

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 085**

51 Int. Cl.:

B44C 5/04 (2006.01)

D21H 17/28 (2006.01)

D21H 17/35 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 19/58 (2006.01)

D21H 27/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08761274 .3**

96 Fecha de presentación: **20.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2158096**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2010**

54 Título: **Producto preimpregnado**

30 Prioridad:
28.06.2007 DE 102007030102

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.06.2012

73 Titular/es:
Schoeller Technocell GmbH & Co. KG
Burg Gretesch
49086 Osnabrück, DE

72 Inventor/es:
WICHER, Martina y
STANDKE, Mirko

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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

ES 2 382 085 T3

DESCRIPCIÓN

Producto preimpregnado

La invención se refiere a productos preimpregnados y a productos impregnados decorativos o a materiales de recubrimiento decorativos que pueden obtenerse a partir de los mismos.

- 5 Los materiales de recubrimiento decorativos, los denominados papeles decorativos o láminas decorativas, se usan preferentemente para el recubrimiento de superficies en la fabricación de muebles y en la construcción de interiores, especialmente suelos laminados. Por papel decorativo/lámina decorativa se entienden papeles impregnados de resina sintética o tratados en superficie e impregnados de resina sintética, impresos o no impresos. Los papeles decorativos/láminas decorativas se encolan o pegan a una placa de soporte.
- 10 Según el tipo de proceso de impregnación se diferencia entre papeles decorativos/láminas decorativas con macho de papel completamente impregnado y los denominados productos preimpregnados, en los que el papel se impregna sólo parcialmente en la máquina papelera en línea o fuera de línea. Ninguno de los preimpregnados conocidos hasta el momento, que contienen resinas duroplásticas que contienen formaldehído o aglutinantes de acrilato pobres en formaldehído, satisface todos los requisitos que se le exigen, tales como una adecuada imprimibilidad, una elevada resistencia a la separación de las capas, una adecuada capacidad de adhesión y una adecuada capacidad de barnizado.
- 15

Para el pegado de las láminas decorativas en materiales de madera tales como tableros de aglomerado o placas de MDF se usan habitualmente colas de urea o colas de poli(acetato de vinilo) (PVAC).

El pegado de las láminas decorativas no siempre está garantizado.

- 20 Los materiales estratificados (*High Pressure Laminates*) son laminados que se generan mediante compactación de varios papeles impregnados, estratificados uno sobre otro. La construcción de estos materiales estratificados consiste en general en una hoja de apoyo (*Overlay*) transparente generada con la mayor resistencia superficial un papel decorativo impregnado de resina y uno o varios papeles Kraft con resina fenólica. Como base para ello se usan por ejemplo placas de fibra dura y placas de virutas de madera así como madera contrachapada.
- 25 En el caso de los laminados fabricados según el procedimiento de ciclo corto (*Low Pressure Laminates*) se compacta el papel decorativo impregnado con la resina sintética directamente con una base, por ejemplo un tablero de partículas, con la aplicación de una baja presión.

El papel decorativo usado en los materiales de recubrimiento mencionados anteriormente se usa blanco o de color con o sin impresión adicional.

- 30 En cuanto a las propiedades técnicas de aplicación los denominados papeles soporte decorativos que sirven como materiales de partida, deben satisfacer determinados requisitos. Entre estos figuran una alta opacidad para la mejor cubrición de la base, una formación uniforme y gramaje de la hoja para una captación de la resina uniforme, una alta resistencia a la luz, una alta pureza y uniformidad del color para una reproducibilidad adecuada del patrón de impresión, una alta resistencia en estado húmedo para un proceso de impregnación sin rozamiento, un poder de absorción correspondiente para obtener el grado de saturación de resina necesario, resistencia en estado seco, que es necesaria en los procesos de rebobinado en la máquina papelera y en la impresión en la máquina de impresión. Asimismo, la resistencia a la separación de las capas es de especial importancia, dado que es una medida de cómo de adecuadamente puede procesarse el papel soporte decorativo. Así no puede deshilacharse el papel decorativo/lámina decorativa encolado durante las etapas de mecanizado tales como serrar o taladrar.
- 35
- 40 Para generar una superficie decorativa se imprimen los papeles soporte decorativos. En primer lugar se usa el denominado procedimiento de impresión en huecogrado con rotación, en el que la imagen de impresión se transfiere al papel con ayuda de varios rodillos de grabado. Cada uno de los puntos de impresión se transferirá completamente o de la manera más intensa posible sobre la superficie de papel. Pero precisamente en la impresión en hueco grabado decorativa se transfiere a la superficie de papel sólo una pequeña parte de los puntos de retícula presentes en el rodillo de grabado. Se generan los denominados *Missing Dots*, es decir defectos. Con frecuencia el la tinta de impresión penetra demasiado profundamente en la estructura del papel, con lo que se reduce la intensidad de color. Los requisitos para una buena imagen de impresión con pocos defectos y una alta intensidad de color son una topografía superficial lo más lisa y homogénea posible y un comportamiento de recepción del color acorde de la superficie de papel.
- 45
- 50 Por este motivo los papeles soporte se alisan habitualmente con el denominado calandrado suave, en parte también el denominado calandrado Janus. Este tratamiento puede llevar a aplastar la superficie de papel y con ello a su densificación, lo que repercute de forma desventajosa sobre la capacidad de absorción de resina.

Las propiedades mencionadas anteriormente se ven influidas esencialmente por la impregnación del papel soporte decorativo, es decir por el tipo del agente de impregnación usado.

Las soluciones de resina de impregnación usadas habitualmente para la impregnación de los papeles soporte decorativos son resinas a base de resinas de urea, de melamina o fenólicas y que contienen formaldehído y dan lugar a productos quebradizos con malas resistencia al desgarre progresivo e imprimibilidad.

- 5 En los últimos tiempos ha de prestarse cada vez más atención a que las soluciones de resina de impregnación usadas para la impregnación de papeles soporte decorativos se encuentren libres de sustancias perjudiciales para la salud, especialmente libres de formaldehído.

En el documento DE 197 28 250 A1 se describe el uso de resinas libres de formaldehído a base de un copolímero de estireno/éster de ácido acrílico para la producción de productos preimpregnados libres de amarilleamiento. En este material es desventajoso que dé lugar a un producto con escasa resistencia a la separación de las capas.

- 10 Las soluciones de resina de impregnación libres de formaldehído para la impregnación de papeles soporte decorativos se describen también en los documentos EP 0 648 248 A1 y EP 0 739 435 A1. Éstas están compuestas preferentemente por un copolímero de estireno-éster de ácido acrílico y poli(alcohol vinílico). Sin embargo el papel impregnado con una solución de resina de impregnación de este tipo es también aún mejorable en cuanto a la resistencia a la separación de las capas.

- 15 El documento EP 1 176 255 A1 describe dispersiones que contienen almidón como aglutinante para el recubrimiento de papeles, para mejorar la imprimibilidad de los papeles.

- 20 El documento WO 2007/000420 A1 describe dispersiones de polímero que contienen almidón con un efecto de encolado mejorado sobre papeles que contienen alumbre. El documento EP 0 648 248 B1 describe una preparación acuosa para la impregnación de un papel soporte decorativo que contiene un copolímero de estireno-acrilato de etilo-acrilato de butilo y un aglutinante adicional, que puede ser por ejemplo cualquier almidón. El documento EP 0 739 435 B1 describe una preparación de resina de impregnación similar con cualquier polímero y un aglutinante soluble en agua, que puede ser almidón.

- 25 En el documento WO 01/11139 se propone una composición libre de formaldehído, compuesta por un aglutinante, una dispersión acuosa de polímero y glicoxal, que hace posible la fabricación de papeles decorativos resistentes a la separación de las capas. Sin embargo, el papel impregnado con esta composición no puede forrarse de manera tan adecuada.

Por lo tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un producto preimpregnado libre de formaldehído que no presente las desventajas mencionadas anteriormente y que se caracterice especialmente por una adecuada imprimibilidad y una alta resistencia a la separación de las capas.

- 30 Este objetivo se consigue mediante un producto preimpregnado que puede obtenerse mediante impregnación de un papel soporte con una solución de resina de impregnación, que contiene al menos un látex de polímero y al menos un almidón modificado, que presentan una distribución de peso molecular específica, expresada mediante un índice de polidispersidad M_w/M_n de 6 a 23.

El almidón modificado presenta la siguiente distribución de peso molecular específica de las moléculas de almidón:

- 35 - como máximo el 6 % en peso de las moléculas con un peso molecular de 0 a 1.000 g/mol,
 - del 5 al 20 % en peso de las moléculas con un peso molecular de 1.000 a 5.000 g/mol,
 - del 20 al 40 % en peso de las moléculas con un peso molecular de 5.000 a 25.000 g/mol,
 - del 20 al 45 % en peso de las moléculas con un peso molecular de 25.000 a 200.000 g/mol,
 - del 5 al 22 % en peso de las moléculas con un peso molecular de 200.000 a 1.000.000 g/mol,
 40 - del 0,5 al 5 % en peso de las moléculas con un peso molecular de más de 1.000.000 g/mol.

Como índice de polidispersidad se indica habitualmente la relación del peso molecular ponderado medio y el peso molecular numérico medio M_w/M_n . Éste proporcionar información sobre la amplitud de la curva de distribución de peso molecular específica.

- 45 La distribución de peso molecular específica de los almidones modificados se determinó con ayuda de cromatografía de permeación en gel (CPC) de manera habitual por el fabricante del almidón. El análisis por CPC se realizó con un cromatógrafo con columnas Shodex KS. El medio de elución fue NaOH 0,05 M a una velocidad de flujo de 1 ml/min. La calibración tuvo lugar con patrones de pululano con pesos moleculares conocidos.

Todos los almidones modificados usados según la invención se encuentran comercialmente disponibles. A este respecto se trata especialmente de almidones de maíz y de patata degradados térmicamente y de manera oxidativa.

- 50 Por producto preimpregnado se entienden según la invención papeles parcialmente impregnados con resina. La cantidad de la resina de impregnación asciende preferentemente a del 10 al 35 % en peso, sin embargo especialmente a del 12 al 30 % en peso con respecto al peso básico del papel soporte decorativo.

Se ha mostrado que la solución de resina de impregnación según la invención es especialmente bien adecuada, dado que no sólo lleva a la mejora de la resistencia a la separación de las capas de los papeles impregnados con la

- misma, sino que también posibilita resultados comparativamente buenos o incluso mejores en cuanto a otras propiedades tales como imprimibilidad, estado de barnizado o amarilleamiento, que el estado de la técnica. Además no aparecen los problemas normalmente habituales con el uso de aglutinante hidrófilos durante el forrado (pegado o encolado con la base) de los papeles impregnados. Esto significa que la solución de resina de impregnación según la invención posibilita la fabricación de productos preimpregnados con una capacidad de forrado adecuada. Una ventaja adicional consiste en que el producto preimpregnado puede fabricarse de manera rentable a altas velocidades de mecanizado.
- El látex de polímero puede ser preferentemente un copolímero de estireno tal como un copolímeros de estireno-éster de ácido acrílico, un copolímero de estireno-acetato de vinilo, un copolímero de estireno-butadieno o un copolímero de estireno-ácido maleico. Pero también pueden usarse mezclas de estos copolímeros. Se prefieren especialmente polímeros que presentan una alta autorreticulación. Pero también son adecuados polímeros que no presentan autorreticulación.
- En una forma de realización especial de la invención, la solución de resina de impregnación usada para la producción del producto preimpregnado según la invención contiene un estireno-éster de ácido acrílico libre de etilo.
- La relación de cantidades de almidón/látex de polímero en la solución de resina de impregnación asciende preferentemente de 80/20 a 20/80, se prefiere sin embargo una relación de cantidades de 45/55 a 65/35 y especialmente de 50/50 a 60/40, en cada caso con respecto a la masa de la resina de impregnación (hasta la desecación completa).
- En una forma de realización adicional de la invención la solución de resina de impregnación contiene pigmentos y/o materiales de relleno. La cantidad del pigmento y/o de la carga puede ascender a del 1 al 30 % en peso, especialmente del 2 al 20 % en peso. El dato de cantidades se refiere a la masa de aglutinante (hasta la desecación completa). Por el término aglutinante ha de entenderse la mezcla que contiene el látex de polímero y el almidón modificado.
- La solución de resina de impregnación usada para la fabricación de los productos preimpregnados según la invención presenta un contenido de sólidos total, con respecto al peso seco del 9 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso y de manera especialmente preferente del 26 al 30 % en peso.
- Durante la fabricación de la solución de resina de impregnación se prepara en primer lugar el almidón, que se disuelve en agua o bien en frío, es decir a de temperatura ambiente a como máximo 60 °C o bien se cuece a aproximadamente de 120 a 145 °C. A este respecto se genera una suspensión de aproximadamente el 40 al 45 % con un valor de pH de aproximadamente 5 a 6. En la etapa siguiente tiene lugar, considerando el contenido de sólidos deseado y la relación de cantidades de almidón/látex, la adición de una dispersión de látex de aproximadamente el 50 %, con un valor de pH de 5 a 10. En una etapa adicional puede tener lugar una adición de pigmento o de carga.
- Los papeles soporte decorativos que van a impregnarse son aquellos que no han experimentado ni un encolado en la masa ni un encolado superficial. Se componen esencialmente por celulosas, pigmentos y materiales de relleno y aditivos habituales. Los aditivos habituales pueden ser agentes de resistencia en húmedo, agentes de retención y agentes de fijación. Los papeles soporte decorativos se diferencian de los papeles habituales por el porcentaje de carga o contenido de pigmento muy elevados y la ausencia de un encolado de la masa o encolado superficial en el papel.
- El papel soporte que va a impregnarse según la invención puede contener un alto porcentaje de un pigmento o de una carga. El porcentaje de la carga en el papel soporte puede ascender hasta el 55 % en peso, especialmente del 8 al 45 % en peso, con respecto al peso básico. Los pigmentos y materiales de relleno adecuados son por ejemplo dióxido de titanio, talco, sulfuro de zinc, caolín, óxido de aluminio, carbonato de calcio, corindón, silicatos de aluminio y de magnesio o sus mezclas.
- Como celulosas para la producción de los papeles soporte pueden usarse celulosas de madera de coníferas (celulosas de fibra larga) y/o celulosas de árboles de fronda (celulosas de fibra corta). También pueden usarse fibras de algodón y mezclas de las mismas con las clases de celulosa mencionadas anteriormente. Se prefiere especialmente por ejemplo una mezcla de celulosas de madera de coníferas/madera de árboles de fronda en la relación de 10:90 a 90:10, especialmente de 20:80 a 80:20. Pero también ha resultado ser ventajoso el uso del 100 % en peso de celulosa de madera de árboles de fronda. Los datos de cantidades se refieren a la masa de las celulosas (hasta la desecación completa).
- Preferentemente, la mezcla de celulosas puede contener un porcentaje de fibras de celulosa catiónicamente modificadas de al menos el 5 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de celulosas. Ha resultado ser especialmente ventajoso un porcentaje del 10 al 50 % en peso, especialmente del 10 al 20 % en peso de la celulosa catiónicamente modificada en la mezcla de celulosas. La modificación catiónica de las fibras de celulosa puede tener lugar mediante reacción de las fibras con una resina de epiclorhidrina y una amina terciaria o mediante reacción con cloruros de amonio cuaternario tales como cloruro de clorhidroxipropiltrimetilamonio o cloruro de gliciltrimetilamonio. Las celulosas catiónicamente modificadas así como su fabricación se conocen por ejemplo por

DAS PAPIER, número 12 (1980) páginas 575-579.

Los papeles soporte pueden fabricarse en una máquina papelera Fourdrinier o una máquina papelera Yankee. Para ello puede molerse la mezcla de celulosas a una consistencia del 2 al 5 % en peso hasta un grado de molienda de 10 a 45°SR. En una cuba de mezclado pueden añadirse los materiales de relleno tales como dióxido de titanio y talco, y los agentes de resistencia en húmedo y mezclarse adecuadamente con la mezcla de celulosas. La materia consistente así obtenida puede diluirse hasta una consistencia de aproximadamente el 1 % y si es necesario añadirse agentes auxiliares adicionales tales como agentes de retención, desespumantes, sulfato de aluminio y otros agentes auxiliares mencionados anteriormente. Esta materia diluida se conduce a través del alimentador de pasta de la máquina papelera hasta la sección de tamices. Se forma un velo de fibras y tras la deshidratación se obtiene el papel soporte, que se seca adicionalmente a continuación. Los pesos básicos de los papeles generados pueden ascender a de 15 a 300 g/m². Sin embargo son especialmente adecuados papeles soporte con un peso básico de 40 a 100 g/m².

La aplicación de la solución de resina de impregnación que va a usarse según la invención puede tener lugar en la máquina papelera o fuera de línea mediante pulverización, impregnación, aplicación con rodillo o extensión (rasqueta). Se prefiere especialmente una aplicación a través de prensas encoladoras o prensas de películas.

El secado de los papeles impregnados tiene lugar de manera habitual con ayuda de secadoras de IR o de rodillos en un intervalo de temperatura de 120 a 180 °C hasta una humedad residual del 2 al 6 %.

Tras el secado pueden imprimirse y barnizarse también los papeles así impregnados (productos preimpregnados) y a continuación forrarse según procedimientos habituales sobre distintos sustratos, por ejemplo tableros de conglomerado o tableros de fibras.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención. Los datos en porcentaje en peso se refieren al peso de la celulosa, siempre que no se indique lo contrario. La relación de cantidades significa la relación de las masas o la relación en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó una suspensión de celulosa, moliéndose una mezcla de celulosas a partir del 80 % en peso de celulosa de eucalipto y el 20 % en peso de sulfatocelulosa de pino con una consistencia del 5 % hasta un grado de molienda de 33°SR (Schopper-Riegler). A continuación tuvo lugar la adición del 1,8 % en peso de resina de epiclorhidrina como agente de resistencia en húmedo. Esta suspensión de celulosa se ajustó con sulfato de aluminio a un valor de pH de 6,5. Después se añadió a la suspensión de celulosa una mezcla del 30 % en peso de dióxido de titanio y el 5 % en peso de talco, el 0,11 % en peso de un agente auxiliar de retención y el 0,03 % en peso de un desespumante y se preparó un papel soporte decorativo con un peso básico de aproximadamente 50 g/m² y un contenido de ceniza de aproximadamente el 23 % en peso. Los datos de pesos se refieren al peso de la celulosa (hasta la desecación completa).

Este papel soporte se impregnó por ambos lados en una prensa encoladora con una solución acuosa de resina de aproximadamente el 25 % en peso de contenido de sólidos, que contenía almidón modificado C-Film 07324 (almidón I, tabla 1) y copolímeros de acrilato de n-butilo-estireno (Acronal® S 305 D) en una relación de cantidades de 80:20. Para ello se preparó en primer lugar una mezcla madre de almidón al 45 % y se diluyó con agua hasta una concentración del 25 % en peso. Entonces se añadió la cantidad correspondiente de la dispersión acuosa de polímero al 50 % y se diluyó con agua la solución de polímero obtenida hasta un contenido de sólidos del 25 % en peso.

El papel impregnado se secó a continuación a una temperatura de aproximadamente 120 °C hasta una humedad residual del 2,5 %. La cantidad de aplicación tras el secado ascendió a 10 g/m².

Ejemplo 2

El papel soporte del ejemplo 1 se impregnó por medio de prensa encoladora con una solución acuosa de resina que contenía almidón modificado I y copolímero de acrilato de n-butilo-estireno (Acronal® S 305 D) en una relación de cantidades de 60:40, con tres cantidades de aplicación distintas. El contenido de sólidos de la solución de resina ascendió al 26 % en peso. Los papeles impregnados se secaron a continuación a una temperatura de aproximadamente 120 °C hasta una humedad residual del 2,5 %. Las cantidades de aplicación tras el secado ascendieron a 7 g/m² (ejemplo 2A), 10 g/m² (ejemplo 2B) y 14 g/m² (ejemplo 2C).

Ejemplo 3

El papel soporte del ejemplo 1 se impregnó por medio de prensa encoladora con una solución acuosa de resina con un contenido de sólidos del 27 % en peso, que contiene almidón modificado I y copolímero de acrilato de n-butilo-estireno (Acronal® S 305 D) en una relación de cantidades de 50:50. El papel impregnado se secó a continuación a

una temperatura de aproximadamente 120 °C hasta una humedad residual del 2,5 %. La cantidad de aplicación tras el secado ascendió a 10 g/m².

Ejemplo 4

- 5 El papel soporte del ejemplo 1 se impregnó por medio de prensa encoladora con una solución acuosa de resina con un contenido de sólidos del 25 % en peso, que contiene almidón modificado I y copolímero de acrilato de n-butilo-estireno (Acronal® S 305 D) en una relación de cantidades de 20:80. El papel impregnado se secó a continuación a una temperatura de aproximadamente 120 °C hasta una humedad residual del 2,5 %. La cantidad de aplicación tras el secado ascendió a 10 g/m².

Ejemplo 5

- 10 El papel soporte del ejemplo 1 se impregnó por medio de prensa encoladora con una solución acuosa de resina con un contenido de sólidos del 25 % en peso, que contiene almidón modificado C-Film 07311 (almidón II, véase la tabla 1) y copolímero de acrilato de n-butilo-estireno (Acronal® S 305 D) en una relación de cantidades de 60:40. El papel impregnado se secó a continuación a una temperatura de aproximadamente 120 °C hasta una humedad residual del 2,5 %. La cantidad de aplicación tras el secado ascendió a 10 g/m².

Ejemplo 6

El papel soporte del ejemplo 1 se impregnó por medio de prensa encoladora con una solución acuosa de resina con un contenido de sólidos del 25 % en peso, que contiene almidón modificado C-Film 07302 (almidón III, véase la tabla 1) y copolímero de acrilato de n-butilo-estireno (Acronal® S 305 D) en una relación de cantidades de 60:40.

- 20 El papel impregnado se secó a continuación a una temperatura de aproximadamente 120 °C hasta una humedad residual del 2,5 %. La cantidad de aplicación tras el secado ascendió a 10 g/m².

Ejemplo 7

El papel soporte del ejemplo 1 se impregnó por medio de prensa encoladora con una solución acuosa de resina que contenía un almidón modificado I y un copolímero de estireno-acrilato de butilo hidrofobizado (**Cartacoat® B 641**) en una relación de cantidades de 60:40. El contenido de sólidos de la solución de resina ascendió al 26 % en peso. El

- 25 El papel impregnado se secó a continuación a una temperatura de aproximadamente 120 °C hasta una humedad residual del 2,5 %. La cantidad de aplicación tras el secado ascendió a 10 g/m².

Ejemplo 8

El papel soporte del ejemplo 1 se impregnó por medio de prensa encoladora con una solución acuosa de resina que contenía almidón modificado I y un copolímeros de estireno-acrilato de n-butilo (Acronal® S 305 D) en una relación de cantidades de 60:40 así como dióxido de titanio en una cantidad del 15 % en peso (con respecto al porcentaje de aglutinante (hasta la desecación completa)). El contenido de sólidos de la solución de resina ascendió al 28 % en peso. El papel impregnado se secó a continuación a una temperatura de aproximadamente 120 °C hasta una

- 30 humedad residual del 2,5 %. La cantidad de aplicación tras el secado ascendió a 10 g/m².

Ejemplo de comparación V1

- 35 El papel soporte del ejemplo 1 se impregnó por medio de prensa encoladora con una solución acuosa de resina que contenía una dextrina (véase la tabla 1) y copolímero de acrilato de n-butilo-estireno (Acronal® S 305 D) en una relación de cantidades de 60:40. El contenido de sólidos de la solución de resina ascendió aproximadamente al 26 % en peso. El papel impregnado se secó a continuación a una temperatura de aproximadamente 120 °C hasta una humedad residual del 2,5 %. La cantidad de aplicación tras el secado ascendió a 10 g/m².

Ejemplo de comparación V2

El papel soporte del ejemplo 1 se impregnó por medio de prensa encoladora con una solución acuosa de resina que contenía almidón modificado C-Film 07380 (almidón IV, véase la tabla 1) y copolímero de estireno-acrilato de butilo (Acronal® S 305 D) en una relación de cantidades de 60:40. El contenido de sólidos de la solución de resina ascendió aproximadamente al 26 % en peso. El papel impregnado se secó a continuación a una temperatura de

- 45 aproximadamente 120 °C hasta una humedad residual del 2,5 %. La cantidad de aplicación tras el secado ascendió a 10 g/m².

Ejemplo de comparación V3

El papel soporte del ejemplo 1 se impregnó por medio de prensa encoladora con una solución acuosa de resina que contenía poli(alcohol vinílico) (Mowirol® 4-98) y copolímero de estireno-acrilato de butilo (Acronal® S 305 D) en una

- 50 relación de cantidades de 20: 80. El contenido de sólidos de la solución de resina ascendió aproximadamente al 27 % en peso.

El papel impregnado se secó a continuación a una temperatura de aproximadamente 120 °C hasta una humedad residual del 2,5 %. La cantidad de aplicación tras el secado ascendió a 10 g/m².

La siguiente tabla 2 muestra los resultados de los ensayos de los papeles tratados según la invención en comparación con el estado de la técnica. Se sometieron a prueba las siguientes propiedades:

5 Resistencia z (como medida de la resistencia a la separación de las capas)

La resistencia z (resistencia a la tracción) en perpendicular a al superficie de papel se determinó según TGL 25290/11 (*Institut für Technologie der EPH* en Zürich), un método habitual para papeles decorativos. Para ello se troquelaron en primer lugar a partir del producto preimpregnado que va a someterse a prueba probetas con un diámetro de 20 mm y se llevaron cada una entre dos superficies de cilindro y se pegaron con estas superficies y se endurecieron. Los cuerpos de ensayo así generados se sujetaron en el dispositivo de sujeción en perpendicular al plano de la hoja y se sometieron a una carga en aumento hasta la rotura. La resistencia a la tracción se calculó tal como sigue:

$$\sigma \approx 1B = F_{\max} / A$$

- 15 $\sigma \approx 1B$ - fuerza de tracción en perpendicular la plano de la hoja en MPa (N/mm²)
 $F_{\max}$ - fuerza a la rotura del cuerpo de ensayo en N
 A - superficie del cuerpo de ensayo en mm² (314 mm² a d = 20 mm)

Imprimibilidad

La valoración visual tuvo lugar según el catálogo de referencias, notas: 1 (muy buena) bis 6 (muy mala)

Estado de barnizado (valoración visual)

20 La valoración tuvo lugar mediante la comparación con el estado de la técnica (producto preimpregnado de Arjo Wiggins, ejemplo de comparación 3). Para ello se pintaron los patrones de producto preimpregnado con un barniz SH habitual para este fin (SH-Primer/resistente al agua, barniz con catalizador ácido incorporado) en una cantidad del 12 g/m². Las superficies barnizadas se valoraron a continuación con luz oblicua y se compararon entre sí.

Amarilleamiento (determinación del valor Δb)

25 El índice de amarilleamiento se determinó según la norma DIN 6167. Éste proporciona la variación del valor de amarillo de una muestra con la influencia de la temperatura durante un intervalo de tiempo determinado. Es la diferencia del denominado valor de amarillo Δb de la muestra tratada y no tratada.

Los valores b se midieron con el aparato de medición de color SF 600 (Datacolor) a D65 10°.

30 Tal como puede verse en la tabla 2 los productos preimpregnados según la invención presentan una mayor resistencia en la dirección z y una mejor imprimibilidad. El comportamiento de amarilleamiento, especialmente a mayores temperaturas, se mejora asimismo en los productos preimpregnados según la invención. El estado de barnizado es mejor o comparativamente bueno en comparación con los productos preimpregnados habituales.

Tabla 1 Almidones modificados

Distribución MG g/mol	Almidón I	Almidón II	Almidón III	Almidón IV	Dextrina (Licopol de Südstärke)
0 -1.000	3,90	4,42	1,83	12,20	8,54
1.000 -5.000	14,54	16,36	7,63	34,41	33,88
5.000 -25.000	36,56	28,68	22,59	47,50	48,98
25.000 -200.000	38,85	35,54	42,74	5,89	8,61
200.000 -1.000.000	5,60	12,5	20,71	0,00	0,00
1.000.000-5.000.000	0,56	2,48	4,50	0,00	0,00
> 5.000.000	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Índice de polidispersidad	11,2	22,3	19,0	4,2	3,4

Tabla 2 Resultados de ensayo

Ensayo	Ejemplos												
	1	2A	2B	2C	3	4	5	6	7	8	V1	V2	V3
Resistencia z	8	8	8	8	8	8	8	8	8,5	7,5	7	7	7
Imprimibilidad	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1,5	3	2	4
Estado de barnizado	mejor	mejor	mejor	mejor	mejor	bueno	mejor	mejor	mejor	mejor	bueno	bueno	bueno
Amarilleamiento Δb 140 °C – 190 °C	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,5	1,5	1,2	1,5	2,0	1,7	1,5
Amarilleamiento Δb 140 °C – 210 °C	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,2	3,2	2,7	2,9	4,0	3,5	3,6

REIVINDICACIONES

1. Producto preimpregnado, que puede obtenerse mediante impregnación de un papel soporte decorativo con una solución de resina de impregnación, **caracterizado porque** la solución de resina de impregnación contiene al menos un látex de polímero y al menos un almidón modificado con una distribución de peso molecular específica, en la que el peso molecular de las moléculas de almidón se distribuye de la siguiente manera:
5
 - como máximo el 6 % en peso de las moléculas con un peso molecular de 0 a 1.000 g/mol,
 - del 5 al 20 % en peso de las moléculas con un peso molecular de 1.000 a 5.000 g/mol,
 - del 20 al 40 % en peso de las moléculas con un peso molecular de 5.000 a 25.000 g/mol,
 - del 20 al 45 % en peso de las moléculas con un peso molecular de 25.000 a 200.000 g/mol,
 - 10
 - del 5 al 22 % en peso de las moléculas con un peso molecular de 200.000 a 1.000.000 g/mol,
 - del 0,5 al 5 % en peso de las moléculas con un peso molecular de más de 1.000.000 g/mol.
2. Producto preimpregnado según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el látex de polímero es un copolímero de estireno-éster de ácido (met)acrílico.
3. Producto preimpregnado según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** el látex de polímero es un estireno-acrilato de butilo.
15
4. Producto preimpregnado según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la relación de cantidades de almidón/látex de polímero asciende a de 20/80 a 80/20, con respecto a la masa de la resina de impregnación (hasta la desecación completa).
5. Producto preimpregnado según la reivindicación 4, **caracterizado porque** la relación de cantidades asciende a de 45/55 a 65/35, con respecto a la masa de la resina de impregnación (hasta la desecación completa).
20
6. Producto preimpregnado según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la solución de resina de impregnación contiene del 1 al 30 % en peso de un pigmento y/o de una carga, con respecto a la masa de aglutinante (hasta la desecación completa).
7. Producto preimpregnado según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el pigmento puede ser dióxido de titanio, caolín, bentonita y/o carbonato de calcio.
25
8. Producto preimpregnado según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la solución de resina de impregnación presenta un contenido de sólidos del 9 al 40 % en peso.
9. Producto preimpregnado según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la cantidad de la resina de impregnación asciende a del 10 al 35 % del peso básico del papel soporte decorativo.
- 30 10. Papel decorativo o material de recubrimiento decorativo, que puede obtenerse a partir de un producto preimpregnado según una de las reivindicaciones 1 a 9.