

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 103**

51 Int. Cl.:

D21H 27/26 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
D21H 17/35 (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01)
D21H 19/58 (2006.01)
D21H 27/18 (2006.01)
D21H 27/28 (2006.01)
D21H 21/52 (2006.01)
D21H 17/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2015 PCT/IB2015/050851**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16124977**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2015 E 15708598 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3253920**

54 Título: **Composición y método para producir papel base decorativo preimpregnado que comprende nanopartículas de biopolímero**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2019

73 Titular/es:
**AHLSTROM-MUNKSJÖ DETTINGEN GMBH
(100.0%)
Schwalbenstadt 1
72581 Dettingen, DE**

72 Inventor/es:
**PERRIN, CLAUDE y
VILLAUME, HÉLÈNE**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 711 103 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 y método para producir papel base decorativo preimpregnado que comprende nanopartículas de biopolímero

5 La presente invención se refiere a un papel base decorativo preimpregnado, también denominado como “pregreg” o “prip”, y a materiales de revestimiento decorativos obtenibles a partir del mismo.

Los papeles decorativos se usan en general para cubrir superficies en la fabricación de muebles y en accesorios de interior.

Existen dos categorías de papeles decorativos, a saber, por un lado, papeles para laminados de alta presión (HPL) o laminados de baja presión (LPL), y por otro lado, papeles preimpregnados para aplicaciones de papel metálico.

10 Los papeles para HPL o LPL son papeles decorativos que se obtienen en una máquina para hacer papel, se imprimen, y se impregnan fuera de línea.

15 Los laminados de alta presión son laminados que se forman prensando juntos varios papeles impregnados, apilados uno encima de otro. En general, tales laminados de alta presión están constituidos por un recubrimiento transparente superior, que produce resistencia de la superficie, el papel decorativo impregnado con resina, y uno o más papeles Kraft de resina fenólica impregnados. La capa inferior es, por ejemplo, tablero de partículas o panel de aglomerado de madera, o incluso contrachapado.

En el caso de laminados de baja presión, el papel decorativo impregnado con resina sintética se prensa directamente sobre una capa inferior, por ejemplo un tablero de partículas, usando presión baja.

20 En HPL o LPL, el contenido de resina del papel impregnado es relativamente alto, alrededor del mismo peso de resina que el papel, y la resina se usa para la adhesión entre los papeles impregnados o en la capa inferior.

Los prepregs deberían distinguirse de estos papeles impregnados para HPL o LPL, debido a que el papel se impregna con resina en línea en la máquina para fabricar papel, después se imprime y se barniza.

En los papeles preimpregnados, el contenido de resina no es tan alto como en los papeles impregnados para HPL o LPL, y se debe usar un pegamento para hacer que el papel se adhiera a la capa inferior.

25 La impregnación de los papeles para obtener papeles preimpregnados se lleva a cabo en ambas caras del papel de manera simétrica. La cara superior es aquella que se imprimirá y se barnizará, y la cara inferior es aquella que se pegará a la capa inferior.

Un buen barnizado requiere que la laca permanezca mayoritariamente en la superficie del papel, para obtener una superficie lisa y brillante.

30 Por el contrario, el pegado requiere que el pegamento penetre más profundamente en el papel, para lograr una resistencia elevada frente a la deslaminación.

Hablando de forma general, para obtener una buena retención de la laca, es deseable una superficie cerrada; y para obtener una buena capacidad de pegado, es deseable una estructura abierta.

35 En consecuencia, los preimpregnados deben satisfacer estos dos requisitos opuestos específicos de manera satisfactoria. Esto se logra típicamente usando una composición preimpregnante que tenga un componente de copolímero de látex y un componente soluble en agua.

40 Además, los preimpregnados deberían satisfacer preferiblemente otras propiedades deseables para papeles decorativos en general, que incluyen opacidad elevada, para mejorar el recubrimiento de la capa inferior, formación uniforme de la hoja, y un gramaje de la hoja para una absorción uniforme de la resina, una solidez elevada a la luz, una pureza elevada y uniformidad de color para una buena reproducibilidad del patrón a imprimir, una elevada resistencia en húmedo para un procedimiento de impregnación liso, una absorbancia apropiada a fin de obtener el grado requerido de saturación de resina, y una resistencia en seco, que es importante en operaciones de rebobinado en la máquina de papel y para la impresión en la máquina impresora, un buen enlace interno, una buena capacidad de impresión, y el papel no se debe deshilar durante las etapas del procesamiento, tales como durante el aserrado o perforación.

Un ejemplo de un papel base decorativo preimpregnado se describe en el documento US 8349464 B2. Comprende un papel base que está impregnado con una resina impregnante que comprende al menos un látex polimérico y una disolución de almidón térmica u oxidativamente degradado con una distribución de pesos moleculares específica y un índice de polidispersidad Mw/Mn de 6 a 23.

50 En el documento EP 0648248 B1 se describen otros papeles base decorativos preimpregnados, en el que la composición impregnante comprende una dispersión de copolímero de estireno-acrilato de etilo-acrilato de butilo y

una composición acuosa de un aglutinante escogido de polialcohol vinílico (PVOH), poliacetato de vinilo (PVAc), gelatina y almidón. Una composición preferida comprende 50 partes en peso de una disolución de polialcohol vinílico al entre 5 y 15%, y 50 partes en peso de una dispersión de copolímero de estireno-acrilato de etilo-acrilato de butilo.

5 El almidón es un polímero de hidrato de carbono complejo que es insoluble en agua en su forma nativa. Se debe solubilizar para que actúe como un aglutinante en aplicaciones de papel preimpregnado. Puede estar en su forma nativa de alto peso molecular (pero entonces gelifica a concentraciones muy bajas), o preferiblemente en forma modificada, en la que el peso molecular se reduce típicamente de forma significativa. Un ejemplo común son los almidones etilados, que contienen un cierto nivel bajo de funcionalidades hidroxietílicas, y almidones modificados resultantes que tienen pesos moleculares muy reducidos. Se conocen muchos otros almidones modificados, 10 incluyendo almidones modificados con fosfato, hidrolizados con ácidos, y modificados térmicamente. Estos almidones nativos y modificados se deben cocer a fin de proporcionar una disolución de almidón soluble. Algunos almidones muy modificados o pregelatinizados (usados en aplicaciones alimentarias) pueden ser solubles al menos parcialmente en frío, mientras que la mayoría de los almidones modificados comerciales se deben cocer para proporcionar una disolución de almidón. El almidón se encuentra a menudo en el fruto, semillas, o tubérculos de 15 plantas. Las cuatro fuentes principales para la producción de almidón son maíz, patatas, trigo, y arroz.

El almidón es una mezcla de dos hidratos de carbono poliméricos (polisacáridos), denominados amilosa y amilopectina.

El contenido relativo de amilosa y amilopectina varía entre especies.

En el documento EP 1360209 B1 se describe el almidón fragmentado.

20 El documento US 6.677.386 describe un procedimiento para producir nanopartículas de biopolímero, en las que el biopolímero se plastifica usando fuerzas de cizallamiento, añadiéndose preferiblemente un agente de reticulación durante el procesamiento. Tras el mencionado procesamiento, las nanopartículas de biopolímero se pueden dispersar en un medio acuoso hasta una concentración entre 4 y 40% en peso. Esto da como resultado nanopartículas de biopolímero que se caracterizan típicamente por un tamaño promedio de partículas menor que 25 400 nm. En una realización de esta invención '386, el biopolímero es almidón. Algunos usos de las nanopartículas de la patente U.S. nº 6677386 se pueden encontrar en: (i) la patente U.S. nº 7.160.420, que describe el uso de las nanopartículas de biopolímero como un aditivo final húmedo en la suspensión de la pasta papelera, o aplicado a la superficie del papel como un agente de apresto de la superficie; (ii) la patente U.S. nº 6.825.252, que describe el uso de las nanopartículas de biopolímero en un aglutinante en una composición de revestimiento de papel pigmentado; 30 (iii) la patente U.S. nº 6.921.430, que describe el uso de las nanopartículas de biopolímero en adhesivos medioambientalmente amigables; y (iv) la Publicación de Solicitud de Patente U.S. nº 2004/0241382, que describe el uso de las nanopartículas de biopolímero en un adhesivo para producir cartón corrugado.

35 Existe la necesidad de mejorar aún más los papeles base decorativos preimpregnados, a fin de reducir la cantidad de resina sintética en la composición impregnante, preferiblemente a la vez que se mantiene una buena capacidad de impresión, un buen barnizado, una buena capacidad de pegado, y otras propiedades deseadas, o para evitar la necesidad de un aglutinante soluble en agua, o ambos.

La invención se dirige a satisfacer esta necesidad como resultado de un papel base decorativo preimpregnado para materiales de revestimiento decorativos, que comprende nanopartículas a base de biopolímero.

40 Un nuevo papel base decorativo preimpregnado descrito aquí se obtiene impregnando un papel base decorativo con una composición impregnante, que es un látex que comprende 1) partículas de polímero a base de petróleo, y 2) nanopartículas de biopolímero. El polímero a base de petróleo se selecciona del grupo que consiste en polímeros de látex, incluyendo, pero sin limitarse a, copolímeros de estireno, copolímeros de estireno-acrilato, copolímeros de estireno-acrilato de butilo, copolímeros de estireno-acrilato de butilo-acrilonitrilo, y copolímeros vinilacrílicos, y 45 mezclas de los mismos. Las nanopartículas de biopolímero se seleccionan preferiblemente de aquellas de la patente 6.677.386 y publicaciones relacionadas, como se describe anteriormente. Las nanopartículas de biopolímero se caracterizan opcionalmente por uno o más atributos, tal como dispersión de baja viscosidad y con alto contenido de sólidos en agua, que tiene un intervalo de tamaños dominante menor que 400 nm, que tiene un índice de polidispersidad (M_w/M_n) menor o igual a 2, según se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), o que tiene un peso molecular de 1.000.000 Da o más. En algunas realizaciones de la presente invención, el 50 biopolímero es almidón. El análisis de GPC se llevó a cabo usando un sistema de GPC PL220 equipado con un refractómetro diferencial y un detector de la dispersión de la luz (mide la dispersión de la luz a 90° y 15°). El GPC estaba equipado con las siguientes columnas (en serie): 1 columna de guarda, 1 columna mixta de alto MW (intervalo de separación 500 Da-10.000.000 Da) Agilent PLgel 10 μ m Mixed B. La fase móvil fue 0,05 M de LiBr en DMSO, a 70°C. Para la calibración del sistema, el refractómetro diferencial y los detectores de la dispersión de la luz se calibraron usando un patrón de pululano de 110K, adquirido de American Polymer Standards. El dato se recogió y se analizó usando el Cirrus Multi software versión 3.4.1. El porcentaje por debajo de "X"K se calculó como: (Σ 55 concentración respuesta menor que "X"K a partir del ajuste de LogM/Σ concentración respuesta de muestra recuperada) x 100%. Se usó el siguiente protocolo de preparación de muestras: las muestras se disolvieron en la fase móvil a una concentración de 1,0 mg/ml, se calentaron toda la noche a 65°C, se filtraron sobre un filtro de

membrana de Teflón de 0,45 micrómetros, y se realizaron inyecciones de 100 μ l por triplicado para cada muestra. Para el análisis, los cálculos del peso molecular se basaron en $D_n/D_c = 0,066$, el valor de la bibliografía para amilopectina en DMSO.

5 Los papeles base decorativos preimpregnados según la invención pueden ser de menor coste, más fáciles de preparar o proporcionar para alternativas más medioambientalmente responsables de producir debido a la presencia de las nanopartículas a base de biopolímero en la composición impregnante, lo que permite reducir la cantidad de un aglutinante de látex de polímero a base de petróleo en la composición impregnante, o la cantidad de un coaglutinante soluble en agua o a base de petróleo, o ambos.

10 Sorprendentemente, los papeles preimpregnados obtenidos según la invención cumplen satisfactoriamente dos requisitos muy diferentes y normalmente opuestos para una buena capacidad de pegamento y un buen barnizado, a la vez que mantienen una buena cohesión interna. También muy inesperadamente, al menos algunos papeles preimpregnados obtenidos según la invención cumplen satisfactoriamente todos los requisitos de calidad, incluso cuando se elimina el componente de aglutinante soluble, tal como PVOH. Con respecto a la formulación preferida en el documento EP0648248, la sustitución del aglutinante de látex a base de petróleo parcial opcional por las nanopartículas de biopolímero, combinado con la sustitución total del aglutinante de PVOH, produce resultados inesperados, dado especialmente que se sabe que PVOH tiene una resistencia de unión más del doble del aglutinante de látex a base de petróleo.

La relación en peso seco de nanopartículas de biopolímero a polímero o polímeros a base de petróleo está preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 80:20, más preferiblemente 40:60 a 70:30.

20 Además, realizaciones ejemplares de la invención muestran una buena rigidez, que resulta de la inclusión de las nanopartículas de biopolímero. La rigidez mejorada es particularmente ventajosa para laminados en hojas, y no en rollos.

25 Durante el procedimiento, el riesgo de acumulación de formación de suciedad se reduce tras secar la composición de impregnación, debido al contenido de nanopartículas de biopolímero de la composición de impregnación. Esta es otra ventaja significativa y totalmente no anticipada opcional de la presente invención.

Nanopartículas de biopolímero.

Las nanopartículas están hechas a partir de biopolímeros, incluyendo, pero sin limitarse a, almidón, que puede ser almidón nativo, o almidón modificado, proteínas, otros materiales con bases biológicas, o mezclas de los mismos.

30 Las nanopartículas de biopolímero se producen preferiblemente mediante un procedimiento de extrusión reactivo, como se describe en los documentos 6.677.386 y US 2011042841.

35 En una realización preferida de la presente invención, el biopolímero es almidón. El almidón es preferiblemente almidón nativo. El almidón se puede modificar previamente, por ejemplo con grupos catiónicos, grupos carboximetílicos, mediante acilación, fosforilación, hidroxialquilación, oxidación, y similar. Se pueden usar mezclas de almidones, o mezclas de almidón con otros biopolímeros, prefiriéndose aquellos que contienen al menos 50% de almidón. Se prefiere especialmente almidón con alto contenido de amilopectina, tal como almidón con bajo contenido de amilosa, es decir, almidón que tiene un contenido de al menos 75%, especialmente al menos 90% de amilopectina, tal como almidón ceroso.

40 El almidón se puede seleccionar de almidones de tubérculos y de raíces, así como almidones de maíz, harina de tubérculos, harina de raíces, y harina de maíz. El almidón de tubérculos o de raíces se puede seleccionar del grupo que consiste en almidón de patata y almidón de tapioca. El almidón se puede seleccionar del grupo que consiste en almidón de maíz y almidón de trigo.

45 El tamaño promedio D_{50} en número de las nanopartículas de biopolímero es preferiblemente menor o igual a 1000 nm, más preferiblemente menor o igual a 400 nm, según se mide mediante Análisis de Seguimiento de Nanopartículas (NTA). El NTA se llevó a cabo usando una unidad *NanoSight LM20* equipada con un microscopio, una cámara digital, un láser azul y el software *NanoSight NTA 2.3*. La concentración diana usada para las dispersiones de las muestras fue 0,01% (p/p). Para el análisis de las muestras, fue suficiente típicamente un videoclip mínimo de 30-60 s, pero se pueden usar tiempos más prolongados para una mayor exactitud. El microscopio de NTA proporciona un método para visualizar, rastrear y analizar un muestreo de partículas individuales (en oposición a la respuesta global promediada típica, como por ejemplo en la dispersión de luz dinámica), correlacionando su movimiento browniano (cuya velocidad real se relaciona con el tamaño de partículas, es decir, más rápido significa partículas más pequeñas), y calculando su coeficiente de difusión para proporcionar el tamaño de partículas y la distribución de tamaños para ese muestreo de partículas. Las partículas contenidas en la dispersión se visualizan mediante la luz que dispersan cuando son iluminadas por la fuente de luz láser. La luz dispersada es capturada por la cámara digital, y el movimiento de cada partícula es seguido fotograma a fotograma por el software. El tamaño de las partículas (radio hidrodinámico equivalente a una esfera) se calcula sustituyendo la velocidad del movimiento de las partículas vía la ecuación de Stokes-Einstein.

El índice de polidispersidad de pesos moleculares Mw/Mn de las nanopartículas es preferiblemente menor o igual a 2, según se determina mediante GPC. El peso molecular promedio de las nanopartículas de biopolímero es preferiblemente al menos 1.000.000 Da.

5 Para obtener las nanopartículas, un material a base de almidón se puede procesar, preferiblemente extraer, a una temperatura de entre 40°C y 200°C, por ejemplo entre 100°C y 200°C, estando presente preferiblemente un agente de reticulación durante el procesamiento, y disolviéndose o dispersándose preferiblemente el material a base de almidón en un disolvente hidroxílico durante el procesamiento, sometiéndose el material a base de almidón durante el procesamiento a fuerzas de cizallamiento que corresponden preferiblemente a un aporte de energía mecánica de al menos 100 J/g de material a base de almidón, más preferiblemente al menos 400 J/g, teniendo preferiblemente el material a base de almidón un contenido de sustancia seca durante el procesamiento de al menos 50% en peso. El agente de reticulación puede ser, por ejemplo, un dialdehído o polialdehído, tal como glioxal. Los documentos US 6.677.386 y US 2011042841, cuyos contenidos se incorporan como referencia, describen un procedimiento para producir nanopartículas de biopolímero usadas según la invención.

Método para producir el papel base decorativo preimpregnado

15 Un objeto adicional de la presente invención es un método para producir el papel base decorativo preimpregnado de la invención, como se define anteriormente, que comprende impregnar un papel base decorativo con una composición impregnante que comprende una dispersión de nanopartículas de biopolímero.

20 Una composición impregnante ejemplar tiene una viscosidad relativamente baja y un contenido de sólidos relativamente alto. Una ventaja adicional inesperada de esta realización es una buena capacidad para ser trabajada en la máquina de fabricación del papel decorativo, a pesar de tales contenidos altos de sólidos.

El papel base decorativo tiene preferiblemente, antes de la impregnación, una porosidad de Bendsten que oscila de 100 a 1500 ml/min., preferiblemente 300 a 1000. La porosidad se mide según NF ISO 5636-3.

25 La composición impregnante es preferiblemente una composición acuosa, y preferiblemente comprende un aglutinante de látex de polímero a base de petróleo y las nanopartículas de biopolímero, seleccionándose preferiblemente el polímero a base de petróleo del grupo que consiste en polímeros de látex que incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de estireno, copolímeros de estireno-acrilato, copolímeros de estireno-acrilato de butilo, copolímeros de estireno-acrilato de butilo-acrilonitrilo, y copolímeros de estireno-derivados acrílicos, y mezclas de los mismos, estando preferiblemente la relación en peso seco de nanopartículas de biopolímero al polímero o polímeros a base de petróleo en el intervalo de 20:80 a 80:20, lo más preferible 40:60 a 70:30.

30 La solución impregnante se obtiene preferiblemente mezclando una dispersión acuosa de las nanopartículas de biopolímero con un aglutinante de látex de polímero a base de petróleo. El contenido de sólidos de la dispersión de nanopartículas de biopolímero es preferiblemente hasta 15 a 35% del peso total de dicha dispersión acuosa, lo más preferible hasta 25 a 35%, preparándose preferiblemente dicha dispersión acuosa añadiendo 4 a 6% de urea en peso de las nanopartículas de biopolímero.

35 La viscosidad de la composición impregnante a 23°C es preferiblemente 150 mPa.s o menos, preferiblemente de alrededor de 40 a alrededor de 100 mPa.s a 25% de sólidos, medida con un viscosímetro de Brookfield a 100 rpm y usando un husillo N° 2.

El contenido de sólidos secos de la composición impregnante oscila preferiblemente de 20 a 40%, preferiblemente de 25 a 35%.

40 El papel base decorativo se trata con la composición impregnante de manera que el peso seco de la composición impregnante oscila de 10 a 25% del peso del papel base decorativo, preferiblemente de alrededor de 15 a alrededor de 20%.

45 Un objeto adicional de la invención es un material de revestimiento decorativo que comprende el papel base decorativo preimpregnado de la invención, como se describe anteriormente, o producido mediante el método como se describe anteriormente.

Ejemplos

50 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, y no están destinados a limitar la invención de ningún modo. De hecho, diversas modificaciones de la invención, además de las mostradas y descritas aquí, serán manifiestas para los expertos en la técnica a partir de la descripción anterior y los siguientes ejemplos, y caen dentro del alcance de las reivindicaciones anejas. Se han llevado a cabo ensayos para evaluar las propiedades de los papeles base decorativos preimpregnados obtenidos de acuerdo con la invención, en comparación con los ejemplos comparativos.

La laca usada es la 5364.1, mezclada con el endurecedor 9021.2, los cuales se obtuvieron de la compañía Plantag.

Ejemplo A de Control

Este papel preimpregnado se obtiene según la enseñanza del documento EP 0.648.248 B1 usando un sistema de aglutinante a base de petróleo totalmente sintético, que incluye un aglutinante de látex principal y un coaglutinante de polialcohol vinílico (PVOH) soluble en agua.

5 **Ejemplo B de Control.**

Este papel preimpregnado se obtiene según las enseñanzas del documento US 8.349.464, con el almidón con número de referencia 07311, de la compañía CARGILL. El almidón se prepara con un contenido de sólidos de 25% en peso.

La relación en peso seco de almidón/látex de polímero es, en este ejemplo, 60:40.

10 **Ejemplo C de Control.**

Este papel preimpregnado se obtiene según las enseñanzas del documento US 8.349.464, con el almidón con número de referencia 07325, suministrado por la compañía CARGILL. El almidón se prepara con un contenido de sólidos de 25% en peso.

La relación en peso seco de almidón/látex de polímero es, en este ejemplo, 60:40.

15 **Ejemplo 1 a 4.**

Los Ejemplos 1 a 4 se obtienen según la invención, con relaciones respectivas de 80:20, 60:40, 40:60 y 20:80 de nanopartículas de biopolímero (suministradas por la compañía EcoSynthetix Corporation) con respecto al látex de polímero. La dispersión acuosa de látex de nanopartículas de biopolímero se prepara con un contenido de sólidos de 35,7% en peso.

20 Para todos los ejemplos, en la tabla más abajo se dan los detalles de las composiciones impregnantes.

Las proporciones son proporciones en peso, excepto que se especifique de otro modo.

25 El papel base se obtiene a partir de una composición fibrosa de pasta de eucalipto al 100%, o que comprende como máximo 20% de fibras largas de 58 gsm. El refinado es alrededor de 30° SR, y se ajusta para tener una porosidad de Bendsten, antes de la impregnación, de 100 a 1000 ml/min. Se añade dióxido de titanio hasta un contenido de cenizas del 23%, y se añade un agente de resistencia en húmedo, tal como epiclorohidrina, entre 0,3% y 1% seco frente al papel base.

Este papel base se trata en línea, aplicándose la composición impregnante usando una prensa de apresto, y después se seca a 120°C hasta un nivel de humedad de 2,5%.

	Ejemplo A de Control	Ejemplo B de Control	Ejemplo C de Control	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Aglutinante a base de material biológico %	0%	60%	60%	80%	60%	40%	20%
Agua	10,4	115,0	80,0	80,0	85,0	101,0	115,0
Cargill 07311		240,0					
Cargill 07325			240,0				
Nanopartículas de biopolímero (1)				224,1	168,1	112,0	56,0
Látex de polímero (2)	160	80,0	80,0	40,0	80,0	120,0	160,0
PVOH (3)	200						
Contenido de sólidos	27,0	23,0	25,0	29,1	30,0	30,0	30,2
Viscosidad 100trs (cps)	60	200	65	75	70	50	40
% de absorción/papel tratado	19,7	16,6	19,3	18,7	20,0	21,7	20,3

Porosidad de Bendtsen (ml/min)	15	64	124	138	121	76	40
SM del enlace interno (J/m²)	2400	1150	1200	1200	2200	2300	2400
Ensayo de Cobb del agua 1 min Lado superior / Lado posterior (gsm)	13,8 / 14,7	20,7 / 21,2	18,9 / 19,7	31,0 / 33,7	23,7 / 25,2	17,6 / 18	13,5 / 14,3
Ensayo de Tesa	1	5	3	3	1	1	1
Brillo 60° 8 gsm de laca (%)	29,4	28,3	27,1	28,4	27	29,1	29,8
Capacidad de pegado	Mala	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Buena	Media

(1) Las nanopartículas de almidón, grado DuraBind™ 3356, se obtuvieron de EcoSynthetix Corporation.

(2) Dispersión acuosa con contenidos de sólidos del 50% en peso de un copolímero de reticulación por calor de acrilato de n-butilo y estireno, vendido con la referencia Acronal S305D por la compañía BASF.

5 (3) Polialcohol vinílico, de la compañía KURARAY, vendido con la referencia Mowiol 4/98, con un contenido de sólidos de 10% en peso.

El Ejemplo 2 muestra, con respecto a los Ejemplos B y C de Control, que, con contenidos similares de látex de polímero, se mejora significativamente el enlace interno.

10 El Ejemplo 1 muestra, con respecto a los Ejemplos B y C de Control, que, con un enlace interno comparable, la cantidad de látex de polímero se puede reducir significativamente.

Los ejemplos obtenidos según la invención muestran una capacidad de pegado mejorada con respecto al Ejemplo A de Control.

Los ejemplos obtenidos según la invención también muestran una viscosidad aceptable para el procesamiento.

15 Las pruebas muestran que el papel base decorativo preimpregnado según la invención exhibe buenos resultados para la capacidad de pegado, brillo y enlace interno. Lo que es bastante sorprendente es obtener un compromiso excelente entre las dos propiedades clave opuestas de capacidad de pegado y retención de la laca, usando las nanopartículas de biopolímero. Además, es igualmente sorprendente el nivel elevado de sustitución de aglutinante de látex a base de petróleo por las nanopartículas de biopolímero, combinado con la eliminación total del coaglutinante de PVOH. Esto es totalmente inesperado, dado especialmente que se sabe que el PVOH tiene más
20 del doble de la resistencia de unión del aglutinante de látex a base de petróleo. Además, estos resultados demuestran que este comportamiento no se logra usando almidones solubles en agua.

La invención no se limita a las realizaciones descritas. Por ejemplo, se podrían usar nanopartículas de biopolímero distintas de las obtenidas de acuerdo con el documento US 6677386.

REIVINDICACIONES

1. Un papel base decorativo preimpregnado, para materiales de revestimiento decorativos, que comprende nanopartículas de biopolímero.
- 5 2. El papel base decorativo preimpregnado de la reivindicación 1, en el que el papel base decorativo preimpregnado se obtiene impregnando un papel base decorativo con una composición impregnante, que comprende un aglutinante de látex de polímero a base de petróleo y nanopartículas de biopolímero, en el que el aglutinante de látex a base de petróleo se selecciona preferiblemente del grupo de copolímeros de estireno-acrilato de butilo, copolímeros de estireno-acrilato de butilo-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-derivados acrílicos, y mezclas de los mismos.
- 10 3. El papel base decorativo preimpregnado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que las nanopartículas de biopolímero están hechas de al menos 50% de almidón.
4. El papel base decorativo preimpregnado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, en el que la relación en peso seco de nanopartículas de biopolímero a polímero o polímeros a base de petróleo está en el intervalo de 20:80 a 80:20, preferiblemente 40:60 a 70:30.
- 15 5. El papel base decorativo preimpregnado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el tamaño promedio D_{50} en número de las nanopartículas de biopolímero es menor o igual a 1000 nm, según se mide mediante Análisis de Seguimiento de Nanopartículas, y preferiblemente en el que el tamaño promedio D_{50} en número de las nanopartículas de biopolímero es menor o igual a 400 nm, según se mide mediante Análisis de Seguimiento de Nanopartículas.
- 20 6. El papel base decorativo preimpregnado de las reivindicaciones 1 a 5, incluyendo la reivindicación 3, en el que el almidón se procesa, preferiblemente se extruye, a una temperatura de entre 40°C y 200°C, estando presente un agente de reticulación durante el procesamiento, y disolviéndose o dispersándose preferiblemente el almidón en un disolvente hidroxílico durante el procesamiento, sometiéndose el almidón durante el procesamiento a fuerzas de cizallamiento que corresponden preferiblemente a un aporte de energía mecánica de al menos 100 J/g de material a base de almidón, teniendo preferiblemente el material a base de almidón un contenido de sustancia seca durante el procesamiento de al menos 50% en peso.
- 25 7. El papel base decorativo preimpregnado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el índice de polidispersidad del peso molecular M_w/M_n de las nanopartículas de biopolímero es menor o igual a 2, según se mide mediante Cromatografía de Permeación en Gel, preferiblemente con un peso molecular promedio de al menos 1.000.000 Da.
- 30 8. El papel base decorativo preimpregnado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las nanopartículas de biopolímero comprenden uno o más tipos de almidón, y preferiblemente el almidón comprende almidón de maíz nativo, en particular almidón de maíz ceroso nativo, o en el que el almidón comprende un almidón tubular seleccionado del grupo que consiste en almidón de patata y de tapioca, o en el que el almidón comprende un almidón químicamente modificado.
- 35 9. Un método para producir el papel base decorativo preimpregnado de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende impregnar un papel base decorativo con una composición impregnante que comprende un látex a base de petróleo y una dispersión de nanopartículas de biopolímero.
- 40 10. El método de la reivindicación 9, teniendo el papel base decorativo, antes de la impregnación, una porosidad de Bendsten que oscila de 100 a 1500 ml/min., teniendo preferiblemente el papel base decorativo, antes de la impregnación, una porosidad de Bendsten que oscila de 300 a 1000 ml/min.
- 45 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10, en el que la composición impregnante es preferiblemente una composición acuosa, y comprende un aglutinante de látex de polímero a base de petróleo y nanopartículas de biopolímero, el polímero a base de petróleo se selecciona del grupo que consiste en polímeros de látex que incluyen copolímeros de estireno, copolímeros de estireno-acrilato, copolímeros de estireno-acrilato de butilo, copolímeros de estireno-acrilato de butilo-acrilonitrilo y copolímeros de estireno-derivado acrílico, y mezclas de los mismos, en el que la relación en peso seco de nanopartículas de biopolímero al polímero o polímeros a base de petróleo está preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 80:20, y lo más preferible, en el que la relación en peso seco de nanopartículas de biopolímero al polímero o polímeros a base de petróleo está en el intervalo de 40:60 a 70:30,
- 50 obteniéndose preferiblemente la disolución impregnante mezclando una dispersión acuosa de las nanopartículas de biopolímero con el aglutinante de látex de polímero a base de petróleo, el contenido de sólidos de la dispersión de nanopartículas de biopolímero es 15 a 35% del peso total de la mencionada dispersión acuosa, preparándose preferiblemente dicha dispersión acuosa añadiendo 4% a 6% de urea en peso de las nanopartículas de biopolímero,
- 55 obteniéndose más preferiblemente la disolución impregnante mezclando una dispersión acuosa de las nanopartículas de biopolímero con el aglutinante de látex de polímero a base de petróleo, el contenido de sólidos de

ES 2 711 103 T3

la dispersión de nanopartículas de biopolímero es 25 a 35% del peso total de dicha dispersión acuosa, preparándose preferiblemente dicha dispersión acuosa añadiendo 4% a 6% de urea en peso de las nanopartículas de biopolímero.

- 5 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, siendo la viscosidad de la composición impregnante, a 23°C, 150 mPa.s o menos, y preferiblemente, siendo la viscosidad de la composición impregnante, a 23°C, de 40 a alrededor de 100 mPa.s.
13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que los contenidos de sólidos secos de la composición impregnante oscilan de 20 a 40%, y preferiblemente, en el que los contenidos de sólidos secos de la composición impregnante oscilan de 25 a 35%.
- 10 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el papel base decorativo se trata con una cantidad de la composición impregnante de manera que el peso seco de la composición impregnante oscila de 10 a 25% del peso del papel base decorativo, y preferiblemente, en el que el papel base decorativo se trata con una cantidad de la composición impregnante de manera que la composición del peso seco de la composición impregnante oscila de 15 a 20% del peso del papel base decorativo.
- 15 15. Un material de revestimiento decorativo que comprende el papel base decorativo preimpregnado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, o que comprende el papel base decorativo preimpregnado.