(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 680 575**

(51) Int. Cl.:

C08J 9/04	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)
C08L 1/02	(2006.01)
C08L 101/00	(2006.01)
D06N 7/00	(2006.01)
D21H 19/70	(2006.01)
D21H 27/20	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2013** **PCT/JP2013/058923**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013** **WO13146847**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2013** **E 13769705 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018** **EP 2832783**

(54) Título: **Composición de resina para espuma, espuma y papel para empapelar**

(30) Prioridad:

30.03.2012 JP 2012078562
30.03.2012 JP 2012078820

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.09.2018

(73) Titular/es:

TOPPAN PRINTING CO., LTD. (100.0%)
5-1, Taito 1-chome Taito-ku
Tokyo 110-8560, JP

(72) Inventor/es:

OOMORI, YUMIKO

(74) Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 680 575 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

Composición de resina para espuma, espuma y papel para empapelar

[Campo técnico]

Esta invención se refiere a una espuma adaptada para su uso, por ejemplo, como material interior de edificios y a una composición de espuma de resina para preparar una espuma, y también a un papel para empapelar adecuado como material interior de edificios.

La presente solicitud reivindica los beneficios de prioridad de las solicitudes de patente japonesa n.os 2012-078820, presentada el 30 de marzo de 2012, y 2012-078562, presentada el 30 de marzo de 2012.

[Técnica anterior]

Las espumas de resina son ligeras, tienen un excelente aislamiento térmico y una buena capacidad de diseño y textura, por lo que se usan ampliamente, por ejemplo, como material de construcción tal como un papel para empapelar (véase, por ejemplo, el documento de patente 1).

Para un papel para empapelar usado como material interior, puede haber algunos casos que usan, por ejemplo, una espuma que es ligera, que tiene un excelente aislamiento térmico y una buena capacidad de diseño y textura (véase, por ejemplo, el documento de patente 1). Se fabrican una espuma en forma de lámina y un papel para empapelar dotado de una capa de espuma compuesta por una espuma según un método en el que una composición de resina obtenida, por ejemplo, añadiendo un agente espumante a una emulsión de resina se recubre sobre un sustrato, se seca y se espuma.

El documento de patente 2 se refiere a un aditivo para la elaboración de papel que comprende nanofibras de celulosa que tienen una viscosidad específica, y a un papel que contiene el aditivo de elaboración de papel. La incorporación del aditivo de elaboración de papel en papel se describe en el mismo como que aumenta la resistencia al aire del papel, en comparación con almidón y poliacrilamida. En los ejemplos de trabajo, se recubre un material de recubrimiento que contiene las nanofibras de celulosa y almidón hidroxietilado sobre un papel de base.

[Lista de referencias]

Bibliografía de patentes

[PTL 1]: Documento JP-A-2011-94312

[PTL 2]: Documento EP 2 267 222 A1

Sumario de la invención

[Problema técnico]

Sin embargo, la espuma tiene celdas en la misma, de modo que es ligera y tiene un excelente aislamiento térmico, pero con una tendencia a carecer de resistencia. Aunque resulta favorable en las espumas obtener una razón de formación de espuma satisfactoria, puede existir alguna preocupación de que una relación de formación de espuma más alta dé como resultado una mayor disminución de la resistencia.

Para materiales de construcción tales como papeles para empapelar, se han exigido recientemente desde el punto de vista de entorno residencial, aquellos materiales respetuosos con el medio ambiente que permiten reducir las emisiones de COV (compuestos orgánicos volátiles) derivados del adhesivo, y pueden adsorber sustancias olorosas o alérgicas y son capaces de controlar la humedad.

La invención se ha realizado en las circunstancias expuestas anteriormente y tiene por objeto la provisión de una composición de espuma de resina en la que se obtiene una alta razón de formación de espuma y a partir de la cual puede fabricarse una espuma que tiene una excelente resistencia, y también una espuma usando la misma.

Además, la invención tiene como otro objeto la provisión de un papel para empapelar que puede adsorber sustancias olorosas y controlar la humedad y es, por tanto, respetuoso con el medio ambiente.

[Solución al problema]

Una composición de espuma de resina según una primera realización de la invención comprende, al menos, una emulsión de resina y nanofibras de celulosa.

Preferiblemente, las nanofibras de celulosa se modifican con un grupo carboxilo cuya cantidad está en 0,1-3,5 mmol/g.

Se prefiere que la composición de espuma de resina de la primera realización de la invención contenga además un agente de reticulación.

Según una segunda realización de la invención, la composición de espuma de resina de la invención se usa para preparar una espuma.

Un método para fabricar una espuma según una tercera realización de la invención comprende las etapas de recubrir, sobre un sustrato, una composición de espuma de resina de la invención, y secar la composición de espuma de resina así recubierta.

El sustrato es preferiblemente un sustrato de papel.

El papel para empapelar de una cuarta realización de la invención tiene una capa de resina que contiene, al menos, una resina y nanofibras de celulosa, capa de resina que se forma a partir de una composición acuosa que comprende, al menos, una emulsión de resina y nanofibras de celulosa, y capa de resina que está compuesta por una espuma.

Las nanofibras de celulosa se modifican preferiblemente con un grupo carboxilo cuya cantidad está en 0,1-3,5 mmol/g.

[Efectos ventajosos de la invención]

Según la invención, se proporcionan una composición de espuma de resina en la que se obtiene una alta razón de formación de espuma y que permite fabricar una espuma de excelente resistencia, y también una espuma obtenida usando la misma.

Además, puede proporcionarse un papel para empapelar que es capaz de adsorber sustancias olorosas y controlar la humedad y es, por tanto, respetuoso con el medio ambiente.

Descripción de las realizaciones

(Primera realización)

La composición de espuma de resina (que a veces puede denominarse simplemente composición) de la primera realización de la invención contiene, al menos, una emulsión de resina y nanofibras de celulosa.

(Emulsión de resina)

La emulsión de resina es una en la que se dispersa una resina (al menos una de una resina sintética y una resina natural) en agua. La resina contenida en la misma es un componente de matriz (componente de base) de un producto de espuma.

Las resinas incluyen, por ejemplo, resinas de acetato de vinilo, resinas de etileno-éster vinílico, resinas acrílicas, copolímeros de etileno-éster (met)acrílico, resinas de poliuretano, resinas de poliéster, resinas epoxídicas, resinas de silicona, resinas de polibuteno, resinas de polibutadieno y copolímeros de estireno-butadieno. También pueden usarse copolímeros de dos o más monómeros para las resinas anteriores o combinaciones de dos o más de las resinas.

De estas resinas, se prefieren resinas de poliuretano y copolímeros de etileno-éster vinílico-resina acrílica. Las unidades de éster vinílico incluyen, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo, de las cuales se prefieren resinas que tienen, al menos, una unidad de acetato de vinilo usada como unidad de éster vinílico.

La emulsión de resina se usa preferiblemente de tal forma que la cantidad de la resina es preferiblemente del 1-85 % en masa, más preferiblemente del 10 al 80 % en masa cuando la composición de espuma de resina se toma como el 100 % en masa. El intervalo indicado anteriormente es favorable debido a la excelente viscosidad y propiedad de formación de espuma de la composición y la excelente capacidad de manejo durante la fabricación de espumas.

(Nanofibras de celulosa)

Nanofibras de celulosa (que pueden denominarse a veces CSNF a continuación en el presente documento) significan fibras obtenidas fibrilando celulosas de partida hasta el nivel nanométrico. Cuando se usan las nanofibras de celulosa, puede obtenerse una composición de espuma de resina capaz de fabricar una espuma que tiene una

excelente resistencia y tasa de elongación. Si están contenidas CSNF en la composición durante el secado y la formación de espuma de la misma, es improbable que las celdas resultantes se destruyan o se fusionen, con la probabilidad de obtener una espuma de una alta razón de formación de espuma dotada de celdas cerradas. Las espumas obtenidas a partir de una composición que contiene CSNF es menos probable que se peguen entre sí y tienen, por tanto, una excelente resistencia al bloqueo.

La razón de formación de espuma es la razón del volumen de una espuma (tras la formación de espuma) con respecto al volumen de una composición de formación de espuma de resina usada para la formación de espuma.

Como CSNF, se hace mención preferiblemente a CSNF modificadas por grupo carboxilo (que pueden denominarse a veces CSNF modificadas a continuación en el presente documento) preparadas mediante las etapas de modificar celulosa introduciendo un grupo carboxilo sobre las superficies de la misma y pulverizar las celulosas modificadas en pequeños trozos de orden nanométrico.

El grupo carboxilo de las CSNF modificadas puede estar o bien en forma de ácido (-COOH) o bien en forma de sal (-COO-). Además, pueden usarse derivados del grupo carboxilo incluyendo un grupo aldehído, un grupo éster o un grupo amida representado por $COO\text{-}NR_2$ (en la que R es H, un grupo alquilo, un grupo bencilo, un grupo fenilo o un grupo hidroxialquilo y dos R pueden ser iguales o diferentes), todos derivados del grupo carboxilo. Considerando la viscosidad de la composición y la afinidad por una resina, se prefiere una forma de ácido (-COOH), una forma de sal de amonio o una forma de sal tal como una forma de sal alcalina orgánica. Las sales alcalinas orgánicas incluyen cualquiera de las aminas y compuestos de oxonio cuaternario que tienen un ion hidróxido como contraión y que incluyen compuestos de amonio cuaternario. Los ejemplos incluyen aminas tales como diversos tipos de aminas alifáticas, aminas aromáticas y diaminas, y compuestos de onio orgánicos que tienen un ion hidróxido como contraión y que incluyen compuestos de amonio cuaternario representados por NR_4OH (en la que R representa un grupo alquilo, un grupo bencilo, un grupo fenilo o un grupo hidroxialquilo y cuatro R pueden ser iguales o diferentes) y que usan un ion hidróxido como contraión, tal como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetra-n-butilamonio, hidróxido de benciltrimetilamonio e hidróxido de 2-hidroxietiltrimetilamonio, compuestos de hidróxido de fosfonio tales como hidróxido de tetraetilfosfonio, compuestos de hidróxido de oxonio y compuestos de hidróxido de sulfonio.

Aunque las CSNF tienen una alta resistencia y un alto módulo elástico, las CSNF modificadas cuya superficie se modifica con un grupo carboxilo presentan especialmente muy buena dispersabilidad en agua aparte de las características anteriores. Por tanto, cuando las CSNF modificadas se mezclan con una emulsión de resina, se obtiene buena dispersión, proporcionando de ese modo una composición que es capaz de fabricar una espuma que tiene mejor resistencia y módulo elástico.

Las celulosas de partida usadas incluyen pulpas de madera (pulpas de madera obtenidas mediante diferentes tipos de procedimientos de fabricación de pulpa, tales como pulpa de sulfito y pulpa kraft), pulpas que no son de madera, pulpa de papel residual, algodón, pulpa bacteriana, celulosa de *Valonia*, celulosa de Hoya, celulosa fina y celulosa microcristalina. Especialmente, se prefiere celulosa natural que tiene estructura cristalina de celulosa I. La celulosa natural que tiene estructura cristalina de celulosa I tiene una región cristalina en la misma, y la región cristalina no se ataca durante la etapa de modificación, sino que se oxidan únicamente las superficies. Más particularmente, cuando se usa celulosa natural como material de partida, pueden oxidarse únicamente las superficies mientras se mantiene la estructura cristalina, con la probabilidad de formar nanofibras sin división en moléculas individuales.

Para un procedimiento específico de la etapa de modificación, se prefiere usar un método de oxidar celulosas de partida en presencia de un compuesto de N-oxilo (catalizador) con la ayuda de un cooxidante. Según este procedimiento, mientras se mantiene la estructura de la celulosa en la medida de lo posible, el grupo hidroxilo primario (en la posición C-6) se oxida selectivamente para obtener un grupo carboxilo.

El compuesto de N-oxilo no es de tipo crítico y se usa preferiblemente el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidinooxilo (TEMPO).

Como cooxidante, pueden usarse aquellos oxidantes capaces de promover la reacción de oxidación y que incluyen un halógeno, un ácido hipohaloso, un ácido haloso, un ácido perhalórico o una sal del mismo, un óxido de halógeno, un óxido de nitrógeno o un peróxido. Más particularmente, se prefiere hipoclorito de sodio en vista de la facilidad en la disponibilidad y reactividad.

En el sistema de reacción para la reacción de oxidación, pueden coexistir un bromuro o yoduro para permitir que avance la reacción de oxidación más suavemente, potenciando de ese modo la eficacia de introducción del grupo carboxilo. El bromuro incluye preferiblemente bromuro de sodio en vista de su coste y estabilidad.

La cantidad de TEMPO puede ser una que lo habilite como catalizador. En cuanto a la cantidad de un cooxidante o un bromuro o yoduro, puede usarse una cantidad suficiente para promover la reacción de oxidación.

El sistema de reacción para la reacción de oxidación debe mantenerse preferiblemente alcalino y se mantiene más

preferiblemente a un pH de 9-11. Más particularmente, se prefiere que una disolución acuosa alcalina tal como una disolución acuosa de hidróxido de sodio, hidróxido de litio o hidróxido de potasio o una disolución acuosa de amoniaco se añada adecuadamente a la disolución de reacción para evitar la disminución del pH durante la reacción manteniendo de ese modo el pH alcalino. Para la disolución acuosa alcalina, se prefiere el uso de hidróxido de sodio en vista del coste y la facilidad en la disponibilidad.

Se apreciará que el pH usado en el presente documento significa un valor a 20 °C.

Para la finalización de la reacción de oxidación, es necesario que mientras se mantiene el pH en el sistema, se añada un alcohol para terminar completamente la reacción del cooxidante. El alcohol usado incluye preferiblemente un alcohol de bajo peso molecular tal como metanol, etanol o propanol desde el punto de vista de finalizar rápidamente la reacción. De los alcoholes, el metanol se prefiere más en vista de la seguridad de los subproductos formados por la reacción.

La finalización de la reacción de oxidación se lleva a cabo en el momento en el que se evalúa que se ha introducido un grupo carboxilo deseado.

Por ejemplo, la cantidad del grupo carboxilo introducido tiene muy buena correlación con la cantidad de un álcali que se añade para ajuste del pH y se consume junto con la reacción de oxidación. Por consiguiente, para los diferentes tipos de materiales de partida y diferentes condiciones de oxidación, se ha realizado de antemano una curva de calibración que muestra la relación entre la cantidad de un grupo carboxilo introducido y la cantidad de un álcali consumido. Durante la reacción de oxidación, se monitoriza la cantidad de un álcali consumido. A partir de esto, la introducción de un grupo carboxilo deseado puede evaluarse a partir de la cantidad del álcali consumida, a la que puede completarse la reacción de oxidación. Por ejemplo, con el caso de usar pulpa kraft de coníferas como material de partida, la cantidad de un grupo carboxilo medida en el momento en el que se consumieron 2,5 mmol/g de un álcali se encontró que era de 1,6 mmol/g, y la cantidad de un grupo carboxilo medida en el momento en el que se consumieron 2,8 mmol/g de un álcali se encontró que era de 1,8 mmol/g. De esta manera, se han recogido los datos preliminarmente para realizar una curva de calibración, a partir de la cual la cantidad de un grupo carboxilo introducido puede encontrarse a partir de la cantidad de un álcali consumido.

Se observará que la cantidad de un grupo carboxilo introducido depende del tipo de celulosa usada como material de partida y la cantidad de un cooxidante añadida. Cuando la superficie de celulosa se hincha bajo lo cual se lleva a cabo la reacción, la cantidad de un grupo carboxilo introducido puede aumentarse en el caso en el que la reacción se realiza sin hinchamiento. Por ejemplo, cuando se usa pulpa de madera como material de partida, la cantidad del grupo carboxilo que es tan baja como 1,6 mmol/g en el caso de ausencia de hinchamiento, puede aumentarse hasta no menos de 2,0 mmol/g cuando la reacción se ejecuta tras hinchamiento de la superficie.

Tras la finalización de la reacción de oxidación, se aclara la celulosa introducida con un grupo carboxilo sobre la superficie mediante la reacción de oxidación. Tal como se indicó anteriormente, cuando la reacción de oxidación se lleva a cabo en condiciones alcalinas, el grupo carboxilo introducido forma una sal con el álcali. El aclarado puede realizarse en un estado tal que el grupo carboxilo forma una sal con el álcali, o puede realizarse después de que se haya añadido un ácido para la conversión en una forma de ácido (ácido carboxílico: -COOH). Alternativamente, puede añadirse un disolvente orgánico para insolubilizar la celulosa introducida con un grupo carboxilo sobre las superficies de la misma, seguido por aclarado. De estos procedimientos, se prefiere un método de aclarado de este tipo de añadir un ácido para la conversión en una forma de ácido (ácido carboxílico: -COOH) en vista de la capacidad de manejo y el rendimiento. Se prefiere agua como medio de aclarado.

Tras la finalización de la etapa de modificación establecida anteriormente, la celulosa modificada obtenida en la etapa de modificación se somete a una etapa de nanopulverización de pulverizar la celulosa hasta el nivel nanométrico.

Más específicamente, la celulosa modificada se sumerge en agua que actúa como medio de dispersión, tras lo cual se añade un álcali para ajustar preferiblemente el pH a 6-12. Cuando la pulverización se lleva a cabo dentro de un intervalo de pH de este tipo tal como se indicó anteriormente, la celulosa modificada puede fibrilarse hasta el nivel nanométrico mediante repulsión electrostática de los grupos carboxilo para obtener una dispersión muy transparente. En cambio, cuando el pH es menor de 6, particularmente, menor de 3, es improbable que se produzca tal repulsión y, por tanto, la dispersión resultante se vuelve opaca. Los álcalis usados incluyen disoluciones acuosas de hidróxido de sodio, hidróxido de litio e hidróxido de potasio, y una disolución acuosa de amoniaco. Además, también pueden usarse álcalis orgánicos incluyendo hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio e hidróxido de benciltrimetilamonio.

Cuando se usa agua como medio de dispersión de la manera tal como se describió anteriormente, se garantiza un estado de dispersión estable. Naturalmente, también puede usarse un medio distinto de agua dependiendo de las condiciones de secado y diversos propósitos de mejorar o controlar las propiedades físicas de la dispersión. Como disolvente de este tipo, se hace mención, por ejemplo, a metanol, etanol, alcohol isopropílico, terc-butanol y éteres, cetonas, de los cuales puede usarse uno o más.

Para la nanopulverización, puede usarse un homogeneizador de alta presión, un homogeneizador de presión ultraalta, un molino de perlas, un molino de bolas, un molino de corte, un molino de chorro, un triturador, un exprimidor, un homomezclador, un homogeneizador ultrasónico, un nanogeneizador, contracolisión acuosa, con los que el tratamiento se lleva a cabo durante un tiempo arbitrario.

Cuando se realiza nanopulverización de esta manera, la dispersión resultante se vuelve gradualmente viscosa y se requiere, por tanto, una elevada energía según avanza la pulverización. Por consiguiente, la cantidad de la celulosa modificada en la dispersión debe establecerse preferiblemente a no más del 10 % en masa antes del comienzo de la pulverización.

Las etapas de modificación y pulverización se llevan a cabo de la manera tal como se estableció anteriormente para obtener CSNF modificadas que tienen un grupo carboxilo en la posición C-6.

La cantidad del grupo carboxilo de las CSNF modificadas (es decir, la cantidad molar del grupo carboxilo contenida en un gramo de las CSNF modificadas) es preferiblemente de 0,1-3,5 mmol/g. Si la cantidad no es menor que el límite inferior (0,1 mmol/g) del intervalo anterior, la dispersabilidad de las CSNF modificadas en la composición se vuelve adecuada y se garantiza una viscosidad adecuada, siendo así favorable en vista de la capacidad de manejo. Por otro lado, si la cantidad no es mayor que el límite superior (3,5 mmol/g) del intervalo, la espuma obtenida finalmente presenta una buena resistencia al agua.

Se indicará que la cantidad del grupo carboxilo de las CSNF modificadas puede medirse según un método de valoración conductimétrica usando, por ejemplo, una disolución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N.

El ancho de fibra de las CSNF modificadas es preferiblemente de 1-200 nm en promedio. Un ancho de fibra de este tipo garantiza una dispersabilidad más excelente en la composición. Finalmente, puede formarse una composición capaz de fabricar una espuma que tenga una resistencia y razón de elongación más excelentes. Especialmente, el ancho dentro de un intervalo de 1-50 nm da como resultado una espuma cuyo aspecto, tal como el brillo de superficie, es bueno. La longitud de fibra es preferiblemente de 100-1000 nm en promedio. Las CSNF modificadas de una alta razón de aspecto que tienen un ancho y longitud de fibra de este tipo tal como se indicó anteriormente tienen una excelente resistencia y son capaces de formar una composición capaz de fabricar una espuma de alta resistencia en pequeñas cantidades.

Debe indicarse que los valores promedio del ancho y longitud de fibra se obtienen midiendo y calculando el promedio de anchos y longitudes de una pluralidad de fibras de CSNF modificadas mediante el uso de un microscopio de fuerza atómica, respectivamente. En esta ocasión, el número de muestras que va a medirse debe ser de al menos veinte.

La cantidad de las CSNF en una composición de espuma de resina está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,1-100 partes en masa, más preferiblemente 0,2-50 partes en masa, por 100 partes en masa de la resina (contenido sólido) en la composición. Si la cantidad no es mayor que el límite inferior (0,1 partes en masa) del intervalo anterior, el efecto de las CSNF añadidas se desarrolla bien. Si la cantidad no es mayor que el límite superior (100 partes en masa) del intervalo, es improbable que se produzcan los problemas atribuidos a una cantidad en exceso de CSNF (por ejemplo, las propiedades de recubrimiento dependientes de la viscosidad de CSNF se deterioran, y se reduce la eficacia de secado debido a demasiada humedad arrastrada junto con las CSNF introducidas).

(Agente espumante)

La composición de la primera realización de la invención puede no contener un agente espumante. En este caso, aunque es posible la formación de espuma forzada con agitación física, pueden contenerse uno o más agentes espumantes.

Como agente espumante, puede hacerse mención a agentes espumantes volátiles, hidrocarburos alifáticos (por ejemplo propano, pentano, hexano, heptano, benceno y neopentano), hidrocarburos alifáticos clorados (por ejemplo cloruro de metilo, cloruro de metileno, tricloroetileno y dicloroetano), hidrocarburos alifáticos fluorados (por ejemplo triclorofluorometano y dicloroterafluoroetano), agentes espumantes inorgánicos (por ejemplo, bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de magnesio, nitrito de amonio, oxalato ferroso y borohidruro de sodio) y agentes espumantes orgánicos (por ejemplo agentes espumantes azo, agentes de ADCA tales como azodicarbonamida, azobisisobutironitrilo, agentes espumantes nitrosos, agentes de DPT tales como dinitrosopentametilentetramina, N,N-dinitroso-N,N-dimetiltereftalamida, agentes espumantes de hidrazida, p-toluenosulfonilhidrazida, p,p-oxi-bis-(bencenosulfonilhidrazida), bencenosulfonilhidrazida y trihidradinotriazina).

Los agentes espumantes pueden incluir además derivados de los agentes espumantes anteriores y aquellos agentes espumantes tratados para mejorar la estabilidad y dispersabilidad. Alternativamente, también pueden usarse agentes espumantes encapsulados con resinas (agentes espumantes de microcápsulas).

De los agentes espumantes indicados anteriormente, se prefieren agentes espumantes volátiles e hidrocarburos alifáticos que pueden usarse en sistemas acuosos sin descomposición. Especialmente, se prefieren más los agentes espumantes hexano, heptano, benceno y DCA. Con estos agentes espumantes, la tasa de volatilización es generalmente demasiado alta, por lo que podría estar implicada cierta dificultad para proporcionar una espuma mientras se forma una gran cantidad de celdas cerradas. Sin embargo, con un sistema que usa CSNF según la primera realización de la invención, puede aumentarse la viscosidad de la composición mediante la adición de CSNF, de modo que incluso cuando se usan tales agentes espumantes tal como se estableció anteriormente, pueden formarse celdas cerradas de manera satisfactoria.

Estos agentes espumantes se añaden preferiblemente en la cantidad de no más de 30 partes en masa por 100 partes en masa de la resina (contenido sólido) en la composición de formación de espuma de resina, aunque dependiendo del tipo de agente espumante y la razón de formación de espuma.

(Agente de reticulación)

Como agente de reticulación, pueden añadirse uno o más de los compuestos que tienen un grupo funcional reactivo tal como un grupo carbodiimida, un grupo oxazolina, un grupo isocianato, un grupo epoxi, o un grupo amino a la composición de la primera realización de la invención. La adición de un agente de reticulación da como resultado la unión interfacial entre la resina contenida en una emulsión de resina y CSNF y también la impartición de templabilidad por deformación durante la formación de espuma, de modo que pueden fabricarse espumas que tienen celdas cerradas de gran tamaño. De estos agentes de reticulación, los compuestos que tienen uno o más de un grupo carbodiimida, un grupo oxazolina y un grupo isocianato muestran una buena eficacia de reacción con un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo contenido en las CSNF modificadas, y la reacción puede avanzar a bajas temperaturas de modo que puede esperarse un mejor efecto de la adición. Especialmente, el grupo carbodiimida y el grupo oxazolina experimentan una reacción suave a bajas temperaturas tales como temperatura ambiente y, por tanto, se muestra una alta eficacia en una pequeña cantidad de la adición.

Cuando se añaden estos agentes de reticulación, la cantidad está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,01-30 partes en masa por 100 partes por la resina (contenido sólido) en la composición de espuma de resina.

(Otros componentes)

Además, la composición de espuma de resina puede contener además partículas o filtros tales como de carbonato de calcio, óxido de titanio, hidróxido de aluminio, óxido de cinc, talco, caolín, arcilla, y otros tintes y pigmentos en cantidades dentro de un intervalo, por ejemplo, de no más de 200 partes en masa por 100 partes en masa de la resina (contenido sólido) en la composición.

La composición puede contener además un estabilizador, un plastificante, un colorante, un eliminador de radicales, un agente desespumante, un tensioactivo, un disolvente tal como un alcohol, un agente de coloración, un lubricante, un absorbente de UV, partículas de metal, materiales de carbono, un humectante, un agente de secado y un adsorbente dentro de intervalos que no impiden el rendimiento de los mismos.

La composición puede contener aún un disolvente orgánico distinto de agua (por ejemplo, un alcohol, un éster o una cetona) en una pequeña cantidad dentro de un intervalo que no influye en la formación de la emulsión. En este caso, el contenido está convenientemente dentro de un intervalo de no más del 30 % en masa en el 100 % en masa de la composición.

(Espuma y su método de fabricación)

La espuma según la segunda realización de la invención se fabrica a partir de la composición de espuma de resina descrita anteriormente, por ejemplo, según un método que incluye al menos las etapas de recubrir una composición de espuma de resina sobre un sustrato y secar la composición de espuma de resina así recubierta.

Cuando se realiza formación de espuma forzada con agitación física para formar la composición de espuma de resina, la composición de espuma de resina se prepara y posteriormente se agita por medio de un dispositivo de agitación tal como una mezcladora, seguido por etapas de recubrimiento y secado.

La temperatura de la etapa de secado se establece, por ejemplo, dentro de un intervalo de 50-180 °C, aunque dependiendo de la presencia o ausencia de un agente espumante en la composición y el tipo de agente espumante si está presente. Si es necesario, puede proporcionarse por separado una etapa de calentamiento después de la etapa de secado provocando de ese modo que se forme un agente espumante.

De esta manera, se obtiene un material laminado que tiene, sobre un sustrato, una capa de espuma compuesta por una espuma.

El grosor de la capa de espuma no es crítico y está preferiblemente, por ejemplo, dentro de un intervalo de 1-10 mm en el caso en el que un material laminado que tiene la capa de espuma se use como material interior.

El sustrato usado incluye, además de un sustrato con forma de lámina tal como un sustrato de papel, un sustrato con forma tridimensional. Por ejemplo, cuando se usa un material laminado que tiene una capa de espuma en el mismo como material interior, se emplea un sustrato con forma de lámina y particularmente, se prefiere un sustrato de papel. Para el sustrato de papel, se hace mención, por ejemplo, a papel de alta calidad, papel recubierto o papel sintético. El gramaje del sustrato de papel no es crítico y es, por ejemplo, de 40-300 g/m^2. Cuando la composición se aplica sobre un sustrato con forma de lámina, puede recubrirse sobre al menos una superficie del sustrato.

Puesto que la composición de espuma de resina descrita anteriormente en el presente documento contiene CSNF, es improbable que las celdas formadas durante la fabricación de una espuma se destruyan o se fusionen, con la probabilidad de obtener una espuma de una alta razón de formación de espuma dotada de celdas cerradas. La espuma resultante contiene CSNF, por lo que, aunque la espuma tiene celdas dentro de la misma, la resistencia y la tasa de elongación son excelentes. Por tanto, cuando se usa una composición de espuma de resina de este tipo tal como se expuso anteriormente en el presente documento, se obtiene una alta razón de formación de espuma y puede fabricarse una espuma de excelente resistencia.

(Cuarta realización)

La cuarta realización de la invención se describe ahora en detalle.

[Papel para empapelar]

El papel para empapelar de la cuarta realización de la invención tiene una capa de resina que contiene, al menos, una resina y nanofibras de celulosa y se forma a partir de una composición de resina de emulsión acuosa que contiene, al menos, una emulsión de resina y nanofibras de celulosa, en la que la capa de resina está compuesta por una espuma.

El papel para empapelar de la cuarta realización de la invención puede incluir, además de la capa de resina, un papel de base (papel de revestimiento) y otra capa. La capa de resina está compuesta por una espuma que tiene celdas. El uso de una espuma es beneficioso en vista de las propiedades de peso ligero, propiedades de aislamiento térmico, capacidad de diseño y textura.

El grosor de la capa de resina no es crítico y está preferiblemente, por ejemplo, dentro de un intervalo de 1-10 mm.

(Resina (al menos una de una resina sintética y una resina natural))

La resina es una que sirve como componente de matriz (componente de base) de la capa de resina e incluye, por ejemplo, una resina de acetato de vinilo, una resina de etileno-éster vinílico, una resina acrílica, un copolímero de etileno-éster (met)acrílico, una resina de poliuretano, una resina epoxídica, una resina de silicona, una resina de polibuteno, una resina de polibutadieno, o un copolímero de estireno-butadieno. Estas resinas pueden adoptar la forma de una emulsión tras la dispersión en agua. Estas resinas pueden ser copolímeros de dos o más monómeros de los mismos o pueden ser una mezcla de dos o más de estas resinas.

De las resinas, se prefieren resinas de poliuretano, copolímeros de etileno-éster vinílico, copolímeros de etileno-éster vinílico-resina acrílica. La unidad de éster vinílico incluye, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo. De estas, se prefieren resinas que tienen una unidad de acetato de vinilo como unidad de éster vinílico.

La resina puede contener además un agente de reticulación que consiste en uno o más de los compuestos que tienen un grupo funcional reactivo, tal como un grupo carbodiimida, un grupo oxazolina, un grupo isocianato, un grupo epoxi o un grupo amino. La adición del agente de reticulación contribuye a mejorar la resistencia al agua de la capa de resina. Si la capa de resina se forma como una espuma, se imparte templabilidad por deformación y, por tanto, puede proporcionarse una espuma que tiene celdas cerradas de gran tamaño. De los agentes de reticulación, los compuestos que tienen uno o más de un grupo carbodiimida, un grupo oxazolina y un grupo isocianato experimentan una reacción eficaz con un grupo hidroxilo o grupo carboxilo contenido en CSNF modificadas descritas a continuación en el presente documento, y la reacción es capaz de avanzar a bajas temperaturas, obteniendo de ese modo un mejor efecto de la adición. Especialmente, el grupo carbodiimida y el grupo oxazolina permiten una reacción suave a una baja temperatura tal como temperatura ambiente y se muestra una buena eficacia de la adición incluso en pequeñas cantidades.

(Nanofibras de celulosa)

Las nanofibras de celulosa (que pueden denominarse a veces CSNF a continuación en el presente documento) son las obtenidas fibrilando celulosas de partida hasta orden nanométrico. Tienen la capacidad de adsorber sustancias

olorosas generadas en interiores o sustancias alérgicas tales como formaldehído y la capacidad de control de la humedad para controlar la humedad de interiores. El papel para empapelar de la cuarta realización de la invención tiene, aparte de la capa de resina, un papel de base y otras capas. Cuando se proporciona un adhesivo para la adhesión de estas capas, las CSNF son capaces de adsorber componentes derivados de adhesivos tales como COV y muestran la acción de impedir la emisión de COV en interiores. Además, las CSNF tienen el efecto de mejorar la resistencia y la tasa de elongación de la capa de resina y también el efecto de mejorar la resistencia al bloqueo durante el almacenamiento del papel para empapelar impidiendo la adhesión mutua de las capas de resina.

Cuando se proporciona una espuma como capa de resina y están presentes CSNF en la capa de resina, es improbable que las celdas formadas durante la formación de espuma se destruyan o se fusionen entre sí, de modo que puede obtenerse una espuma dotada de celdas cerradas y que tiene una alta razón de formación de espuma.

Las CSNF preferidas incluyen CSNF modificadas con un grupo carboxilo (que pueden denominarse a veces CSNF modificadas a continuación en el presente documento), que se preparan mediante la etapa de modificación de celulosa introduciendo un grupo carboxilo sobre las superficies de la misma y la etapa de nanopulverización en la que la celulosa modificada obtenida en la etapa de modificación se somete a nanopulverización.

Las CSNF modificadas tienen muy buena dispersabilidad en agua. Por consiguiente, las CSNF modificadas se dispersan bien en una composición de resina en emulsión (que puede denominarse algunas veces, a continuación en el presente documento composición para la formación de capa de resina) usada como material de partida para la capa de resina, permitiendo una alta dispersión en la capa de resina para mostrar satisfactoriamente el efecto de adición de las CSNF modificadas.

En la capa de resina que hace uso de las CSNF modificadas, al menos una parte del grupo carboxilo de las CSNF modificadas se encuentra sobre las superficies de la capa de resina como una nanoestructura, garantizando capacidades de adsorción y control de la humedad más excelentes.

El grupo carboxilo de las CSNF modificadas puede ser o bien de una forma de ácido (-COOH) o bien de una forma de sal (-COO-). También pueden usarse los derivados del grupo carboxilo incluyendo, todos los derivados de un grupo carboxilo, un grupo aldehído, un grupo éster y un grupo amida representado por $COOR\text{-}NR_2$ (en la que R representa H, un grupo alquilo, un grupo bencilo, un grupo fenilo o un grupo hidroxialquilo y dos R pueden ser iguales o diferentes). Considerando la viscosidad de la composición y la afinidad por resina, se prefiere una forma de ácido (-COOH) o una forma de sal tal como una forma de sal de amonio o una forma de sal alcalina orgánica. Las sales alcalinas orgánicas incluyen cualquiera de las aminas y los compuestos de oxonio cuaternario que tienen un ion hidróxido como contraión y que incluyen compuestos de amonio cuaternario. Se hace mención específica a aminas tales como diversos tipos de aminas alifáticas, aminas aromáticas y diaminas, y compuestos de onio orgánicos que tienen un contraión de hidróxido y que incluyen compuestos de amonio cuaternario representados por NR_4OH (en la que R representa un grupo alquilo, un grupo bencilo, un grupo fenilo o un grupo hidroxialquilo y cuatro R pueden ser iguales o diferentes) y que usan un ion hidróxido como contraión, tal como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetra-n-butilamonio, hidróxido de benciltrimetilamonio e hidróxido de 2-hidroxietiltrimetilamonio, compuestos de hidróxido de fosfonio tales como hidróxido de tetraetilfosfonio, compuestos de hidróxido de oxonio y compuestos de hidróxido de sulfonio.

Las celulosas de partida, el procedimiento específico de la etapa de modificación y el procedimiento específico del método de nanopulverización son, respectivamente, los mismos que los descritos en la primera realización.

La etapa de modificación y la etapa de nanopulverización tal como se expusieron anteriormente se llevan a cabo para obtener CSNF modificadas que tienen un grupo carboxilo en la posición C-6.

La cantidad del grupo carboxilo de las CSNF modificadas (es decir, la cantidad molar del grupo carboxilo presente en un gramo de las CSNF modificadas) es preferiblemente de 0,1-3,5 mmol/g. Dentro de este intervalo, pueden mostrarse bien las capacidades de absorción y control de la humedad del grupo carboxilo. Si la cantidad no es menor que el límite inferior (0,1 mmol/g) del intervalo, la dispersabilidad de las CSNF modificadas en la composición para la formación de la capa de resina y la viscosidad de la composición, respectivamente, se encuentran en intervalos moderados, siendo por tanto favorables en vista de la capacidad de manejo. Por otro lado, cuando la cantidad no es mayor que el límite superior (3,5 mmol/g), la resistencia al agua de la capa de resina se vuelve buena.

Se indicará que la cantidad del grupo carboxilo de las CSNF modificadas puede medirse mediante un método de valoración conductimétrica usando, por ejemplo, una disolución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N.

El ancho de fibra de las CSNF modificadas es preferiblemente de 1-200 nm en promedio. Un ancho de fibra de este tipo garantiza una dispersabilidad más excelente en la composición para la formación de la capa de resina. Finalmente, puede mostrarse un mejor efecto de la adición de las CSNF modificadas. Especialmente, cuando el ancho está dentro de un intervalo de 1-50 nm, la capa de resina resultante tiene un buen aspecto, tal como un brillo de superficie. La longitud de fibra es preferiblemente de 100-1000 nm en promedio. Las CSNF modificadas de una

alta razón de aspecto que tienen un ancho y longitud de fibra de este tipo tal como se indicó anteriormente tienen una resistencia excelente y son ventajosas porque la resistencia de la capa de resina aumenta en pequeños contenidos.

Debe indicarse que los valores promedio del ancho y la longitud de fibra se obtienen midiendo y promediando los anchos y las longitudes de una pluralidad de fibras CSNF modificadas mediante el uso de un microscopio de fuerza atómica, respectivamente. En esta ocasión, el número de muestras que va a medirse debe ser de al menos veinte.

(Cantidades de resina y CSNF)

Las cantidades de la resina y CSNF en la capa de resina son preferiblemente tales que las CSNF están en una cantidad de 0,1-100 partes en masa, más preferiblemente 0,2-50 partes en masa, por 100 partes en masa de la resina (contenido sólido). Si la cantidad no es menor que el límite inferior (0,1 partes en masa) del intervalo anterior, el efecto de la adición de las CSNF se desarrolla bien. Si la cantidad no es mayor que el límite superior (100 partes en masa) del intervalo, es improbable que se produzcan los problemas que se atribuyen a una cantidad en exceso de CSNF añadidas (por ejemplo, las propiedades de recubrimiento dependientes de la viscosidad de CSNF se deterioran y la eficacia de secado disminuye debido a demasiada humedad arrastrada en asociación con las CSNF introducidas).

(Otros componentes)

La capa de resina puede estar compuesta por una espuma. El método de formación de espuma en ese caso puede ser, aparte de formación de espuma forzada con agitación física de la composición para la formación de la capa de resina, un método que usa uno o más agentes espumantes para proporcionar una capa de resina. Con el caso de una capa de resina en la que se usa un agente espumante, la capa de resina resultante puede contener componentes derivados del agente espumante.

Los agentes espumantes son los mismos que en la primera realización anterior.

La capa de resina puede contener además partículas o cargas tales como de carbonato de calcio, óxido de titanio, hidróxido de aluminio, óxido de cinc, talco, caolín, arcilla y otros tipos de tintes y pigmentos en cantidades dentro de un intervalo, por ejemplo, de no más de 200 partes en masa por 100 partes en masa de la resina (contenido sólido) en la composición.

Además, la capa de resina puede contener además un estabilizador, un plastificante, un colorante, un eliminador de radicales, un desespumante, un tensioactivo, un disolvente tal como un alcohol, un agente colorante, un lubricante, un absorbente de UV, partículas de metal, materiales de carbono, un humectante, un agente de secado y un adsorbente dentro de intervalos que no impiden las prestaciones de la misma.

[Método de fabricación de un papel para empapelar]

La capa de resina del papel para empapelar de la cuarta realización de la invención, capa de resina que está compuesta por una espuma, se forma convenientemente a partir de una composición acuosa para la formación de la capa de resina compuesta por una emulsión de resina y nanofibras de celulosa y, si es necesario, otros componentes tales como un agente espumante y un agente de reticulación.

El papel para empapelar de la cuarta realización de la invención puede incluir, aparte de la capa de resina, un papel de base (papel de revestimiento) que sirve como sustrato que forma la capa de resina sobre la misma, y una o más de otras capas. Especialmente, se prefiere una estructura que comprende la capa de resina formada sobre un papel de base.

Cuando se fabrica un papel para empapelar que tiene la capa de resina formada sobre un papel de base, puede adoptarse un método que comprende, al menos, las etapas de recubrir una composición para la formación de la capa de resina sobre un papel de base y secar la composición así recubierta. De este modo, puede prepararse el papel para empapelar que forma la capa de resina sobre el papel de base.

En el caso en el que la capa de resina se forme de una espuma obtenida mediante formación de espuma forzada, se prepara una composición para la formación de la capa de resina y posteriormente se agita mediante el uso de un agitador tal como una mezcladora, seguido por etapas de recubrimiento y secado.

La temperatura de la etapa de secado se fija, por ejemplo, dentro de un intervalo de 50-180 °C, aunque según la presencia o ausencia de un agente espumante en la composición para la formación de la capa de resina y el tipo de agente espumante si está presente. Si se usa un agente espumante, puede proporcionarse por separado una etapa de calentamiento tras la etapa de secado provocando de ese modo que el agente espumante se espume.

La cantidad de la resina (contenido sólido) en la composición para la formación de la capa de resina es

preferiblemente del 1-85 % en masa, más preferiblemente del 10-80 % en masa cuando la composición se toma como el 100 % en masa. Este intervalo se prefiere en vista del hecho de que la composición se formula dentro de un intervalo apropiado de viscosidad y se vuelve excelente en capacidad de manejo. La cantidad de CSNF está preferiblemente dentro de un intervalo de este tipo tal como se ha ilustrado con respecto a su cantidad en la capa de resina.

Cuando se añade un agente espumante, el agente se añade preferiblemente dentro de un intervalo de no más de 30 partes en masa por 100 partes en masa de la resina (contenido sólido) en la composición para la formación de la capa de resina, aunque según el tipo de agente espumante y la razón de formación de espuma. Cuando se añade un agente de reticulación, la cantidad está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,01-30 partes en masa por 100 partes en masa de la resina (contenido sólido) en la composición.

La composición para la formación de la capa de resina puede contener, además, aparte de agua, un disolvente orgánico (por ejemplo, un alcohol, un éster o una cetona) en una pequeña cantidad dentro de un intervalo que no influye en la formación de la emulsión. En este caso, el contenido está favorablemente dentro de un intervalo de no más del 30 % en masa en el 100 % en masa de la composición.

El papel de base incluye, aparte de papel y tela no tejida, diversos tipos de láminas de resina, materiales laminados de estas láminas unidas con un adhesivo, que pueden usarse sin limitación siempre que puedan usarse como papel de base para papel para empapelar. Especialmente, se prefiere un sustrato de papel. El sustrato de papel incluye, por ejemplo, papel de alta calidad, papel recubierto y papel sintético. El gramaje del sustrato de papel no es crítico y es, por ejemplo, de 40-300 g/m^2.

Cuando la capa de resina que contiene CSNF se forma sobre un papel de base de esta manera y la capa de resina se expone en interiores, tales capacidades de adsorción y control de la humedad tal como se expusieron anteriormente se muestran satisfactoriamente.

La capa de resina puede estar dotada además de otra capa en el lado opuesto al lado en el que se une el papel de base. En esta disposición, la capa de resina que contiene CSNF no se expone en interiores, con la tendencia a que las capacidades de adsorción y control de la humedad disminuyan. Sin embargo, por otro lado, cuando el papel para empapelar *per se* tiene un adhesivo en el mismo, por ejemplo, cuando el papel de base se forma de una pluralidad de capas unidas a través de un adhesivo o cuando se une otra capa sobre la capa de resina a través de un adhesivo, se adsorben componentes derivados del adhesivo, tales como COV, con la capa de resina, mejorando de ese modo el efecto de prevención de la emisión de COV en interiores.

Otra forma preferida del papel para empapelar incluye una estructura que tiene, sobre un papel de base, una o más de otras capas, sobre las que se forma una capa de resina como capa de recubrimiento, de modo que la capa de resina se expone en interiores.

El papel para empapelar de la cuarta realización de la invención que se ha expuesto anteriormente tiene una capa de resina que contiene CSNF y, por tanto, tiene la capacidad de adsorber sustancias olorosas generadas en interiores o sustancias alérgicas tales como formaldehído y la capacidad de control de la humedad en interiores. Cuando el papel para empapelar tiene un adhesivo en el mismo, pueden adsorberse componentes derivados del adhesivo tales como COV y puede impedirse la emisión de COV en interiores. La capa de resina del papel para empapelar de la cuarta realización de la invención tiene una excelente resistencia, razón de elongación y resistencia al bloqueo debido a la presencia de CSNF.

Cuando la capa de resina se forma de una espuma, es improbable que las celdas formadas durante la formación de espuma se destruyan o se fusionen entre sí debido a la presencia de CSNF en la capa de resina, de modo que puede obtenerse una espuma de una alta razón de formación de espuma que tiene celdas cerradas.

Ejemplos

La invención se describe más particularmente a modo de ejemplos, que no deben interpretarse como limitativos de la invención.

[Ejemplo preparatorio 1]

Se preparó la dispersión (A) de CSNF modificadas del siguiente modo.

(1) Etapa de modificación

Se suspendieron 30 g de pulpa kraft de coníferas blanqueada en 1800 g de agua destilada para preparar una suspensión. Por separado, se preparó una disolución disolviendo 0,3 g de TEMPO y 3 g de bromuro de sodio en 200 g de agua destilada y posteriormente se añadió a la suspensión, seguido por control de la temperatura a 20 °C.

Se hicieron gotear 220 g de una disolución acuosa de hipoclorito de sodio (con una concentración de 2 mol/l y una densidad de 1,15 g/l) cuyo pH se ajustó a 10 por medio de una disolución acuosa de HCl 1 N en la suspensión para comenzar la reacción de oxidación.

Se mantuvo la temperatura del sistema a 20 °C. Durante la reacción, el pH disminuyó, tras lo cual se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N para mantener el pH a 10.

En el momento en el que el consumo de hidróxido de sodio alcanzó 2,5 mmol por gramo de celulosa, se consideró que se introdujo la cantidad deseada de grupo carboxilo (basándose en una curva de calibración preparada preliminarmente), y se añadió una cantidad suficiente de etanol para detener la reacción. Después de eso, se añadió ácido clorhídrico hasta que el pH alcanzó 3, seguido por lavado repetido con agua destilada para obtener celulosa modificada.

Se observará que se pesaron 0,1 g de la celulosa modificada como contenido sólido y se dispersó en agua de modo que la concentración estaba al 1 % en masa, a lo que se añadió ácido clorhídrico para establecer el pH a 3. Posteriormente, se sometió la dispersión a un método de valoración conductimétrica usando una disolución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 N para determinar la cantidad del grupo carboxilo, revelando que la cantidad era de 1,6 mmol por gramo de la celulosa modificada (es decir, celulosa cuya superficie se modificó con un grupo carboxilo), es decir, 1,6 mmol/g.

(2) Etapa de nanopulverización

Se dispersaron cuatro gramos de la celulosa modificada obtenida en (1) anteriormente en 396 g de agua destilada, a lo que se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio de modo que el pH se ajustó a 10. A continuación, se sometió la dispersión a nanopulverización por medio de una mezcladora durante 60 minutos para obtener la dispersión (A) de las CSNF modificadas (que tenía una concentración de las CSNF modificadas del 1 % en masa).

El grupo carboxilo de las CSNF modificadas contenidas en la dispersión (A) era de la forma de sal (sodio).

El ancho de fibra (en promedio) de las CSNF modificadas contenidas en la dispersión (A) era de 2 nm y la longitud de fibra (en promedio) era de 400 nm (determinada mediante observación a través de un microscopio de fuerza atómica (AFM) siendo el número de muestras medidas de 20).

[Varias mediciones y sus evaluaciones]

Las espumas o los materiales laminados obtenidos en los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos descritos a continuación en el presente documento se sometieron a las siguientes mediciones y evaluaciones. Los resultados se muestran en la tabla 1.

(1) Resistencia a la fractura por tracción y tasa de elongación

Se cortaron cada una de las espumas con forma de lámina obtenidas en el ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1 en una forma de mancuerna para proporcionar una muestra, seguido por medición de la resistencia a la fractura por tracción y la tasa de elongación mediante el uso de un medidor Tensilon (según la norma JIS K6400).

(2) Prueba de rayado Hoffman

Rayado Hoffman: usando un medidor de rayado Hoffman, se rayaron las superficies de capas de espuma de los materiales laminados obtenidos en los ejemplos 3, 4 y el ejemplo comparativo 2 bajo las cargas respectivas indicadas en la tabla para determinar visualmente la presencia o ausencia de rayado.

(3) Resistencia al bloqueo

Se cortaron cada uno de los materiales laminados obtenidos en los ejemplos 2, 3 y el ejemplo comparativo 2 en un trozo cuadrado de 10 cm, tras lo cual se dobló la capa de espuma y se superpuso de modo que la capa de espuma estaba hacia el interior. Usando una prueba de bloqueo, se dispuso el trozo de modo que se ejerció una carga de 2 kg/cm^2 sobre el mismo, seguido por almacenamiento en un entorno de 40 °C y el 90 % a lo largo de una semana para confirmar la presencia o ausencia de bloqueo (adhesión mutua de las capas de espuma).

[Ejemplo 1]

Se añadieron 7 g de la dispersión (A) (que tenía una concentración de CSNF modificadas del 1 % en masa) a 10 g de una emulsión de resina de poliuretano (concentración de sólidos (resina): 33 % en masa) para preparar una composición acuosa de resina en emulsión para espuma.

Se sometió esta composición a formación de espuma forzada con agitación por medio de una batidora y se coló

sobre una placa de Petri de Teflon (nombre comercial registrado), se secó a 120 °C y se retiró para obtener una espuma con forma de lámina. La espuma tenía un grosor de 2,5 mm.

[Ejemplo comparativo 1]

Se sometieron 10 g de una emulsión de resina de poliuretano (concentración de sólidos (resina): 33 % en masa) a formación de espuma forzada con agitación por medio de una batidora para obtener una espuma en forma de lámina de la misma manera que en el ejemplo 1. La espuma tenía un grosor de 0,5 mm.

[Ejemplo 2]

Se mezclaron 100 partes en masa de una emulsión de etileno-acetato de vinilo-resina acrílica (concentración de sólidos (resina): 50 % en masa), 50 partes en masa de la dispersión (A) (concentración de CSNF modificadas: 1 % en masa), 80 partes en masa de carbonato de calcio (Super SSS, fabricado por Maruo Calcium Co., Ltd.) y 15 partes en masa de óxido de titanio (T-76, fabricado por CSC Co., Ltd.) y se dispersaron para preparar una composición acuosa de resina en emulsión para espuma.

Se sometió esta composición a formación de espuma forzada con agitación por medio de una batidora y se recubrió sobre un sustrato de papel que tenía un gramaje de 75 g/m^2 y se secó a 120 °C para obtener un material laminado en el que se formó una capa de espuma compuesta por la espuma sobre el sustrato de papel.

[Ejemplo 3]

Aparte de los componentes mezclados en el ejemplo 2, se añadieron adicionalmente 5 partes en masa de heptano, y se mezclaron y se dispersaron para obtener una composición acuosa de resina en emulsión para espuma.

Se recubrió la composición de resina sobre un sustrato de papel que tenía un gramaje de 75 g/m^2 y se secó a 120 °C para espumar para obtener un material laminado en el que se formó una capa de espuma compuesta por la espuma sobre el sustrato de papel.

[Ejemplo 4]

De la misma manera que en el ejemplo 4 excepto porque se usaron 5 partes en masa de un agente espumante de ADCA en lugar de 5 partes en masa de heptano, se obtuvo un material laminado que tenía una capa de espuma compuesta por una espuma formada sobre el sustrato de papel.

[Ejemplo comparativo 2]

De la misma manera que en el ejemplo 3 excepto porque se usaron 50 partes en masa de agua en lugar de 50 partes en masa de la dispersión (A), se obtuvo un material laminado en el que se formó una capa de espuma compuesta por una espuma sobre el sustrato de papel.

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ej. comp. 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ej. comp. 4
Resistencia a la fractura por tracción (N)		71	40	-	-	-	-
Tasa de elongación (%)		210	140	-	-	-	-
Grosor (mm)		2,5	0,5				
Razón de formación de espuma (veces)		-	-	-	3	5	2
Prueba de rayado Hoffman	Carga: 500 g	-	-	-	Sin rayado	Sin rayado	Sin rayado
	Carga: 600 g	-	-	-	Sin rayado	Sin rayado	Ligeramente rayado
Resistencia al bloqueo		-	-	Sin bloqueo	-	Sin bloqueo	Bloqueo observado

"-" en la tabla significa sin medición o sin evaluación.

<Discusión>

La comparación entre el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 revela que las espumas que contienen las CSNF modificadas son excelentes en resistencia a la fractura por tracción, tasa de elongación y razón de formación de espuma. La espuma obtenida en el ejemplo 1 tiene un grosor de 2,5 mm, mientras que la espuma obtenida en el ejemplo comparativo 1 tiene un grosor de 0,5 mm, a partir de lo cual se observará que se logra una alta razón de

formación de espuma cuando están contenidas las CSNF modificadas. La comparación entre el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 2 también demuestra que puede lograrse una alta razón de formación de espuma cuando están contenidas las CSNF modificadas.

Los resultados de la prueba de rayado Hoffman de los ejemplos 3, 4 y el ejemplo comparativo 2 revelan que las capas de espuma que contienen las CSNF modificadas son excelentes en resistencia al rayado.

Los resultados de la resistencia al bloqueo de los ejemplos 2, 4 y el ejemplo comparativo 2 revelan que las capas de espuma que contienen las CSNF modificadas son excelentes en resistencia al bloqueo.

[Ejemplo preparatorio 2]

En el ejemplo preparatorio 2, se describe particularmente un ejemplo de la invención en la segunda realización.

Similar al ejemplo 1 descrito anteriormente, se preparó la dispersión (A) de las CSNF modificadas.

El ancho de fibra (en promedio) de las CSNF modificadas contenidas en la dispersión (A) era de 2 nm y la longitud de fibra (en promedio) era de 400 nm (cuando se determinó mediante observación a través de un microscopio de fuerza atómica (AFM) siendo el número de muestras de 10).

[Ejemplo preparatorio 3]

Se preparó la dispersión (B) de CSNF modificadas de la siguiente manera.

De la misma manera que en el ejemplo preparatorio 1, se llevó a cabo la etapa de modificación (1). Después de eso, se añadió ácido clorhídrico de modo que el grupo carboxilo de las CSNF modificadas se convirtió en una forma de ácido. Se ajustó la dispersión de las CSNF modificadas al 2 % en masa y se neutralizó con hidróxido de tetrametilamonio a un pH de 7, seguido por la etapa de nanopulverización usando un homogeneizador a presión superalta para obtener la dispersión (B) de CSNF modificadas con un grupo carboxilo de una forma de sal alcalina orgánica (con una concentración de CSNF modificadas del 2 % en masa).

El ancho de fibra (en promedio) de las CSNF modificadas contenidas en la dispersión (B) era de 2 nm y la longitud de fibra (en promedio) era de 800 nm (determinada mediante observación con un microscopio de fuerza atómica (AFM) siendo el número de muestras de 20).

[Evaluaciones]

Los papeles para empapelar obtenidos en los ejemplos 5-6 y el ejemplo comparativo 3 descritos a continuación se evaluaron del siguiente modo. Los resultados se tabulan en la tabla 2.

(1) Capacidad de adsorción

Se cortaron cada uno de los papeles para empapelar obtenidos en los ejemplos respectivos en un trozo cuadrado de 300 mm, se colocaron en una botella herméticamente sellada de 100 ml junto con algodón empapado con 3 gotas de agua amoniacal 0,1 N, y se permitió que reposaran a lo largo de una semana. Después de eso, se abrió la tapa para oler el olor.

(2) Capacidad de control de la humedad

Se cortaron cada uno de los papeles para empapelar obtenidos en los ejemplos respectivos en un trozo cuadrado de 300 mm y se colocaron en una botella herméticamente sellada de 500 ml junto con algodón empapado con 10 ml de agua. Se colocó esto en un horno termostático a 40 °C durante una hora y se devolvió a temperatura ambiente, tras lo cual se observaron gotas de agua adheridas a las superficies laterales dentro de la botella. Cuando el área total de las superficies laterales se tomó como el 100 %, se midió de manera aproximada la razón de área de porciones con las gotas de agua adheridas.

[Ejemplo 5]

Se mezclaron 100 partes en masa de una emulsión de etileno-acetato de vinilo (concentración de sólidos (resina): 50 % en masa), 50 partes en masa de la dispersión (B) (concentración de las CSNF modificadas: 1 % en masa), 10 partes en masa de un agente espumante de microcápsulas térmicamente expandible (F-55, fabricado por Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 80 partes en masa de carbonato de calcio (Super SSS, fabricado por Maruo Calcium Co., Ltd.) y 15 partes en masa de óxido de titanio (F-76, fabricado por CSS Co., Ltd.) y se dispersaron para preparar una composición de emulsión acuosa para la formación de la capa de resina.

Se recubrió esta composición sobre un sustrato de papel que tenía un gramaje de 75 g/m^2 y se secó y espumó a

175 °C para obtener un papel para empapelar en el que se formó una capa de resina compuesta por una espuma sobre el sustrato de papel.

[Ejemplo 6]

Se obtuvo un papel para empapelar de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto porque se usaron 25 partes en masa de la dispersión (B) en lugar de 50 partes en masa de la dispersión (A).

[Ejemplo comparativo 3]

Se obtuvo un papel para empapelar en el que se formó una capa de resina formada por una espuma sobre un sustrato de papel de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto porque se usaron 50 partes en masa de agua en lugar de 50 partes en masa de la dispersión (A).

[Tabla 2]

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 3
Capacidad de adsorción	Se siente un ligero olor	No se siente olor	Se siente olor amoniacal
Capacidad de control de la humedad	10 %	30 %	100 %

<Discusión>

El resultado de la tabla 2 revela que los papeles para empapelar de los ejemplos 5, 6 que tienen las capas de resina que contienen las CSNF modificadas son excelentes en las capacidades de adsorción y control de la humedad.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de espuma de resina, caracterizada porque comprende, al menos, una emulsión de resina y nanofibras de celulosa.

2. Una composición de espuma de resina según la reivindicación 1, en la que las nanofibras de celulosa se modifican con un grupo carboxilo y la cantidad del grupo carboxilo es de 0,1-3,5 mmol/g.

3. Una composición de espuma de resina según la reivindicación 1 o 2, que comprende además un agente de reticulación.

4. Un uso de la composición de espuma de resina definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, para preparar una espuma.

5. Un método para fabricar una espuma, caracterizado porque comprende las etapas de recubrir, sobre un sustrato, la composición de espuma de resina definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, y secar la composición de espuma de resina recubierta.

6. Un método para fabricar una espuma según la reivindicación 5, en el que el sustrato es un sustrato de papel.

7. Un papel para empapelar que comprende una capa de resina que contiene, al menos, una resina y nanofibras de celulosa, caracterizado porque la capa de resina se forma a partir de una composición acuosa que comprende, al menos, una emulsión de resina y nanofibras de celulosa, y porque la capa de resina está compuesta por una espuma.

8. El papel para empapelar según la reivindicación 7, en el que las nanofibras de celulosa se modifican con un grupo carboxilo y la cantidad del grupo carboxilo es de 0,1-3,5 mmol/g.