

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 995**

51 Int. Cl.:

A01N 25/34 (2006.01)

A01N 25/10 (2006.01)

A01N 31/10 (2006.01)

A01N 41/04 (2006.01)

B32B 27/04 (2006.01)

B44C 5/04 (2006.01)

C08L 61/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02759165 .0**

96 Fecha de presentación: **23.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1408928**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54 Título: **Resina de melamina antimicrobiana y productos elaborados a partir de la misma**

30 Prioridad:
25.07.2001 US 307710 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.07.2012

73 Titular/es:
**MICROBAN PRODUCTS COMPANY
SUITE 110, 11515 VANSTORY DRIVE
HUNTERSVILLE, NC 28078, US**

72 Inventor/es:
**HANRAHAN, William D.;
ONG, Ivan W. y
PARIANO, Laurie J.**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

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

ES 2 384 995 T3

DESCRIPCIÓN

Resina de melamina antimicrobiana y productos elaborados a partir de la misma.

Antecedentes de la invención

1) Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una resina de melamina antimicrobiana útil para elaborar recubrimientos de superficies y laminados decorativos, particularmente para encimeras, suelos, tableros, escritorios y productos moldeados tales como vajilla moldeada, platos de picnic y copas, así como tratamientos superficiales de textiles y papel. Más particularmente, la presente invención se refiere a la adición de un agente antimicrobiano a una resina de melamina, que es capaz de dispersarse rápida y uniformemente en la resina y muestra propiedades antimicrobianas durante la vida de la capa de melamina.

2) Técnica anterior

- 15 Las resinas de melamina son bien conocidas y fueron sintetizadas por primera vez en 1834 por Liebig. Antes de aproximadamente 1940, estas resinas eran más una curiosidad de laboratorio que un producto comercial. Hoy en día, la resina de melamina se usa ampliamente para recubrimientos superficiales y laminados decorativos. Los laminados basados en papel se venden con los nombres comerciales de Formica® y Micarta®. Estos tipos de recubrimientos o laminados decorativos se forman a partir de impresiones fotográficas o de papel decorativo esculpido impregnado con resina de melamina y se colocan sobre un material de núcleo y se curan en una gran prensa. El papel kraft impregnado con resina de melamina es muy compatible con la resina de melamina y cuesta menos que múltiples capas de papel impregnado.

- 20 Las resinas de melamina tienen la superficie más dura de cualquier material comercial. Esta dura superficie, junto con la excelente resistencia a la grasa y al agua, la baja inflamabilidad y la claridad del plástico ha dado lugar a la utilidad del formaldehído de melamina como material para encimeras. Estos materiales de encimeras son láminas finas formadas por papel grueso o un revestimiento de cartón fino que está unido a la parte trasera de un papel estampado. El material de unión es habitualmente fenólico, que puede ser en espuma, pero que no es grueso. La
- 25 capa superior de papel está impregnada con formaldehído de melamina. El laminado se calienta y se somete a presión para alcanzar una curación completa. El material tiene generalmente entre 2 y 4 milímetros de espesor, hasta aproximadamente dos metros de ancho, y se vende en rollos por longitud. La lámina del rollo se une entonces adhesivamente a una base de madera para hacer la encimera, la tarima, el mueble, etc.

- 30 La resina de melamina es compatible con una amplia variedad de rellenos y se ha usado para muchas partes moldeadas debido a la dura superficie que resulta. Muchos productos tales como vajilla moldeada, platos de plástico y copas están hechos a partir de resina de melamina que es dura, resistente a las manchas y relativamente barata.

- 35 El suelo Prego® es un sistema de suelo laminado listo para su uso (sin arena ni uretano) con una capa superior de formaldehído de melamina que se calienta a presión para fusionarla a una capa de madera. La capa superior es una capa de desgaste que tiene una resistencia de vanguardia pero aún es lo suficientemente transparente para permitir que la textura de la madera se muestre a su través.

Aunque la resina de melamina y sus usos tales como con Formica® o vajillas, etc., son bien conocidos por el experto en la materia, la elaboración de la resina de melamina con propiedades antimicrobianas es bastante dificultosa.

- 40 A pesar de la dificultad, hay una necesidad en la industria de crear tableros, encimeras, vajilla y suelos, todos los cuales podrían usarse tanto en un emplazamiento residencial como comercial. Más específicamente, sería deseable un restaurante con tableros, encimeras en la cocina y suelo de Formica® en todo el restaurante, todos los cuales mostrarían propiedades antimicrobianas y reducirían las posibilidades de contaminación por salmonela, *E. coli* y otras bacterias y hongos. Las resinas de melamina son muy resistentes, produciendo superficies de resinas de melamina que tienen características antimicrobianas permanentes, por oposición al tratamiento tópico que únicamente tiene una duración temporal y muy corta, hasta la fecha han sido desconocidas. Adicionalmente,
- 45 algunas clases de agentes antimicrobianos son compatibles o reaccionan con la melamina, de forma que son incorporados en la resina y ya no muestran propiedades antimicrobianas.

- El peróxido se ha identificado como un agente antifúngico y antimoho adecuado para las resinas de melamina en la publicación de Japón JP10-119221 depositada el 16 de octubre de 1996 por Yozo Shioda. El peróxido se añade a una concentración de 0,1 a 0,8 partes por 100 partes de melamina. Un problema relacionado con el peróxido es que
- 50 se degrada rápidamente cuando se calienta, teniendo así las propiedades antimicrobianas sostenidas más cortas. Adicionalmente, a concentraciones mayores, el peróxido acorta el tiempo de limpieza de la melamina.

- Se han descrito fosfatos antibacterianos en combinación con plata, benzalconio, cetilpiridinio e isopropilmetilfenol para su uso con resinas de melamina en la publicación de Japón JP 07-329265 depositada el 3 de junio de 1994 por Kazuaki Tajima y col., para su uso en laminados decorativos. El fosfato antibacteriano junto con plata, benzalconio,
- 55 cetilpiridinio e isopropilmetilfenol se añade a la lámina superior o a la lámina impresa, y al papel kraft subyacente,

que está impregnado con resinas fenólicas. Los fosfatos requieren un antimicrobiano secundario, en parte debido a que los fosfatos son una fuente de alimento para numerosas plantas y animales elementales (bacterias y hongos). Sería preferible un sistema antimicrobiano que no empleara fosfatos, y especialmente un sistema antimicrobiano que no proporcione una fuente de nutrición para las bacterias o los hongos. Adicionalmente, un sistema preferido sería aquel en el que el antimicrobiano se concentrara en la lámina superior.

El documento JP-A-62.172129 desvela materiales de construcción para cuartos estériles, cuyos componentes están hechos de resinas tales como cloruro de polivinilo en las que se ha distribuido triclosan como agente esterilizante.

La necesidad de vajillas, platos de picnic, copas etc. que también tengan propiedades antimicrobianas existe básicamente por las mismas razones aportadas anteriormente con respecto a encimeras de superficie, tableros y suelos, para crear una resina basada en melamina con propiedades antimicrobianas permanentes, de forma que el agente antimicrobiano sea capaz de migrar a través de la dura y resistente resina de melamina, o esté incorporado en la resina de una forma tal que según se erosiona la dura superficie por el uso normal y el desgaste, el agente antimicrobiano expuesto de nuevo renueve las propiedades antimicrobianas.

El documento US-B-6.248.342 desvela un laminado antimicrobiano a alta presión con una capa superficial de melamina en la que se dispersa una composición que contiene un antibiótico inorgánico metálico. La presente invención proporciona una composición de resina de melamina antimicrobiana que comprende: una resina de formaldehído de melamina o una resina de formaldehído de melamina alquilado y un agente antimicrobiano que comprende triclosan en una dispersión que es sustancialmente inerte con respecto a la resina de melamina y que está presente en la resina de melamina en una cantidad eficaz para aportar propiedades antimicrobianas.

Los agentes antimicrobianos eficaces son preferiblemente aquellos que tienen una presión de vapor relativamente baja. El triclosan, que es un derivado de éter de difenilo (bis-fenilo), con el nombre científico 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, es un agente particularmente eficaz. Tiene una presión de vapor de 4×10^{-4} mm a 20°C. Por otro lado, el ortofenil fenol, (también conocido como OPP-CAS No. 90-43-7), que tiene un punto de ebullición de ~280°C, se considera generalmente demasiado volátil para la presente invención, excepto en las aplicaciones que necesitan una resistencia superior frente a incrustaciones biológicas. Se ha encontrado que la combinación de OPP y triclosan muestra efectos sinérgicos, y en productos con un recubrimiento de formaldehído de melamina en los que se requieren propiedades anti-incrustaciones biológicas, puede estar justificado el uso del OPP. En una forma de realización preferida de la invención, el (los) agente(s) antimicrobiano(s) se administra(n) como un polvo finamente dividido diluido en un líquido que forma la dispersión. La dispersión se mezcla con las resinas de formaldehído de melamina antes de la aplicación de las resinas. La dispersión tiene preferiblemente entre un 15% y un 65% de sólidos en peso, y habitualmente un 50% en peso, del activo antimicrobiano. Puede añadirse óxido de cinc a la dispersión para estabilizar el antimicrobiano, y en particular piritionas de cinc. La adición porcentual en peso preferida del antimicrobiano es del 0,1 al 5%, con un intervalo más preferido del 0,3 al 1,0% basado en el peso de la resina de melamina.

En una aplicación típica, tal como formar un laminado decorativo basado en formaldehído de melamina (es decir, suelos o encimeras), el laminado está formado por un núcleo de alta densidad que tiene al menos una capa de panel de fibra, a la cual se adhiere una lámina de papel impreso impregnada con melamina-formaldehído, y sobre la cual se adhiere una lámina superior impregnada con melamina-formaldehído. El papel impreso impregnado se stampa para que tenga el diseño deseado, que en el caso actual, es para mostradores o madera simulada. Habitualmente, la lámina de papel impreso y la lámina superior son pre-impregnadas con el recubrimiento de formaldehído de melamina al menos varios días antes de formar el laminado. El panel de fibra se impregna habitualmente con una resina fenólica o de melamina. La pre-impregnación del papel impreso y de la capa superior proporciona al formaldehído de melamina un tiempo suficiente para que se humedezca concienzudamente el sustrato, que a su vez expulsa cualquier aire remanente atrapado. La melamina-formaldehído se aplica habitualmente como un compuesto saturado de resina/agua o resina/agua/disolvente(s). El (los) disolvente(s) que se usa(n) comúnmente en las composiciones de formaldehído de melamina es (son) habitualmente mezclas más bien complejas de más de un disolvente, e incluyen compuestos aromáticos tales como tolueno, xileno y Solvesso 150®, una mezcla aromática de Exxon; alcoholes tales como butanol, isobutanol, metanol, etanol, isopropanol; ésteres tales como acetato de cellosolve, acetato de etilo, acetato de isopropilo; cetonas tales como isoforona, metiletil cetona, acetona; aminas de alcoholes tales como dimetiletanolamina, dimetilisopropanolamina; y éteres tales como butil cellosolve. El uso de disolventes se reserva generalmente para impregnar papel difícil de saturar. Algunos tipos de papel kraft son bien demasiado densos o bien demasiado hidrófobos, o una combinación de los dos, como para ser saturados hasta un nivel suficiente de captación como para conseguir las propiedades deseadas con un sistema de base acuosa pura. Las láminas de papel poroso o más abiertas pueden saturarse con sistemas de agua/látex, que generalmente tienen la ventaja de un menor coste del material de partida.

La combinación de aditivos, además del antimicrobiano, incluye agentes tensioactivos tales como agentes humectantes, desaierrantes y antiespumantes; agentes antibloqueo, catalizadores tales como PTSA (*para toluene sulfonic acid*, ácido paratoluensulfónico), MSA (*methane sulfonic acid*, ácido metansulfónico), ácido oxálico, nitrato amónico y cloruro amónico; pigmentos; modificadores dieléctricos; agentes abrillantadores; y colorantes. Se prefieren los catalizadores de ácidos latentes, tales como los que tienen un contraíón fugitivo, como el nitrato amónico y el cloruro amónico, cuando el tiempo de almacenamiento será prolongado. Hablando de forma

general, los catalizadores ácidos fuertes sólo se usan en sistemas de formaldehído de melamina en los que la melamina está muy metilada, tales como hexametoximetilmelamina. La dispersión antimicrobiana puede usarse con melamina y con melaminas alquiladas tales como melaminas metiladas, melaminas butiladas, melaminas isobutiladas y melaminas que contienen resinas imino tales como resinas imino metiladas, resinas imino butiladas, resinas imino isobutiladas; y resinas de urea tales como resinas de urea metiladas, resinas de urea butiladas, resinas de urea isobutiladas resinas de formaldehído; resinas de benzoguanamina y glicoluril resinas.

Después de la saturación del portador (por ejemplo, con agua y/o un disolvente), se seca dejando la lámina saturada con la amina de formaldehído de melamina combinada. Se ha averiguado que el antimicrobiano sólo necesita añadirse a la capa superior para impartir propiedades antimicrobianas al laminado. Aunque se anticipa que se produce una migración hacia la capa de papel impreso, el antimicrobiano, y en particular el rendimiento bactericida, sigue siendo eficaz al 0,1% en peso en el nivel de melamina. El laminado se forma combinando la capa superior, el papel impreso y el panel de fibra en una prensa térmica. Los tiempos de curación típicos son desde 15 segundos hasta varios minutos a entre 127°C y 290°C. Las presiones son del orden de 6,89 a 34,5 mPa (desde 1.000 psi hasta 5.000 psi).

Los agentes antimicrobianos también pueden añadirse directamente a las resinas de formaldehído de melamina, cuando la resina de formaldehído de melamina se está usando como un recubrimiento de superficie, en encimeras, suelos, tableros, etc., el agente antimicrobiano de la presente invención se incorpora en el baño a través del cual pasa el papel kraft, por ejemplo. Cuando la resina de formaldehído de melamina se emplea para elaborar artículos moldeados tales como vajilla, copas, tablas de cortar, etc., el agente antimicrobiano se incorpora directamente en la resina de moldeo de melamina.

Debido a que el agente antimicrobiano es capaz de reaccionar con la resina de formaldehído de melamina, consecuentemente debe mezclarse en primer lugar, de forma que esté prácticamente encapsulado en un portador que sea compatible con el formaldehído de melamina. Este portador que contiene el agente antimicrobiano se añade al formaldehído de melamina bien en el baño cuando se elaboran los materiales superficiales sólidos, o bien en la propia resina cuando se comprime.

La presente invención también concierne a productos hechos a partir de resina de melamina con el agente antimicrobiano incorporado en los mismos. En el sentido más amplio, la presente invención se refiere a un artículo, tal como vajilla, copas, vasos, suelos, encimeras, tableros y tablas de corte, que muestran unas propiedades antimicrobianas permanentes durante la vida útil de dichos artículos.

La melamina ($C_3H_6N_6$) es un sólido cristalino blanco. Su combinación con formaldehído da como resultado la formación de un compuesto denominado derivado de metilol. Con formaldehído adicional (CH_2O) la melamina reacciona para formar tri, tetra, penta y hexametilmelamina. Aunque las resinas comerciales de melamina pueden obtenerse sin el uso de un catalizador, se usan tanto el calor como el catalizador para acelerar la polimerización y la curación. La reacción de la melamina con el formaldehído es una reacción de condensación con agua como subproducto. La curación de las resinas de melamina se acelera mediante el uso de calor y de un catalizador ácido, mientras que el pH global es todavía neutro o ligeramente alcalino. La adición de un catalizador ácido proporciona una fuente de protones, pero el nivel de adición se mantiene generalmente menor que la alcalinidad producida por las aminas. Adicionalmente, la resina de formaldehído de melamina puede contener agentes de relleno, plastificantes, modificadores dieléctricos, pigmentos o colorantes, y agentes abrillantadores. Cuando se moldea la resina, el intervalo de temperatura está generalmente entre 154-171°C y bajo una presión en un molde de compresión de desde 13,8 hasta 34,5 mPa (desde 2.000 hasta 5.000 psi).

Los laminados decorativos se ensamblan habitualmente con un núcleo de varias láminas de papel kraft impregnado con resina fenólica o de melamina. El núcleo se recubre con una lámina impregnada con formaldehído de melamina, que a menudo está impresa con un diseño decorativo. Finalmente, se aplica una fina lámina superior impregnada con resina de melamina. Las láminas se impregnan haciéndolas pasar a través de un baño de resina, seguido por un secado a humedad controlada.

El formaldehído de melamina que contiene la dispersión de agente antimicrobiano se incorpora en el baño de saturación a través del cual pasa el papel. El baño se recircula para mantener la dispersión distribuida uniformemente. Un formaldehído de melamina saturante típico tendrá una viscosidad de 300 a 600 centipoise. El porcentaje de sólidos es del 55% al 58%. El pH es de 9,3 a 9,8. El baño es lo suficientemente largo como para que haya un tiempo de permanencia de aproximadamente 1 minuto. La lámina superior es una resma de láminas de 43 lb (70 gsm) a 50 lb (80 gsm) de 27.7 m² (3.000 sq ft), que está saturada con entre 64,5 lb (105 gsm) y 68 lb (110 gsm) de resina (seca). La adición porcentual en peso del antimicrobiano es del 0,1 al 5%, con un intervalo preferido del 0,3 al 1,0% en peso de la resina de melamina. El porcentaje en peso objetivo de triclosan seco en la melamina es del 0,75%. Tras la saturación, la lámina se seca parcialmente eliminando la mayoría del agua de dilución. Se usa un proceso de saturación similar sobre la lámina de papel impreso impregnada. La capa superior, la lámina de papel impreso y el núcleo de panel de fibra de alta densidad se ensamblan y se laminan en una prensa a unas presiones que varían entre 6-89 y 10-34 mPa (entre 1.000 y 1.500 psi), a unas temperaturas que varían entre 170 y 210°C con una temperatura preferida de 190°C. El laminado resultante es más resistente a los detergentes, los ácidos, los alcoholes, los aceites y las grasas, y tiene propiedades antimicrobianas durante toda su vida.

En una variación de la anteriormente descrita primera forma de realización, se forma un segundo núcleo de panel de fibra de alta densidad, que se impregna con resina de melamina, y se ensambla y se lamina con la primera forma de realización

- 5 En una variación de la anteriormente descrita segunda forma de realización, se ensambla y se lamina una almohadilla de caucho en el fondo del segundo núcleo de panel de fibra de alta densidad.

- 10 Generalmente, durante la curación, se libera formaldehído desde la resina de formaldehído de melamina. El propio formaldehído es un buen agente antibacteriano. Sin embargo, cuando se completa la curación, se liberan cantidades insuficientes de formaldehído y, con el tiempo, la cantidad liberada es cada vez menor, de forma que simplemente ya no tiene efecto antimicrobiano, particularmente después de aproximadamente un año como artículo moldeado o en un material de superficie. La presente invención se refiere a la incorporación de un agente antimicrobiano en la resina de formaldehído de melamina de forma que siempre tenga propiedades antimicrobianas durante toda su vida. La incorporación se efectúa mediante la adición de una dispersión del agente antimicrobiano en la resina de formaldehído de melamina. La resina de melamina se recubre/satura sobre una lámina superior usada en el laminado. Después del recubrimiento, se seca el agua de dilución y/o el disolvente, dejando la lámina superior 15 impregnada con resina de melamina sin curar o que contiene al menos un antimicrobiano. La lámina superior se combina con otras láminas con calor y presión para formar el laminado. El agente antimicrobiano, que se concentra en la lámina superior del laminado, imparte propiedades antimicrobianas protectoras al laminado durante la vida del recubrimiento de melamina.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de melamina antimicrobiana que comprende: una resina de formaldehído de melamina o una resina de formaldehído de melamina alquilada y un agente antimicrobiano que comprende triclosan en una dispersión que es sustancialmente inerte con respecto a la resina de melamina y que está presente en la resina de melamina en una cantidad eficaz para aportar propiedades antimicrobianas.
2. Una composición de resina antimicrobiana según la reivindicación 1 donde el contenido del agente antimicrobiano es del 0,1% al 5% del peso de la resina.
3. Una composición de resina antimicrobiana según la reivindicación 2 donde el contenido del agente antimicrobiano es del 0,3% al 1,0% del peso de la resina.
4. Una composición de resina antimicrobiana según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el agente antimicrobiano comprende una combinación de triclosan y ortofoenil fenol.
5. Una composición de resina antimicrobiana según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde dicha resina se elige de entre melamina, melaminas metiladas, melaminas butiladas y melaminas isobutiladas.
6. Una composición de resina antimicrobiana según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la resina de melamina contiene una resina imino.
7. Una composición de resina antimicrobiana según la reivindicación 6 donde dicha resina imino es una resina imino metilada, butilada o isobutilada.
8. Un laminado decorativo con características antimicrobianas que comprende: una lámina superior impregnada con una composición de resina de melamina antimicrobiana según cualquiera de las reivindicaciones precedentes;
- una lámina de papel impreso impregnada con un formaldehído de melamina, y
- un núcleo de panel de fibra de alta densidad impregnado con una resina fenólica o de melamina.
9. Un laminado decorativo según la reivindicación 8 que comprende adicionalmente un segundo núcleo de panel de fibra de alta densidad impregnado con una resina fenólica o de melamina.
10. Un método para formar un laminado antimicrobiano que comprende la composición de resina de melamina antimicrobiana según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, comprendiendo dicho método las etapas de:
 - proporcionar una dispersión del agente antimicrobiano,
 - añadir la dispersión a la resina de melamina,
 - recubrir o saturar una lámina superior con la resina de melamina,
 - secar la lámina superior recubierta o saturada,
 - y combinar la lámina superior con otras láminas bajo calor y presión para formar un laminado.
11. Un método según se reivindica en la reivindicación 10, en el que una lámina de papel impreso y la lámina superior están impregnadas con la resina de melamina.