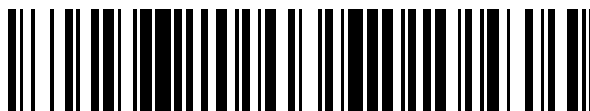


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 679**

51 Int. Cl.:

**C01B 31/02** (2006.01)

**C08J 5/00** (2006.01)

**B27N 1/00** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**B82Y 40/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2012 E 13157240 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2698349**

54 Título: **Uso de nanotubos de carbono para la reducción de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC)**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.09.2015**

73 Titular/es:

**KRONOTEC AG (100.0%)**  
**Haldenstrasse 12**  
**6006 Luzern, CH**

72 Inventor/es:

**GIER, ANDREAS, DR.;**  
**BOROWKA, JULIA, DR. y**  
**HASCH, JOACHIM, PROF.DR.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 546 679 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

Uso de nanotubos de carbono para la reducción de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC)

- 5 La presente solicitud se refiere al uso de nanotubos de carbono de acuerdo con la reivindicación 1 y a una plancha de materia derivada de la madera que contiene nanotubos de carbono de acuerdo con la reivindicación 13.

10 Las planchas de materia derivada de la madera están compuestas como es sabido de lignocelulosa o materiales que contienen lignocelulosa, tales como fibras de madera o virutas de madera. La lignocelulosa comprende como componentes celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa es una macromolécula de cadena larga, compuesta de unidades de glucosa, la hemicelulosa es una macromolécula ramificada de cadena corta de pentosas y la lignina es una macromolécula tridimensional de unidades de metoxifenilpropano. La celulosa y la hemicelulosa forman la sustancia de estructura de la pared celular, mientras que la lignina como sustancia de relleno origina en la estructura celular la lignificación.

15 En el desarrollo de la fabricación de planchas de materia derivada de la madera y en particular de manera condicionada por el procedimiento de fabricación de las virutas de madera se producen o se liberan una multiplicidad de compuestos orgánicos volátiles. A los compuestos orgánicos volátiles, también denominados VOC, pertenecen sustancias orgánicas volátiles que evaporan fácilmente o se encuentran como gas ya a temperaturas más bajas, como por ejemplo temperatura ambiente.

20 A los compuestos orgánicos fácilmente volátiles (VOC) pertenecen todos los compuestos que son fácilmente volátiles o se encuentran en forma de gas ya a temperaturas bajas. Normalmente, el punto de ebullición de los compuestos orgánicos que pertenecen a los VOC se encuentra en un intervalo entre 50 °C y 260 °C. Sin embargo la definición de VOC es específica del país y por consiguiente varía de manera correspondiente.

25 En particular con el uso de productos de construcción, tal como planchas de materia derivada de la madera en espacios interiores, la emisión de compuestos orgánicos fácilmente volátiles representa una fuente de carga sanitaria especial.

30 En Alemania se realiza la evaluación sanitaria de la emisión de compuestos orgánicos volátiles en espacios interiores de edificios por la comisión para la evaluación sanitaria de productos de construcción (AgBB). De acuerdo con los criterios creados por la comisión, los compuestos orgánicos volátiles (VOC) comprenden sustancias en el intervalo de retención de C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub> y los compuestos orgánicos difícilmente volátiles (SVOC) sustancias en el intervalo de retención por encima de C<sub>16</sub> a C<sub>22</sub>. Los compuestos orgánicos fácilmente volátiles (VOC) se consideran a este respecto o bien como sustancia individual o en total como TVOC (compuesto orgánico volátil total).

35 La emisión de VOC de productos de construcción se somete a ensayo habitualmente en cámaras de prueba. El valor de TVOC de productos de construcción adecuados debería encontrarse de acuerdo con los criterios de la AgBB tras 3 días a 10 mg/m<sup>3</sup> o por debajo de esto y tras 28 días a 1 mg/m<sup>3</sup> o por debajo de esto (AgBB Bewertungsschema für VOC aus Bauprodukten, 2010).

40 Se crearon directrices comparables por el ministerio de medio ambiente, de acuerdo con las cuales se clasificó una emisión de VOC inferior a 300 µg/m<sup>3</sup> como higiénicamente inocua (Umweltbundesamt 2007, Bundesgesundheitsblatt 7, página 999-1005).

45 En la industria de procesamiento de la madera son especialmente importantes en particular los aldehídos orgánicos fácilmente volátiles, tales como formaldehído o hexanal, así como los terpenos fácilmente volátiles.

50 De manera correspondiente, la presente solicitud se refiere a la reducción de aldehídos y terpenos, en particular monoterpenos. Los aldehídos, como hexanal se producen a este respecto o bien a partir de los componentes naturales en la madera o mediante una degradación oxidativa de las grasas naturales. Los terpenos están contenidos en el componente de madera natural resina.

55 Generalmente, los compuestos orgánicos volátiles se producen o bien como productos secundarios durante el procedimiento de fabricación o se emiten durante el uso del producto lentamente al aire ambiente. Ambos procesos conducen a problemas específicos que pueden encarecer todo el procedimiento de fabricación y/o pueden conducir a molestias por olores en el uso de las planchas de fibras de madera.

60 Los compuestos orgánicos volátiles VOC o bien están presentes ya en el material de madera y se emiten durante el procesamiento de éste o se forman según el conocimiento actual por la degradación de ácidos grasos insaturados que son a su vez productos de descomposición de la madera. Productos de conversión habituales que se producen durante el mecanizado son por ejemplo pentanal y hexanal, sin embargo también octanal, octenal o 1-heptenal. En particular las maderas de coníferas, de las que se fabrican predominantemente planchas de fibras de densidad media o planchas OSB, contienen grandes cantidades de resina y grasas que conducen a la formación de compuestos terpénicos orgánicos volátiles y aldehídos. VOC y aldehídos, tales como formaldehído, pueden

producirse sin embargo también con el uso de determinados adhesivos para la fabricación de materias derivadas de la madera.

5 En la emisión de VOC existen liberaciones exclusivamente condicionadas por la madera de manera correspondiente que se dividen en emisiones primarias de componentes de madera fácilmente volátiles, tales como terpenos o productos de degradación químicos, tal como ácido acético y las denominadas emisiones secundarias, tales como por ejemplo aldehídos de peso molecular superior, tales como pentanal o ácidos carboxílicos de peso molecular superior.

10 La emisión de VOC puede representar un problema considerable dependiendo del uso de las planchas de materia derivada de la madera tal como por ejemplo en forma de planchas OSB y dependiendo de la carga de la habitación. Por lo demás, la emisión de VOC representa una desventaja para el aislante de fibras de madera en sí ecológico en comparación con otros aislantes por ejemplo minerales.

15 Por los motivos mencionados es por tanto apetecible reducir la liberación de compuestos orgánicos volátiles de planchas de materia derivada de la madera.

20 Diversos planteamientos para ello se han seleccionado en el pasado. Así describe el documento DE 10 2007 050 935 A1 un procedimiento para la fabricación de materias derivadas de la madera, añadiéndose a las fibras de madera antes de la compresión un adhesivo que contiene gluten, un adhesivo que contiene proteína de la leche, un adhesivo que contiene proteínas vegetales o derivados de estos adhesivos. Los adhesivos que contienen gluten son cola de piel, cola de hueso, cola de cuero; los adhesivos que contienen proteína de la leche son entre otros adhesivos de caseína y los adhesivos que contienen proteínas vegetales son entre otros adhesivos de soja.

25 En el documento US 2009/0130474 A1 se añaden captadores de aldehído a un material de madera o material aglutinante. Como captador de aldehído habitual se describen en este documento bisulfitos, piro-sulfitos, tales como por ejemplo hidrogenosulfito de sodio, hidrogenosulfito de potasio, sulfito de zinc, sulfito de magnesio o sulfito de aluminio y ditionitas.

30 De acuerdo con el documento WO 2010/136106, durante la fabricación de productos de materia derivada de la madera se añade a la mezcla de fibras de madera y adhesivo una zeolita como captador de aldehído. Con el uso de zeolitas como captador de aldehído resultan sin embargo algunos inconvenientes. Así deben usarse por ejemplo cantidades relativamente altas de aproximadamente el 5 % en madera absolutamente seca.

35 La presente invención se basa en el objetivo técnico de reducir las emisiones, es decir, la emisión de compuestos orgánicos fácilmente volátiles (VOC), tales como los aldehídos y terpenos de planchas de materia derivada de la madera tales como por ejemplo planchas OSB a largo plazo hasta un nivel lo más bajo posible.

40 El objetivo planteado se alcanza mediante el uso de nanotubos de carbono con las características de la reivindicación 1.

De manera correspondiente se usan de acuerdo con la presente invención nanotubos de carbono para la reducción de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en planchas de materia derivada de la madera.

45 Los nanotubos de carbono son grandes macromoléculas en forma de películas de grafito (una red cristalina hexagonal con configuración  $sp^2$ ) que están enrolladas en forma de un cilindro ("*single walled carbon nanotubes*", SWNT). Además de los nanotubos de carbono de una sola pared se conocen también nanotubos de carbono con dos o varias paredes ("*double walled carbon nanotubes*" DWNT; "*multi-walled carbon nanotubes*", MWNT), pudiéndose describir estos últimos en forma de un cilindro introducido en otro cilindro.

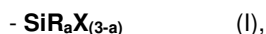
50 Los nanotubos de carbono se caracterizan por una alta resistencia, un bajo peso, una estructura electrónica específica, una alta estabilidad y una conductividad térmica excelente. Así, la conductividad térmica de nanotubos de carbono a temperatura ambiente se encuentra entre 1800 a 6000 W/m\*K (Hone *et al.*, Synthetic metals, 1999, 103: 2498). La conductividad térmica de un nanotubo de carbono (10, 10) puede alcanzar valores de 2980 W/m\*K con corriente aplicada creciente (Che *et al.*, Nanotechnology, 2000, 11:65).

55 Se conoce modificar nanotubos de carbono para la estabilización y capacidad de dispersión. Así describe el documento US 2007/0298669 A1 la modificación de nanotubos de carbono con compuestos de silano con funcionalidad amino y epóxido. Por el documento US2009/0060815 A1 se conocen igualmente nanotubos de carbono modificados con silano.

60 Se conoce también añadir a los nanotubos de carbono polímeros. Así, el documento US 2012/0041146 A1 describe materiales compuestos de polímero de fenol-formaldehído de un compuesto fenólico, formaldehído, una base, nanotubos de carbono y eventualmente lignina. Los nanotubos de carbono pueden modificarse con grupos fenólicos.

65 El uso de nanotubos de carbono sirve en particular para el refuerzo de la matriz de resina fenólica.

En una forma de realización de la presente invención se usan nanotubos de carbono modificados con al menos un grupo de fórmula general (I)



en la que

- X es H, OH o un resto hidrolizable seleccionado del grupo que comprende halógeno, alcoxilo, carboxilo, amino, monoalquilamino o dialquilamino, ariloxilo, aciloxilo, alquilcarbonilo,
- R es un resto orgánico no hidrolizable R seleccionado del grupo que comprende alquilo sustituido y no sustituido, arilo sustituido y no sustituido, alquenilo sustituido y no sustituido, alquinilo sustituido y no sustituido, cicloalquilo sustituido y no sustituido, cicloalquenilo sustituido y no sustituido, que pueden estar interrumpidos por -O- o -NH-, y
- en la que R eventualmente presenta al menos un grupo funcional Q, que se selecciona de un grupo que contiene un grupo arilo, epóxido, hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, anilino sustituido y no sustituido, amido, carboxilo, alquinilo, acrilo, acriloxilo, metacrilo, metacriloxilo, mercapto, ciano, alcoxilo, isocianato, aldehído, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y/o ácido fosfórico, y
- es  $a = 0, 1, 2$ , en particular 1 o 2.

En una forma de realización de los nanotubos de carbono modificados, el al menos un grupo de fórmula general (I) está unido a través de al menos un grupo ligador a la superficie de los nanotubos de carbono.

El al menos un grupo ligador puede seleccionarse a este respecto del grupo que contiene  $-\text{CO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}-$ .

Otro grupo ligador puede ser una cadena alquílica de acuerdo con  $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ , una cadena de alqueno de acuerdo con  $-(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})-$  y/o una cadena de alquino de acuerdo con  $-(\text{C}_n\text{H}_{2n-2})-$ , siendo  $n \geq 1$ , preferentemente 2-20, en particular preferentemente 2-10.

Son concebibles también grupos ligadores seleccionados de un grupo que contiene oligómeros peptídicos, compuestos con enlaces peptídicos tales como por ejemplo  $-\text{R}'\text{-CO-NH-R}''-$ , pudiendo ser R', R'' en cada caso cualquier grupo orgánico, preferentemente uno de los restos expuestos anteriormente X, R, Q; oligómeros nucleotídicos, oligómeros de poliéter, polietilenglicol, poliaminas etc.

Los presentes nanotubos de carbono presentan por consiguiente preferentemente sobre su superficie un compuesto o grupo que contiene silano unido a través de un grupo ligador adecuado, de acuerdo con de fórmula general (I). Así, un compuesto de silano tal como por ejemplo tetraetoxisilano puede unirse a través de un grupo carboxilo como grupo ligador a la superficie de los nanotubos de carbono con formación de un  $-\text{CO}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ . Estas últimas realizaciones sirven a este respecto únicamente para la aclaración de la estructura y están pensadas como limitación.

Las estructuras de ligador mencionadas pueden sustituirse o alargarse de manera discrecional con otros compuestos químicos, de modo que la distancia entre la superficie de los nanotubos de carbono y del grupo silano puede ajustarse de manera dirigida.

Los nanotubos de carbono usados presentan preferentemente un diámetro entre 0,2 y 100 nm, no siendo la proporción de longitudes de lados mayor de 1,000,000. La conductividad térmica de los nanotubos de carbono usados asciende al menos a 10 W/m K.

El resto X se selecciona ventajosamente de un grupo que contiene flúor, cloro, bromo, yodo, alcoxilo  $\text{C}_{1-6}$ , en particular metoxilo, etoxilo, n-propoxilo y butoxilo, ariloxilo  $\text{C}_{6-10}$ , en particular fenoxilo, aciloxilo  $\text{C}_{2-7}$ , en particular acetoxilo o propionoxilo, alquilcarbonilo  $\text{C}_{2-7}$ , en particular acetilo, monoalquilamino o dialquilamino con de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , en particular de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ . Los grupos hidrolizables especialmente preferentes son grupos alcoxilo  $\text{C}_{1-4}$ , en particular metoxilo y etoxilo.

El resto R no hidrolizable se selecciona preferentemente de un grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  sustituido y no sustituido, en particular alquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{25}$ , alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_6$  sustituido y no sustituido, cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_8$  sustituido y no sustituido y cicloalquenilo  $\text{C}_3\text{-C}_8$  sustituido y no sustituido. Con el uso de restos cicloalquilo y cicloalquenilo están unidos éstos al átomos de Si preferentemente por medio de un ligador de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , en particular de un ligador de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ . También es concebible que con el uso de grupos alquenilo o cicloalquenilo como resto R éstos no deban presentar necesariamente un grupo funcional Q. En estos casos Q sería correspondientemente H.

En una forma de realización, el resto R no hidrolizable se selecciona del grupo que contiene metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, butenilo, acetilenilo, propargilo, butadienilo sustituido y no sustituido o ciclohexadienilo sustituido y no sustituido.

- 5 Por el término “resto orgánico no hidrolizable” ha de entenderse en el contexto de la presente solicitud un resto orgánico que en presencia de agua no conduce a la formación de un grupo OH enlazado con el átomo de Si o grupo NH<sub>2</sub>.

- 10 El al menos un grupo funcional Q, que puede estar contenido en el resto no hidrolizable orgánico, comprende preferentemente un grupo amino, un grupo monoalquilamino, un grupo arilo, en particular un grupo fenilo, un grupo hidroxilo, un grupo acrílico, grupo acriloxilo, grupo metacrilo o un grupo metacriloxilo, un grupo epóxido, en particular un grupo glicídico o glicidiloxilo, y/o un grupo isociano. Se prefiere especialmente como grupo funcional Q un grupo amino, un grupo epóxido, grupo hidroxilo y/o grupos fenilo.

- 15 Para el caso de que el resto no hidrolizable orgánico R no presente ningún grupo funcional Q, ha de considerarse Q como hidrógeno.

Tal como se ha descrito, el resto R no hidrolizable puede disponer de al menos un grupo funcional Q. Además puede encontrarse el resto R sustituido también con otros restos.

- 20 El término “sustituido”, en uso con “alquilo”, “alquenilo”, “arilo”, etc., designa la sustitución de uno o varios átomos, por regla general átomos de H, por uno o varios de los siguientes sustituyentes, preferentemente por uno o dos de los siguientes sustituyentes: halógeno, hidroxilo, hidroxilo protegido, oxo, oxo protegido, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alquilo bicíclico, fenilo, naftilo, amino, amino protegido, amino monosustituido, amino monosustituido protegido, amino disustituido, guanidino, guanidino protegido, un anillo heterocíclico, un anillo heterocíclico sustituido, imidazolio, indolilo, pirrolidinilo, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, acilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, aciloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, acrililoxilo, nitro, carboxilo, carboxilo protegido, carbamoilo, ciano, metilsulfonilamino, tiol, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Los grupos alquilo, grupos arilo, grupos alquenilo sustituidos pueden estar sustituidos una o varias veces y preferentemente 1 o 2 veces, con los mismos o distintos sustituyentes.

- 30 El término “alquinilo”, tal como se usa en el presente documento, designa preferentemente un resto de fórmula R-C≡C-, en particular un “alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>”. Los ejemplos de alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> incluyen: etinilo, propinilo, 2-butinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, vinilo así como di- y tri-inos de cadenas alquílicas lineales y ramificadas.

- 35 El término “arilo”, tal como se usa en el presente documento, designa preferentemente hidrocarburos aromáticos, por ejemplo fenilo, bencilo, naftilo o antrilo. Los grupos arilo sustituidos son grupos arilo que están sustituidos, tal como se ha definido anteriormente, con uno o varios sustituyentes.

- 40 El término “cicloalquilo” comprende preferentemente los grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

- 45 El término “cicloalquenilo” comprende preferentemente grupos cíclicos sustituidos o no sustituidos tales como ciclopentenilo o ciclohexenilo. También se cubren por el término “cicloalquenilo” grupos cíclicos con enlaces dobles conjugados tales como por ejemplo ciclohexadienos.

El término “alquenilo” comprende en el sentido de la presente solicitud grupos con uno o varios dobles enlaces, pudiéndose encontrar los dobles enlaces también en forma conjugada, tal como por ejemplo butadienos.

- 50 El grupo funcional Q es en particular un grupo que puede contraer una reacción con un grupo aldehído. Así puede reaccionar por ejemplo un grupo amino con un aldehído con la formación de una base de Schiff. También puede reaccionar un grupo hidroxilo con un aldehído con la formación de un acetal o hemiacetal.

- 55 Con el uso de un grupo arilo tal como por ejemplo un grupo fenilo como grupo funcional Q puede actuar el grupo aromático como captador de radicales de los radicales formados en el desarrollo del procesamiento de la madera, en particular de radicales de aldehído y radicales de terpeno, de modo que también se llega en este caso a una captura de los aldehídos y terpenos fácilmente volátiles.

- 60 El uso de alquilenos, en particular alquilenos con doble enlace conjugado tal como butadienilo sustituido y no sustituido o cicloalquilenos, en particular cicloalquilenos con doble enlace conjugado tal como por ejemplo ciclohexadienilo sustituido y no sustituido permite la conversión de terpenos fácilmente volátiles en una reacción térmica de Diels-Alder. Con la elección de compuestos de dieno adecuados se forman a este respecto compuestos cíclicos de peso molecular superior que ya no son volátiles y por consiguiente permanecen en la madera.

- 65 Los restos silano especialmente preferentes para la modificación de los nanotubos de carbono se basan en compuestos seleccionados del grupo de tetraetoxisilano, metiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-

aminoetilaminopropiltrimetoxisilano,  
feniltriethoxisilano.

[3-(2,3-epoxipropoxi)-propil]-triethoxisilano,

aminopropiltrimetoxisilano,

Los restos silano adicionados sobre la superficie de los nanotubos de carbono provocan por un lado una capacidad de dispersión mejorada de los nanotubos de carbono en agua y alcoholes e introducción mejorada en lacas acuosas de resina de melamina, dado que en particular los restos funcionales, tales como por ejemplo el resto X, elevan la hidrofilia de los nanotubos de carbono.

Normalmente pueden encontrarse y pueden usarse los nanotubos de carbono modificados de acuerdo con la invención en forma de suspensiones acuosas con una proporción del 5 % al 50 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, en particular preferentemente del 10 % al 20 % en peso.

Por otro lado, en particular el resto R permite una reacción dirigida con aldehídos y terpenos para la reducción de emisiones de VOC, tal como se ha descrito anteriormente.

Se prefiere especialmente cuando los nanotubos de carbono, es decir nanotubos de carbono no modificados como también los nanotubos de carbono modificados, se usan entre otras cosas para la reducción de aldehídos liberados de virutas de madera usadas en la plancha de materia derivada de la madera, en particular aldehídos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, en particular preferentemente formaldehído, acetaldehído, pentanal, hexanal. Tal como se ha explicado en detalle anteriormente se realiza una liberación de aldehídos en particular durante el procesamiento de la madera.

Es igualmente preferente cuando los nanotubos de carbono no modificados como también los modificados se usan para la reducción de terpenos liberados de las virutas de madera usadas en la plancha de materia derivada de la madera, en particular monoterpenos C<sub>10</sub> y sesquiterpenos C<sub>15</sub>, en particular monoterpenos preferentemente acíclicos o cíclicos.

Terpenos acíclicos habituales son hidrocarburos terpénicos tales como micreno, alcoholes terpénicos tales como geraniol, linalool, ipsenol y aldehídos terpénicos tales como citral. Representantes habituales de los terpenos monocíclicos son p-metano, terpineno, limoneno o carvona y representantes habituales de los terpenos bicíclicos son carano, pinano, bornano, siendo importantes en particular 3-careno y α-pineno. Los terpenos son componentes de las resinas de árbol y están presentes por tanto especialmente en clases de árboles que contienen mucha resina tales como pinos o píceas.

Los presentes nanotubos de carbono modificados se fabrican en un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

en una primera etapa a) se realiza el mezclado de una cantidad preferentemente definida de nanotubos de carbono con al menos un compuesto químicamente reactivo para la activación de la superficie de los nanotubos de carbono.

A continuación de la activación de superficie de los nanotubos de carbono se añade en la etapa b) al menos un compuesto de fórmula general (II)



en la que

- X es H, OH o un resto hidrolizable seleccionado del grupo que comprende halógeno, alcoxilo, carboxilo, amino, monoalquilamino o dialquilamino, ariloxilo, aciloxilo, alquilcarbonilo,
- R es un resto orgánico no hidrolizable R seleccionado del grupo que comprende alquilo sustituido y no sustituido, arilo sustituido y no sustituido, alquenilo sustituido y no sustituido, alquinilo sustituido y no sustituido, cicloalquilo sustituido y no sustituido, cicloalquenilo sustituido y no sustituido, que pueden estar interrumpidos por -O- o -NH-, y
- en la que R presenta eventualmente al menos un grupo funcional Q, que se selecciona de un grupo que contiene un grupo arilo, epóxido, hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, anilino sustituido y no sustituido, amido, carboxilo, alquinilo, acrilo, acriloxilo, metacrilo, metacriloxilo, mercapto, ciano, alcoxilo, isocianato, aldehído, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y/o ácido fosfórico y
- es a = 0, 1, 2, 3, en particular 1 o 2.

En una forma de realización del presente procedimiento, el al menos un compuesto químicamente reactivo usado en la etapa a) es un compuesto de acción oxidante que preferentemente se selecciona de un grupo que contiene ácido inorgánicos y ácidos orgánicos.

Así se prefieren como ácidos inorgánicos ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido perclórico y otros, prefiriéndose el uso de ácido sulfúrico y ácido nítrico y en particular el uso de una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico por ejemplo en la proporción 3:1 (v/v).

Como ácidos orgánicos adecuados para la activación de la superficie de los nanotubos de carbono pueden usarse ácidos sulfónicos, tales como por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, ácidos benzoicos sustituidos tales como por ejemplo ácido 4-aminobenzoico, ácido nítrico y otros.

5 Tras la adición de los nanotubos de carbono al agente de oxidación adecuado en la etapa a) se calientan las mezclas así obtenidas, en particular acuosas y se agitan a temperaturas por debajo del punto de ebullición del agua, en particular a temperaturas entre 70 °C y 90 °C, preferentemente 80 °C durante un espacio de tiempo predeterminado, por ejemplo de 60 a 120 minutos.

10 Tras el enfriamiento de la mezcla hasta por ejemplo temperaturas entre 50 °C y 60 °C se realiza la adición del al menos un compuesto de silano de fórmula general (II) con reacción posterior durante un espacio de tiempo de por ejemplo de 30 a 90 minutos, preferentemente 60 minutos.

Las dispersiones así obtenidas se dispersan eventualmente usando ultrasonidos.

15 Las dispersiones obtenidas por medio del presente procedimiento se nanotubos de carbono modificados presentan a temperatura ambiente una estabilidad promedio de 4 a 8 semanas, preferentemente 6 semanas.

20 Los nanotubos de carbono no modificados y modificados se usan en un procedimiento para la fabricación de una plancha de materia derivada de la madera, en particular de una plancha OSB, con una emisión reducida de compuestos orgánicos volátiles (VOC), en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas de procedimiento:

- a) preparar recortes de madera de maderas adecuadas,
- 25 b) mecanizar con desprendimiento de virutas los recortes de madera para obtener virutas de madera,
- c) almacenar temporalmente las virutas de madera, en particular en silos o búnkers,
- d) secar las virutas de madera,
- e) clasificar o separar las virutas de madera de manera correspondiente al tamaño de las virutas de madera,
- f) eventualmente triturar adicionalmente las virutas de madera,
- 30 g) aplicar las virutas de madera sobre una cinta transportadora por medio de separación por aire y/o por proyección con la formación de una estera de material disperso,
- h) comprimir las virutas de madera dispuestas sobre la cinta transportadora, añadiéndose al menos una suspensión que contiene los nanotubos o nanopartículas de carbono no modificados y los nanotubos o nanopartículas de carbono modificados descritos antes, durante y/o tras una de las etapas b) a h).

35 Los nanotubos de carbono no modificados o modificados pueden mezclarse por tanto en cualquier momento del procedimiento de fabricación de las planchas de materia derivada de la madera con las virutas de madera. Es también concebible que la suspensión que contiene los nanotubos de carbono modificados se aplique en varios puntos durante el procedimiento sobre las virutas de madera.

40 Igualmente puede mezclarse una cola o un adhesivo adecuado en cada momento del procedimiento de fabricación con las virutas de madera o puede pulverizarse sobre éstas.

45 Adicionalmente a las etapas de procedimiento expuestas anteriormente se limpian los recortes de madera preferentemente antes de su trituración de sustancias extrañas por ejemplo en el contexto de una limpieza en seco o limpieza en húmedo.

50 En una forma de realización del procedimiento se realiza una división de las virutas fabricadas en capa de cubierta y capa media. Esto se realiza mediante un tamizado, en el que se clasifica el material de virutas dependiendo del tamaño. La capa media comprende a este respecto preferentemente virutas de madera más pequeñas y la capa de cubierta virutas de madera más grandes.

55 Después se realiza en otra forma de realización el encolamiento de la capa de cubierta y la capa media mediante la pulverización de una cola adecuada con alta presión y un mezclado posterior en una bobina. El encolamiento y el mezclado se realizan por separado de la capa de cubierta y la capa media.

60 El procedimiento para la fabricación de planchas OSB se diferencia del procedimiento para la fabricación de planchas de virutas o fabricación de planchas de fibras en particular con respecto al tamaño y la calidad de las virutas de madera usadas así como con respecto a las presiones y temperaturas usadas. El desarrollo del procedimiento esencial y con ello el orden de las etapas de procedimiento son sin embargo similares en todas las planchas y el experto los conoce.

65 En el presente procedimiento se usa preferentemente una suspensión que contiene los nanotubos de carbono no modificados o modificados. A este respecto se usa preferentemente una suspensión en forma de una solución acuosa con una proporción de nanotubos de carbono no modificados o modificados de al menos el 20 % en peso, preferentemente de al menos el 40 % en peso, en particular preferentemente de al menos el 50 % en peso.

La suspensión que contiene los nanotubos de carbono no modificados o modificados puede introducirse de distinta manera en la plancha de materia derivada de la madera durante el procedimiento de fabricación.

Así puede mezclarse la suspensión que contiene los nanotubos no modificados o modificados con la cola o el adhesivo que va a aplicarse, puede aplicarse al mismo tiempo con la cola o el adhesivo sobre las virutas de madera, puede pulverizarse sobre las virutas de madera antes del secado de las mismas o puede pulverizarse sobre la estera de material disperso de virutas de madera antes de la compresión.

En una forma de realización se realiza por consiguiente la adición de la suspensión de una suspensión acuosa pura de nanotubos de carbono al mismo tiempo con el encolamiento de la capa de cubierta y/o capa media.

En otra variante se realiza la adición o mezclado primario de una suspensión acuosa pura de nanotubos de carbono con la cola y el encolamiento posterior de las virutas con esta mezcla de cola con nanotubos de carbono. También es concebible en este contexto introducir la suspensión acuosa de nanotubos de carbono durante la producción de la cola.

También es posible de acuerdo con el presente procedimiento añadir una suspensión de una suspensión acuosa pura de nanotubos de carbono antes del secado de las virutas y por consiguiente antes de la dispersión a éstas, por ejemplo por medio de pulverización.

En aún otra variante es posible pulverizar con la suspensión acuosa de nanotubos de carbono la estera de material disperso de virutas de madera sobre la superficie.

Es objeto de la presente invención igualmente una plancha de materia derivada de la madera, en particular una plancha de materia derivada de la madera OSB, que puede fabricarse en el procedimiento descrito anteriormente y que contiene nanotubos de carbono no modificados o los nanotubos de carbono modificados de acuerdo con la invención.

La invención se explica en más detalle a continuación por medio de varios ejemplos de realización.

#### **Ejemplo de realización 1**

Se añaden 5 g de nanotubos de carbono de múltiples capas, *multi wall carbon nano tubes* (MWCNT) de la empresa Bayer (Baytubes) en 90 g de agua destilada y 5 g de una mezcla de ácidos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. y  $\text{HNO}_3$  conc. en la proporción 3 : 1. Esta mezcla se agita con reflujo a 80 °C durante 60 minutos y a continuación se enfría hasta 60 °C, a esta mezcla se añaden 2,08 g de tetraetoxisilano y se agita durante otros 30 minutos. Tras enfriar la dispersión hasta temperatura ambiente se dispersa la mezcla otra vez con un Ultraturrax a 10.000 r/min. La dispersión así obtenida es estable durante aproximadamente 6 semanas.

#### **Ejemplo de realización 2**

Se añaden 5 g de nanotubos de carbono de múltiples capas, *multi wall carbon nano tubes* (MWCNT) de la empresa Bayer (Baytubes) en 90 g de agua destilada y 5 g de una mezcla de ácidos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. y  $\text{HNO}_3$  conc. en la proporción 3 : 1. Esta mezcla se agita con reflujo a 80 °C durante 120 minutos y a continuación se enfría hasta 60 °C, a esta mezcla se añaden 1,78 g de metiltrietoxisilano y se agita durante otros 60 minutos. Tras enfriar la dispersión hasta temperatura ambiente se dispersa la mezcla otra vez con un Ultraturrax a 10.000 r/min. La dispersión así obtenida es estable durante aproximadamente 6 semanas.

#### **Ejemplo de realización 3**

Se añaden 5 g de nanotubos de carbono de múltiples capas, *multi wall carbon nano tubes* (MWCNT) de la empresa Bayer (Baytubes) en 90 g de agua destilada y 5 g de ácido para-toluenosulfónico. Esta mezcla se agita con reflujo a 80 °C durante 120 minutos y a continuación se enfría hasta 60 °C, a esta mezcla se añaden 2,78 g de [3-(2,3-epoxipropoxi)-propil]-trietoxisilano y se agita durante otros 60 minutos. Tras enfriar la dispersión hasta temperatura ambiente se dispersa la mezcla otra vez con un Ultraturrax a 10.000 r/min. La dispersión así obtenida es estable durante aproximadamente 4 semanas.

#### **Ejemplo de realización 4**

Se añaden 5 g de nanotubos de carbono de múltiples capas, *multi wall carbon nano tubes* (MWCNT) de la empresa Bayer (Baytubes) en 90 g de agua destilada y 5 g de ácido para-toluenosulfónico. Esta mezcla se agita con reflujo a 80 °C durante 120 minutos y a continuación se enfría hasta 60 °C, a esta mezcla se añaden 2,22 g de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y se agita durante otros 60 minutos. Tras enfriar la dispersión hasta temperatura ambiente se dispersa la mezcla otra vez con un Ultraturrax a 10.000 r/min. La dispersión así obtenida es estable durante aproximadamente 4 semanas.

Todos los ejemplos de realización mencionados anteriormente 1-4 pueden introducirse de manera homogénea en lacas acuosas de resina de melamina considerando la modificación del tiempo de curado.

### Ejemplo de realización 5

Se sometieron a estudio varias muestras de OSB dotadas de los presentes nanotubos de carbono modificados en la microcámara para determinar su emisión de VOC. En el caso de la muestra 0 se trata de la muestra cero. A otra muestra 1 se añadieron nanotubos de carbono no modificados.

#### Fabricación de las planchas de laboratorio:

En la prensa de laboratorio se fabricaron varias planchas de ensayo OSB en el formato 12 mm x 300 mm x 300 mm y una densidad aparente de 650 kg/m<sup>3</sup>. En la primera plancha 0 no se añadió ningún aditivo. La dosificación se realiza únicamente en la capa de cubierta. Para ello se tomaron los cordones encolados (12 % de MUPF) de la línea de producción y se mezclaron uniformemente con el aditivo respectivo y a continuación se dispersaron. La dosificación se realizó respectivamente con 40 g de nanotubos de carbono (excepto en caso de la muestra 0) por 140 g de capa de cubierta encolada. La capa media no se modificó, sino que se tomó de la línea (encolada con PMDI).

#### Resultados:

La emisión de las planchas OSB se indica a este respecto en forma de la velocidad de emisión con la unidad [µg/m<sup>3</sup>], partiéndose de una velocidad de aireación específica de superficie  $q = 1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ .

A continuación se describe el efecto de los nanotubos de carbono sobre las sustancias de VOC n-hexanal como representante de los aldehídos y 3-careno como representante de los terpenos monocíclicos.

Las velocidades de reducción de hexanal y 3-careno están resumidas en la siguiente tabla 1.

Tabla 1: velocidad de emisión de hexanal y 3-careno de las muestras sometidas a estudio

| Muestra | n-hexanal [mg/m <sup>3</sup> ] | 3-careno [mg/m <sup>3</sup> ] | emisión total [mg/m <sup>3</sup> ] |
|---------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 0       | 872                            | 1972                          | 5302                               |
| 1       | 758 (-13,07 %)                 | 926 (-53,04 %)                | 3799 (-28,35 %)                    |

Una reducción de n-hexanal puede distinguirse en comparación con la muestra cero en caso de la muestra 1 en un 13,07 %. La reducción de 3-careno se encuentra en la muestra 1 en el 53 %.

El uso de los nanotubos de carbono conduce por consiguiente a una reducción del hexanal y 3-careno emitidos.

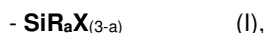
## REIVINDICACIONES

1. Uso de nanotubos de carbono para la reducción de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en planchas de materia derivada de la madera.

2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usan los nanotubos de carbono para la reducción de aldehídos liberados de las virutas de madera usadas en la plancha de materia derivada de la madera, en particular aldehídos C1-C10, en particular preferentemente formaldehído, acetaldehído, pentanal, hexanal.

3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** los nanotubos de carbono se usan para la reducción de terpenos liberados de las virutas de madera usadas en la plancha de materia derivada de la madera, en particular monoterpenos C10 y sesquiterpenos C15, en particular monoterpenos preferentemente acíclicos o cíclicos.

4. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la superficie de los nanotubos de carbono está modificada con al menos un grupo de fórmula general (I)



en la que

- X es H, OH o un resto hidrolizable seleccionado del grupo que comprende halógeno, alcoxilo, carboxilo, amino, monoalquilamino o dialquilamino, ariloxilo, aciloxilo, alquilcarbonilo,

- R es un resto orgánico no hidrolizable R seleccionado del grupo que comprende alquilo sustituido y no sustituido, arilo sustituido y no sustituido, alquenilo sustituido y no sustituido, alquinilo sustituido y no sustituido, cicloalquilo sustituido y no sustituido, cicloalquenilo sustituido y no sustituido, que pueden estar interrumpidos por -O- o -NH-, y

- en la que R presenta eventualmente al menos un grupo funcional Q que se selecciona de un grupo que contiene un grupo arilo, epóxido, hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, anilino sustituido y no sustituido, amido, carboxilo, alquinilo, acrílo, acriloxilo, metacrilo, metacriloxilo, mercapto, ciano, alcoxilo, isocianato, aldehído, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y/o ácido fosfórico, y

- es a = 0, 1, 2, en particular 1 o 2.

5. Uso según la reivindicación 4, **caracterizado por que** el al menos un grupo de fórmula general (I) está unido a través de al menos un grupo ligador L a la superficie de los nanotubos de carbono.

6. Uso según las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizado por que** el al menos un grupo ligador L se selecciona del grupo que contiene -CO<sub>2</sub>-, -CO-, -CONH-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONH-, una cadena alquílica de acuerdo con -(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-, una cadena de alqueno de acuerdo con -(C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>)- y/o una cadena de alquino de acuerdo con -(C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>)-, siendo n ≥ 1, preferentemente 2-20, en particular preferentemente 2-10.

7. Uso según una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado por que** X se selecciona de un grupo que contiene flúor, cloro, bromo, yodo, alcoxilo C<sub>1-6</sub>, en particular metoxilo, etoxilo, n-propoxilo y butoxilo, ariloxilo C<sub>6-10</sub>, en particular fenoxilo, aciloxilo C<sub>2-7</sub>, en particular acetoxilo o propionoxilo, alquilcarbonilo C<sub>2-7</sub>, en particular acetilo, monoalquilamino o dialquilamino con C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, en particular de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

8. Uso según una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado por que** R se selecciona de un grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> sustituido y no sustituido, en particular alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> sustituido y no sustituido, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> sustituido y no sustituido y cicloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> sustituido y no sustituido.

9. Uso según una de las reivindicaciones 4 a 8, **caracterizado por que** R se selecciona del grupo que contiene metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, butenilo, acetilenilo, propargilo, butadienilo sustituido y no sustituido o ciclohexadienilo sustituido y no sustituido.

10. Uso según una de las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizado por que** el grupo funcional Q es un grupo amino, un grupo monoalquilamino, un grupo arilo, en particular un grupo fenilo, un grupo hidroxilo, un grupo acrílo, un grupo acriloxilo, un grupo metacrilo o un grupo metacriloxilo, un grupo epóxido, en particular un grupo glicidilo o glicidiloxilo, y/o un grupo isociano.

11. Uso según una de las reivindicaciones 4 a 10, **caracterizado por que** el grupo funcional Q es un grupo amino, un grupo epóxido, un grupo hidroxilo y/o un grupo fenilo.

12. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los nanotubos de carbono (CNT) son nanotubos de carbono de una sola pared (SWNT), nanotubos de carbono de doble pared (DWNT) o nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWNT).

13. Plancha de materia derivada de la madera, en particular una plancha de virutas de madera y/o plancha de fibras de madera, que comprende nanotubos de carbono modificados según una de las reivindicaciones 4 a 12.