

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 796**

51 Int. Cl.:

D21H 27/28 (2006.01)

D21H 19/82 (2006.01)

B32B 27/04 (2006.01)

B32B 27/10 (2006.01)

B44C 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2008 E 08760713 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2198087**

54 Título: **Método para producir un film resistente a la abrasión y film de acabado elaborable mediante este método**

30 Prioridad:

04.10.2007 DE 102007047636

19.11.2007 EP 07121006

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

05.12.2013

73 Titular/es:

DAKOR MELAMIN IMPRÄGNIERUNGEN GMBH

(100.0%)

GEWERBESTRASSE 15

72535 HEROLDSTATT, DE

72 Inventor/es:

BARWICH, STEFAN y

SCHWEIZER, GUIDO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 432 796 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

Método para producir un film resistente a la abrasión y film de acabado elaborable mediante este método

- 5 La presente invención se refiere a un método como el definido en la reivindicación 1 para la elaboración de un film resistente a la abrasión, sobre todo para producir materiales laminados que sirvan de pavimento o superficies para mobiliario que sean resistentes a la abrasión, el cual consiste en un proceso que comprende las siguientes etapas:
- una primera etapa de aplicación, en la cual un papel decorativo se impregna con un producto que contiene una primera resina sintética,
 - 10 – una segunda etapa de aplicación, en la cual se aplica sobre la impregnación húmeda una capa que contiene una segunda resina sintética y material en forma de partículas que disminuye la abrasión,
 - una primera etapa de tratamiento térmico para el endurecimiento parcial de las resinas sintéticas y la eliminación parcial de la humedad de la impregnación aplicada,
 - 15 – una tercera etapa de aplicación, en la cual se aplica una capa de acabado que contiene una tercera resina sintética,
 - una etapa final de tratamiento térmico para eliminar la humedad.

Además la presente invención se refiere a un film de acabado resistente a la abrasión como el definido en la reivindicación 31, sobre todo para adherirlo a un soporte con el fin de elaborar un laminado formado por un papel, en concreto un papel decorativo, y por una capa de acabado de resina sintética endurecida, depositada por encima. De la patente europea EP 1 068 394 B1 se conoce un proceso de fabricación de materiales laminados para pavimentos o superficies resistentes a la abrasión para muebles, según el cual, en una primera etapa de aplicación se impregna un papel decorativo con un producto que contiene una primera resina sintética, en una segunda etapa de aplicación se aplica sobre la impregnación húmeda una capa que contiene una segunda resina sintética y material en forma de partículas que disminuye la abrasión y luego tiene lugar un tratamiento térmico para el endurecimiento parcial de las resinas sintéticas y la eliminación parcial de la humedad de la impregnación aplicada.

El documento citado se refiere concretamente a un método para impregnar papeles decorativos que se emplean en la fabricación de materiales laminados para pavimentos muy resistentes a la abrasión, el cual consiste en humectar e impregnar primero el papel decorativo con una resina amínica, regulando la cantidad de resina mediante rodillos dosificadores y proyectando luego sobre el papel decorativo húmedo una capa de una resina amínica en dispersión especial. El gramaje definitivo es del 100% hasta 250% respecto a la masa seca del papel soporte y la dispersión contiene material abrasivo. Como dispositivo técnico para la realización del proceso hay un canal de impregnación estándar de la firma VITS provisto de un cajón intercambiable, que a su vez consta de un rodillo expansor, un rodillo deflector, una abertura de boquilla con cubeta colectoras, un par de rodillos de dosificación y rodillos aplicadores de alambre enrollado. El uso de un dispositivo de este tipo está descrito por ejemplo en el artículo técnico "New Method for ARP-Manufacturing" de E. Klas y W. Müller en los actos del simposio sobre laminados plásticos de la TAPPI de 2000, p. 157 – 165, donde la abreviatura ARP – también usada últimamente en el sector como atributo referente a la boquilla empleada – significa "Abrasion Resistant Prepreg" [*Preimpregnado resistente a la abrasión*]. Prepreg hace referencia a un material que ha sido previamente impregnado y sometido a un tratamiento térmico de presecado y endurecimiento parcial como el mencionado al principio.

El producto del proceso conocido, un papel decorativo con un recubrimiento uniforme constituido por una resina amínica con partículas de carburo de silicio, corindón u óxido de aluminio, sin ningún derivado celulósico, puede prensarse sobre un tablero soporte HDF en una prensa hidráulica de ciclo corto a 180°C, manteniendo la presión durante 20 s, tal como está descrito en la patente. Un tablero de este tipo dio un valor IP de 12000 en un ensayo de abrasión según la norma DIN EN 13329.

En el ensayo de abrasión según la norma DIN EN 13329, las probetas fijadas en los soportes de un dispositivo especial de ensayo se someten a la acción de dos ruedas abrasivas provistas de tiras de papel de lija. Después de cada 100 vueltas se comprueba la abrasión de las probetas y después de cada 200 vueltas se renueva el papel de lija. El ensayo prosigue hasta alcanzar el llamado punto de abrasión inicial (IP). Como tal se entiende aquél en que, según las condiciones definidas detalladamente en la norma, aparece por primera vez una abrasión claramente reconocible de una impresión decorativa existente en la probeta. El número de vueltas necesario para alcanzar este punto se registra y representa una medida de la resistencia a la abrasión. Luego la resistencia a la abrasión de un pavimento laminado se indica en clases según la tabla siguiente.

Tabla 1: división en clases de abrasión según la norma DIN EN 13329

Clase de abrasión	Exigencia (valor IP) Número de vueltas	Uso
AC1	al menos 900	Dormitorio
AC2	al menos 1500	Salón
AC3	al menos 2000	Vestíbulo, despacho pequeño
AC4	al menos 4000	Hotel
AC5	al menos 6000	Grandes almacenes

En la norma DIN EN 438 "Tableros decorativos laminados de alta presión (HPL) - Tableros a base de resinas endurecibles (estratificados) - Parte 2: determinación de las propiedades" también se encuentra una clasificación análoga.

5 En cuanto a la procesabilidad en la prensa del producto habitual, debe tenerse en cuenta lo siguiente: el tratamiento térmico que se efectúa tras la aplicación de la capa adicional de resina amínica con el material corpuscular reductor de la abrasión es, por una parte, un proceso de secado en el que se elimina el agua contenida en la masa de resina y por otra parte, simultáneamente, un proceso de curado polimérico, sobre todo por policondensación en solución.
10 En este tratamiento térmico hay que elegir los parámetros técnicos de manera que no se produzca la reticulación completa de los monómeros, con el fin de que el producto impregnado y recubierto aún se pueda moldear y prensar aplicando presión y calor.

15 En el caso de las resinas fenólicas – que como las resinas amínicas, especialmente las de melanina-formaldehído (MF) y melanina-urea-formaldehído (MUF), se obtienen por policondensación, empleando formaldehído como uno de los principales reactantes – durante la reacción escalonada se forma primero Resol, que es soluble en disolventes orgánicos y puede procesarse como resina de colada. A partir del Resol, por calentamiento, se forma Resitol, que con presión y calor aún se puede moldear y prensar, y luego por condensación posterior Resit, que es un material muy duro, reticulado, químicamente resistente y aislante. Aunque en su producción no se distinga conceptualmente
20 entre los estados de Resol, Resitol y Resit como en los fenoplastos, los aminoplastos se sintetizan primero como prepolímeros oligoméricos que luego se reticulan para su uso definitivo. El grado de reticulación que debe tener la resina en el producto final, de acuerdo con el proceso según la patente EP 1 068 394 B1, corresponde por tanto al estado de Resitol de un fenoplasto. En el artículo anteriormente citado dicho estado se designa como "etapa B".

25 Según la patente EP 1 068 394 B1, para mejorar la procesabilidad en la prensa se usan adicionalmente promotores de fluidez como poliglicoléteres, épsilon-caprolactama o butanodiol, que también sirven para mejorar la distribución del material corpuscular.

30 En la patente DE 199 01 525 A1 se describe un proceso del tipo mencionado al principio. En este caso se trata de un método de impregnación y recubrimiento de papel destinado a su empleo como capa de acabado de laminados resistentes a la abrasión, que consta de las etapas siguientes:

- a) primero se impregna con resina una cinta continua de papel;
- b) la cinta de papel se recubre por una cara con una masa que contiene una resina líquida y material abrasivo de tamaño de partícula fino, en concreto corindón;
- 35 c) se seca la cinta de papel recubierta;
- d) sobre el recubrimiento se aplica una capa de acabado de resina líquida, exenta de partículas abrasivas;
- e) se seca de nuevo la cinta de papel.

40 Con el proceso conocido debe poder evitarse que el producto recubierto produzca luego un desgaste prematuro en el utillaje y en las máquinas durante el prensado en caliente.

Ambos tipos de filmes, tanto el descrito en la patente EP 1 068 394 B1 como el descrito en la patente DE 199 01 525 A1, están diseñados para su elaboración inmediata en una prensa.

45 No obstante, además de estos filmes que se obtienen como resultado de procesos conocidos, también se conocen los llamados filmes de acabado, los cuales se suministran en forma de rollos y se unen posteriormente a soportes adecuados, no mediante una prensa, sino con la ayuda de un adhesivo o cola.

50 En estos filmes de acabado – como, por ejemplo, los descritos en la patente DE 198 46 659 A1, que se consideran genéricos de cara al producto poseedor de las características citadas al comienzo – para aumentar la resistencia al rayado de la superficie hay una capa de resina sintética endurecible como un acrilato - que no contiene partículas o a lo sumo nanopartículas, es decir partículas de tamaño molecular – cuya composición está indicada en la patente DE 198 46 659 A1 mediante formulaciones y modificaciones especiales, las cuales se polimerizan por curado con luz UV. La resistencia al rayado de una capa de este tipo se determina en particular según la norma DIN 53799.

55 Además la patente WO2006/013469 revela un proceso para elaborar un film resistente a la abrasión, destinado a la fabricación de materiales laminados para pavimentos, que consta de las siguientes etapas: una primera etapa de aplicación en la cual se impregna un papel decorativo con un producto que contiene una primera resina sintética; una segunda etapa de aplicación en la cual el papel impregnado, todavía húmedo, se recubre con una capa que
60 contiene una segunda resina sintética y un material en forma de partículas que disminuye la abrasión; una primera etapa de tratamiento térmico para eliminar parcialmente la humedad del papel impregnado y recubierto, en la cual las resinas sintéticas se endurecen parcialmente; una tercera etapa de aplicación en la cual se deposita una capa de acabado que contiene una tercera resina sintética y por último una segunda etapa de tratamiento térmico en la cual se elimina la humedad y se endurecen completamente las resinas sintéticas. En una de las formas de ejecución se
65 usa una resina de melanina como segunda resina sintética.

La patente EP1801175 revela asimismo un proceso para elaborar un film resistente a la abrasión, que consta de las siguientes etapas: una primera etapa de aplicación en la cual se impregna un papel decorativo con un producto que contiene una primera resina sintética; una segunda etapa de aplicación en la cual el papel impregnado, todavía húmedo, se recubre con una capa que contiene una segunda resina sintética y un material en forma de partículas que disminuye la abrasión; una primera etapa de tratamiento térmico para endurecer parcialmente las resinas sintéticas y eliminar parcialmente la humedad del papel impregnado y recubierto, una tercera etapa de aplicación en la cual se deposita una capa de acabado que contiene una tercera resina sintética y por último una segunda etapa de tratamiento térmico para eliminar la humedad y endurecer completamente las resinas sintéticas.

La presente invención tiene por objeto desarrollar un film de acabado del tipo mencionado al principio y un método como el citado también al principio que permita elaborar con poca complejidad tecnológica un film de acabado del tipo mencionado al principio, el cual por sus propiedades de uso cumpla las exigencias de la norma DIN EN 13329. La presente invención también tiene por objeto que la resistencia a la abrasión de un film de acabado conforme a la misma se pueda graduar a un valor deseado.

Esto se consigue según el proceso de la presente invención empleando como segunda resina sintética - aplicada en la segunda etapa sobre el producto impregnado húmedo - una mezcla como la definida en la reivindicación 1, a la cual se incorpora un endurecedor como el definido en la reivindicación 1.

Como se expone detalladamente a continuación, el método de la presente invención se puede llevar a cabo en una sola planta de proceso continuo, como la descrita al principio, que es conocida del estado técnico.

En cuanto al film de acabado de la presente invención, el problema subyacente a la misma se resuelve mediante la combinación de características definida en la reivindicación 31.

El film de acabado de la presente invención se puede elaborar ventajosamente mediante el proceso según la misma y en la segunda etapa de aplicación se puede graduar la proporción de material corpuscular reductor de la abrasión y/o el gramaje de la capa, en función de la resistencia a la abrasión que deba alcanzar el film. Gracias al curado de las resinas sintéticas, el film de acabado se puede procesar luego de manera excelente por adhesión o laminación en una calandria, pero no en una prensa caliente, porque, según el proceso de la presente invención, en presencia de catalizadores ácidos, las resinas amínicas usadas como segunda y preferiblemente como tercera resina sintética - sobre todo los precondensados de melanina-formaldehído eterificados por metilación - pueden endurecerse a la temperatura ambiente o a temperatura moderadamente superior, formando polímeros reticulados infusibles. Sucede lo mismo con un sistema de pintura reticulable por isocianato o con una mezcla de dicho sistema con las citadas resinas amínicas. En el último caso se trata en concreto de una mezcla llamada imprimación de tres componentes, que cura mediante dos mecanismos de endurecimiento y con dos tipos de endurecedor, preferiblemente por curado ácido seguido de endurecimiento con isocianato.

De las reivindicaciones secundarias y de la descripción siguiente se desprenden otras características ventajosas. La presente invención se explica más detalladamente mediante el ejemplo práctico ilustrado en la figura adjunta.

Ahí se representa.

Fig. 1 un diagrama de flujo de una forma de ejecución preferida de un proceso según la presente invención para elaborar un film resistente a la abrasión utilizable en la producción de materiales laminados, especialmente un film de acabado según la presente invención, y

Fig. 2 un corte transversal esquematizado de una forma de ejecución preferida de un film de acabado según la presente invención.

En ambas figuras se emplean los mismos índices numéricos para las piezas iguales o correspondientes, a fin de describirlas solo una vez. Por lo que respecta al proceso de la presente invención (fig. 1) las capas aplicadas según cada una de las etapas de proceso representadas no se encuentran de la misma forma en el film final de acabado según la presente invención (fig. 2). En aquellos casos en que, por lo general, aún hay un contenido de humedad mucho más alto en la capa que en el producto final, los índices numéricos de la fig. 1 llevan además la indicación "húmedo" para marcar la diferencia con el producto final. Las capas presecadas que no aparecen en el esquema se indican en el texto siguiente de manera simplificada con los mismos índices numéricos que llevan las capas tras el secado principal y el endurecimiento.

Primero, como puede apreciarse en la fig. 1, el proceso de la presente invención consta en su forma de ejecución preferida de seis etapas, de las cuales la primera etapa AI "impregnación", la segunda etapa AII "recubrimiento", la cuarta etapa AIII "lacado" y la quinta etapa AIV "capa de fondo" son operaciones técnicas que consisten en aplicar resinas sintéticas o sus mezclas en o sobre el papel 1 empleado como material de partida, concretamente un papel decorativo 1 que puede estar o no impreso, y por tanto se designan como etapas de aplicación AI, AII, AIII, AIV. La quinta etapa (etapa de aplicación AIV) debe considerarse opcional. Las etapas de proceso tercera BI y sexta BII son operaciones técnicas que no consisten en aplicar resinas sintéticas o sus mezclas, sino en modificarlas química o físicamente, sobre todo por acción del calor, y por tanto se designan como etapas de tratamiento BI, BII.

El diagrama de flujo de la fig. 1 ilustra en combinación con la fig. 2 el proceso de la presente invención para elaborar un film de acabado 9 resistente a la abrasión, en concreto un film de acabado 9 según la presente invención, que se puede usar en la fabricación de materiales laminados para pavimentos. En la primera etapa AI se aplica a un papel decorativo 1 una impregnación 2_{húmeda}, no representada con mayor detalle, que lleva una primera resina sintética. En una segunda etapa AII se aplica luego sobre el papel impregnado 3_{húmedo} una capa 4_{húmeda} que contiene una segunda resina sintética y material corpuscular reductor de la abrasión, tal como está definido en la reivindicación 1. Después se realiza un tratamiento térmico, que en la primera etapa BI sirve para endurecer parcialmente las resinas sintéticas y eliminar parcialmente la humedad del producto impregnado y recubierto 5_{húmedo}.

En la tercera etapa AIII subsiguiente al primer tratamiento térmico de la etapa BI, sobre el producto 5 calentado - en el cual las resinas sintéticas aplicadas han sido presecadas y parcialmente reticuladas - se extiende una capa de acabado 6_{húmeda} (sin secar, no descrita por separado) que contiene una tercera resina sintética. Después de la etapa opcional de aplicación AIV, en la cual se puede aplicar una capa de fondo 8_{húmeda} (también sin secar, no descrita por separado) que lleva una cuarta resina sintética, tiene lugar por último una segunda etapa de tratamiento térmico BII del film 9_{húmedo} así elaborado y aún por secar, a fin de endurecer completamente las resinas sintéticas y eliminar la humedad hasta un contenido residual tolerable. El film 9 con todas sus capas - papel 1, impregnación 2, capa con partículas 4, capa de acabado sin partículas 6 y capa de fondo sin partículas 8 - tiene la forma definitiva ilustrada en la fig. 2. El índice numérico 3 designa el producto impregnado que forma el papel 1 con la impregnación 2; con el índice numérico 5 se señala el producto intermedio resultante de la cuarta etapa de proceso AIII, formado por el producto impregnado 3 y la capa con partículas 4, y con el índice numérico 7 el producto intermedio 5 resultante de la cuarta etapa de proceso AIII, una vez aplicada la capa de acabado 6. Cuando se prescinde de la quinta etapa de proceso AIV, este producto intermedio 7 constituye el film de acabado final.

En cuanto al detalle de las etapas de proceso:

La primera resina sintética empleada en la primera etapa de aplicación AI puede ser, preferiblemente, una resina amínica, en concreto un oligómero de urea-formaldehído en forma líquida. Además se puede prever eficazmente la adición a la resina amínica, antes de la impregnación, de una dispersión polimérica de uno o más homopolímeros de acrilato o metacrilato, de acetato de vinilo y/o copolímeros de estireno-acrilato, estireno-metacrilato, polibutadieno-estireno, preferiblemente en una cantidad de 5 hasta 120 partes en masa, con especial preferencia de 60 hasta 100 partes en masa respecto a 100 partes en masa de resina amínica. Una dispersión de este tipo sirve concretamente para flexibilizar la resina de impregnación.

Se puede usar con especial preferencia una dispersión polimérica aniónica de un copolímero que contenga un éster de ácido acrílico y esté libre de plastificantes y disolventes, no solo para flexibilizar el papel impregnado 3_{húmedo} y tratado, sino también para hacerlo más adherente a la capa 4_{húmeda} que debe aplicarse luego en la siguiente etapa de proceso AII, en concreto a la capa 4_{húmeda} especial de melanina descrita a continuación, mejorando de este modo la aplicación.

Asimismo, a la resina amínica se le puede incorporar, antes de la impregnación, un endurecedor para promover la reticulación, sobre todo cloruro amónico o magnésico, ácido paratoluensulfónico o preferiblemente un endurecedor exento de cloruros a base de una sal inorgánica en solución acuosa prácticamente neutra, de pH comprendido entre 6,8 y 7,4, así como, dado el caso, un humectante. Como endurecedores también se pueden usar sales orgánicas. En particular con estos endurecedores citados en último lugar se puede ajustar ventajosamente de manera variable la reactividad de la resina y por tanto, según necesidad, alcanzar distintos grados de reticulación y diferentes valores de curado y flexibilidad.

Antes de la aplicación, a la resina sintética empleada en la primera etapa se le puede agregar un coadyuvante de impregnación, preferiblemente un tensioactivo aniónico como dietilenglicol o un glicoléter de alcohol graso. Así se provoca un descenso de la tensión superficial en el sistema de resina sintética, sin que ello produzca un desarrollo de espuma apreciable. Se reduce el tiempo de penetración de la resina en los poros del papel y la impregnación es más homogénea. El contenido del coadyuvante de impregnación en la resina sintética empleada en la primera etapa de aplicación puede estar comprendido de manera óptima entre 0,1 y 0,6% en masa, preferiblemente 0,3 y 0,5% en masa, aproximadamente, respecto al contenido sólido de la primera resina sintética o mezcla de resinas sintéticas.

En la primera etapa de aplicación AI el papel decorativo 1 se satura primero con la impregnación 2_{húmeda} que lleva la primera resina sintética, de tal manera, que la resina sintética se deposita en primer lugar sobre el dorso del papel decorativo 1 y luego, sin ninguna aplicación adicional, penetra en el papel decorativo 1 al pasar por un denominado tramo de aireación. Después el papel decorativo 1 se carga de nuevo con la primera resina sintética en un tramo de inmersión. Con este procedimiento se logra un grado óptimo de llenado de los poros del papel decorativo 1 y una gran uniformidad de la impregnación 2_{húmeda}. Como indica la fig. 1, para realizar esta etapa del proceso se puede usar un dispositivo de impregnación corriente, regulando la cantidad de resina con rodillos dosificadores.

El gramaje de la impregnación 2_{húmeda} debería estar comprendido en el intervalo de 10 a 80 g/m², preferiblemente en el intervalo de 15 a 35 g/m².

Para la primera resina sintética destinada a la primera etapa de aplicación AI hay ventajosamente varias alternativas.

Se puede emplear una mezcla formada por una dispersión acuosa de un polímero a base de éster de ácido acrílico, estireno y resina de melanina-formaldehído, con endurecedores basados en sales inorgánicas u orgánicas y agentes humectantes. De este modo el producto final adquiere una gran resistencia química.

Otra alternativa es usar una dispersión acuosa de un polímero a base de éster de ácido acrílico, estireno y resina de melanina-formaldehído, más resina de urea-formaldehído, pudiendo emplear igualmente endurecedores basados en sales inorgánicas u orgánicas y agentes humectantes. Con el uso de la resina de urea-formaldehído se rebaja el coste de fabricación sin menoscabo de la calidad del producto, pues en comparación con la resina de melanina-formaldehído es un material de partida más económico.

Una tercera alternativa consiste en usar mezclas de un ácido policarboxílico modificado, sobre todo insaturado, y un alcohol polivalente como componente reticulante y/o una dispersión acuosa de estireno-acrilato modificada con un ácido policarboxílico de tal tipo y un alcohol polivalente como componente reticulante. Dichas mezclas suelen tener un contenido de sólidos entre 45 y 55 por ciento, preferiblemente de un 50 por ciento, un pH comprendido entre 2,5 y 4,5, preferiblemente de 3,5 y una viscosidad de 200 hasta 1200 mPa·s (medida según la norma DIN EN ISO 53019). Estas mezclas ya forman ventajosamente un film a temperatura ambiente. Antes del curado son termoplásticamente deformables, pero tras el endurecimiento se establece un compuesto estable cuyas propiedades se pueden ajustar desde un estado viscoelástico-duroplástico hasta duroplástico rígido. Por consiguiente en las diferentes etapas del proceso se puede conseguir que el film adquiera la flexibilidad deseada, preferiblemente alta, que resulta útil para el proceso de lacado (etapa AIII y, dado el caso, etapa AIV) y también más tarde, si luego hay que laminar el film 7/9 sobre un soporte. De esta manera mejora el llamado comportamiento de postformado del producto final.

Asimismo se pueden usar mezclas de un ácido policarboxílico modificado y un alcohol polivalente como componente reticulante y/o una dispersión acuosa de estireno-acrilato modificada con un ácido policarboxílico más un alcohol polivalente como componente reticulante y una mezcla de resina de urea-formaldehído, pudiéndose utilizar también endurecedores basados en sales inorgánicas u orgánicas y agentes humectantes. En este caso se obtienen las mismas ventajas que las descritas para la tercera alternativa.

Una quinta alternativa contempla el uso de mezclas de un ácido policarboxílico modificado y un alcohol polivalente como componente reticulante y/o una dispersión acuosa de estireno-acrilato modificada con un ácido policarboxílico más un alcohol polivalente como componente reticulante y una mezcla de resina de melanina-formaldehído, también con endurecedores basados en sales inorgánicas u orgánicas y agentes humectantes. El uso de esta resina sintética supone una optimización de la flexibilidad y la resistencia química del producto. Según la proporción de cada uno de los componentes previstos específicamente en la primera y en la tercera alternativa, el perfil de características del film de acabado 7/9 se puede desplazar más hacia una mayor resistencia química, con flexibilidad moderada, o más hacia una mayor flexibilidad, con resistencia química moderada.

También se pueden emplear ventajosamente mezclas de un ácido policarboxílico modificado y un alcohol polivalente como componente reticulante y/o una dispersión acuosa de estireno-acrilato modificada con un ácido policarboxílico más un alcohol polivalente como componente reticulante, así como una mezcla de resina de urea-formaldehído, resina de melanina-formaldehído, endurecedores (como los citados) y agentes humectantes, como primera resina sintética. La sustitución parcial de la resina de melanina-formaldehído por resina de urea-formaldehído proporciona las mismas ventajas técnicas de producción ya descritas para la segunda alternativa.

Como primera resina sintética también se puede emplear una mezcla de resina de urea-formaldehído con los citados endurecedores y agentes humectantes. Esta alternativa es la variante más económica.

También se puede usar una mezcla de resina de melanina-formaldehído con los citados endurecedores y agentes humectantes como primera resina sintética, lo cual permite alcanzar ventajosamente un alto grado de reticulación y una gran resistencia en el film de acabado 7/9.

Una novena alternativa consiste en emplear una mezcla de resina de melanina-formaldehído y resina de urea-formaldehído con los citados endurecedores y agentes humectantes, como primera resina sintética. El uso de esta resina sintética supone una optimización de las propiedades descritas como ventajosas para el producto final en las dos alternativas anteriores, bajo coste de fabricación / elevado grado de reticulación y gran resistencia.

La segunda resina sintética empleada en la segunda etapa de aplicación AII es, según la presente invención, una mezcla de un sistema de lacado reticulable con isocianato y una resina de amino-formaldehído de curado ácido. Además la mezcla de resina sintética en forma de laca puede contener concretamente 2-butoxietanol y solo muy pequeñas proporciones (< 1% en masa) de formaldehído libre. En el film final de acabado 7/9 este sistema de lacado proporciona ventajosamente una gran resistencia química, una buena adherencia sobre las demás capas y reduce la emisión de formaldehído. Este sistema se caracteriza durante la aplicación por una buena extensibilidad sobre la superficie recubierta.

Respecto al proceso de la presente invención debe señalarse en general que en todas las etapas de aplicación, AI, All, AIII, AIV, la correspondiente viscosidad se puede ajustar ventajosamente mediante la adición de agua, sobre todo para que la primera, segunda, tercera y/o cuarta resina sintética tenga la viscosidad necesaria u óptima durante la impregnación y/o aplicación.

5 El material corpuscular utilizado en la etapa de aplicación All para reducir la abrasión puede ser, preferiblemente, corindón, dióxido de silicio e incluso carburo de silicio.

10 Este material se puede usar concretamente con una distribución de tamaño de partícula F 220 según la norma de la FEPA (Fédération Européene des Fabricants de Produits Abrasifs) para granulados abrasivos. En esta distribución del tamaño de partícula el valor medio es de unas 59 µm; no obstante también se podrían usar los granulados F 180, F 230, F 240, F 280, F 320, F 360 y F 400 según la norma de la FEPA o granulados comprobables sujetos a otras normas (JIS R 6001, ANSI) o formar una curva de distribución bimodal de tamaño de partícula por mezcla de dos de estos granulados, con el fin de lograr un mayor empaquetamiento de las partículas.

15 La proporción de material corpuscular reductor de la abrasión y/o la cantidad aplicada en la capa 4^{húmeda} se puede ajustar ventajosamente en función de la resistencia a la abrasión que deba alcanzar el film 7, 9 (tabla 1). Cuanto mayor sea la resistencia requerida a la abrasión, mayor debe ser la proporción de material corpuscular reductor de la abrasión y/o la cantidad aplicada en la capa 4^{húmeda}. Esta proporción de material corpuscular reductor de la abrasión puede ser de 15 hasta 80 partes en masa, preferiblemente de 30 hasta 60 partes en masa, respecto a 100 partes en masa de la segunda resina sintética o mezcla de resinas sintéticas.

20 El material corpuscular duro anteriormente citado - corindón, dióxido de silicio, carburo de silicio – también se puede sustituir total o parcialmente por perlas de vidrio, cuya proporción y diámetro medio pueden estar comprendidos en el mismo intervalo que los materiales duros reemplazados. Ello permite disminuir el coste de fabricación porque las perlas de vidrio son un material más económico, incluso de fabricación técnicamente poco compleja. Además las perlas de vidrio actúan como material mateante.

25 En la segunda etapa All – que como ya se ha dicho también puede denominarse capa de acabado - la capa 4^{húmeda} se puede aplicar mediante una boquilla sobre la cara superior del papel impregnado 3^{húmedo}, regulando el gramaje con rodillos dosificadores, preferiblemente en el intervalo de 20 hasta 100 g/m². Para ello, tal como se ha descrito al principio, se puede emplear ventajosamente el dispositivo conocido como boquilla ARP.

30 Para promover la reticulación, a la resina sintética usada en la segunda etapa All se le añade antes de la aplicación un endurecedor a base de ácidos orgánicos. Para este curado ácido (SH) previsto según la presente invención se puede utilizar por ejemplo una mezcla de ácido p-toluensulfónico con un contenido máximo de 5% de ácido sulfúrico, 2-butoxietanol y solución amoniacal.

35 El endurecedor a base de ácido p-toluensulfónico también puede ser, por ejemplo, un líquido incoloro miscible con agua y n-octanol, de 100°C de punto de ebullición, que lleva 35 hasta 65 por ciento de ácido paratoluensulfónico y tiene una densidad de 1,05 hasta 1,25 g/cm³ a 20°C, una viscosidad comprendida entre 8 y 28 s (medida según la norma DIN EN ISO 2431 con una copa DIN de 4-mm) y un pH de 1.

40 Como capa de acabado del film se usa según la presente invención un sistema de lacado endurecible por isocianato junto con el sistema más económico de resina amínica de curado ácido. En función del nivel de sustitución se logra una resistencia a la abrasión relativamente elevada, una emisión de formaldehído todavía muy reducida, una mejor resistencia química y una gran flexibilidad del film. Además la planta de lacado se puede limpiar mucho mejor y sin disolventes.

45 Los sistemas de lacado endurecibles por isocianato son sistemas de dos componentes formados por una laca base o imprimación, por ejemplo una resina acrílica hidroxilada o un poliol como 2,2'-(éterdioxi-)dietanol o una resina de melanina metilolizada o eterificada, o una mezcla de estas sustancias, y una solución endurecedora. Como solución endurecedora puede emplearse ventajosamente una mezcla de 80 por ciento de un poliisocianato alifático y 20 por ciento de carbonato de propileno.

50 Como ya se ha dicho, la mezcla de sistemas de lacado es una imprimación de tres componentes, como material de recubrimiento, que endurece por dos mecanismos de curado y con dos tipos de endurecedor.

55 Las proporciones respectivas de los endurecedores pueden estar comprendidas entre 1 y 40 partes en masa, sobre todo entre 2 y 10 partes en masa, respecto a 100 partes en masa de la segunda resina sintética, y en el caso de un endurecimiento con isocianato las cantidades necesarias para la reticulación total son menores que en el curado ácido.

60 A continuación en la tercera etapa del proceso, o sea la etapa BI, tiene lugar el tratamiento térmico, que sirve para curar parcialmente las resinas sintéticas (primera y segunda resina sintética) y eliminar parcialmente la humedad del producto impregnado y recubierto 5^{húmedo}. Para ello, a fin de que el tratamiento sea suave y la operación eficiente y

precisa, se puede emplear un secador de cinta continuo por convección, en particular un secador de aire suspendido con regulación de tiempo, temperatura y recirculación.

5 El empleo de los endurecedores anteriormente descritos reduce el tiempo necesario de tratamiento en el secador. A una temperatura de 80°C hasta 180°C, especialmente entre 100°C y 140°C, puede ser inferior a dos minutos, sobre todo inferior a un minuto. La velocidad de la cinta a través del secador se puede regular en este sentido, teniendo en cuenta la longitud del tramo de secado.

10 La tercera resina sintética empleada en la tercera etapa de aplicación AIII puede ser ventajosamente una resina amínica similar a la de la segunda etapa de aplicación AII, es decir, en concreto un oligómero líquido de melamina-formaldehído metilado y/o un sistema de lacado reticulable con isocianato, el cual se puede modificar para conseguir una calidad especial de la superficie, sobre todo un nivel de brillo deseado. También se puede usar un endurecedor que por su composición y proporción sea análogo al de la segunda etapa de aplicación AII.

15 En la tercera etapa de aplicación AIII también puede añadirse preferiblemente a la resina sintética un humectante que favorezca la extensión de la resina sobre la superficie recubierta. En concreto el humectante sirve para alisar la superficie y también influye en la tensión superficial. Como humectante para la resina descrita se puede emplear ventajosamente dipropilenglicolmetiléter, que también puede disminuir la formación de poros. La cantidad adecuada puede ser de aproximadamente 1% en masa respecto a la resina sintética, pero también puede ser menor de 0,5%
20 en masa y estar comprendida entre 0,1 y 0,2% en masa.

En la tercera etapa AIII – que como muestra la fig. 1 y ya se ha dicho, también puede denominarse abreviadamente lacado – la capa 6_{húmeda} de resina sintética se puede aplicar con un rodillo reticulado sobre la cara superior de la capa 4 presecada que contiene las partículas, regulando el gramaje – que puede oscilar entre 2 y 50 g/m², sobre
25 todo entre 15 y 35 g/m² - mediante el tamaño de la retícula, la velocidad del rodillo reticulado y/o el contenido en sólidos de la resina sintética. En este caso también debe advertirse que los gramajes indicados para cada capa se refieren al estado seco, pero teniendo en cuenta que aún puede quedar un 2 hasta un 4% de humedad.

30 Como alternativa al rodillo reticulado también se pueden usar otros métodos de recubrimiento usuales en la industria del lacado, tales como los aplicadores de cilindros, de laminación o los sistemas de rasqueta tipo barra Meyer y los llamados sistemas de cámara de rasquetas a presión.

Si se desea, en una quinta etapa del proceso, que en la fig. 1 está señalada como etapa de aplicación IV, se puede añadir una capa de fondo. En este caso la capa 8_{húmeda} de la cuarta resina sintética también se puede aplicar con un
35 rodillo reticulado – pero sobre la cara inferior 2 presecada del producto impregnado recubierto y lacado 7_{húmedo} – y el gramaje – comprendido preferiblemente entre 1 y 20 g/m² – se puede ajustar nuevamente mediante las dimensiones de la retícula, la velocidad del rodillo reticulado y el contenido en sólidos de la resina sintética. Como cuarta resina sintética se puede emplear ventajosamente una dispersión polimérica igual a la descrita para la primera etapa de aplicación como componente de la mezcla de resinas sintéticas, con preferencia una dispersión polimérica acuosa
40 aniónica de un copolímero que contenga éster acrílico. A la cuarta resina sintética también se le puede incorporar preferiblemente un agente humectante. La mayor adherencia que aporta la capa de fondo 8 al film de acabado 9 en comparación con la capa de impregnación 2 mejora la adhesión de un adhesivo aplicado sobre el film de acabado 9 en una posterior elaboración del mismo.

45 Para el tratamiento térmico de la etapa BII, subsiguiente a la cuarta o quinta etapa del proceso, al igual que en la primera etapa de tratamiento BI se puede emplear nuevamente un secador de cinta continuo por convección, con regulación de tiempo, temperatura y recirculación. En la segunda etapa de tratamiento BII, a una temperatura entre 90°C y 205°C, sobre todo entre 140°C y 195°C, el tiempo de tratamiento puede ser menor de 60, preferiblemente inferior a 30 segundos. Este tratamiento térmico adicional endurece completamente todas las resinas sintéticas
50 utilizadas y elimina totalmente la humedad.

Por último el film terminado o film de acabado 7, 9 se puede enrollar en la línea de producción y ser transportado y suministrado en forma de rollos.

55 Como se desprende de la exposición anterior, la presente invención no está limitada al ejemplo práctico descrito. Por ejemplo, la presente invención también incluye el caso en que el producto resultante de la primera etapa BI y/o de la segunda etapa BII se enfría tras el tratamiento térmico.

60 El término “papel decorativo” referente al papel decorativo 1 empleado en la primera etapa de aplicación AI debe entenderse en sentido amplio en cuanto a su gramaje, que puede estar comprendido entre 15 y 140 g/m², y para pesos superficiales específicos desviados de este valor, el proceso según la presente invención parece en principio adecuado. En este aspecto cabe mencionar que en la impregnación con resina, los pesos superficiales específicos de la resina sintética aplicada que se indican en el intervalo antedicho deberían ser preferiblemente de un 50 al 70% respecto al gramaje inicial del papel decorativo 1.
65

Como alternativa al procedimiento descrito se puede usar un producto designado como preimpregnado y entonces

se prescinde totalmente de la primera etapa de aplicación AI (impregnación).

5 Como se desprende de la fig. 1, la cuarta etapa AIII y la quinta etapa AIV del proceso según la presente invención se pueden realizar simultáneamente o ligeramente desfasadas en un solo aparato, por ejemplo en un dispositivo de impregnación. Los rodillos reticulados empleados en dicho dispositivo como elementos de aplicación pueden estar dispuestos como rodillo reticulado superior e inferior, según su función respectiva.

Índices numéricos

10	1	Papel (papel decorativo)
	2	Capa de impregnación
	2 ^{húmeda}	Capa de impregnación no secada
	3	Producto impregnado formado por 1 y 2
	3 ^{húmedo}	Producto impregnado, no secado
15	4	Capa que contiene partículas
	4 ^{húmeda}	Capa que contiene partículas, no secada
	5	Producto intermedio formado por 3 y 4
	5 ^{húmedo}	Producto intermedio formado por 3 ^{húmedo} y 4 ^{húmedo}
	6	Capa de acabado
20	6 ^{húmeda}	Capa de acabado no secada
	7	Producto intermedio formado por 5 y 6
	7 ^{húmedo}	Producto intermedio formado por 5 y 6 ^{húmedo}
	8	Capa de fondo
	8 ^{húmedo}	Capa de fondo no secada
25	9	Film (film de acabado)
	9 ^{húmedo}	Film (film de acabado) no secado
	AI	Etapas de aplicación I
	AII	Etapas de aplicación II
	AIII	Etapas de aplicación III
30	AIV	Etapas de aplicación IV
	BI	Etapas de tratamiento I
	BII	Etapas de tratamiento II

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un film resistente a la abrasión (7, 9) destinado especialmente a la elaboración de materiales laminados resistentes a la abrasión para pavimentos o para superficies de muebles, que comprende las siguientes etapas de proceso:
- una primera etapa de aplicación (AI), en la cual un papel decorativo (1) se impregna con un producto (2) que contiene una primera resina sintética,
 - una segunda etapa de aplicación (AII), en la cual se aplica sobre la impregnación húmeda (3^{húmedo}) una capa (4^{húmeda}) que contiene una segunda resina sintética y material en forma de partículas que disminuye la abrasión,
 - una primera etapa de tratamiento térmico (BI) para endurecer parcialmente las resinas sintéticas y eliminar una parte de la humedad del producto impregnado y recubierto (5^{húmedo}),
 - una tercera etapa de aplicación (AIII), en la cual se aplica una capa de acabado (6^{húmeda}) que contiene una tercera resina sintética,
 - una etapa final de tratamiento térmico (BII) para eliminar la humedad y endurecer completamente las resinas sintéticas,
- caracterizado porque como segunda resina sintética para aplicar en la segunda etapa (AII) sobre el producto impregnado (3^{húmedo}) se usa una mezcla de un sistema de lacado endurecible por isocianato y una resina de amino-formaldehído de curado ácido a la cual, antes de la aplicación, se le incorpora un endurecedor basado en ácidos orgánicos y en isocianato para promover la reticulación.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera resina sintética utilizada en la primera etapa de aplicación (AI) contiene una resina amínica, en concreto un oligómero líquido de urea-formaldehído y/o de melanina-formaldehído.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque a la resina sintética utilizada en la primera etapa de aplicación (AI) se le añade antes de la impregnación una dispersión polimérica de uno o más homopolímeros de acrilato o metacrilato, de acetato de vinilo y/o copolímeros de estireno-acrilato, estireno-metacrilato, polibutadieno-estireno, preferiblemente en una cantidad de 5 hasta 120 partes en masa, con especial preferencia de 60 hasta 100 partes en masa, respecto a 100 partes en masa de resina amínica.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la resina sintética utilizada en la primera etapa de aplicación (AI) contiene una mezcla de un ácido policarboxílico modificado y un alcohol polivalente como componente endurecedor y/o una dispersión acuosa de estireno-acrilato modificada con un ácido policarboxílico y un alcohol polivalente como componente endurecedor.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque a la resina sintética utilizada en la primera etapa de aplicación (AI) se le incorpora antes de la impregnación un endurecedor para promover la reticulación, en particular cloruro amónico o magnésico, ácido para-toluensulfónico o preferiblemente un endurecedor exento de cloruros a base de una sal inorgánica en solución acuosa en un intervalo de pH comprendido entre 6,8 y 7,4.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque a la resina sintética utilizada en la primera etapa de aplicación (AI) se le incorpora antes de la impregnación un coadyuvante de impregnación, en particular un tensioactivo aniónico como dietilenglicol o un glicol-éter de alcohol graso.
7. Método según la reivindicación 6, caracterizado porque el contenido del coadyuvante de impregnación en la resina sintética empleada en la primera etapa de aplicación está comprendido aproximadamente entre 0,1 y 0,6% en masa, preferiblemente entre 0,3 y 0,5% en masa respecto al contenido en sólidos de la primera resina sintética o mezcla de resinas sintéticas.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la viscosidad correspondiente se puede ajustar mediante la adición de agua, sobre todo para que la primera, segunda y/o tercera resina sintética tenga la viscosidad necesaria u óptima durante la impregnación y/o aplicación.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en la primera etapa de aplicación (AI) el papel decorativo (1) se satura con la impregnación (2^{húmeda}) que contiene la primera resina sintética, de tal manera, que la resina sintética se deposita en primer lugar sobre el dorso del papel decorativo (1) y luego, sin ninguna aplicación adicional, penetra en el papel decorativo (1), y por último el papel decorativo (1) se carga de nuevo con la primera resina sintética en un tramo de inmersión.
10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque durante la primera etapa (AI), para aplicar la impregnación (2) que contiene la primera resina

sintética, el gramaje se regula con la ayuda de rodillos dosificadores.

- 5 11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la segunda resina sintética utilizada en la segunda etapa de aplicación (AII) y/o la tercera resina sintética utilizada en la tercera etapa de aplicación (AIII) lleva un oligómero líquido de melanina-formaldehído metilado.
- 10 12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la segunda resina sintética utilizada en la segunda etapa de aplicación (AII) y/o la tercera resina sintética utilizada en la tercera etapa de aplicación (AIII) lleva una resina acrílica líquida hidroxilada o un poliol como 2,2'-(éterdioxi-)dietanol o una resina de melanina metilolizada o eterificada, o una mezcla de estas sustancias.
- 15 13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el material corpuscular reductor de la abrasión empleado en la segunda etapa de aplicación (AII) es corindón, dióxido de silicio o carburo de silicio, sobre todo con una distribución del tamaño de partícula F 220 según la norma FEPA, o consta de perlas de vidrio con el mismo orden de distribución del tamaño de partícula.
- 20 14. Método según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque en la segunda etapa (AII) la capa (4_{húmeda}) se aplica sobre la cara superior del producto impregnado húmedo (3_{húmedo}) mediante una boquilla y el gramaje se regula con la ayuda de rodillos dosificadores.
- 25 15. Método según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque en la segunda etapa (AII) la proporción de material corpuscular reductor de la abrasión y/o la cantidad aplicada en la capa (4_{húmeda}) se ajusta en función de la resistencia a la abrasión que deba alcanzar el film (7, 9).
- 30 16. Método según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la proporción de material corpuscular reductor de la abrasión está comprendida entre 15 y 80 partes en masa, preferiblemente entre 30 y 60 partes en masa, respecto a 100 partes en masa de la segunda resina sintética.
- 35 17. Método según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el gramaje de la capa (4_{húmeda}) aplicada en la segunda etapa (AII) está comprendido entre 20 y 100 g/m².
- 40 18. Método según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque a la resina sintética empleada en la tercera etapa (AIII) se le incorpora, antes de la aplicación, un endurecedor para promover la reticulación, en concreto un endurecedor a base de ácidos orgánicos y/o a base de isocianato.
- 45 19. Método según la reivindicación 18, caracterizado porque la proporción de endurecedor en la resina sintética usada en la segunda etapa de aplicación (AII) y/o en la tercera etapa de aplicación (AIII) está comprendida entre 1 y 40 partes en masa, preferiblemente entre 2 y 10 partes en masa, respecto a 100 partes en masa de la segunda resina sintética.
- 50 20. Método según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque para el tratamiento térmico de la primera etapa (BI) y de la segunda etapa (BII) se emplea un secador de cinta continuo por convección, concretamente un secador de aire suspendido, con regulación de tiempo, temperatura y recirculación.
- 55 21. Método según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque a una temperatura de 80°C hasta 180°C, especialmente entre 100°C y 140°C, el tiempo de tratamiento en la primera etapa (BI) puede ser inferior a dos minutos, sobre todo inferior a un minuto.
- 60 22. Método según una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque a la resina sintética usada en la tercera etapa de aplicación (AIII) se le añade un humectante, en concreto dipropilenglicolmetiléter, antes de la aplicación.
- 65 23. Método según la reivindicación 22, caracterizado porque la proporción de humectante en la resina sintética empleada en la tercera etapa de aplicación (AIII) es inferior al 1,0% en masa, preferiblemente inferior al 0,5% en masa, y está comprendida especialmente entre 0,1 y 0,2% en masa.
24. Método según una de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque la capa (6_{húmeda}) de la tercera resina sintética, usada en la tercera etapa (AIII), se aplica sobre la cara superior de la capa (4) presecada que contiene partículas, empleando un rodillo reticulado, concretamente un

rodillo reticulado instalado en la parte superior de un dispositivo de impregnación, o un aplicador de cilindros o de laminación, o un sistema de rasqueta tipo barra Meyer o de cámara de rasquetas a presión.

25. Método según una de las reivindicaciones 1 a 24,
 5 caracterizado porque la capa (8_{húmeda}) de una cuarta resina sintética, utilizada en una cuarta etapa (AIV), se aplica sobre la cara inferior de la impregnación (2) presecada, preferiblemente con un gramaje comprendido en un intervalo de 1 a 20 g/m², empleando un rodillo reticulado, en concreto un rodillo reticulado instalado en la parte inferior de un dispositivo de impregnación.
- 10 26. Método según la reivindicación 24 o 25, caracterizado porque la cantidad de la tercera y/o cuarta resina sintética aplicada con el o los rodillos reticulados se ajusta mediante el tamaño de la retícula, la velocidad del rodillo reticulado y/o el contenido en sólidos de la resina sintética.
- 15 27. Método según una de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado porque el gramaje de la capa (6_{húmeda}) aplicada en la tercera etapa (AIII) está comprendido entre 2 y 50 g/m², sobre todo entre 15 y 35 g/m².
- 20 28. Método según una de las reivindicaciones 25 a 27, caracterizado porque la resina sintética utilizada en la cuarta etapa de aplicación (AIV) es una dispersión polimérica de uno o más homopolímeros de acrilato o metacrilato, de acetato de vinilo y/o un copolímero de estireno-acrilato, de estireno-metacrilato, de polibutadieno-estireno, preferiblemente una dispersión polimérica acuosa aniónica de un copolímero que contiene éster acrílico.
- 25 29. Método según una de las reivindicaciones 25 a 28, caracterizado porque a la resina sintética usada en la cuarta etapa de (AIV) se le añade antes de la aplicación un endurecedor para promover la reticulación, sobre todo cloruro amónico o magnésico, ácido paratoluensulfónico o preferiblemente un endurecedor exento de cloruros a base de una sal inorgánica en solución acuosa a pH neutro.
- 30 30. Método según una de las reivindicaciones 1 a 29, caracterizado porque a una temperatura de 90°C hasta 205°C, sobre todo de 140°C hasta 195°C, el tiempo de tratamiento en la segunda etapa (BII) es inferior a 60, preferiblemente inferior a 30 segundos.
- 35 31. Film de acabado resistente a la abrasión (7, 9), sobre todo para adherirlo posteriormente a un soporte, a fin de elaborar un laminado que consta de un papel (1), en concreto un papel decorativo (1), y de una capa de acabado (6) de resina sintética endurecida depositada sobre el mismo, de modo que el papel (1) se impregna con un medio (2) que contiene una primera resina sintética endurecida y sobre el producto impregnado (3) o preimpregnado, por debajo de la capa de acabado (6), hay una capa (4) que contiene una segunda resina sintética endurecida y material corpuscular reductor de la abrasión, y la capa de acabado (6) de resina sintética endurecida está formada por una
 40 tercera resina sintética, caracterizado porque la segunda resina sintética es una mezcla de un sistema de lacado curable con isocianato y un sistema de resina de amino-formaldehído de curado ácido, a la cual, para promover la reticulación, se le agrega antes de la aplicación un endurecedor a base de ácidos orgánicos y a base de isocianato.
- 45 32. Film de acabado (7, 9) según la reivindicación 31, obtenido mediante un proceso de elaboración según una de las reivindicaciones 1 hasta 30.
- 50 33. Laminado que comprende un soporte y un film de acabado (7, 9) según la reivindicación 31 o 32, de modo que el film de acabado (7, 9) está unido al soporte por adhesión mediante una cola o por laminación mediante una calandria.

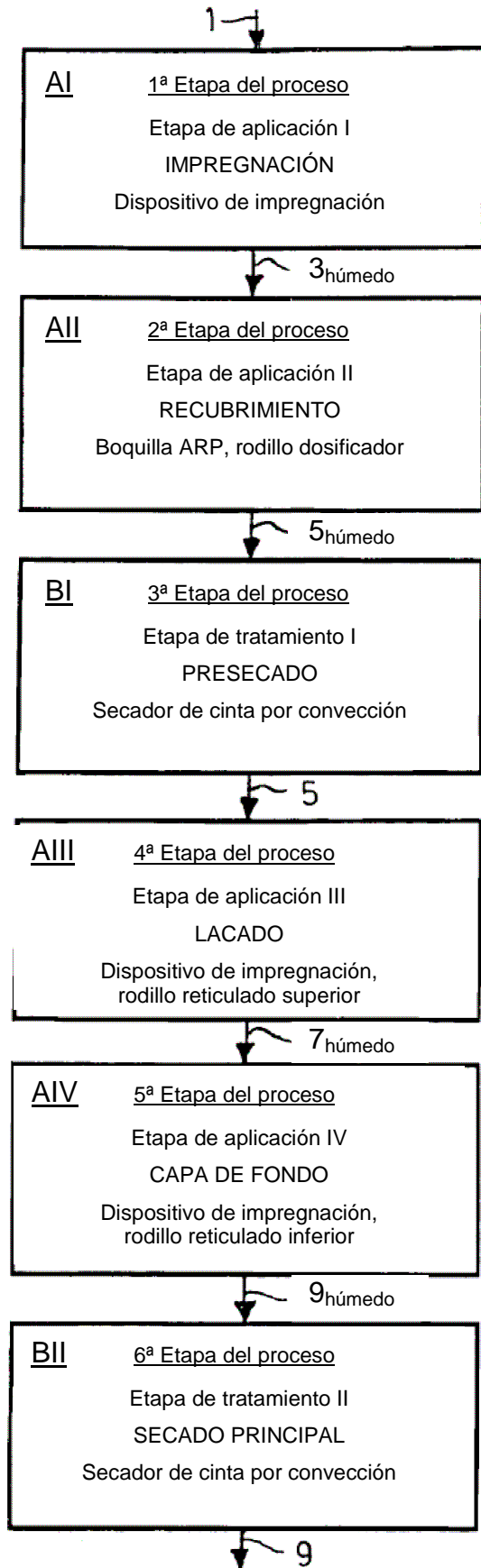


Fig.1

Fig.2

