °C. Los recortes del procedimiento de corte que no hayan reaccionado pueden desviarse antes de la etapa final de curado y seguir procesándose y formando productos alternativos que, finalmente, reaccionarán en la misma etapa final de curado.

Preferiblemente, la temperatura de toda la sección transversal del sustrato alcanza la temperatura de curado antes mencionada durante la etapa de curado. En tiempos de curado más cortos, la temperatura de curado puede ser superior al intervalo mencionado, ya que la temperatura dentro del sustrato determina el grado de esterificación que tiene lugar durante el curado.

Los productos finales de cartón duradero así obtenidos pueden transportarse a una estación de embalaje para su embolsado y etiquetado.

El producto de cartón de la presente invención está formado por al menos dos capas de un material de lámina de celulosa, en el que el material de lámina de celulosa comprende fracciones de al menos un poliol y al menos un ácido reticulante orgánico que están al menos parcialmente reticulados a la superficie de las fibras de celulosa de la lámina de celulosa mediante enlaces éster, que son reversibles en condiciones hidrolíticas. Además, el producto de cartón puede comprender al menos un agente hidrófobo opcional. Dicho al menos un agente reticulante, opcionalmente junto con un agente hidrófobo, puede estar presente en el producto de cartón en una cantidad total de al menos 5 % en peso con base en el peso total del producto. Preferiblemente en una cantidad total de 5-50 % en peso, más preferiblemente de 10-30 % en peso y aún más preferiblemente de 12-25 % en peso.

El producto es un material de cartón de hojas múltiples y cualquier producto fabricado con él. El material de la hoja de pulpa tratada puede elegirse entre una variedad de espesores. En consecuencia, el producto de cartón puede ser un cartón muy rígido y grueso, posiblemente de hojas de pasta combinadas, así como un cartón de una sola hoja muy fino similar al papel y cualquier cosa entre ambos. El producto de cartón puede estar formado en una sola pieza a partir de una lámina de pasta reticulada o de múltiples láminas combinadas consolidadas en una sola pieza, por lo que las superficies principales del producto de cartón son superficies planas o curvas de espesor esencialmente uniforme, opcionalmente con una estructura tridimensional para mejorar la resistencia del producto u otras funcionalidades. En una realización preferente, el producto de cartón de la presente invención es adecuado para contener o manipular alimentos. Ejemplos de estos productos son los utensilios para comer, cajas, tapas y tapones de vasos, envoltorios utilizados durante el transporte de las comidas, preferiblemente el producto es la cubertería y vajilla de un solo uso. Los productos resultantes obtenidos mediante el procedimiento descrito anteriormente tendrán propiedades de resistencia significativamente mejoradas, mayor resistencia a la humedad y a los líquidos y, además, mejores propiedades antimicrobianas en comparación con los productos de cartón convencionales. Además, el producto de cartón así obtenido es totalmente reciclable y repulpable con los materiales y productos existentes a base de cartón.

En la presente invención, la estabilización del material de cartón se consigue introduciendo un ácido reticulante y un poliol en una base de agua en un material de lámina de celulosa. Los agentes de reticulación reaccionan selectivamente con la región amorfa de la superficie de las fibras de celulosa para obtener la resistencia necesaria en servicio, pero al mismo tiempo permiten una fácil rehidrólisis, desacoplamiento y repulpado al final de la vida útil. En combinación con unas etapas de formación cuidadosamente elegidos, este procedimiento da como resultado una mayor estabilidad dentro del material celulósico y una absorción de humedad significativamente reducida, proporcionando así un producto de cartón resistente que tiene un contenido celulósico muy alto, lo que lo hace reciclable y adecuado para su uso en productos de un solo uso.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos se prepararon y probaron diferentes piezas de cartón. Los parámetros utilizados en las pruebas, tales como los tiempos de reacción y las presiones, también pueden aplicarse al material en hojas de pasta tratado con otras formulaciones de reacción presentadas en la descripción de la invención.

Ejemplo 1: Propiedades de resistencia del cartón monocapa

Una hoja de pulpa de una sola capa se trató con una formulación reticulante a base de agua que comprendía ácido cítrico y sorbitol en una relación de 3:1 y que tenía un contenido total de sólidos del 18 %. Tras un procedimiento de presecado, la lámina se prensó a 700 kN durante 10 segundos a una temperatura de prensado de 170 °C, tras lo cual la lámina se curó a 180 °C durante 15 minutos.

Se realizaron varias pruebas de resistencia en la hoja de pulpa tratada obtenida, que tiene unas dimensiones de 25 mm x 135 mm. Se utilizó como referencia una hoja de celulosa de una sola capa del mismo tipo. No se aplicó ninguna formulación reticulante a la hoja de referencia. Para la referencia se realizó un tratamiento de presión similar a 700 kN

durante 10 segundos y a una temperatura de 170 °C. Los resultados se presentan en la tabla 1, mostrando un WPG del 27 % correspondiente a un contenido sólido de alrededor del 21 % en peso, una resistencia a la flexión significativamente mejorada a diferentes grados, así como una rigidez a la flexión y una rigidez Taber mejoradas en comparación con el material de referencia.

5 **Tabla 1: Propiedades de resistencia del producto de cartón del ejemplo 1**

Medición	Unidad	REF	Lámina final de cartón resistente
Peso	g	3.3	4.2
Espesor	um	870	930
Densidad	kg/m3	1135	1330
Resistencia a la flexión 5°	mN	504	1195
Resistencia a la flexión 7.5°	mN	739	1801
Resistencia a la flexión 15°	mN	1276	3554
Resistencia a la flexión 30°	mN	1722	5350
Rigidez a la flexión 5°	mNm	5.1	12.0
Rigidez Taber 15°	mNm	61.6	172.0
flexión en 3 puntos*			
Resistencia a la flexión	Mpa	25	76

Ejemplo 2: WPG tras la prueba de inmersión en agua

Se prepararon dos conjuntos de prueba diferentes de hojas de pulpa de una sola capa utilizando concentraciones ligeramente diferentes de la formulación reticulante. Se prepararon dos piezas de prueba de material de cartón con cada solución y se estudió el efecto del tratamiento a presión sobre la absorción de agua. Se prepararon cuatro piezas de referencia utilizando el mismo tratamiento térmico y de presión sin la adición de la formulación reticulante. Todas las piezas de cartón tenían unas dimensiones de 20 mm x 100 mm y se sumergieron en agua durante 5 minutos a 23 °C.

Conjunto de pruebas 1:

Hoja de celulosa monocapa tratada con una solución de ácido cítrico y sorbitol en una relación de 3:1 y que tiene un contenido en sólidos del 15 %. No se aplicó presión a la pieza de prueba 1a antes del curado a 180 °C durante 15 min. La pieza de prueba 1b se sometió a una presión de 700 kN y a una temperatura de 170 °C antes del curado a 180 °C durante 15 min.

Conjunto de pruebas 2:

Hoja de celulosa monocapa tratada con una solución de ácido cítrico y sorbitol en una relación de 3:1 y que tiene un contenido en sólidos del 17.5 %. No se aplicó presión a la pieza de prueba 2a antes del curado a 180 °C durante 15 min. La pieza de prueba 2b se sometió a una presión de 700 kN y a una temperatura de 170 °C antes del curado a 180 °C durante 15 min.

Los materiales de referencia se prepararon del siguiente modo. Ref 1a no fue prensada ni curada. Ref 2a no se prensó pero se curó a 180 °C durante 15 min. La referencia 1b se prensó a 700 kN a 170 °C y no se curó. La ref. 2b se prensó a 700 kN a 170 °C y se curó a 180 °C durante 15 min.

Los resultados de la prueba de remojo se presentan en la Figura 2 e indican que la absorción de agua del material disminuye significativamente con el tratamiento con la formulación reticulante seguido de la etapa de curado. La absorción de agua se redujo aún más mediante el tratamiento de densificación previo al curado.

Ejemplo 3:

Se preparó una emulsión de hidrofobación emulsionando cera de carnauba en una cantidad del 6 % en peso en agua a una temperatura comprendida entre 95 °C y 100 °C aproximadamente. Como tensioactivo se utilizó Cremophor® RH 40 de BASF. Se preparó una formulación reticulante a una temperatura similar disolviendo ácido cítrico y sorbitol en una relación 3:1 en agua hasta un contenido total de sólidos del 20 %. La emulsión funcional y la formulación reticulante se mezclaron a una temperatura similar para formar una formulación uniforme y una lámina de pasta de 20 mm x 100 mm se empapó en la formulación mezclada a una temperatura de entre 95 °C y 100 °C durante 1 minuto. La lámina de pasta se secó a 100 °C durante 1 hora, obteniéndose un WPG medio del 75 %. El curado final se realizó a 180 °C durante 15 min.

El tratamiento de hidrofobación aumentó significativamente el ángulo de contacto de humectación del material y la resistencia a la humedad. Tras una prueba de remojo en agua de 5 minutos, el WPG de la pieza de cartón hidrófobo fue del 4.4 %, calculado como valor medio de cinco piezas de prueba. El resultado de la prueba se presenta en el diagrama de la Figura 2 como Conjunto de pruebas 3.

5 **Ejemplo 4: Análisis FTIR de cartón monocapa**

Una hoja de pulpa de una sola capa se trató con una formulación reticulante preparada según la descripción de la invención que contenía ácido cítrico y sorbitol en una relación de 3:1 y tenía un contenido total de sólidos del 22 %. Tras el presecado del material de pulpa, se aplicó una presión de 700 kN durante 10 segundos a una temperatura de prensado de 170 °C. El cartón así obtenido se curó a 180 °C durante 15 minutos.

- 10 Se realizó un análisis FTIR del material obtenido (SET4) y se comparó el espectro obtenido con un espectro de referencia (Cup board). Se utilizó un vaso de papel comercial como material de referencia y el análisis se realizó en la cara no recubierta del vaso de papel. Los resultados se presentan en la Figura 3.

El análisis FTIR confirma la presencia de grupos carbonilo en la estructura del producto de cartón de la presente invención, lo que indica la presencia de enlaces éster en el material y una estructura reticulada.

15 **Ejemplo 5: Reciclado del material**

- Los cubiertos fabricados se sometieron a pruebas de repulpado con otros productos de cartón, incluidos platos y vasos de papel. El producto de cubertería preparado por el método de la invención se trituró y mezcló con material para tazas y platos y se empapó en un procedimiento similar utilizado en el repulpado de residuos de cartón y papel y se comprobó que el material inventado era capaz de volver a descomponerse en fibras e integrarse con la corriente principal de residuos de cartón y pulpa de papel para su producción en nuevos productos de cartón.

Los recortes y residuos no curados o curados pueden reciclarse con los productos normales de papel y cartón.

Ejemplo 6: Compostaje doméstico de los cubiertos

- 25 Una empresa de compostaje profesional realizó pruebas para comprobar la capacidad de compostaje doméstico del material. Varios cubiertos se rompieron en trozos o se conservaron enteros y se introdujeron en bolsas de malla antes de colocarlos en varias unidades de compostaje doméstico. Los cubiertos no estaban en contacto directo con otros biorresiduos que suelen introducirse en los compostadores domésticos, sino en la misma unidad gracias a la bolsa de malla. El ensayo de compostaje doméstico tuvo mucho éxito, ya que la temperatura en el interior del compostador se mantuvo cerca del nivel de control, justo por debajo de 30 °C, y la descomposición enzimática de los cubiertos se completó en 3-4 meses, sin que quedara material en las bolsas al final del ensayo. Se afirmó que si los cubiertos se hubieran mezclado directamente con los demás biorresiduos, la descomposición en compost habría sido aún más rápida.

Ejemplo 7: Resultados de resistencia de los cubiertos inventados y de los cubiertos de papel disponibles en el mercado

- 35 Los cubiertos inventados se sometieron a una prueba de flexión en tres puntos para comparar sus propiedades de resistencia con las de una alternativa de papel disponible en el mercado. Los resultados de la prueba de flexión se presentan en la tabla 2.

Tabla 2: Comparación de la resistencia de un tenedor de cartón de la invención y un tenedor de papel comercial

Carga máxima de rotura Ns		
	Horquilla de invención	Horquilla de papel comercial
Muestra 1	32.527	11.711
Muestra 2	32.002	14.082
Muestra 3	31.661	12.082
Muestra 4	32.771	12.549
Muestra 5	31.918	12.545
Muestra 6	32.793	10.844
Muestra 7	38.421	11.483
Muestra 8	32.412	9.308
Muestra 9	27.212	10.885
Muestra 10	30.594	10.619

- 40 La prueba fue llevada a cabo por un laboratorio tercero certificado utilizando procedimientos de prueba estándar. La fuerza máxima aplicada a la rotura se midió en newtons. Los resultados aclararon que el material inventado es hasta

tres veces más resistente hasta el punto de romperse en comparación con las horquillas de papel disponibles en el mercado, lo que proporcionará un mayor rendimiento al usuario final.

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de un producto de cartón de alta durabilidad de base biológica, **caracterizado porque**:

- una formulación reticulante que comprende al menos un ácido reticulante y al menos un poliol se aplica a un material de lámina de celulosa en toda la sección transversal del material de lámina de celulosa, preparándose la formulación en una base de agua o disolvente orgánico con funcionalidad similar a una temperatura de 60-119 °C, en la que el ácido reticulante y el poliol se seleccionan de un intervalo de agentes aprobados en las industrias alimentaria y farmacéutica y en la que el ácido reticulante comprende al menos dos grupos carboxilo,

- el material de lámina de celulosa tratado con la formulación reticulante se preseca hasta alcanzar un contenido de humedad inferior al 10 %,

- se precalienta una sola hoja o varias hojas combinadas del material en hojas de pasta de papel presecado tratado con la formulación reticulante, realizándose el secado y el precalentamiento de forma que la temperatura dentro del material en hojas de pasta de papel tratado se mantenga por debajo de 120 °C,

- se da forma y se corta al menos un producto de cartón a partir del material de lámina de pulpa precalentado,

- el material en hojas de pulpa presecado se consolida bajo presión antes y/o durante el corte, y

- al menos un producto de cartón obtenido en la etapa anterior se somete a una etapa final de curado.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el ácido reticulante es un ácido tricarbóxico, seleccionado preferiblemente seleccionado de entre ácido 1-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico, ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácido 2-hidroxinonadecano-1,2,3-tricarboxílico, ácido 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico y ácido prop-1-eno-1,2,3-tricarboxílico, y el poliol se selecciona preferiblemente entre, pero no se limitan a, xilitol, sorbitol y eritritol.

3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, **caracterizado porque** una emulsión de hidrofobación funcional se aplica al material de lámina de celulosa como mezcla con la formulación reticulante, después del tratamiento con la formulación reticulante y/o sobre el producto formado del material de lámina de celulosa tratado con la formulación reticulante antes del curado del producto de cartón.

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la formulación reticulante, la emulsión de hidrofobación o la mezcla de las mismas se aplica al material de lámina de celulosa mediante impregnación en un entorno presurizado.

5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado porque** la formulación reticulante, la emulsión de hidrofobación, o la combinación de las mismas se aplica al material de lámina de celulosa en forma líquida, tal como por métodos de inmersión, pulverización o recubrimiento por cortina, y cualquier exceso de solución eliminado en el procedimiento se reutiliza opcionalmente.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la formulación reticulante, la emulsión de hidrofobación, o la combinación de las mismas se aplica al material de lámina de celulosa bajo tratamiento de microondas.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la formulación reticulante, la emulsión de hidrofobación, o la combinación de las mismas se aplica al material en hojas de pasta de papel a una temperatura comprendida entre 20 °C y 100 °C.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** al menos dos hojas de pulpa se disponen una encima de la otra en una orientación de capa cruzada antes del conformado, corte y curado, preferiblemente en un ángulo de 90° con respecto a la dirección predominante de la fibra de la capa adyacente.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el conformado y/o corte del producto se realiza a una temperatura comprendida entre 120-170 °C, preferiblemente entre 140-170 °C.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el curado final del producto tiene lugar a una temperatura comprendida entre 120 °C y 200 °C.

11. Producto de cartón biobasado de alta durabilidad para contener o manipular alimentos, **caracterizado porque** el producto de cartón es un producto de cartón de múltiples láminas seleccionado de entre vajillas, recipientes, tapas, tapas de vasos y cubiertos reciclables de un solo uso, estando el producto de cartón formado por al menos dos capas de un material de lámina de pulpa celulósica consolidada en una sola pieza, en el que el material de lámina de celulosa comprende fracciones de al menos un poliol y al menos un ácido reticulante orgánico con al menos dos grupos carboxilo que están al menos parcialmente reticulados a la estructura de celulosa de la lámina de celulosa mediante enlaces éster, de forma que el producto de cartón muestra una estructura reticulada que comprende fracciones de

poliol y ácido reticulante en toda la sección transversal del material de lámina de celulosa y que el contenido total de sólidos de los agentes de reticulación es del 5-50 % en peso con base en el peso total del producto.

12. Producto de cartón biobasado de alta durabilidad según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el producto de cartón comprende adicionalmente al menos un agente hidrófobo.

5 13. Producto de cartón biobasado de alta durabilidad según cualquiera de las reivindicaciones 11-12, **caracterizado porque** las superficies principales del producto de cartón son superficies planas o curvas de espesor esencialmente uniforme con una estructura tridimensional para mejorar la resistencia del producto u otras funcionalidades, teniendo además el producto superficies lisas que proporcionan una buena sensación en la boca y evitan que el material se astille en la boca.

10 14. Producto de cartón biobasado de alta durabilidad según una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, **caracterizado porque** el producto es una cubertería reciclable de un solo uso.

Figura 1: Diagrama de flujo que presenta un procedimiento preferente de fabricación de la invención.

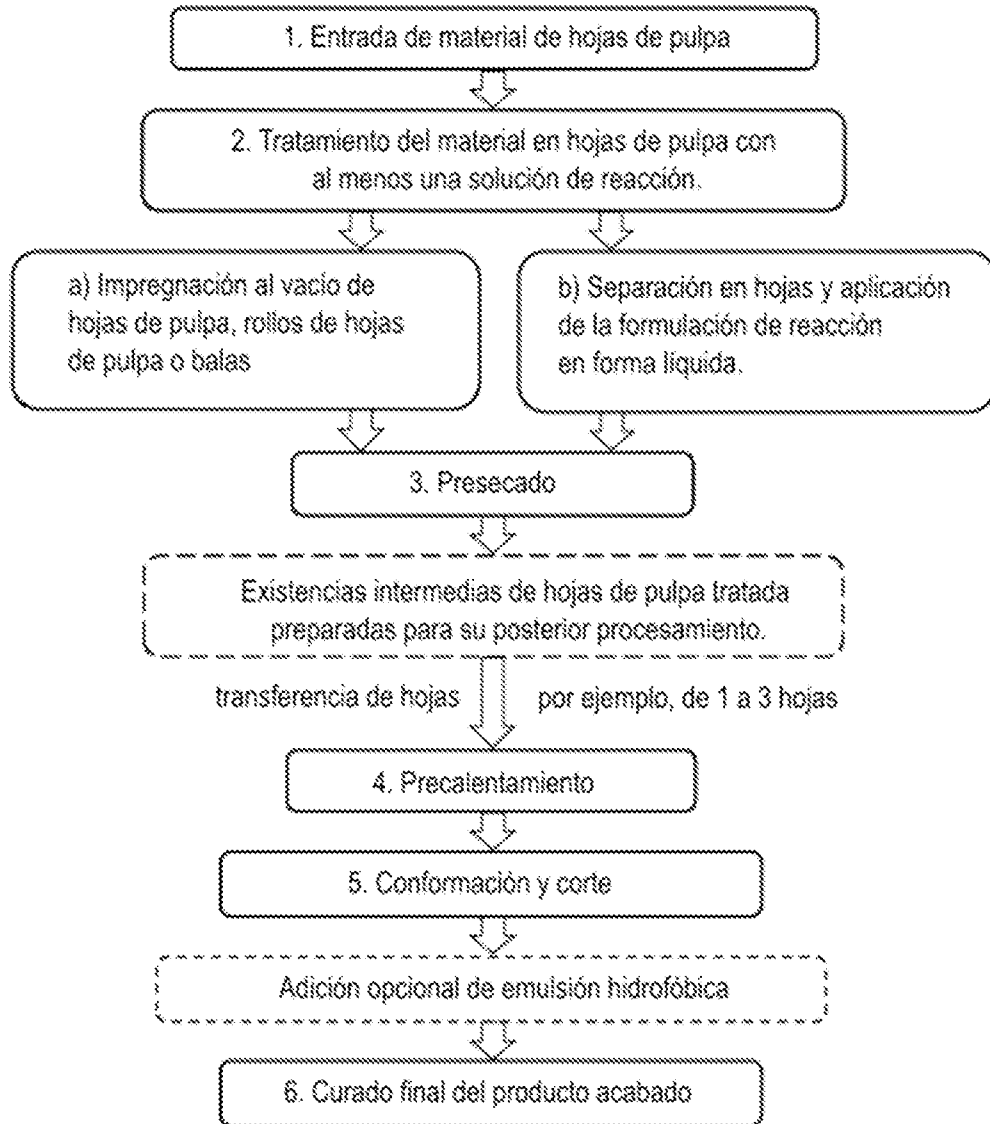


Figura 2: WPG (%) tras 5 min de remojo en agua a 23°C

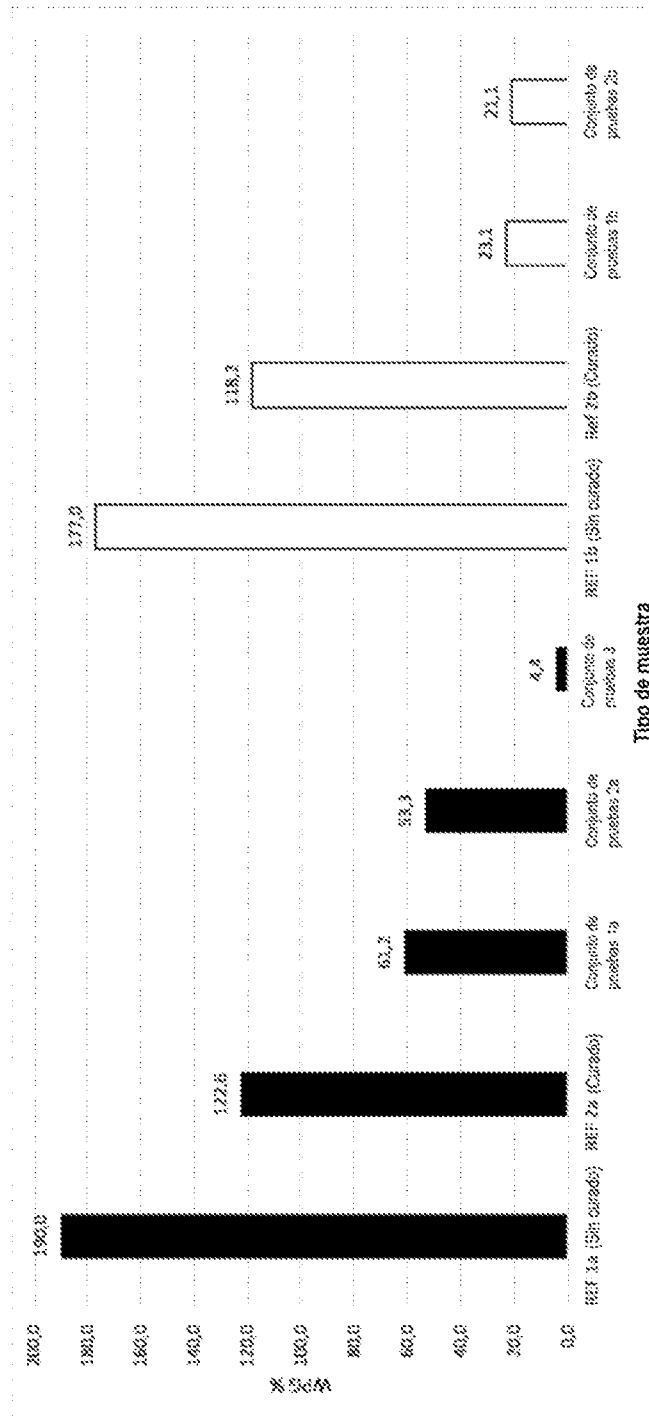


Figura 3: Espectros FTIR del material de cartón de la invención (SET4) y una referencia (Cup board)

