

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 554 053**

21) Número de solicitud: 201430697

51) Int. Cl.:

C09J 103/02 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C01B 31/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22) Fecha de presentación:

13.05.2014

43) Fecha de publicación de la solicitud:

15.12.2015

56) Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070395

71) Solicitantes:

APLICACIONES DE NANOTECNOLOGÍA, S.L.

(100.0%)

CLAUDIO COELLO Nº 92

28006 MADRID ES

72) Inventor/es:

SAHAGÚN CASANOVA, Francisco;

ELIZALDE PÉREZ-GRUESO, Eduardo;

MORANT ZACARÉS, Carmen;

CAMPO PERFECTO, Teresa;

PINILLA YANGUAS, Sergio y

LANTERO MACHIERALDO, Alfonso

74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54) Título: **COMPOSICIÓN ADHESIVA, MÉTODO DE OBTENCIÓN Y SU USO EN LA FABRICACIÓN DE PRODUCTOS**

57) Resumen:

Composición adhesiva, método de obtención y su uso en la fabricación de productos.

La presente invención se refiere a una composición adhesiva caracterizada porque comprende al menos una base de almidón, agua y nanofilamentos gráficos con diámetros en el intervalo de 0.4 nm y 500 nm, incluidos ambos límites, y longitudes en un orden comprendido entre 0.5 y 500 micras incluidos ambos límites, en una proporción comprendida entre 0.00001% y 0.03% en peso del total de la composición, incluidos ambos límites. Asimismo, es objeto de la presente invención un método de preparación de la composición de interés, que comprende esencialmente la mezcla de todos los componentes y la posterior adición de los nanofilamentos, así como el método de fabricación de materiales celulósicos multicapa de superficie permeable, en el cual, tras la aplicación de la composición, se somete a tratamiento térmico para favorecer la gelificación de la misma. Finalmente, la invención contempla el material celulósico obtenible mediante dicha aplicación de la cola.

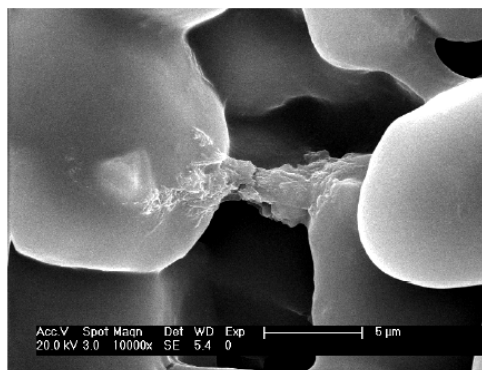


FIG. 1

ES 2 554 053 A1

DESCRIPCIÓN
**COMPOSICIÓN ADHESIVA, MÉTODO DE OBTENCIÓN Y SU USO EN LA
FABRICACIÓN DE PRODUCTOS**

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se engloba en el Área de Química, concretamente en el campo de la industria papelera y del embalaje, y más concretamente en el de la fabricación de productos como papel, cartón, cartulina, aglomerados y laminados de madera entre otros, mediante adhesión de sus partes empleando la composición adhesiva.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

En el pegado y adhesión de piezas de materiales que contienen celulosa, como cartones, papeles, cartulinas, aglomerados y laminados de madera, ciertas mejoras introducidas en el campo se dirigen a la introducción de modificaciones mecánicas en el material a
15 ensamblar, como por ejemplo mediante perforaciones que facilitan la penetración del pegamento (ES 2228221 B1). Sin embargo, constituye un objetivo prioritario sustituir o mejorar las composiciones de adhesión empleadas para tal fin, que son fundamentalmente pegamentos y colas de adhesión, en busca de una mejor unión entre dichas piezas, concretamente entre sus fibras de celulosa.

20

De esta forma, el interés se ha centrado principalmente en reformular las composiciones con propiedades adhesivas conocidas mediante incorporación de nuevos agentes encolantes que mejoran sus propiedades. Así, la patente española ES 2119568 T3 sugiere una dispersión acuosa de alquildicetenos, mientras que la solicitud US
25 2010/0307679 A1 propone una mezcla de emulsión resinosa de petróleo que contiene un aceite mineral y una solución resinosa soluble en agua para encolar cartón ondulado.

En esta línea, algunas investigaciones han dirigido su interés al diseño de productos adhesivos que contienen nanofilamentos gráfiticos, es decir, nanotubos o nanofibras de
30 carbono. Así, la solicitud de patente US 2008/0292840 A1 describe una matriz polimérica adhesiva en la que se incorporan nanotubos o nanofibras de carbono en su estructura, alineados verticalmente entre dos matrices poliméricas flexibles, presentando propiedades eléctricas y térmicas mejoradas para su aplicación en dispositivos electrónicos. Asimismo, la patente US 7,479,198 B2 describe un método para obtener
35 una estructura adhesiva de nanofibras, que incluye haces de fibras paralelas en un primer

aglutinante, parte de las cuales están protegidas por un segundo aglutinante, siendo
inmiscibles las unas en las otras. Por su parte, la solicitud de patente EP 2377680 A1 se
refiere a una lámina de nanofibras que comprende una capa de nanofibras poliméricas,
una superficie de la lámina siendo adhesiva. También la solicitud de patente
5 KR20120028583 (A) describe un adhesivo polimérico conductor que comprende una
estructura de nanofibras poliméricas dispuestas irregularmente en una o más capas
adhesivas, que son láminas anisotrópicas.

Aunque describen composiciones adhesivas, estos trabajos muestran un patrón común:
10 se refieren a estructuras o productos adhesivos secos y/o sólidos, es decir presentados
en forma sólida, y no en su forma más habitual: líquida o pastosa.

No se han encontrado en el arte previo documentos que divulguen una composición
adhesiva acuosa (o en forma de pasta) que incorpore nanofibras o nanotubos en su
15 composición para mejorar las propiedades de adherencia.

En este sentido, la presente invención supone una mejora frente a otras composiciones
adhesivas, como son las colas, así como frente a otros productos encolados conocidos
en el campo, como el papel, el cartón, la cartulina, el aglomerado o el laminado de
20 madera, ya que mejora significativamente la adherencia de las superficies o elementos
pegados entre sí con dicha composición adhesiva mediante la incorporación de
filamentos de carbono de tamaño nanométrico.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION

25 La presente invención se refiere, en primer lugar, a una composición adhesiva
caracterizada porque comprende al menos:

- una base de almidón,
 - nanofilamentos gráfiticos con diámetros comprendidos en el intervalo de 0.4
nm y 500 nm, incluidos ambos límites, y longitudes en el intervalo entre 0.5 y
30 500 micras incluidos ambos límites en una proporción comprendida entre
0.00001% y 0.03% en peso del total de la composición, incluidos ambos
límites;
- y
- agua, hasta completar el 100% de la composición total.

35

En la presente invención se usa nanofilamento gráfico como término genérico para describir tanto los nanotubos de carbono, como las nanofibras de carbono o las partículas de óxido de grafeno. El término nanotubo de carbono se reserva para estructuras gráficas que forman una o múltiples paredes tubulares paralelas al eje, cuyo diámetro no
5 excede los 20nm. Para diámetros mayores se emplea el término de nanofibras de carbono, en el cual se incluyen también morfologías distintas a las tubulares, tales como: Platelet, Fishbone o Herringbone, Ribbon o Stacked cup. Los nanofilamentos gráficos se forman por la difusión de carbono mediante un catalizador metálico y su precipitación posterior en forma de filamentos.

10

Se ha comprobado que esta composición adhesiva se adapta de forma idónea a cualquier tipo de superficie permeable que contiene celulosa, como son las de productos de papel, cartón, cartulina, aglomerados y laminados de madera, y mejora la adherencia de dichas superficies en torno al 25% en comparación con otras composiciones
15 conocidas empleadas para tal fin, sin producirse además ningún cambio de coloración en la composición adhesiva. Dicha mejora se ha observado tanto en la resistencia a la tracción como a la compresión de los materiales adheridos entre sí mediante la composición adhesiva.

20

La composición adhesiva muestra una alta estabilidad, debido principalmente a que los nanofilamentos gráficos se adhieren a la estructura de los gránulos de almidón debido a su comportamiento hidrofóbico (huyen del agua y se adhieren a los gránulos de almidón), ya que tienden a reducir la superficie de contacto con el agua. De esta forma, los nanofilamentos gráficos refuerzan los puentes e intersecciones entre los gránulos de
25 almidón (Figuras 1 y 2), favoreciendo su anclaje. Además los nanofilamentos gráficos se comportan como buenos conductores de calor, de tal forma que la composición adhesiva una vez aplicada necesitaría menos calor para el proceso de adhesión de las superficies, lo que supone una ventaja añadida.

30

Un segundo objeto de la presente invención está constituido por un método de preparación de la composición adhesiva antes descrita, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

- a) preparar una mezcla con al menos la base de almidón y el agua; y
- b) mezclar posteriormente los nanofilamentos gráficos con la mezcla de la
35 primera etapa, y remover hasta su homogenización.

Aunque los nanofilamentos gráfiticos pueden añadirse a la mezcla en cualquier momento de la preparación de la composición adhesiva, se ha comprobado que es más conveniente añadir dicho componente una vez se ha preparado el resto de la mezcla, es decir, como etapa final de preparación. Esto se debe a que el almidón se hincha en presencia de agua hasta alcanzar un equilibrio entre las fuerzas osmóticas y las fuerzas cohesivas, siendo las primeras las causantes de la penetración del agua entre las cadenas poliméricas del almidón, y las segundas las que se oponen a la expansión por la impregnación del almidón con agua. De esta forma, al añadir posteriormente los nanofilamentos gráfiticos a la mezcla, se adhieren a la estructura de los gránulos de almidón debido a su hidrofobicidad.

Un tercer objeto de protección es un método para fabricar materiales celulósicos multicapa de superficie permeable, como puede ser por ejemplo papel, cartón, cartulina, aglomerados y laminados de madera mediante la composición adhesiva aquí descrita, que comprende:

- a) aplicar la composición adhesiva sobre al menos parte de una superficie permeable de un material que contiene celulosa,
- b) poner en contacto dicha superficie con al menos parte de otra superficie permeable de un segundo material que contiene celulosa, y
- c) gelificar la composición adhesiva aplicada mediante aplicación de calor.

Por “superficie permeable”, se entiende aquella superficie que puede ser penetrada o traspasada por el agua u otro fluido.

La gelificación es esencial para que la composición adhesiva se adhiera a las superficies que se ponen en contacto y las una entre sí. El efecto térmico permite que los nanofilamentos gráfiticos penetren dentro de los gránulos o puentes (Figuras 3 y 4). De esta forma, los nanofilamentos gráfiticos refuerzan la estructura de la composición adhesiva.

El material celulósico multicapa obtenible mediante el método descrito se caracteriza por tener mejores propiedades mecánicas, una mejor planimetría, mas cuerpo y una mayor elasticidad que mejoran considerablemente su comportamiento en procesos posteriores, tales como impresión, troquelado, pegado, etc. Gracias al empleo de la composición adhesiva, el material obtenido presenta mejores propiedades mecánicas y térmicas, en

comparación con otros materiales que emplean otras colas y pegamentos en la fabricación de este tipo de materiales.

5 Finalmente, un cuarto objeto de protección está constituido por el uso de la composición adhesiva definida en la presente memoria para la fabricación de materiales celulósicos multicapa, mediante ensamblaje de sus capas o partes por adherencia con la composición adhesiva.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 En cuanto a la composición adhesiva, cabe indicar que el componente base de almidón puede estar presente en la composición en una proporción comprendida entre 10% y 40% en peso total de la composición, incluidos ambos límites. Dicha base de almidón puede tener cualquier origen: maíz, patata, trigo, boniato, arroz... siendo preferentemente una base de almidón de maíz.

15 Por su parte, la proporción de nanofilamentos gráfiticos en la composición está preferentemente comprendida entre 0.0001% y 0.001% en peso del total de composición (entre 1 gramo y 10 gramos por cada 1000 kilogramos de composición adhesiva). En la realización más preferida, la proporción es de 0.0004% en peso del total de composición
20 (es decir, de 4 gramos por cada 1000 kilogramos de composición adhesiva).

Los nanofilamentos gráfiticos pueden ser seleccionados entre cualquiera de los tipos conocidos: nanotubos de pared simple, nanotubos de pared múltiple, nanofibras de tipo Platelet, de tipo Platelet espiral, de tipo Fishbone con núcleo hueco, de tipo Fishbone con
25 núcleo sólido, de tipo Ribbon o de tipo Stacked cup, siendo más preferibles éstas últimas. Los nanofilamentos gráfiticos con estructura tipo Stacked cup son idóneos para obtener una composición como la descrita en la presente memoria, ya que su morfología favorece el anclaje de los nanofilamentos gráfiticos en los puentes de almidón con el material celulósico.

30 En una realización preferida, los nanofilamentos gráfiticos tienen una longitud comprendida entre 1 y 30 μm , incluidos ambos límites, y un diámetro comprendido entre 0.5 y 300 nm, siendo más preferentemente todavía de entre 60 y 300 nm (Figuras 5 y 6), incluidos ambos límites.

35

Si bien la composición adhesiva debe comprender al menos los elementos esenciales descritos hasta ahora, es decir, base de almidón, agua y nanofilamentos gráficos enumerados, esto no excluye la posibilidad de que la composición contenga además, hasta completar el 100% en peso total, otros componentes habituales y conocidos en el campo de los adhesivos: antifermentos, antiespumantes, resina, bórax, sosa cáustica y cualquier tipo de aditivo divulgado en la obtención de pegamentos o colas.

En el caso más particular de la invención, la composición adhesiva es cola de adhesión. Preferentemente, la cola presenta la siguiente formulación:

10 agua: 65-75%
almidón: 10-40%
sosa: 2-5%
borax: 0-1.997%
nanofilamentos gráficos: 0.00001% - 0.03%,
15 siendo siempre la suma de todos los componentes el 100% en peso de composición.

Más preferentemente, la cola de adhesión presenta la siguiente formulación:

72% agua
25% almidón
20 2% sosa
0.99997% bórax
0.0004% nanofilamentos gráficos.

En cuanto al método de obtención de la composición adhesiva, como ya se ha dicho anteriormente, es más conveniente y preferible que los nanofilamentos gráficos se añadan una vez que el resto de la composición adhesiva esté ya mezclada. Los nanofilamentos gráficos pueden añadirse directamente a la mezcla del resto de constituyentes de la composición adhesiva, aunque es preferible dispersar dichos nanofilamentos en agua antes de añadirse al resto de la mezcla, ya que favorece su
30 homogeneización y distribución en toda la composición adhesiva. La proporción en la que se mezclan los nanofilamentos gráficos y el agua antes de añadirse ambos a la mezcla final no es relevante para el ámbito de la presente invención, aunque puede ser por ejemplo nanofilamentos dispersos en agua al 3%. La mezcla de nanofilamentos y agua puede realizarse mediante agitación (por ejemplo, mecánica) durante al menos 1 minuto.

35

Tras añadir los nanofilamentos grafiticos, toda la mezcla se tiene que remover hasta su homogeneización total.

5 Respecto al método para fabricar materiales celulósicos multicapa mediante la composición adhesiva, ésta se aplica preferentemente sobre la superficie celulósica permeable en forma de capa con un espesor comprendido entre 10-500 micras, y más preferentemente entre 200-300 micras, incluidos ambos límites, aunque este aspecto no es determinante para la fabricación del material, ya que puede ser cualquier espesor convencional con el que suelen emplearse estas composiciones adhesivas.

10

Eventualmente, la composición adhesiva se puede aplicar también en la segunda superficie.

15 La gelificación de la composición adhesiva, tras la aplicación de la misma sobre la superficie, se realiza por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 40°C y 90°C incluidos ambos límites, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 60°C y 70°C, durante un tiempo comprendido entre 2 y 60 segundos, incluidos ambos límites, siendo más preferiblemente de 20 segundos.

20 En una realización particular del mismo el material celulósico multicapa se fabrica empleando la cola antes descrita, en cualquiera de sus variantes, como composición adhesiva. Se ha comprobado que, en casos como éste, la cola puede mejorar la adherencia de las capas o partes que componen el cartón ondulado hasta un 47% con respecto a otras colas conocidas, sin producirse ningún cambio de coloración en la
25 composición adhesiva.

El material celulósico multicapa obtenible mediante el método descrito es preferentemente seleccionado dentro del grupo compuesto por cartón, papel, cartulina, aglomerado y laminado de madera. Más preferentemente es cartón, y más
30 preferentemente todavía es cartón ondulado o corrugado.

De este modo, el uso de la composición adhesiva definida en la presente memoria para la fabricación de materiales celulósicos multicapa, mediante ensamblaje de sus capas o partes por adherencia con la composición adhesiva, está especialmente dirigido a la
35 fabricación de cartón ondulado.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra una imagen en detalle tomada con microscopio electrónico de barrido de alta resolución (SEM) de los gránulos de almidón de la mezcla adhesiva fabricada con la composición objeto de la invención (en forma de cola adhesiva con nanofilamentos gráfiticos), donde los nanofilamentos se adhieren a los puentes entre los gránulos.

La Figura 2 muestra una segunda imagen en detalle tomada con microscopio electrónico de barrido de alta resolución (SEM) de los gránulos de almidón de la mezcla adhesiva fabricada con la composición objeto de la invención (en forma de cola adhesiva con nanofilamentos gráfiticos), donde los nanofilamentos se sitúan sobre los gránulos.

La Figura 3 muestra una imagen en detalle tomada con microscopio electrónico de barrido (SEM) de alta resolución de los gránulos de almidón de la mezcla adhesiva fabricada con la composición objeto de la invención (en forma de cola adhesiva con nanofilamentos gráfiticos). Esta muestra ha sido sometida a la temperatura de gelificación para observar como los nanofilamentos gráfiticos penetran dentro de las estructuras del almidón (gránulos Fig. 3 e intersecciones Fig. 4) debido a este tratamiento térmico. Pueden observarse las diferentes zonas del material que presenta nanofilamentos gráfiticos y las zonas que no presentan estos nanofilamentos. Para obtener las imágenes SEM los electrones inciden sobre la superficie analizada, y puede observarse como las zonas con nanofilamentos (buenos conductores térmicos) quedan inalteradas, mientras que las zonas sin nanofilamentos se agrietan y cuartean.

La Figura 4 muestra, con un mayor nivel de detalle, una imagen tomada con microscopio electrónico de barrido de alta resolución (SEM) de los gránulos de almidón de la mezcla adhesiva fabricada con la composición objeto de la invención (en forma de cola adhesiva con nanofilamentos gráfiticos). Esta muestra ha sido sometida a la temperatura de gelificación para observar como penetran los nanofilamentos gráfiticos dentro de las estructuras del almidón (gránulos e intersecciones) debido a este tratamiento térmico. Pueden observarse con mejor detalle las diferentes zonas del material con nanofilamentos gráfiticos y las zonas sin ellos. De nuevo, para obtener las imágenes SEM, los electrones inciden sobre la superficie analizada, y puede observarse como las

zonas con nanofilamentos (buenos conductores térmicos) quedan inalteradas, mientras que las zonas sin nanofilamentos se agrietan y cuartean.

La Figura 5 muestra, una imagen tomada con microscopio electrónico de barrido de alta resolución (SEM) de los nanofilamentos gráfiticos depositados sobre una membrana nanoporosa. Estos nanofilamentos fueron previamente dispersados en agua para poder observarlos individualmente. Asimismo se usó a efectos comparativos una membrana en la que la distancia entre poros es de 100nm. En esta imagen pueden observarse algunos filamentos con diámetros dentro del rango establecido más arriba.

La Figura 6 muestra, una imagen tomada con microscopio electrónico de barrido de alta resolución (SEM) de un nanofilamento gráfitico de la misma muestra previamente descrita. En este caso el filamento observado presenta un diámetro algo mayor (300nm) pero también incluido dentro del rango establecido más arriba.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Método de preparación de una composición adhesiva en forma de cola de acuerdo con la presente invención.

1 Paso: Se introducen en el depósito de preparación de la composición adhesiva entre 389 y 400 Kg de agua limpia a una temperatura entre 31 – 32.8 °C.

2 Paso: Se añaden entre 381 y 385 Kg de agua reciclada a temperatura entre 31 – 32.8 °C.

3 Paso: Se añaden entre 38 – 38.2 Kg de almidón a temperatura 31 – 33 °C.

4 Paso: Se añaden entre 25 - 29 Kg de agua reciclada a temperatura 31 – 32.7 °C.

5 Paso: Se añaden 28.9 litros de sosa al 25%.

6 Paso: Se agita mecánicamente en disposición vertical la mezcla realizada hasta el momento durante 350 segundos.

7 Paso: Se añaden entre 300 – 305 Kg de agua reciclada.

8 Paso: Se añaden entre 350 – 353 Kg de almidón.

9 Paso: Se añaden entre 7.3 – 7.8 Kg de agua.

10 Paso: Se agita de nuevo la mezcla durante 100 sg.

11 Paso: Se añaden entre 4.5 – 4.8 Kg de bórax.

12 Paso: Se agita de nuevo la mezcla durante 120 sg.

13 Paso: Se comprueba que la viscosidad de la mezcla está en el rango del 75.0% al 99.9%.

14 Paso: Según la medida de la viscosidad realizada en el paso anterior, se agita la mezcla durante el tiempo necesario para llegar a una viscosidad entre 74.7% y 75.0 %.

15 Paso: Se mide la temperatura de la mezcla, que debe estar entre 31 y 35.3 °C.

16 Paso: Se añaden los nanofilamentos gráfiticos dispersos en agua al 3% en la proporción preferida de 4 gramos por cada 1000 kilogramos de composición adhesiva.

17 Paso: Se agita de nuevo la mezcla durante 120 sg.

De esta forma, como se deriva del paso 16, se obtiene una composición adhesiva con una proporción de nanofilamentos de 0.0004% en peso del total de composición, como es el caso preferido de la invención.

Ejemplo 2: Método de fabricación de un material celulósico multicapa mediante la cola descrita en el Ejemplo 1.

1 Paso: Se aplica la composición adhesiva a 24 °C sobre las ondas del papel tripa una vez ondulado, con un espesor que puede variar entre 10 y 500 micras sin condicionar significativamente este espesor las propiedades del material a fabricar.

2 Paso: Se une el papel ondulado con el primer papel liso.

3 Paso: Se gelifica el adhesivo por aplicación de calor, formándose la primera multicapa liso-ondulado.

4 Paso: Se aplica la composición adhesiva a 24 °C, sobre la otra cara del papel ondulado de la primera multicapa, con un espesor entre 10 y 500 micras.

5 Paso: Se une la multicapa obtenida en el paso 3 con el segundo papel liso.

6 Paso: De nuevo se gelifica el adhesivo por aplicación de calor, formando el cartón ondulado como multicapa de tres papeles.

Como resultado de los Ejemplos 1 y 2 se obtiene finalmente el material celulósico multicapa que reúne los requisitos especificados por AFCCO (Asociación de Fabricantes de Cartón Ondulado) en cuanto a sus características mecánicas y de calidad para cualquier tipo de utilización (Industria, agricultura, alimentación, etc..).

Ejemplo 3: Análisis de las propiedades del material cartón fabricado con la composición adhesiva objeto de la invención y comparación con el mismo material fabricado con la composición adhesiva convencional.

El material celulósico multicapa fabricado con la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención, fue sometido a ensayos de tracción y compresión, mediante un

equipo INSTRON. Dichos ensayos consisten en la separación de las láminas de cartón ondulada y lisa a una velocidad constante hasta la completa separación de estas láminas. Estos mismos ensayos se realizaron sobre muestras idénticas, en las que la composición adhesiva no contenía nanofilamentos gráficos. Se realizó un estudio estadístico evaluando 100 muestras de cada uno de los tipos. Se observó que la adición de nanofilamentos gráficos mejoró la resistencia a la tracción de las capas o partes que componían el material celulósico multicapa hasta un 47%.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva caracterizada porque comprende al menos:

- una base de almidón,
- nanofilamentos gráfiticos con diámetros en el intervalo de 0.4 nm y 500 nm, incluidos ambos límites, y longitudes en un orden comprendido entre 0.5 y 500 micras, en una proporción comprendida entre 0.00001% y 0.03% en peso del total de la composición, incluidos ambos límites.

y

- agua, hasta completar el 100% de la composición total.

2. La composición adhesiva según la reivindicación 1, donde la base de almidón está presente en la composición en una proporción comprendida entre 10% y 40% en peso total de la composición, incluidos ambos límites.

3. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la base de almidón es de maíz.

4. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la proporción de nanofilamentos gráfiticos está comprendida entre 0.0001% y 0.001%, incluidos ambos límites.

5. La composición adhesiva según la reivindicación anterior, donde la proporción de nanofilamentos gráfiticos es de 0.0004% en peso del total de composición.

6. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los nanofilamentos son del tipo Stacked up o partículas de óxido de grafeno.

7. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde los nanofilamentos tienen una longitud comprendida entre 1 a 30 μm de longitud, incluidos ambos límites, y diámetros comprendidos entre 0.5 y 300 nm, incluidos ambos límites.

8. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además aditivos seleccionados independientemente unos de otros entre antifermentos, antiespumantes, resina, bórax, sosa cáustica y cualquier otro aditivo empleado habitualmente en la fabricación de colas y pegamentos.

9. La composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que es una cola de adhesión.

10. La composición adhesiva según la reivindicación 9, donde dicha composición es cola de adhesión que presenta la siguiente formulación:

agua: 65-75%

almidón: 10-40%

sosa: 2-5%

borax: 0-1.997%

10 nanofilamentos gráficos: 0.00001% - 0.03%,
siendo siempre la suma de todos los componentes el 100% en peso de composición.

11. La composición adhesiva según la reivindicación 10, donde dicha composición es cola de adhesión que presenta la siguiente formulación:

15 Agua: 72%

Almidón: 25%

Sosa: 2%

Bórax: 0.99997%

Nanofilamentos gráficos: 0.0004%.

20

12. Un método de preparación de la composición adhesiva descrita según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

a) preparar una mezcla con al menos la base de almidón y el agua; y

25 b) mezclar posteriormente los nanofilamentos gráficos con la mezcla de la primera etapa, y remover hasta su homogenización.

13. El método descrito en la reivindicación anterior, donde antes de mezclar los nanofilamentos gráficos con la mezcla de la primera etapa se dispersan dichos nanofilamentos en agua.

30

14. Un método para fabricar materiales celulósicos multicapa de superficie permeable, mediante la composición adhesiva aquí descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende:

35 a) aplicar la composición adhesiva sobre al menos parte de una superficie

permeable de un material que contiene celulosa,

- b) poner en contacto dicha superficie con al menos parte de otra superficie permeable de un segundo material que contiene celulosa, y
- c) gelificar la composición adhesiva aplicada mediante aplicación de calor.

5

15. El método descrito en la reivindicación anterior, donde la composición adhesiva se aplica también en la segunda superficie.

10 16. El método descrito según una cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, donde la gelificación de la composición tras la aplicación de la misma sobre la superficie se realiza por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 40°C y 90°C incluidos ambos límites, durante un tiempo comprendido entre 2 y 60 segundos, incluidos ambos límites.

15 17. El método descrito en la reivindicación anterior, donde la gelificación de la composición tras la aplicación de la misma sobre la superficie se realiza por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 60°C y 70°C, durante 20 segundos.

20 18. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, donde el material celulósico multicapa de superficie permeable es seleccionado dentro del grupo compuesto por cartón, papel, cartulina, aglomerado y laminado de madera.

19. Método según la reivindicación anterior, donde el material celulósico es cartón ondulado.

25

20. Uso de la composición adhesiva descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para la fabricación de materiales celulósicos multicapa mediante ensamblaje de sus capas o partes por adherencia con la composición adhesiva.

30 21. Uso según la reivindicación anterior, donde el material celulósico multicapa es cartón ondulado.

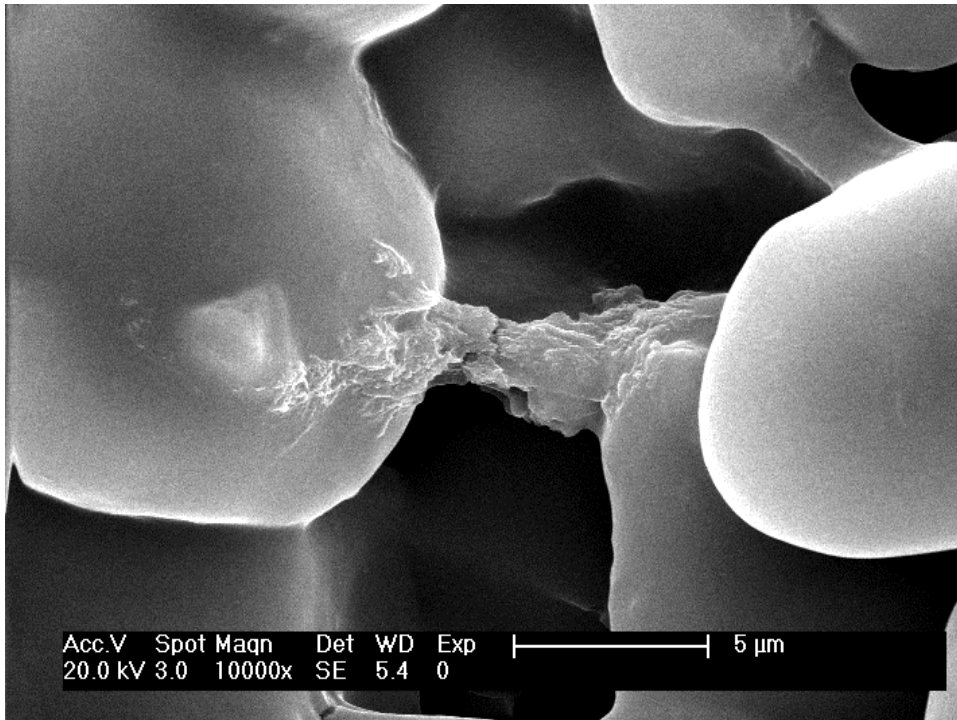


FIG. 1

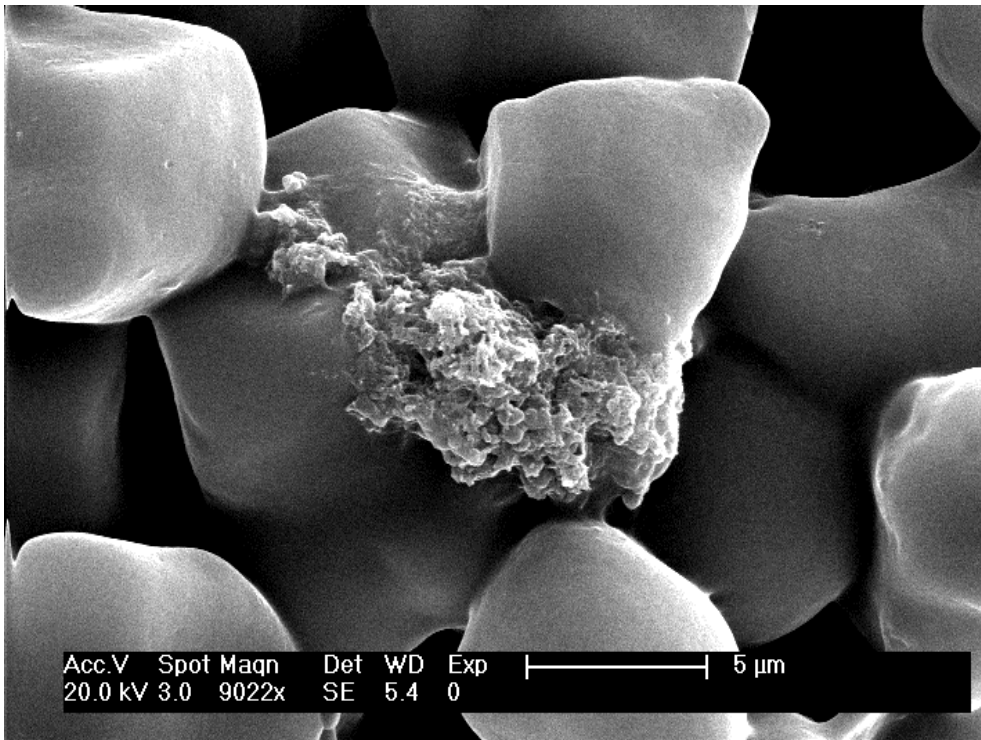


FIG. 2

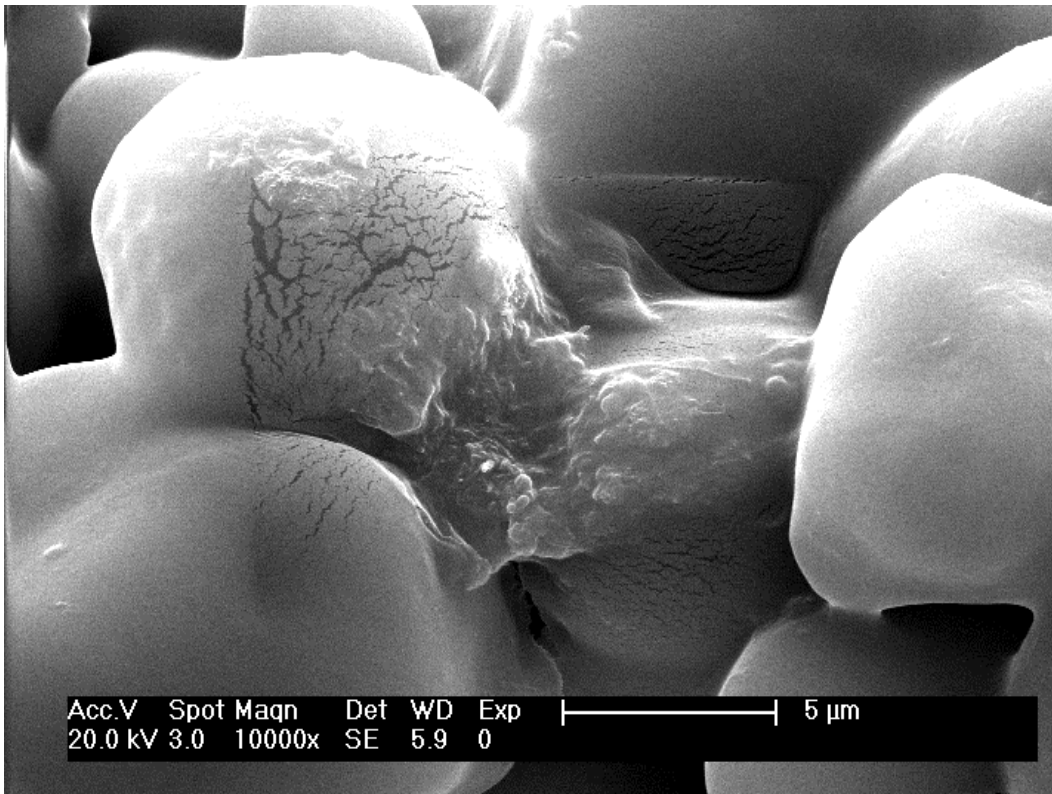


FIG. 3

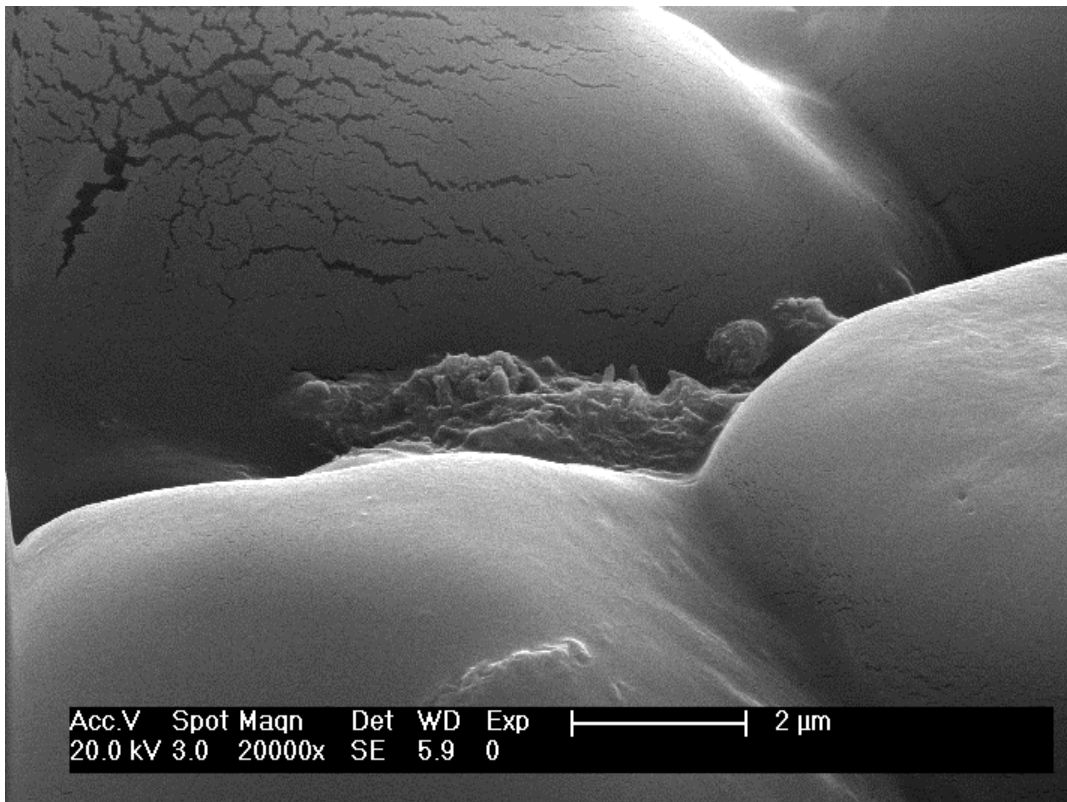


FIG. 4

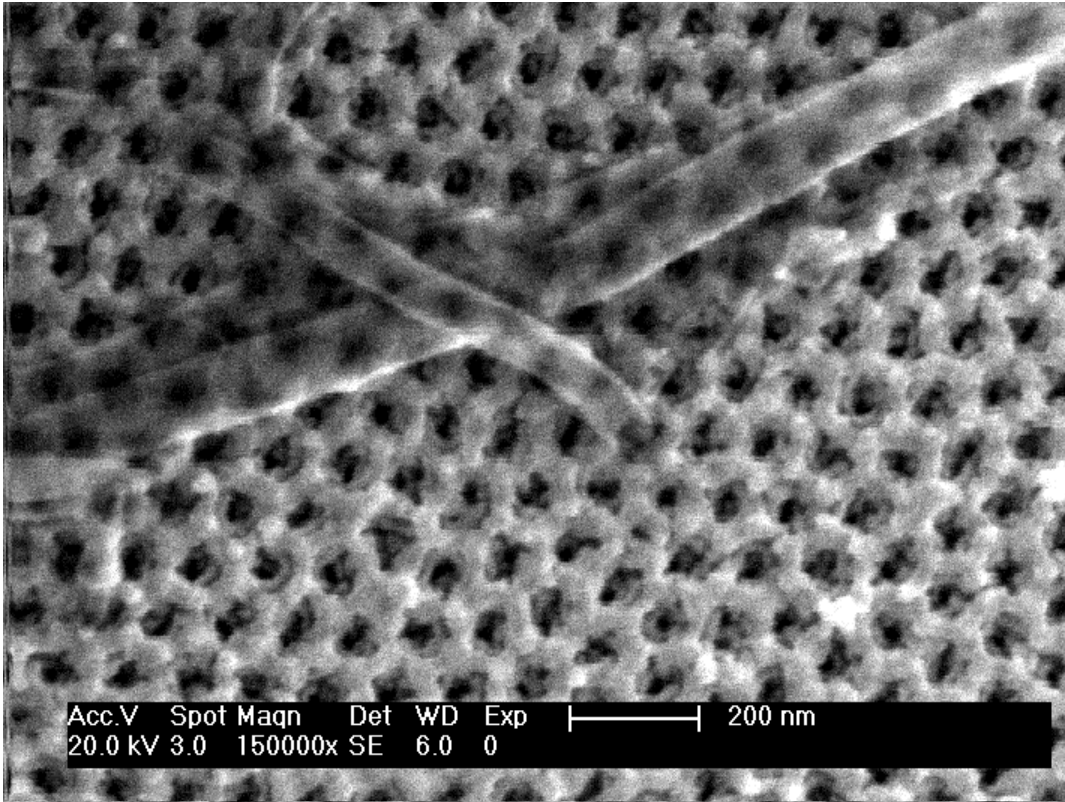


FIG. 5

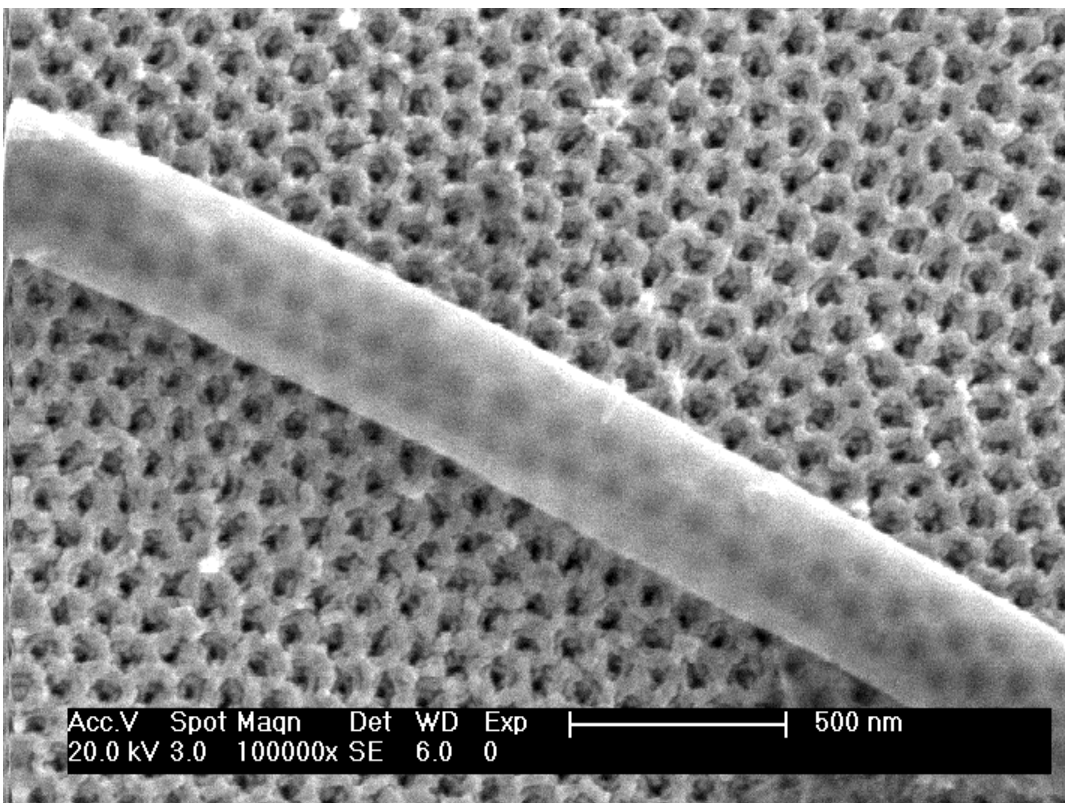


FIG. 6