

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 712**

51 Int. Cl.:

**D21H 27/26** (2006.01)

**B44C 5/04** (2006.01)

**D21H 27/28** (2006.01)

**D21H 17/68** (2006.01)

**D21H 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2013 PCT/IB2013/059796**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14068502**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2013 E 13792759 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2914776**

54 Título: **Papel decorativo para estratificados**

30 Prioridad:

**30.10.2012 FR 1260341**

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

**12.07.2017**

73 Titular/es:

**MUNKSJÖ ARCHES (100.0%)**

**48, route de Remiremont**

**88380 Arches, FR**

72 Inventor/es:

**PERRIN, CLAUDE y**

**VILLAUME, HÉLÈNE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 623 712 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

Papel decorativo para estratificados

5 La presente invención se refiere al campo de los papeles decorativos.

En particular, la invención se refiere a un papel decorativo, también denominado papel de decoración u hoja decorativa, conveniente para la impresión por chorro de tinta, a un procedimiento de fabricación de tal papel y a un estratificado que comprende tal papel.

10 Desde hace muchos años, se emplean unos paneles o perfilados decorativos estratificados (también denominados "estratificados") como materiales en las casas y los locales comerciales e industriales. Las aplicaciones típicas de tales estratificados son los revestimientos de suelos, en particular los que imitan el parquet, los revestimientos de muebles, de tableros de mesas o las sillas, entre otros.

15 Existen dos grandes tipos de "estratificados" decorativos: los denominados de alta-presión (HPL; High-Pressure Laminates) y los denominados de baja-presión (LPL; Low-Pressure Laminates).

20 Se producen los estratificados decorativos de alta presión a partir de un cuerpo constituido de hojas impregnadas de resina. Estas hojas son generalmente de papel kraft y han sido impregnadas de una resina termoendurecible, generalmente de una resina fenólica.

25 Después de impregnar las hojas con resina, se secan, se cortan y después de apilan las unas sobre las otras. El número de hojas en la pila depende de aplicaciones y varía típicamente entre 3 y 9, pero puede ser superior. En la pila de hojas que constituye el cuerpo, se coloca después un papel decorativo, éste es en general una hoja de papel que lleva un motivo impreso o color, o que comprende unas partículas decorativas, impregnadas de una resina termoendurecible, seleccionada entre las resinas de melamina-formaldehído, de urea-formaldehído, de benzoguanamina-formaldehído o de papel de poliéster insaturado.

30 En general, se coloca encima del papel decorativo una hoja protectora, denominada "overlay", desprovista de motivos y de aspecto transparente en el estratificado final, para mejorar la resistencia a la abrasión del estratificado. La pila de hojas impregnadas se coloca después en una prensa de estratificar cuyas placas están provistas de una chapa que confiere el estado de superficie buscado en el estratificado. Después, se densifica la pila por calentamiento, a una temperatura del orden de 110°C a 170°C, y por prensado, a una presión del orden de 5,5 MPa a 11 MPa, durante aproximadamente 25 a 60 minutos, para obtener una estructura unitaria.

35 Se fija después esta última en un soporte de base; por ejemplo se pega en un panel de partículas aglomeradas, en particular de partículas de madera aglomeradas.

40 Es posible obtener unos estratificados de alta presión según un procedimiento denominado sin impregnación o "dry process" que consiste en utilizar un papel de decoración no impregnado con resina termoendurecible, generalmente colocado en forma de emparedado entre un papel barrera impregnado con resina posicionado debajo, y una hoja protectora overlay también impregnada con resina y posicionada encima. Existen unas variantes en las que la hoja overlay no está colocada encima, sino debajo. La impregnación del papel decorativo con la resina se produce cuando una presión se ejerce sobre el apilamiento de las diferentes hojas, por difusión de la resina fuera de las hojas de los papeles barrera y overlay con las que el papel decorativo está en contacto o cerca.

45 Además de los procedimientos de alta presión y de baja presión, existe un procedimiento de estratificación en continuo denominado CPL (continuous pressed laminates), que es similar al procedimiento de alta presión, pero en el que se utilizan unos papeles impregnados desenrollados desde bobinas en lugar de hojas precortadas.

50 Se producen los estratificados decorativos denominados de baja presión utilizando únicamente una hoja decorativa impregnada con resina termoendurecible, y eventualmente una hoja overlay, que se estratifica directamente sobre el soporte de base durante un ciclo corto, siendo la temperatura del orden de 160 a 175°C y la presión de 1,25 MPa a 3 MPa.

55 El papel decorativo utilizado para la fabricación de estratificados es, en general, una hoja de papel realizada sobre una máquina de papel. Un papel decorativo se utiliza generalmente para conferir un aspecto estético particular al soporte estratificado en el que se deposita, pudiendo este aspecto resultar de la impresión en el papel de un motivo decorativo.

60 Ahora bien, este motivo decorativo, que consiste tradicionalmente en imitar el aspecto de un material natural, como la madera o el mármol, ha tomado formas más diversificadas debido a la demanda, con el fin de adaptarse a las necesidades y a los deseos de los clientes. Este incremento en la variedad de motivos está acompañado, por el contrario, de una reducción de las cantidades a producir.

65

Este fenómeno de personalización de las decoraciones y de producción en pequeña serie no ha sido sin consecuencias sobre las dificultades encontradas por los fabricantes de papeles decorativos. En efecto, para unas producciones de motivos simples en producción en masa, las técnicas de impresión tales como el heliograbado presentaba la ventaja de imprimir a gran escala a altas velocidades. Ahora bien, estas técnicas de impresión no resultan rentables para series pequeñas; además, el resultado de la impresión obtenida no es suficiente para motivos complejos que exigen una alta resolución.

Entre las técnicas de impresión suficientemente flexibles para fabricar pequeñas cantidades bajo demanda, la impresión por chorro de tinta es la técnica más adecuada para las necesidades de los papeles de decoración. Además de la simplicidad de realización y el coste asociado relativamente bajo, la impresión por chorro de tinta permite también obtener unas impresiones de mejor calidad, y en particular una muy buena definición de imagen y una fuerte densidad de color con un bajo consumo de tinta.

Sin embargo, la utilización de la técnica de impresión por chorro de tinta en la fabricación de papeles de decoración sigue estando confrontada con una dificultad principal relacionada con el procedimiento de obtención de los estratificados en sí.

En el proceso clásico de fabricación de los estratificados, el papel decorativo, en primer lugar, se imprime, después se impregna con resina y finalmente se prensa en caliente con su soporte a alta o baja presión. La etapa de impregnación necesita disponer de un papel decorativo que posea una resistencia elevada en estado húmedo, con el fin de conservar una resistencia suficiente después de su inmersión total en la resina, siendo esta preferentemente acuosa, así como una capacidad de adsorción de resina lo más elevada posible en el tiempo más corto posible. Estas características se obtienen generalmente utilizando unos papeles decorativos que poseen una porosidad muy alta.

La técnica de impresión por chorro de tinta se basa en la actualidad en el principio de una fijación de tinta en la superficie del sustrato a imprimir; este último debe, por lo tanto, para obtener una impresión clara y de alta calidad, tener una adsorción de tinta controlada. Así, los papeles habitualmente utilizados para la impresión por chorro de tinta fuera del ámbito de la fabricación de los estratificados para producir unas impresiones en color, unos gráficos o unos impresos de calidad fotográfica, presentan una superficie cerrada, producida por un revestimiento de resina sintética o un revestimiento estucado. Tales papeles no pueden por lo tanto ser convenientes para la preparación de estratificados, dado que no pueden ser impregnados de manera satisfactoria con una resina termoendurecible. Asimismo, estos papeles que no resultan de la categoría de los papeles de decoración no pueden ser convenientes para el procedimiento de estratificación sin impregnación ("dry process"), debido a la deslaminación de las diferentes capas que se produce durante unos ensayos de resistencia al vapor de agua y de inmersión en agua.

Parece también que los papeles decorativos utilizados en el pasado no pueden ser convenientes en este estado para una impresión por chorro de tinta debido a su gran porosidad, necesaria para una impregnación rápida y uniforme por la resina.

Unos papeles decorativos mejorados por un recubrimiento con una capa que comprende unas partículas fijadoras de tinta ya se han descrito, en particular, en las patentes EP 1 749 134 y EP 1 044 822.

La patente EP 1 044 822 describe la utilización de técnicas convencionales de recubrimiento que pueden dar lugar a una reducción sustancial de las propiedades de impregnación del papel con una resina debido a la penetración de la capa en el papel.

La patente EP 1 749 134 reivindica un procedimiento de revestimiento que permite obtener un papel de decoración imprimible por chorro de tinta sin reducción importante de sus propiedades de impregnación. Sin embargo, tal papel no es adecuado de manera totalmente satisfactoria para la realización de un estratificado de alta presión por el procedimiento de estratificación sin impregnación, debido a la deslaminación que se produce durante unos ensayos de resistencia al vapor de agua y de inmersión en el agua efectuados en los estratificados de alta presión.

La solicitud internacional WO 02/081228 describe una hoja de papel decorativo para estratificados por alta o baja presión, que comprende en su grosor unas partículas de sílice con el objetivo de mejorar la resistencia a la abrasión del papel. En esta perspectiva, las partículas de sílice utilizadas tienen un diámetro relativamente grande, que es demasiado basto para mejorar las propiedades de capacidad de impresión del papel.

Como lo muestra el estado de la técnica, la fabricación de un papel decorativo que permite una impresión por chorro de tinta de buena calidad y que presenta al mismo tiempo una capacidad de adsorción de resina elevada para fabricar unos estratificados de alta o baja presión supone conseguir responder a unas exigencias contradictorias.

Asimismo, la fabricación de un papel decorativo que permite una impresión por chorro de tinta de buena calidad que sea conveniente al mismo tiempo para la preparación de estratificados mediante un procedimiento de estratificación sin impregnación ("dry process") plantea importantes dificultades.

La invención pretende remediar los problemas encontrados en la técnica anterior por los papeles decorativos para estratificados proponiendo un papel decorativo que posea al mismo tiempo una buena capacidad de impresión en impresión por chorro de tinta y que sea adecuado para la realización por vía industrial de todo tipo de estratificados, con o sin impregnación previa del papel decorativo, en particular mediante la realización de los procedimientos de alta presión, baja presión o sin impregnación.

Así, la invención tiene por objeto un papel decorativo para estratificado decorativo de alta presión (HPL), baja presión (LPL) o estratificado en continuo (CPL), que comprende, repartidas en el grosor de dicho papel, unas partículas de carga que presenta una absorción de aceite relativamente elevada, preferentemente superior o igual al 80%. Estas partículas de carga pueden también ser denominadas por mal uso del lenguaje, partículas de "pigmento", aunque no aporten necesariamente color al papel.

De manera inesperada, la solicitante ha observado que era posible obtener unos papeles decorativos que poseen una buena capacidad de impresión en la impresión por chorro de tinta, y que pueden ser impregnados con una resina termoendurecible para la realización de estratificados de alta o baja presión tradicionales, o estratificado en continuo, o que pueden ser realizados en un procedimiento sin impregnación, incorporando en el papel decorativo una carga particular seleccionada por sus propiedades de absorción de aceite.

Como lo ponen en evidencia los resultados de los ensayos efectuados con los ejemplos de papeles de decoración detallados a continuación, los papeles decorativos según la invención presentan una buena capacidad de impresión en la impresión por chorro de tinta, sea cual sea la naturaleza de la tinta, acuosa, reticulable bajo UV o en solución en un disolvente orgánico o un eco-disolvente. Además, esta buena capacidad de impresión se obtiene sin la necesidad de depositar previamente en el papel una capa fijadora de tinta, lo que permite simplificar la fabricación del papel decorativo. Además, el papel decorativo según la invención se vuelve compatible con una impresión sobre una y/u otra de sus caras, lo que no es el caso de un papel decorativo según la técnica anterior, estucado sobre una cara. Finalmente, tal papel puede ser perfectamente conveniente para la preparación de estratificado sin impregnación.

La invención tiene también por objeto un papel decorativo que comprende, antes de su impregnación por una resina termoendurecible, al menos un motivo impreso sobre al menos una de sus caras. Tal motivo puede ser impreso por impresión por chorro de tinta, preferentemente con una tinta acuosa, una tinta reticulable bajo UV, una tinta con disolvente o con eco-disolvente.

Según también otro de sus objetos, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un papel decorativo, que comprende las etapas que consisten en:

- preparar una composición fibrosa de celulosa húmeda, e
- introducir en la composición fibrosa, en la parte húmeda de una máquina de papel, unas partículas de una carga según la invención.

Según también otro de sus objetos, la invención se refiere a un estratificado de alta, baja presión o estratificado en continuo, que comprende al menos un papel decorativo según la invención.

Según también otro de sus objetos, la invención se refiere a una utilización de partículas de una carga según la invención en un papel decorativo para estratificado decorativo de alta presión, de baja presión o estratificado en continuo, para mejorar la capacidad de impresión en la impresión por chorro de tinta de dicho papel decorativo.

#### Carga

En el sentido de la invención, se entiende designar por "partículas de carga" o "carga" unas partículas de un único tipo de material particular o una mezcla de partículas de diferentes tipos de materiales particulares. Preferentemente, la carga está constituida de un único material particular.

Las partículas de una carga conveniente para la invención presentan una absorción de aceite superior o igual al 80%, mejor superior o igual al 100%, preferentemente superior o igual al 150%, preferentemente superior o igual al 200%, y más preferiblemente superior o igual al 300%.

Las partículas de carga de la invención pueden presentar una absorción de aceite como máximo igual al 400%, incluso como máximo igual al 360%.

La propiedad de absorción de aceite de la carga según la invención se mide según la norma DIN ISO 787 parte 5.

Las partículas de la carga que son convenientes para la invención presentan preferentemente una superficie específica superior o igual a 10 m<sup>2</sup>/g, preferentemente superior o igual a 20 m<sup>2</sup>/g, preferentemente superior o igual a 50 m<sup>2</sup>/g, preferentemente superior o igual a 80 m<sup>2</sup>/g, preferentemente superior o igual a 100 m<sup>2</sup>/g, más

preferentemente superior o igual a 200 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente superior o igual a 300 m<sup>2</sup>/g.

Las partículas de la carga según la invención pueden presentar una superficie específica como máximo igual a 1000 m<sup>2</sup>/g, preferentemente como máximo igual a 800 m<sup>2</sup>/g.

5 La superficie específica de las partículas de una carga que es conveniente para la invención se mide mediante el método BET según la norma DIN 66132.

10 Las partículas de una carga que es conveniente para la invención pueden poseer un diámetro que varía de 0,5 a 10 μm, preferentemente que varía de 2 a 8 μm, y más particularmente que varía de 3 a 5 μm. Por "diámetro", se designa el diámetro del círculo circunscrito.

15 Las partículas de una carga que son convenientes para la invención presentan preferentemente un diámetro medio D50 que varía de 0,5 a 10 μm, preferentemente de 2 a 8 μm, y más preferentemente que varía de 3 a 5 μm.

Asimismo, unas partículas de carga que son convenientes para la invención pueden presentar un diámetro medio D50 que varía de 1 a 3 μm.

20 Las partículas de carga que son convenientes para la invención pueden presentarse en una forma seleccionada entre una forma laminar, una forma globular, una forma esférica, o cualquier forma intermedia entre las formas anteriormente definidas. Preferentemente, la forma de las partículas es sustancialmente esférica.

25 Preferentemente, las partículas de una carga que es conveniente para la invención presentan un índice de refracción  $n$  inferior a 1,9, y preferentemente que varía de 1,2 a 1,8, y más preferentemente que varía de 1,4 a 1,7, y más preferiblemente aún que varía de 1,5 a 1,6. Más preferentemente, las partículas de una carga que es conveniente para la invención poseen un índice de refracción  $n$  de aproximadamente 1,55.

30 La medición del índice de refracción se efectúa con la ayuda de un refractómetro, de los cuales el más conocido es el de Abbe.

Ventajosamente, las partículas de una carga de la invención se seleccionaran con el fin de obtener un índice de refracción igual al, o sustancialmente parecido, del índice de refracción de la resina termoendurecible destinada a impregnar el papel decorativo de la invención.

35 Así, entre una carga de la invención y una resina termoendurecible, la diferencia  $\Delta n$  entre los índices de refracción podrá ser inferior o igual a 0,5, mejor aún inferior o igual a 0,3, más preferentemente inferior o igual a 0,2, incluso inferior o igual a 0,1.

40 La identidad, o la similitud, de los valores del índice de refracción de la carga y del índice de refracción de la resina termoendurecible puede permitir conferir una transparencia incrementada al papel decorativo después de su impregnación por la resina.

45 Las partículas de una carga según la invención se pueden seleccionar entre unas partículas minerales, unas partículas orgánicas, y unas mezclas de éstas. Preferentemente, las partículas de la carga se seleccionan entre unas partículas minerales, o unas mezclas de éstas.

50 De manera muy particularmente preferida, las partículas minerales de una carga según la invención presentan una superficie específica superior o igual a 50 m<sup>2</sup>/g y una absorción de aceite superior o igual al 80%, preferentemente una superficie específica superior o igual 100 m<sup>2</sup>/g y una absorción de aceite superior o igual al 80%, más preferentemente una superficie específica superior o igual a 200 m<sup>2</sup>/g y una absorción de aceite superior o igual al 80%, preferentemente una superficie específica superior o igual a 200 m<sup>2</sup>/g y una absorción de aceite superior o igual al 150%, y más preferiblemente aún una superficie superior o igual a 300 m<sup>2</sup>/g y una absorción de aceite superior o igual al 200%.

55 Las partículas minerales de una carga según el pigmento de la invención se pueden seleccionar entre unas partículas de sílices amorfos, unas partículas de sílice precipitadas, unas partículas de tierras de diatomeas, unas partículas de silico-aluminatos, y unas mezclas de éstas. Preferentemente, tales partículas se seleccionan entre unas partículas de sílices amorfas, unas partículas de sílices precipitadas, unas partículas de silico-aluminatos, y unas mezclas de éstas. Más preferentemente, tales partículas se seleccionan entre unas partículas de sílices amorfas, y más particularmente aún, se seleccionan entre unas partículas de sílices amorfas, y unas mezclas de éstas.

65 Unas partículas de carga mineral que conviene a la invención se pueden seleccionar entre unas partículas de sílices amorfas o precipitadas de tipo Syloid<sup>®</sup> comercializadas por la compañía GRACE, unas partículas de tierra diatomeas de tipo Celite<sup>®</sup> comercializadas por la compañía World Minerals, o unas partículas de silico-aluminatos de tipo

Zeolex<sup>®</sup> comercializada por la compañía Huber Engineered Materials.

5 Ventajosamente, las partículas de una carga según la invención están presentes en una cantidad que varía del 3 al 40% en peso con respecto al peso seco total del papel, preferentemente que varía del 5 al 35%, más preferentemente del 8 al 30%, preferentemente que varía del 10 al 30%, más preferentemente que varía del 10 al 25%, más preferentemente aún que varía del 15 al 25%, y más preferiblemente que varía del 15 al 20% en peso con respecto al peso seco total del papel.

10 El peso de carga, para una carga mineral, de un papel de la invención se determina midiendo el porcentaje de cenizas del papel según la norma ISO 2144: 1997 corregido por la pérdida de ignición de la carga utilizado que debe ser conocida.

15 Un papel decorativo según la invención puede comprender un único tipo de partículas de una carga que sea conveniente para la invención, o una mezcla de diferentes tipos de partículas de cargas, por ejemplo al menos dos, incluso al menos tres, o también al menos cuatro tipos de partículas de cargas. Se entiende por "diferentes tipos de partículas de cargas" unas partículas de cargas que difieren entre sí por sus características de adsorción de aceite y/o de superficie específica.

20 Se entiende que cuando un papel decorativo según la invención comprende más de un tipo de partículas de una carga según la invención, en particular al menos dos, incluso al menos tres, o también al menos cuatro tipos distintos de partículas según la invención, es decir conformes en términos de absorción de aceite, las cantidades indicadas anteriormente deben comprenderse como dirigiéndose a la mezcla de estas partículas, y no a cada tipo de partícula tomada individualmente.

25 Según un modo de realización preferido, para una impresión por chorro de tinta con una tinta acuosa, un papel decorativo de la invención comprende ventajosamente unas partículas minerales de carga seleccionadas entre unas partículas de sílices amorfas, unas partículas de sílices precipitadas, unas partículas de silico-aluminatos, y unas mezclas de estas. Más preferentemente, se utiliza, en tal modo de realización, unas partículas de sílices amorfas, unas partículas de sílices precipitadas, o unas mezclas de éstas.

30 Ventajosamente, estas partículas se utilizan en una cantidad que varía del 15 al 25%, y preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 20% en peso con respecto al peso seco total del papel.

35 Según otro modo de realización preferido, para una impresión por chorro de tinta con una tinta UV reticulable, un papel decorativo de la invención comprende ventajosamente unas partículas minerales de carga seleccionadas entre unas partículas de sílices amorfas, unas partículas de sílices precipitadas, y unas mezclas de éstas.

40 Ventajosamente, estas partículas se utilizan en una cantidad que varía del 15 al 25% en peso con respecto al peso seco total del papel.

Las cantidades en partículas de carga anteriores se dan para un papel seco, antes de la impresión y antes de la impregnación de éste con una resina termoendurecible.

45 Las cargas, en particular las cargas minerales, utilizadas en la invención presentan preferentemente una neutralidad en términos de acidez o de alcalinidad frente a resinas termoendurecibles. Por neutralidad en términos de acidez o alcalinidad" de las cargas según la invención frente a resinas termoendurecibles se entiende designar el hecho de que las cargas no se comportan ni como unos ácidos ni como unas bases frente a resinas termoendurecibles.

50 Papel decorativo

Un papel decorativo según la invención puede presentar un gramaje que va de 20 a 100 g/m<sup>2</sup> y preferentemente de 40 a 80 g/m<sup>2</sup>.

55 El gramaje de las hojas se determina según la norma ISO 536 después del acondicionamiento según la norma ISO 187. Se trata del gramaje de la hoja antes de la impregnación con una resina termoendurecible.

Un papel decorativo según la invención comprende, repartidas en el grosor del papel, unas partículas de una carga, tales como se ha definido anteriormente.

60 A diferencia de un papel decorativo estucado según la técnica anterior, un papel según la invención comprende unas partículas de carga según la invención en su núcleo. Por el contrario, un papel decorativo estucado según la técnica anterior comprende unas partículas de cargas sólo en la capa depositada en la superficie.

65 El perfil de la distribución de las partículas en el grosor del papel puede depender de la manera cuyas partículas son introducidas en el papel.

El perfil de distribución de las partículas de carga en un papel de la invención muestra que estas están presentes en el sustrato papelerero.

5 El perfil de distribución de la carga en los papeles decorativos de la invención puede pasar por un máximo sustancialmente entre 1/4 y 3/4 del grosor total e del papel.

La distribución de las partículas de carga en el grosor del papel puede presentar un perfil de distribución creciente entre una cara del papel hacia la mitad del grosor de dicho papel.

10 El perfil de distribución de las partículas de carga puede presentar un máximo entre una cara y la mitad del grosor del papel.

La distribución de las partículas de carga puede ser anisótropa dentro del papel.

15 El perfil de distribución es no simétrico con respecto a un plano medio que corta el papel a mitad de grosor.

El perfil de distribución de las partículas de carga en el grosor de un papel de la invención presenta un mínimo del lado de la cara del papel en contacto con la tela o superficie de formación y un máximo del lado de la cara opuesta.

20 La determinación de un perfil medio de distribución de las partículas de carga en un papel se puede efectuar por análisis de imágenes de microscopía electrónica tomada en modo de detección de los electrones retrodifundidos o de cartografías elementales adquiridas en microanálisis X en MEB (microscopio de barrido electrónico). Se preparan unos cortes de papel de tal manera que puedan observarse varios centímetros de muestra. Se adquieren varias decenas de imágenes a lo largo de estos cortes, en general, son suficientes una treintena, y después se tratan por  
25 análisis de imagen. Los bordes del papel se identifican, en primer lugar, con el fin de extraer la zona de papel. Esta última se divide después automáticamente en una veintena de capas de grosor igual en cualquier abscisa a lo largo de la zona de papel extraído: se obtienen así unas láminas que corresponden cada una a una profundidad dada dentro del papel. Las cargas minerales presentes en la zona de papel se extraen después a su vez y se asignan a la  
30 zona de profundidad en la que se sitúan. Basta entonces con calcular la porción de cargas en cada zona para obtener una distribución relativa de las cargas minerales de una cara a otra del papel. Las distribuciones relativas obtenidas para cada imagen se promedian y producen finalmente la curva de distribución relativa media de las cargas minerales para el papel analizado.

35 A título de ejemplo, se ha representado en la figura 1 el perfil de la distribución relativa media de las partículas de sílice del ejemplo 4 de la patente EP 1 749 134 en el grosor del papel. Se observa que las partículas de sílice se quedan confinadas en la superficie, en el revestimiento de recubrimiento R, y están ausentes del sustrato de papel P.

40 Las figuras 2A y 2B representan, respectivamente, dos ejemplos de perfiles de distribución relativa media de las partículas de carga en el grosor de papeles decorativos según la invención obtenidos por introducción en masa (figura 2A), es decir mezcla de las partículas de carga con la composición fibrosa de celulosa antes del depósito sobre la superficie de formación, o por pulverización de una solución que contiene la carga sobre la composición fibrosa de celulosa en una mesa de formación en fase húmeda de una máquina de papel (figura 2B).

45 En un papel de la invención obtenido por mezcla del relleno con una composición fibrosa de celulosa antes del depósito sobre una superficie de formación (figura 2A), el máximo del perfil de distribución de las cargas se sitúa a sustancialmente la mitad del grosor del papel.

50 En un papel de la invención obtenido por pulverización de la carga sobre una composición fibrosa de celulosa antes del depósito sobre una superficie de formación (figura 2B), el máximo del perfil de distribución del relleno se sitúa sustancialmente en la cuarta parte del grosor desde la cara que ha recibido las partículas de carga.

55 Un papel decorativo según la invención presenta, en particular, la característica de ser imprimible, en particular por impresión por chorro de tinta, conservando al mismo tiempo unas propiedades de absorción de resina termoendurecible idénticas o similares a las de los papeles decorativos conocidos.

60 Debido a la distribución de la carga en su grosor, un papel de la invención presenta la ventaja de poder ser impreso indiferentemente en una u otra de sus caras, incluso en sus dos caras, lo que permite crear unos efectos ópticos de profundidad debido a la transparencia del papel sobre el estratificado.

La impregnación de un papel decorativo según la invención con una resina termoendurecible se realiza ventajosamente después de una etapa de impresión por chorro de tinta de este papel.

65 Un papel decorativo según la invención puede presentar una velocidad de impregnación por una resina termoendurecible, tal como se define a continuación, inferior o igual a 20 segundos, preferentemente inferior o igual a 10 segundos, preferentemente que varía de 2 a 20 segundos, más preferentemente que varía de 3 a 10 segundos,

y más preferiblemente que varía de 3 a 6 segundos, en particular sobre cada una de sus caras.

La velocidad de impregnación se caracteriza por la determinación del tiempo de penetración de la resina termoendurecible a través de la hoja; este tiempo se determina de la siguiente manera:

- 5
- se prepara una solución de resina al 56% en peso en disolvente de la resina de melamina-formaldehído KAURAMIN 773 en polvo en agua destilada calentada a alrededor de 45°C. Se ajusta su viscosidad de manera que sea del orden de 100 mPas (cps) a alrededor de 20°C sobre un viscosímetro Brookfield medida a 100 rpm – eje nº 2,
  - 10 - se determina de la siguiente manera el tiempo de impregnación de una hoja de papel:
    - se recortan dos muestras en cuadrado (10 x 10 cm) mediante un ensayo; para ensayar cada cara, se localiza la cara,
    - 15 - se rellena un vidrio de reloj de resina,
      - se deposita el cuadrado de papel sobre la superficie de la resina, la cara a ensayar en contacto con ésta, y el cronómetro se pone en marcha al mismo tiempo,
    - 20 - se anota el tiempo de horadación total que da el tiempo de penetración de la resina.

Un papel decorativo según la invención puede presentar una porosidad Gurley de 5 a 50 segundos, idealmente 10 a 20 segundos. La permeabilidad al aire, o método de porosidad Gurley, se determina según la norma ISO 5636-5R (1990).

25 Un papel decorativo de la invención puede ser alisado o no alisado. Un papel decorativo según la invención puede ser alisado mediante cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica.

30 Según un modo de realización, un papel decorativo de la invención presenta, en al menos una de sus caras, un alisado Bekk de 20 a 140 segundos.

35 Un papel decorativo según la invención puede carecer partículas de cargas diferentes de las definidas anteriormente. Dicho de otra manera, el papel decorativo de la invención puede comprender únicamente como carga particular unas partículas de carga conformes a la invención, es decir que un papel decorativo según la invención puede carecer cargas minerales u orgánicas diferentes de las que presentan una absorción de aceite superior o igual al 80%. En particular, un papel según la invención puede no tener partículas de TiO<sub>2</sub>.

40 Alternativamente, un papel decorativo de la invención puede comprender en su matriz una carga que no sea de acuerdo con la invención, tales como unas partículas de caolín. Tal modo de realización permite reducir la cantidad de celulosa en el papel y puede traducirse por una reducción de costes de producción del papel. La cantidad de tal carga de sustitución puede ir del 0 al 35% en peso con respecto al peso seco del papel.

45 El papel decorativo según la invención no necesita la deposición de una capa fijadora de tinta por estucado, como en la técnica anterior, capa fijadora que comprende un aglutinante.

Así, un papel decorativo de la invención está ventajosamente desprovisto de capa de superficie fijadora de tinta, y de compuestos asociados, típicamente un aglutinante acrílico, alcohol polivinílico, poli(acetato) de vinilo, y dióxido de titanio.

50 La opacidad de un papel decorativo según la invención es preferentemente de manera relativa baja.

Un papel decorativo de la invención puede ser ventajosamente, antes o después de la impregnación por una resina termoendurecible, y preferentemente después de la impregnación, transparente.

55 La opacidad de los papeles se mide según la norma ISO 2471. La luminancia de la muestra de papel (L<sub>0</sub>) se mide con fondo negro, la luminancia al infinito (L<sub>∞</sub>) se mide en una pila de mismo papel. La opacidad se calcula según la fórmula:  $L_0/L_\infty * 100$ .

60 Cuanto más bajo sea el valor obtenido, menos opaco es el papel, y por lo tanto más transparente será.

Un papel decorativo según la invención puede presentar, antes de la impregnación con la resina termoendurecible y antes de la impresión por chorro de tinta una opacidad:  $L_0/L_\infty * 100$  superior al 60%, en particular que varía del 60 al 90%, incluso del 70 al 90%.

65 Un estratificado de alta presión o de baja presión obtenido con un papel decorativo según la invención puede comprender una o varias capas que presentan una cierta transparencia.

- 5 La medición de la opacidad sobre los estratificados de alta presión (HP) o baja presión (BP) se efectúa de manera similar a la efectuada en el papel de decoración. La medición de la luminancia  $L_0$  del estratificado se realiza por el lado kraft, la medición de la luminancia del estratificado al infinito ( $L_\infty$ ) se realiza sobre fondo blanco. La opacidad se calcula según la fórmula:  $L_0/L_\infty \cdot 100$ . Cuanto más bajo sea el valor, menos opaco será el papel, o más transparente.
- Un estratificado de alta presión o de baja presión obtenido con un papel decorativo según la invención puede presentar una opacidad  $L_0/L_\infty \cdot 100$  inferior al 20%, en particular que varía del 7 al 15%.
- 10 Un papel según la invención puede presentar la ventaja de aportar ninguna o poca opacidad, y se puede realizar con una hoja de fondo blanco o de color, a la cual se superpone. Esto ofrece posibilidades decorativas suplementarias, a saber permitir la utilización de un mismo papel decorativo impreso y estratificado sobre diferentes fondos de color.
- 15 Según una variante de realización, un papel decorativo de la invención se utiliza en combinación con un papel decorativo de color. Tal papel decorativo de color está, por ejemplo, dispuesto entre el papel decorativo de la invención (colocado encima) y el cuerpo del estratificado considerado (colocado debajo).
- 20 Por "papel de color" se designa cualquier papel decorativo que presenta un color no blanco, diferente de una tinta blanca. Por ejemplo, un papel decorativo de color es un papel de color rojo, azul, verde o incluso negro.
- Un papel decorativo según la invención puede comprender un motivo impreso en al menos una de sus caras. La impresión de este motivo se efectúa ventajosamente mediante una impresión por chorro de tinta. La impresión del motivo se efectúa después de la etapa de secado y antes de su impregnación con la resina termoendurecible.
- 25 Un papel decorativo de la invención puede comprender, por otro lado, los componentes habituales que entran en la formulación de los papeles decorativos.
- Otros componentes
- 30 Un papel decorativo de la invención comprende naturalmente unas fibras de celulosas.
- Las fibras de celulosas pueden ser una mezcla de fibras de celulosas cortas y de fibras de celulosas largas.
- 35 Ventajosamente, un papel decorativo de la invención comprende una mezcla de fibras de celulosas que comprenden del 40 al 100%, preferentemente del 70 al 90%, incluso aproximadamente el 80% de fibras de celulosa cortas, y del 0 al 60%, preferentemente del 10 al 30%, incluso aproximadamente el 20% de fibras de celulosas largas en peso seco.
- 40 Según un modo de realización, las fibras de celulosas cortas son unas fibras de eucalipto.
- Según un modo de realización, un papel decorativo de la invención no tiene fibras sintéticas.
- 45 Un papel decorativo de la invención puede comprender al menos un agente adicional seleccionado del grupo que consiste en un agente de resistencia húmeda, un agente de retención, unas partículas decorativas, unas cargas, un polímero catiónico, un polímero orgánico absorbente.
- Un papel decorativo de la invención puede comprender al menos un agente de resistencia húmeda.
- 50 Por "agente de resistencia húmeda" se entiende cualquier agente apto para conferir al papel en estado húmedo una resistencia a la tracción. Tales agentes son conocidos por el experto en la técnica. Preferentemente, tal agente puede ser una resina de poliamina epiclorhidrina, una resina de poliamida/poliamida-epiclorhidrina, un poliacrilato catiónico, una resina de melamina-formaldehído modificada o un almidón catiónico.
- 55 Un agente de resistencia húmeda puede estar presente a razón del 0,2 al 2,5% en peso con respecto al peso seco de la hoja y más preferiblemente del 0,4 al 0,8%.
- Un papel decorativo de la invención puede comprender en su composición al menos un agente de retención.
- 60 Por agente de retención" se entiende cualquier agente apto para permitir la fijación de las cargas minerales sobre las fibras. Tales agentes son conocidos por el experto en la técnica. Preferentemente, tal agente se puede seleccionar del grupo que consiste en un sistema de micropartículas inorgánicas, por ejemplo unas sílices aniónicas, y una poliacrilamida de baja ionicidad.
- 65 Por "baja ionicidad" frente a una poliacrilamida que es conveniente para la invención, se entiende una poliacrilamida que contiene pocos comonomeros catiónicos de tipo amonio cuaternario y/o pocos grupos acrilato de carácter aniónico.

Además, un papel decorativo puede comprender los eventuales agentes utilizados para poner en dispersión acuosa las cargas de la invención, como se describe a continuación.

5 Un papel decorativo de la invención, después del secado y antes de la impresión, en particular por chorro de tinta, puede estar sometido a un tratamiento de superficie, por ejemplo para mejorar su alisado o depositar un agente para mejorar la fijación de las tintas. Por "tratamiento de superficie" se entiende someter un papel de la invención a un proceso que afecta a éste en la parte superficial de su grosor. Así, un tratamiento de superficie de un papel según la invención con un agente químico conduce a la penetración de este último en el grosor del papel. Se puede hablar de revestimiento penetrante. Tal procedimiento es distinto del revestimiento de superficie, que conduce a depositar una capa en la superficie del papel, sin que ésta esté destinada a penetrar en el grosor de este último.

10 Según un modo de realización, un papel de la invención puede ser tratado en la superficie con al menos un agente destinado a mejorar o favorecer la fijación de las tintas. Sin embargo, como se ha precisado anteriormente, un papel decorativo de la invención puede carecer de capa fijadora de tinta. Los agentes susceptibles de ser utilizados en un tratamiento de superficie de un papel de la invención no están destinados a fijar las tintas, sino únicamente destinados a favorecer su fijación. El efecto de fijación primaria de las tintas se obtiene mediante la carga según la invención repartida en la matriz de éste. Un agente destinado a ser utilizado en un tratamiento de superficie de un papel de la invención puede carecer de partículas conformes a la invención, y/u otras cargas particulares minerales u orgánicas.

Un papel decorativo de la invención puede ser tratado en la superficie (revestimiento penetrante) con al menos un polímero catiónico.

25 Tales polímeros son conocidos por el experto en la técnica, y pueden ser utilizados ventajosamente para evitar el derramamiento de las tintas en el agua, y en particular de las tintas acuosas. Preferentemente, tal polímero se puede seleccionar del grupo que consiste en una poliamina, un copolímero de epiclorhidrina y dimetilamina, y un cloruro de polidialildimetilamonio. Más preferentemente, tal polímero puede ser un cloruro de polidialildimetilamonio.

30 Un papel decorativo de la invención puede ser tratado en la superficie (revestimiento penetrante) con al menos un polímero orgánico absorbente.

Tales polímeros son conocidos por el experto en la técnica, y pueden ser ventajosamente utilizados para fijar las tintas en superficie. Preferentemente, tal polímero se puede seleccionar del grupo que consiste en una polivinilpirrolidona, un polivinilalcohol, una carboximetilcelulosa, y una celulosa microcristalina. Más preferentemente, tal polímero puede ser una celulosa microcristalina.

40 Como se ha descrito anteriormente, durante la fabricación de los estratificados de alta presión, de baja presión o estratificado en continuo, el papel decorativo, en primer lugar, generalmente se imprime, después se impregna con una resina termoendurecible estable térmicamente, y finalmente se prensa en caliente con su soporte de alta o baja presión. Alternativamente, como se ha descrito anteriormente, en el caso de procedimiento sin impregnación (dry process), el papel decorativo impreso se apila, no impregnado, entre dos papeles impregnados con resina termoendurecible, y la impregnación del papel decorativo se efectúa durante la presión ejercida sobre el conjunto de la pila.

45 En consecuencia, un papel decorativo de la invención se puede utilizar con o sin resina termoendurecible.

50 En particular, esta resina termoendurecible se puede seleccionar entre unas resinas de melamina-formaldehído, unas resinas de urea-formaldehído, unas resinas de benzoguanamina-formaldehído, unas resinas de poliéster insaturado, unas resinas de diciandiamida-formaldehído, unas resinas epoxi, unas resinas poliuretano, unas resinas acrílicas, y sus mezclas.

55 Una vez impregnada con resina, el papel decorativo se calienta, la resina se reticula parcialmente (se termoendurece), de modo que ya no está en un estado pegajoso y la hoja es manipulable. Un papel decorativo impregnado con resina parcialmente reticulada se denomina, en términos de la especialidad, "película de decoración" o "película decorativa", o también "película de melamina". Esta película de melamina contiene un porcentaje de resina preferentemente que varía del 50 al 55%, pero que puede ir del 45 al 65%.

60 Esta etapa se realiza generalmente llevando el papel decorativo a temperaturas de aproximadamente 110 a 140°C y se controla, de manera que la resina, durante la estratificación final de la película de decoración, fluya correctamente en la hoja, por la medición del porcentaje de volátiles restantes en la película de decoración. En efecto, este papel pintado comprende entonces un cierto porcentaje, del orden del 5 al 8%, de productos volátiles (agua disolvente de la resina, agua resultante de la condensación química de la resina, el formaldehído residual, los otros productos residuales, etc.). Estos volátiles representan los compuestos que se eliminarán durante la reticulación total de la resina, durante la estratificación de la película de decoración.

65

La resina, una vez totalmente reticulada, después de la estratificación, aportará resistencia de superficie al estratificado final (resistencia a la abrasión, resistencia a la suciedad, al vapor de agua y a los agentes químicos como los disolventes, los ácidos y las bases, etc.).

- 5 Según un caso particular, se impregna un papel decorativo de la invención con una resina termoendurecible, después se reticula parcialmente la resina en medio ácido, estando el porcentaje de compuestos volátiles comprendido entre el 5 y el 8% en peso de la hoja.

10 La invención se refiere también a un panel o perfilado decorativo estratificado que comprende al menos un papel decorativo de la invención.

15 Un estratificado según la invención puede comprender una superposición, por contacto, de al menos dos, preferentemente de al menos tres, y más preferiblemente de al menos cuatro, papeles decorativos según la invención.

La presencia de un papel decorativo que comprende al menos un motivo impreso sobre dos caras, o la superposición de una pluralidad de papeles decorativos de la invención que comprenden, cada uno, al menos un motivo impreso sobre al menos una cara puede ventajosamente permitir la creación de un efecto óptico de relieve.

20 En tal modo de realización, las hojas de papel decorativo de la invención se imprimen con al menos un motivo, sobre una o dos caras, se impregnan con resina termoendurecible, después se apilan las unas sobre las otras, y se colocan sobre un soporte, según el caso unas hojas de papel kraft impregnadas con resina termoendurecible o un panel de partículas aglomeradas, y eventualmente recubiertas de un overlay también impregnado de resina, antes de ser prensadas.

25 Entre el soporte y la pila de hojas de papel decorativo, se puede disponer ventajosamente una hoja de papel decorativo coloreado en masa, también impregnada con resina.

30 Procedimiento de fabricación

La base fibrosa de un papel decorativo de la invención, que comprende unas fibras de celulosa, se puede preparar mediante cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica.

35 Así, en primer lugar, se prepara una composición fibrosa de celulosa, o pasta de papel, húmeda.

Las partículas de carga de la invención se pueden introducir en la composición fibrosa de celulosa húmeda, llegado el caso, completada con los agentes indicados anteriormente, durante la fabricación en continuo de la pasta de papel, en la parte húmeda de la máquina de papel.

40 En el sentido de la invención, se entiende por "parte húmeda" frente a una máquina de papel, cualquier parte de la máquina de papel en el procedimiento de fabricación del papel posicionada antes del secador, y en particular antes de la sección de prensas.

45 Las partículas de carga se pueden introducir en forma de un polvo o en forma de una dispersión, preferentemente acuosa.

50 Preferentemente, las partículas se introducen en forma de una dispersión, en particular acuosa, que puede comprender cualquier agente apto para favorecer la estabilidad de esta dispersión. Por ejemplo, la dispersión acuosa comprende, además de las partículas de carga de la invención, un agente para evitar la decantación o la floculación de las partículas o un agente tensioactivo, o un agente de viscosidad. Se puede prever por ejemplo la utilización de carboximetilcelulosa, de celulosa microcristalina, de alginato de sodio, de hidroxipropilcelulosa, de alcohol polivinílico, de almidón, o de mezclas de éstos. Se pueden también citar los policarboxilatos; los espesantes celulósicos, tales como los metil-, etil-, hidroxietil- y hixroxipropil-celulosa, las gomas naturales, en particular la goma guar, la goma arábiga, la goma agar, las pectinas; las proteínas, en particular la caseína, las proteínas de soja, la gelatina.

55 Según una variante preferida de realización, la dispersión acuosa de partículas de carga consiste, sustancialmente, en una mezcla de agua y de dichas partículas de carga. Por "sustancialmente" se pretende indicar que la dispersión se obtiene por una mezcla únicamente de agua y de partículas de carga, pero que no es posible excluir la presencia de contaminantes o impurezas naturalmente presentes en el agua y/o las partículas de carga, pero que no afecta a las propiedades de la dispersión acuosa o del papel decorativo de la invención.

60 Cuando las cargas se introducen en forma de una dispersión en la composición fibrosa, la dispersión puede contener del 5 al 40% de partículas de carga, en masa.

65 Según un modo de realización, las partículas de carga se mezclan en la composición fibrosa antes de que ésta se

deposite sobre la superficie de formación.

Esta mezcla se puede realizar, por ejemplo, a nivel de la cubeta de pasta de papel, de la caja de entrada, de una cubeta de almacenamiento, a nivel de los refinadores, o de la bomba de mezcla.

5 La introducción de las partículas de carga en la composición fibrosa de celulosa se puede efectuar mediante la mezcla, en particular en continuo, con la composición fibrosa, antes de la caja de entrada.

10 Según un modo de realización, tal mezcla se puede efectuar en una cubeta de pasta de papel.

Según otro modo de realización, las partículas de carga según la invención se introducen en la composición fibrosa después del depósito de dicha composición sobre una superficie de formación. Una superficie de formación que es conveniente para la invención puede ser una mesa Fourdrinier.

15 Las partículas de pigmento se pueden introducir en la composición fibrosa de celulosa mediante dispositivos de aplicación tales como una segunda caja de entrada, un dispositivo de ranura, o un dispositivo de pulverización.

Estos dispositivos de aplicación se disponen en cualquier posición antes de la sección de prensas húmedas, es decir en la parte húmeda de la máquina de papel.

20 Según un modo de realización, las partículas de carga se pueden introducir en una composición fibrosa de celulosa, dispuesta en forma de colchón sobre la superficie de formación, mediante una caja de entrada secundaria o mediante una máquina estucadora de ranura, y más particularmente mediante un cabezal de estucadora de cortina.

25 En el sentido de la invención, se entiende designar por "estucadora de ranura u orificio de ranura" unos cabezales de recubrimiento en los que la dispersión a depositar pasa a través de un orificio y forma una cortina que cae sobre la composición fibrosa de celulosa, o pasta de papel, antes de la sección de prensado húmedo.

30 Según otro modo de realización, las partículas de carga se pueden pulverizar en una composición fibrosa de celulosa húmeda, en cualquier sitio antes de la sección de prensado húmedo.

Las partículas de carga son, preferentemente, pulverizadas a una presión y/o una velocidad suficiente para permitir su penetración en la pasta de papel.

35 Según una variante de realización, las partículas de carga de la invención se introducen en la pasta de papel mediante una combinación de los diferentes dispositivos de aplicación anteriores, antes de la sección de prensado húmedo.

40 Un procedimiento de preparación de un papel decorativo de la invención puede comprender una etapa que consiste en una adición de un agente de resistencia húmedo y/o un agente de retención, tales como se han definido anteriormente.

45 Preferentemente, el agente de resistencia húmedo es una resina de poliamina epiclorhidrina, y el agente de retención puede ser un sistema de micropartículas inorgánicas, por ejemplo unas sílices aniónicas, o una poliacrilamida de baja ionicidad.

50 La composición fibrosa de celulosa, o pasta de papel, que incorpora unas partículas de carga de la invención, y los eventuales agentes adicionales, se puede someter después a cualquier etapa de secado habitualmente utilizada en el campo papelerero para obtener una hoja de papel decorativa.

Un procedimiento de preparación de un papel según la invención comprende una etapa de secado que puede ser efectuada mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica, y habitualmente realizada en el sector. Tales métodos no necesitan por lo tanto ser descritos más adelante aquí.

55 Un procedimiento de preparación de un papel decorativo de la invención puede además comprender una etapa suplementaria de tratamiento de superficie del papel.

60 Tal tratamiento puede ser un tratamiento físico, por ejemplo para mejorar el alisado del papel, o ser un tratamiento químico, por ejemplo un revestimiento penetrante. Un revestimiento penetrante puede, por ejemplo, consistir en tratar la superficie de un papel con un agente destinado a favorecer la retención de la tinta como se ha descrito anteriormente. Esta etapa puede ser efectuada en particular por "size-press" o "film press".

65 Según un modo de realización particular, un procedimiento según la invención puede comprender una etapa de tratamiento de superficie, en particular por revestimiento penetrante.

Un tratamiento de superficie puede consistir en realizar un revestimiento penetrante de cualquier agente

habitualmente utilizado en el sector. En particular, la capa depositada puede comprender al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en un polímero catiónico y un polímero orgánico absorbente. Los polímeros catiónicos y orgánicos pueden, en particular, ser tales como se han definido anteriormente.

5 Según un modo de realización, una etapa de tratamiento de superficie, en particular por revestimiento penetrante, se puede efectuar ventajosamente con al menos un polímero catiónico o al menos un polímero orgánico absorbente, como se ha descrito anteriormente, y preferentemente con polidialildinetilamonio, o una celulosa microcristalina.

10 Un papel de la invención puede ser realizado ventajosamente para preparar un estratificado de alta o de baja presión, o un estratificado en continuo.

15 En el caso de un estratificado de alta presión, los componentes de base del estratificado son las hojas kraft impregnadas con resina termoendurecible y el papel decorativo de la invención impregnado o no con una resina termoendurecible.

En el caso de un estratificado de baja presión, los componentes de base del estratificado son el panel soporte, como un panel de partículas aglomeradas, y un papel decorativo de la invención impregnado o no con una resina termoendurecible.

20 La figura 3A representa en sección los constituyentes de un estratificado de baja presión, colocados entre las placas W de una prensa, que comprende un papel decorativo 22 según la invención, impregnado de una resina termoendurecible, y eventualmente impreso con un motivo por chorro de tinta sobre al menos una de sus caras, y un panel de partículas 23.

25 La figura 3B representa en sección los constituyentes de un estratificado de alta presión. El estratificado comprende un overlay 26, un apilado de papeles decorativos 22 según la invención, que comprende eventualmente al menos un motivo impreso por chorro de tinta sobre al menos una de sus caras. Un apilado de varios papeles decorativos 22 que lleva cada uno al menos un motivo impreso sobre al menos una de sus caras es ventajoso por que permite crear un efecto óptico 3D. La pila de papeles decorativos 22 se deposita sobre una pila 28 de hojas de papel kraft, depositada ella misma en una hoja denominada de "contrabalanceo". Las diferentes hojas se impregnan cada una con una resina termoendurecible. Según un modo de realización no ilustrado, el overlay 26 y/o la hoja 29 están ausentes.

35 La figura 3C ilustra el encolado de un estratificado 31 de la invención, por ejemplo tal como se describe en la figura 3B, sobre un soporte 23 por medio de un adhesivo 32.

Los ejemplos presentados a continuación se dan a título de ilustración de la invención y no deben ser interpretados de manera limitativa.

40 Ejemplos

Ejemplo 1

45 a- Preparación de papeles decorativos

Una mezcla de fibras de celulosa que comprende un 20% en peso de fibras largas procedentes de pasta kraft blanqueadas de resinas tipo Epicea, y un 80% en peso de fibras cortas procedentes de pasta kraft blanqueada de eucalipto se pone en suspensión en una fase acuosa.

50 La suspensión se somete a una etapa de refinado para obtener una porosidad Gurley de 15 s.

55 A esta suspensión se añaden separadamente las diferentes cargas según la naturaleza y los contenidos indicados (expresadas en % de cenizas a 800°C) anteriores. Las cargas se introducen en forma de una dispersión acuosa al 15% en peso. Después, se añade un agente de resistencia húmeda de tipo poliamida epíclorhidrina al porcentaje del 0,6% seco. Para terminar, en la parte superior de la máquina se introduce un agente de retención de tipo micropartículas de sílice al porcentaje del 0,5% seco.

60 El papel (C) se obtiene según el procedimiento descrito en la patente EP 1 749 134, y corresponde al ejemplo 4 de esta patente.

Mediante un procedimiento habitual de fabricación de papel, se fabrica un papel decorativo uniforme blanco, muy liso, que tiene un gramaje de 80 g/m, una porosidad Gurley de 20 s, un satinado Bekk de 20 s, y que contiene un 38% de cenizas, en una máquina de papel de tipo Fourdrinier. Este soporte así constituido es un papel estándar (A).

65 Este papel se estuca después mediante el procedimiento de estucado de cortina sobre una de sus caras de 10 g/m<sup>2</sup> en peso seco de una capa para impresión por chorro de tinta compuesta de 28,6 partes del aglutinante hecho a

partir de una mezcla de una solución acuosa de alcohol polivinílico (PVA) hidrófila y de un poli(acetato de vinilo) en dispersión acuosa estabilizada (denominada látex), respectivamente en proporciones 85/15 en peso seco y de 100 partes de una sílice de estucado (amorfa) que tiene un tamaño medio de partículas de 5,3-6,3  $\mu\text{m}$  y una superficie específica (BET) de 160  $\text{m}^2/\text{g}$ . Este papel estucado es el papel (C).

5

Tabla 1

Papel	Tipo de carga (superficie específica BET & absorción de aceite)	Contenido % en peso de papel seco
<b>Estándar (A) (fuera de la invención)</b>	TiO <sub>2</sub> RCL 722	20
<b>100% celulosa (B) (fuera de la invención)</b>	Sin carga	0
<b>1</b>	Syloid <sup>®</sup> (BET 400 $\text{m}^2/\text{g}$ y absorción de aceite 320%)	10
<b>2</b>		15
<b>3</b>		20
<b>4</b>		25
<b>6</b>	Syloid <sup>®</sup> (BET 400 $\text{m}^2/\text{g}$ y absorción de aceite 180%)	20
<b>7</b>	Syloid <sup>®</sup> (BET 700 $\text{m}^2/\text{g}$ y absorción de aceite 80%)	20
<b>8</b>	Celite <sup>®</sup> (BET 10 $\text{m}^2/\text{g}$ y absorción de aceite 130%)	20
<b>9</b>	Silico-aluminato (BET 100 $\text{m}^2/\text{g}$ y absorción de aceite 80%)	20
<b>10 (fuera de la invención)</b>	Silico-aluminato (BET 4 $\text{m}^2/\text{g}$ y absorción de aceite 62%)	20
M-Jet (Patente EP 1 749 134 – ejemplo 4) (C) (fuera de la invención)	Papel cuché	

b- Impresión

10

Los papeles preparados anteriormente se imprimieron mediante una técnica de impresión por chorro de tinta con unas tintas acuosas en una impresora Helwett Packard (HP) Deskjet 6540 y con unas tintas reticulables bajo UV con la ayuda de un trazador Jupiter Digital printing de la compañía HYMMEN.

15 C- Medición de la densidad de color y análisis visual

La densidad de color de los papeles impresos se midió con la ayuda de un densitómetro X rite 500 en el amarillo, el negro, el magenta y el cian.

20 El análisis visual de los papeles impresos se efectuó con la ayuda de un panel de observador que efectuó una clasificación de bueno a malo en función de la fineza de los puntos de tinta.

Los resultados obtenidos se detallan en las tablas 2 y 3 siguientes.

25 Tabla 2: impresión con una tinta acuosa

Papel	Densidad del color				Análisis visual
	Magenta	amarillo	Cian	negro	Definición
<b>Estándar (A) (fuera de la invención)</b>	0,74	0,67	1,02	1,16	Malo
<b>100% celulosa (B) (fuera de la invención)</b>	1,42	0,99	1,24	1,9	Medio
<b>1</b>	1,37	0,89	1,28	1,87	Bueno
<b>2</b>	1,37	0,88	1,29	1,83	Muy bueno
<b>3</b>	1,4	0,86	1,29	1,87	Muy bueno
<b>4</b>	1,4	0,86	1,3	1,89	Muy bueno
<b>6</b>	1,24	0,84	1,17	1,74	Muy bueno
<b>7</b>	1,48	0,98	1,29	1,8	Bueno
<b>8</b>	1,46	0,97	1,34	1,77	Bueno
<b>9</b>	1,49	0,94	1,39	1,74	Muy bueno
<b>10 (fuera de la invención)</b>	1,42	0,92	1,26	1,57	Medio
M-Jet (Patente EP 1 749 134 – Ejemplo 4) (C) (fuera de la invención)	1,38	0,88	1,27	1,88	Excelente

Los resultados obtenidos muestran que las cargas específicamente retenidas para la invención permiten la preparación de un papel decorativo, que conviene para una impresión por chorro de tinta con una tinta acuosa sin necesidad de utilizar una capa fijadora de impresión como en la técnica anterior.

5 Tabla 3: impresión con una tinta reticulable bajo UV

Papel	Densidad del color				Análisis visual
	cian	magenta	amarillo	negro	Definición
<b>Estandar (A) (fuera de la invención)</b>	0,71	0,55	0,44	0,58	Malo
<b>100% celulosa (B) (fuera de la invención)</b>	1,44	1,12	0,73	1,12	Muy malo
<b>1</b>	1,27	1,04	0,68	0,96	Bueno
<b>2</b>	1,18	0,96	0,62	0,88	Muy bueno
<b>3</b>	1,11	0,94	0,6	0,82	Muy bueno
<b>4</b>	1,09	0,9	0,57	0,8	Muy bueno
<b>6</b>	1,09	0,86	0,58	0,88	Bueno
<b>7</b>	1,41	1,01	0,67	1,15	Medio
<b>8</b>	1,43	1,08	0,69	1,18	Medio
<b>9</b>	1,29	0,96	0,6	1,04	Medio
<b>10 (fuera de la invención)</b>	1,33	1,01	0,65	1,1	Malo
M-Jet (Patente EP 1 749 134 - ejemplo 4) (C) (fuera de la invención)	0,95	0,87	0,57	0,76	Muy bueno

10 Los resultados obtenidos muestran que las cargas específicamente retenidas para la invención permiten la preparación de un papel decorativo, que conviene para una impresión por chorro de tinta con una tinta reticulable por UV, sin necesidad de realizar una capa fijadora de tinta. Las cargas que no tienen estas propiedades dan una buena intensidad de impresión pero una pésima definición.

Ejemplo 2

15 En este ejemplo se miden, en los papeles preparados en el Ejemplo 1, la opacidad antes de la impregnación por una resina termoendurecible, así como el tiempo de impregnación de estos papeles por una resina termoendurecible.

20 Mediante estos papeles se preparan unos estratificados de alta presión según un procedimiento habitual. Los estratificados de alta presión preparados comprenden 10 hojas de papel kraft y 10 hojas de papeles decorativos.

Los resultados de las diferentes mediciones efectuadas se resumen en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4

Papel	Tiempo de penetración (seco) según el método de medición definido anteriormente		Opacidad %	
	Decor Side	Back Side	Papel	Estratificado
<b>Estándar (A) (fuera de la invención)</b>	2	3	97,6	93,5
<b>100% celulosa (B) (fuera de la invención)</b>	1	1	64,2	10,5
<b>2</b>	4	4	81,7	11,7
<b>M-Jet (Patente EP 1 749 134 - Ejemplo 4) (C) (fuera de la invención)</b>	32	7	99,2	95,6

25

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Papel decorativo para estratificado de alta presión, baja presión o estratificado en continuo, que comprende, distribuidas en el grosor de dicho papel, unas partículas de una carga que presenta una absorción de aceite superior o igual al 80% medida según la norma DIN ISO 787 parte 5, y que presenta un diámetro medio D50 que varía de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ .
- 10 2. Papel decorativo según la reivindicación anterior, presentando las partículas de carga una absorción de aceite superior o igual al 100%, preferentemente superior o igual al 150%, preferentemente superior o igual al 200%, y más preferentemente superior o igual al 300%, presentando las partículas, preferentemente, una superficie específica superior o igual a 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente superior o igual a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente superior o igual a 80  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente superior o igual a 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente superior o igual a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , y más preferiblemente superior o igual a 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 15 3. Papel decorativo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, presentando las partículas de carga un diámetro medio D50 que varía de 2 a 8  $\mu\text{m}$ , y preferentemente que varía de 3 a 5  $\mu\text{m}$ , poseyendo las partículas de carga, preferentemente, una forma seleccionada entre una forma laminar, una forma globular, una forma esférica, y preferentemente posee una forma esférica.
- 20 4. Papel decorativo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, poseyendo las partículas de carga un índice de refracción  $n$  inferior a 1,9 y preferentemente que varía de 1,2 a 1,8, y más preferentemente que varía de 1,4 a 1,7, y más preferiblemente aún que varía de 1,5 a 1,6.
- 25 5. Papel decorativo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, siendo las partículas seleccionadas entre unas partículas minerales, unas partículas orgánicas, y mezclas de éstas, siendo las partículas de carga, preferentemente, minerales y presentando una superficie específica superior o igual a 50  $\text{m}^2/\text{g}$  y una absorción de aceite superior o igual al 80%, preferentemente una superficie específica superior o igual 100  $\text{m}^2/\text{g}$  y una absorción de aceite superior o igual al 80%, más preferentemente una superficie específica superior o igual a 200  $\text{m}^2/\text{g}$  y una absorción de aceite superior o igual al 80%, preferentemente una superficie específica superior o igual a 200  $\text{m}^2/\text{g}$  y una absorción de aceite superior o igual al 150%, y más preferiblemente aún una superficie superior o igual a 300  $\text{m}^2/\text{g}$  y una absorción de aceite superior o igual a 200%, siendo las partículas, preferentemente, minerales y seleccionadas entre unas partículas de sílice amorfas, unas partículas de sílice precipitadas, unas partículas de tierras de diatomeas, unas partículas de silico-aluminatos, y unas mezclas de éstas, y preferentemente seleccionadas entre unas partículas de sílice amorfas, unas partículas de sílice precipitadas, y unas mezclas de éstas, y más preferiblemente aún se seleccionan entre unas partículas de sílice amorfas, y unas mezclas de éstas.
- 30 6. Papel decorativo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, estando las partículas de carga presentes en una cantidad que varía del 3 al 40% en peso con respecto al peso seco total del papel, preferentemente que varía del 5 al 35%, más preferentemente del 8 al 30%, preferentemente que varía del 10 al 30%, más preferentemente que varía del 10 al 25%, más preferiblemente aún que varía del 15 al 25%, y más preferiblemente que varía del 15 al 20% en peso con respecto al peso seco total del papel.
- 35 7. Papel decorativo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, presentando dicho papel una velocidad de impregnación por una resina termoendurecible inferior o igual a 20 segundos, preferentemente inferior o igual a 10 segundos, presentando dicho papel, preferentemente, sobre al menos una de sus caras, un alisado Bekk de 20 a 140 segundos.
- 40 8. Papel según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, estando dicho papel libre de partículas diferentes de las definidas según una de las reivindicaciones 1 a 7, estando dicho papel libre, preferentemente, de capa de superficie fijadora de tinta.
- 45 9. Papel decorativo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, siendo dicho papel transparente después de la impregnación con una resina termoendurecible y, comprendiendo, preferentemente, además al menos un motivo impreso sobre al menos una de sus caras.
- 50 10. Procedimiento de preparación de un papel decorativo tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas que consisten en:
- 55 - preparar una composición fibrosa de celulosa húmeda, e
- 60 - introducir en dicha composición fibrosa, en parte húmeda de una máquina de papel, unas partículas de una carga tales como se definen según una de las reivindicaciones 1 a 9, introduciéndose dichas partículas en dicha composición en dicha composición fibrosa mediante la mezcla con ésta antes de la caja de entrada, o introduciéndose dichas partículas en dicha composición fibrosa mediante la mezcla en una cubeta de pasta de papel o, introduciéndose dichas partículas en dicha composición fibrosa después del depósito de dicha composición en una superficie de formación, introduciéndose dichas partículas, preferentemente, en dicha composición fibrosa
- 65

mediante una segunda caja de entrada, mediante un dispositivo de ranura, o mediante un dispositivo para pulverización.

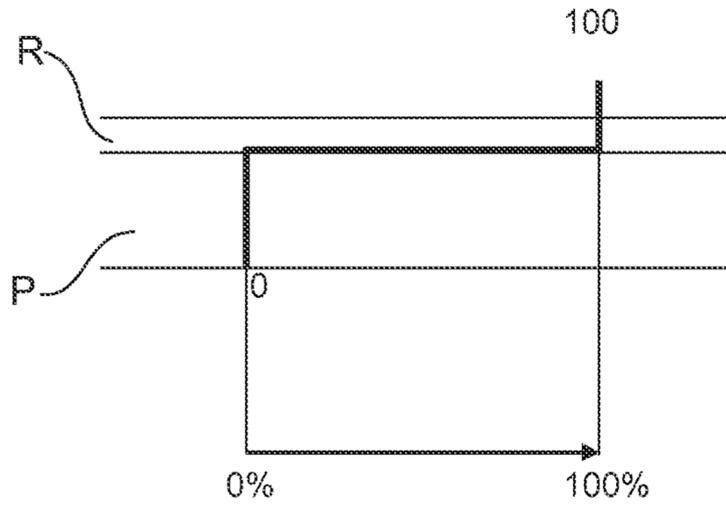
5 11. Procedimiento según la reivindicación 10, introduciéndose dichas partículas en dicha composición fibrosa en forma de una dispersión, preferentemente acuosa, o en forma de un polvo, y preferentemente, la dispersión acuosa de partículas consiste, sustancialmente, en una mezcla de agua y dichas partículas.

10 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 y 11, que comprende una etapa que consiste en añadir a dicha composición fibrosa un agente de resistencia húmeda y/o un agente de retención y, que comprende preferentemente, una etapa de tratamiento de superficie, en particular por revestimiento penetrante, ventajosamente con polidialildimetilamonio, o una celulosa microcristalina.

15 13. Estratificado de alta, baja presión o estratificado en continuo, que comprende al menos un papel decorativo tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 9, o susceptible de ser obtenido según un procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 10 a 12.

20 14. Estratificado (31) según la reivindicación anterior, que comprende una superposición de al menos dos, preferentemente de al menos tres, y más preferiblemente de al menos cuatro, papeles decorativos (22) tales como se definen según una de las reivindicaciones 1 a 9, o susceptible de ser obtenidos según el procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 10 a 12.

25 15. Utilización de partículas de una carga tales como se definen según una de las reivindicaciones 1 a 9, en un papel decorativo para estratificado decorativo de alta presión, baja presión o estratificado en continuo, para mejorar la capacidad de impresión por chorro de tinta de dicho papel decorativo.



ESTADO DE LA TÉCNICA

Fig. 1

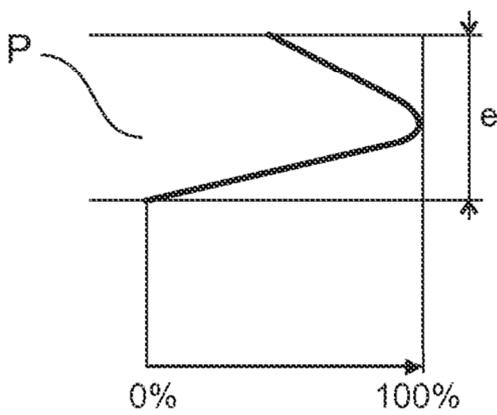


Fig. 2A

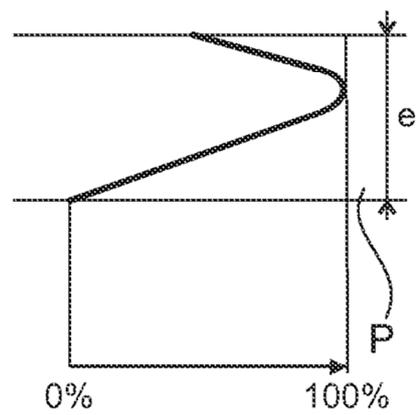


Fig. 2B

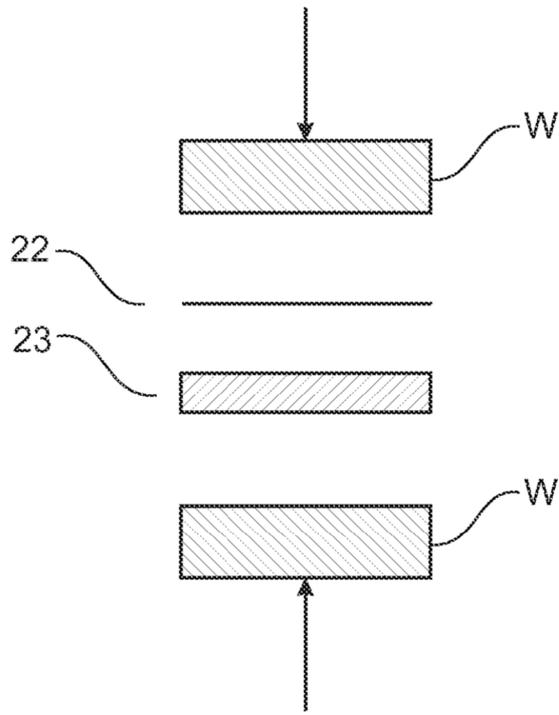


Fig. 3A

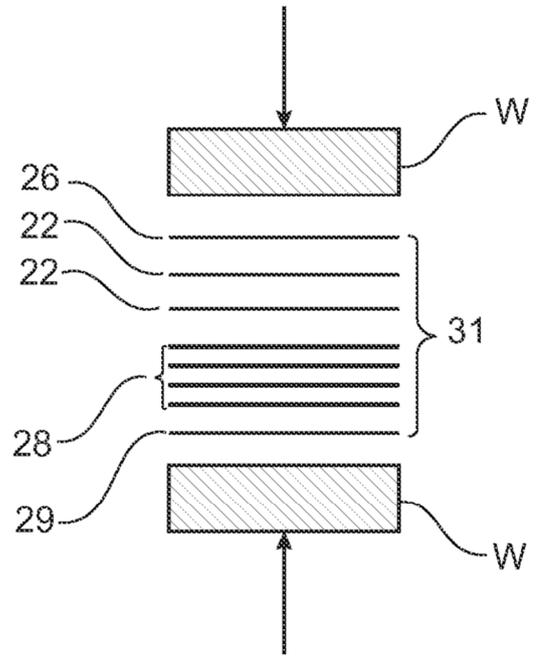


Fig. 3B

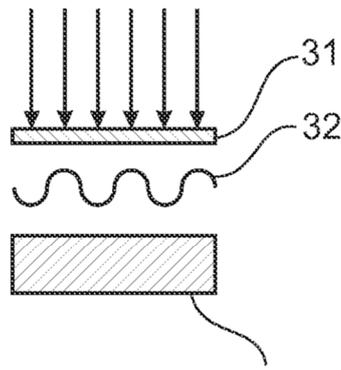


Fig. 3C