

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 475**

51 Int. Cl.:

C09D 133/00 (2006.01)

C08L 33/00 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2009 E 09748264 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2344595**

54 Título: **Barniz acuoso para la reducción de la emisión de formaldehído a partir de materiales de madera**

30 Prioridad:

02.10.2008 DE 102008049963

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

01.04.2014

73 Titular/es:

**TREFFERT COATINGS GMBH (100.0%)
Am Kirchberg 1
63754 Alzenau, DE**

72 Inventor/es:

**NOLL, EBERHARD;
SCHOLL, FRANK y
SCHOLZ, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 452 475 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

Barniz acuoso para la reducción de la emisión de formaldehído a partir de materiales de madera

- 5 La invención se refiere a un barniz acuoso, el cual, en forma de un revestimiento sobre piezas moldeadas de materiales de madera, reduce la emisión de formaldehído a partir de éstos. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la reducción de la emisión de formaldehído a partir de materiales de madera, en particular en forma de tableros mediante la aplicación en superficie de un barniz acuoso.
- 10 Como alternativa económica y respetuosa con los recursos a la madera maciza, los materiales de madera han adquirido una gran importancia, en particular en la fabricación de muebles y como materiales de construcción, en particular para solados. Para la fabricación de piezas moldeadas a partir de materiales de madera, partes de madera o partículas de madera de diferentes maderas y de diferente dureza tales como tiras de madera, virutas de madera, harina de madera o fibras de madera, habitualmente con aglutinantes naturales o sintéticos y,
- 15 habitualmente, bajo adición de aditivos tales como, en particular, ignífugos o materiales de carga, se prensan y endurecen para formar tableros o perfiles. A menudo, en calidad de aglutinantes se emplean pegamentos con contenido en formaldehído, en particular resinas aminoplásticas a base de urea o melamina o sus mezclas. Estas resinas se preparan mediante poliadición y policondensación de formaldehído con formadores de aminoplastos tales como urea o melamina o sus mezclas. Las propiedades adhesivas de estas resinas se pueden mejorar
- 20 mediante el empleo de un exceso estequiométrico de formaldehído durante su síntesis. En las piezas de madera acabadas puede presentarse, por lo tanto, formaldehído libre, pero también el formaldehído se puede disociar mediante la descomposición de las resinas aminoplásticas bajo la influencia del calor y de la humedad. Este formaldehído libre contenido en las piezas de materiales de madera y el formaldehído liberado mediante disociación durante la vida útil del material de madera puede ser emitido al entorno.
- 25 Dado que formaldehído puede actuar como alérgeno o como co-alérgeno, es deseable minimizar la emisión de formaldehído al entorno.
- 30 Por lo tanto, ya se efectuaron diferentes esfuerzos para reducir la emisión de formaldehído a partir de piezas de materiales de madera. Así, de acuerdo con la patente EP 0 006 486 B1, tableros de conglomerado se pulverizan con disoluciones acuosas de urea. Un revestimiento de piezas de materiales de madera con mezclas a base de urea, hidrazina o hidrazidas (derivado/s) de azúcares reductores y aminos no volátiles se describe en la solicitud de patente JP 2002-273 145 A. En la solicitud de patente WO 1007/082 837 A1 se describe un procedimiento en el que en las tortas de virutas o de fibras utilizadas para la producción de materiales de madera se aplica sobre el
- 35 material de madera prensado o sobre láminas utilizadas para el revestimiento de piezas de material de madera, una poliamina con al menos seis grupos amino primarios o secundarios, eventualmente en mezcla con aditivos o con urea.
- 40 Revestimientos de este tipo empeoran, sin embargo, la adherencia de revestimientos decorativos sobre las piezas de materiales de madera que se desean debido al, por lo demás, aspecto poco llamativo de estas piezas.
- 45 Particularmente en los denominados tableros PDL (“Printed Decorative Laminate” – “Laminados Decorativos Impresos”) en los que, a diferencia de laminados habituales con láminas decorativas impresas, el motivo decorativo se estampa directamente sobre un tablero de material de madera, es esencial una buena adherencia del revestimiento decorativo sobre el tablero de material de madera; sin embargo, el tratamiento que abarca también la superficie del material de madera puede conducir a irregularidades en la adherencia y en la óptica del producto barnizado, con lo que sufre sensiblemente la impresión de calidad de las superficies. Las propiedades ópticas tales como brillo, reflexión, distorsión de la imagen reflejada en superficies muy brillantes (“DOI” = en inglés “distinctness of image”) son indicadores muy sensibles para las irregularidades de la superficie. La adición de urea
- 50 aumenta la sensibilidad a la humedad de materiales de madera, también las disoluciones de urea penetran sólo de manera insuficiente en el material de madera y conducen durante el secado, a menudo, a eflorescencias en las superficies. El uso de hidrazina está excluido por motivos toxicológicos.
- 55 Por lo tanto, existía la misión de encontrar un método para reducir la emisión de formaldehído a partir de piezas de materiales de madera que, por una parte, reduzca de manera clara y duradera la emisión de formaldehído a partir de piezas de materiales de madera al entorno y, por otra parte, no empeore o sólo lo haga de manera no esencial las posibilidades para el revestimiento decorativo de estas piezas, en particular mediante la aplicación de agentes de revestimiento, también en el caso de revestimiento, también en el caso de revestimientos de múltiples capas o

mediante la impresión directa.

Se encontró que un barniz a base de copolímeros de acrilato dispersados en agua con una adición de aminopolialquileniminas, el cual se aplica sobre la cara dorsal (es decir, la cara alejada de la cara de estampación) de laminados estampados directamente, reduce hasta en un 90% la emisión de formaldehído a partir de los tableros de materiales de madera tratados de esta manera.

Por "barniz" se entiende aquí, al igual que en el sector técnico, habitualmente un material de revestimiento líquido o en forma de pasta, eventualmente pigmentado, que aplicado sobre un fondo, proporciona un revestimiento de cubrición con propiedades decorativas protectoras y técnicas específicas.

Por lo tanto, la invención se refiere a un barniz tal como se describe en las reivindicaciones.

El secado del barniz de acuerdo con la invención tiene lugar, preferiblemente, por medios físicos, es decir, por coalescencia de las partículas de látex dispersadas en agua a partir del al menos un copolímero de acrilato por encima de la temperatura de formación de película mínima ("MFT" – siglas en alemán) del copolímero de acrilato utilizado o de la mezcla de dos o más copolímeros de acrilato, y expulsión y evaporación del agua según los mecanismos conocidos.

Como componentes para el barniz de acuerdo con la invención se emplean al menos dos copolímeros de acrilato, presentando un copolímero de acrilato una MFT en el intervalo de -20°C a 55°C, y un segundo, una MFT de 60°C a 130°C.

Otra forma de realización preferida resulta mediante el uso de al menos dos copolímeros de acrilato, empleándose un copolímero de estireno-acrilato C1 con una MFT en el intervalo de -20°C a 55°C y un copolímero de acrilato C2 con una MFT en el intervalo de 60°C a 130°C. Las proporciones en masa de los dos copolímeros de acrilato, referidas a la masa total de todos los copolímeros de acrilato presentes en la mezcla, ascienden preferiblemente a 30% hasta 70% para el copolímero de estireno-acrilato C1 y a 70% hasta 30% para el copolímero de acrilato C2. El copolímero de acrilato C2 está preferiblemente exento de estireno.

Otra forma de realización preferida resulta del uso de tres copolímeros de acrilato, en donde, adicionalmente a los copolímeros C1 y C2 arriba mencionados, se emplea otro copolímero de acrilato C3 exento de estireno con una MFT en el intervalo de -25°C a 40°C. Las proporciones en masa de estos tres copolímeros en la masa total de los copolímeros ascienden entonces preferiblemente a 20% hasta 68% para el copolímero de estireno-acrilato C1, a 70% hasta 30% para el copolímero de acrilato C2 y a 2% hasta 15% para el copolímero de acrilato C3.

Además, se prefiere emplear en el barniz acuoso, referido a la masa de la mezcla de copolímeros de acrilato y aminoalquilenpoliimina, una proporción en masa de aminoalquilenpoliimina de 5% hasta 20%. En este caso, se ha manifestado favorable diluir la aminoalquilenpoliimina, antes de la adición a la dispersión de los copolímeros de acrilato, primeramente con agua, hasta una proporción en masa de sólidos menor que 50%. Parece ser que entonces se produce de forma más sencilla y uniforme la distribución en la dispersión de copolímeros de acrilato. La viscosidad más baja, condicionada por la dilución de un barniz producido conforme a este procedimiento puede aumentarse de manera sencilla a la medida deseada mediante la adición de agentes espesantes, por ejemplo a base de poliuretanos.

Se prefiere, además, emplear como aminoalquilenpoliimina un oligómero o polímero con un grado de polimerización medio ponderal de 10 a 2500, de manera particularmente preferida de 13 a 100 y, en particular, de 15 a 80. Además, se prefiere emplear diaminopolialquileniminas lineales, particularmente diaminopolietileniminas. En este caso, una parte, preferiblemente hasta 30% de la masa de la aminoalquilenpoliimina, puede ser reemplazada por un aminopolioxialquilenoleno, en particular por diaminopolioxipropileno que se puede adquirir bajo el nombre comercial "Jeffamine".

Los barnices se completan mediante la adición de aditivos habituales (desespumantes, espesantes, en particular espesantes de acrilato, agentes humectantes de pigmentos, agentes anti-deposición), así como de pigmentos y materiales de carga, y se homogeneizan bien. Una variante favorable es en este caso homogeneizar pigmentos, materiales de carga y aditivos primeramente con al menos una parte de la aminoalquilenpoliimina, y añadir a este homogeneizado después una dispersión acuosa que contiene el al menos un copolímero de acrilato.

La aplicación sobre un sustrato, en particular un tablero HDF o MDF, tiene lugar mediante aplicación con brocha o aplicación mediante rodillos sobre la cara dorsal del tablero impreso directamente, preferiblemente con una cantidad de aplicación de 5 g/m² a 25 g/m².

- 5 La invención se explica mediante los siguientes ejemplos, en los que los datos con la unidad “%” significan siempre proporciones en masa (masa de la sustancia disuelta o dispersada, dividida por la masa de la disolución o dispersión). “Mw” es la masa molar media másica (también denominada “media ponderal”) determinada por cromatografía de permeación en gel con patrones de poliestireno. La viscosidad se mide con un viscosímetro de cono-placa a 23°C y 100 s⁻¹.

10

Ejemplos

Producción del barniz

- 15 Conforme a la tabla de preparación se preparó el barniz de referencia:

Tabla 1 Composición del barniz de referencia

| | Componente | masa en g |
|----|--|-----------|
| 20 | Agua | 8,31 |
| | Dispersión de estireno-acrilato 1 (= C1) | 23,4 |
| | Dispersión de acrilato 2 (= C2) | 25,0 |
| | Dispersión de acrilato 3 (= C3) | 2,91 |
| 25 | 2-dimetilaminoetanol | 0,13 |
| | Espesante de poliuretano | 0,38 |
| | Desespumante (poliétersiloxano) | 0,15 |
| | Agente dispersante de poliacrilato | 0,82 |
| | Dióxido de titanio | 1,89 |
| 30 | Pigmento Amarillo 42 | 3,48 |
| | Pigmento Rojo 101 | 4,17 |
| | Carbonato de calcio | 17,10 |
| | Caolín | 3,27 |
| | Sulfato de bario | 5,06 |
| 35 | Dispersión de negro de carbono | 0,1 |
| | Mono-n-butoxidipropilenglicol | 1,51 |
| | Preparado de octilina | 0,2 |
| | Agua | 2,12 |
| 40 | Dispersión 1: MFT: 33°C; proporción en masa de sólidos: 45% (estireno-acrilato = C1) | |
| | Dispersión 2: MFT: 105°C; proporción en masa de sólidos: 30%, exento de estireno (=C2) | |
| | Dispersión 3: MFT: 10°C; proporción en masa de sólidos: 50%, exento de estireno (=C3) | |
| | Octilina: agente conservante exento de formaldehído (biocida) | |

El barniz poseía los siguientes valores característicos:

| | | |
|----|--|------|
| 45 | Tiempo de derrame (20°C, copa de 6 mm) | 75 s |
| | pH | 9,2 |

Ejemplo 1:

- 50 A 100 g del barniz de referencia se aportaron por mezclado 50 g de la disolución del Ejemplo 5. El barniz poseía los siguientes valores característicos:

| | | |
|--|--|------|
| | Tiempo de derrame (20°C, copa de 6 mm) | 7 s |
| | pH | 10,8 |

55

Ejemplo 2:

- A 100 g del barniz de referencia se aportaron por mezclado 50 g de la disolución del Ejemplo 6. El barniz poseía

los siguientes valores característicos:

Tiempo de derrame (20°C, copa de 6 mm) 7 s
pH 10,8

5

Ejemplo 3:

A 100 g del barniz de referencia se aportaron dosificadamente 11 g de una disolución acuosa de diaminopolietilenimina (proporción en masa de PEI: 50%, viscosidad a 20°C: 200 mPa·s; Mw 800 g/mol). El barniz poseía los siguientes valores característicos:

10

Tiempo de derrame (20°C, copa de 6 mm) 14 s
pH 10,3

15

Fijación sobre placa de vidrio lisa (después de secado a 80°C durante cinco minutos).

Ejemplo 4:

A 100 g del ejemplo comparativo se aportaron dosificadamente 11 g de una disolución acuosa de diaminopolietilenimina (proporción en masa de PEI: 50%, viscosidad a 20°C: 1.100 mPa·s; Mw 5.000 g/mol). El barniz poseía los siguientes valores característicos:

20

Tiempo de derrame (20°C, copa de 6 mm) 23 s
pH 10,3

25

Fijación sobre placa de vidrio lisa (después de secado a 80°C durante cinco minutos).

Ejemplo 5:

100 g de una disolución acuosa de una diaminopolietilenimina (proporción en masa de PEI: 50%, viscosidad a 20°C: 200 mPa·s; Mw 800 g/mol) se diluyeron mediante adición de agua a una proporción en masa de 40%.

30

Tiempo de derrame (20°C, copa de 6 mm) 9 s
pH 11,4

35

Ejemplo 6:

100 g de una disolución acuosa de una diaminopolietilenimina (proporción en masa de PEI: 50%, viscosidad a 20°C: 1.100 mPa·s; Mw 5.000 g/mol) se diluyeron mediante adición de agua a una proporción en masa de 40%.

40

Tiempo de derrame (20°C, copa de 6 mm) 13 s
pH 11,3

45

Aplicación del barniz y determinación de la disociación de formaldehído:

Como material de sustrato se utilizó un tablero HDF usual en el comercio que estaba revestido por una cara con un barniz endurecido por UV. Sobre la cara dorsal se aplicaron, mediante una aplicación por rodillo, los barnices de los Ejemplos 1 a 4 de acuerdo con la invención y el barniz de referencia como ejemplo comparativo.

Tabla 2 Resultados del ensayo

| | Cantidad aplicada en g/m ² | Entrega de CH ₂ O ¹ en mg/(m ² h) |
|----------------------|---------------------------------------|--|
| 5 Ningún barniz | 0 | 4,0 |
| Barniz de referencia | 12 | 2,1 |
| Ejemplo 1 | 17 | < 0,1 |
| Ejemplo 2 | 17 | < 0,1 |
| Ejemplo 3 | 11 | 1,25 |
| 10 Ejemplo 4 | 13 | 1,2 |

1) conforme a la norma DIN EN 717-1, edición 2005-01: materiales de madera – determinación de la entrega de formaldehído; parte 2: entrega de formaldehído según el método del análisis de gas.

15 En los Ejemplos 1 y 2 en los que se había añadido a la dispersión de los copolímeros de acrilato la disolución de polietilenimina diluida a una proporción en masa de sólidos de aprox. 40%, la reducción de la disociación de formaldehído es claramente más acusada que en los Ejemplos 3 y 4. En este caso, junto a la concentración elevada de principio activo, también la cantidad de aplicación algo aumentada repercutió favorablemente sobre la reducción de la emisión de formaldehído.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Barniz que contiene al menos dos copolímeros de acrilato como componentes, una aminopolialquilenimina y agua, caracterizado por que como componentes están contenidos un copolímero de acrilato con una temperatura de formación de película mínima en el intervalo de -20°C a 55°C, y un segundo copolímero de acrilato con una temperatura de formación de película mínima de 60°C a 130°C.
- 10 2.- Barniz según la reivindicación 1, caracterizado por que como componentes están contenidos un copolímero de estireno-acrilato C1 con una temperatura de formación de película mínima en el intervalo de -20°C a 55°C y un copolímero de acrilato C2 con una temperatura de formación de película mínima en el intervalo de 60°C a 130°C.
- 15 3.- Barniz según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el copolímero de acrilato C2 está exento de estireno.
- 4.- Barniz según la reivindicación 3, caracterizado por que las proporciones en masa, referidas a la masa total de todos los copolímeros de acrilato presentes en la mezcla, ascienden a 30% hasta 70% para el copolímero de estireno-acrilato C1 y a 70% hasta 30% para el copolímero de acrilato C2.
- 20 5.- Barniz según la reivindicación 1, caracterizado por que como componentes están contenidos tres copolímeros de acrilato, un copolímero de estireno-acrilato C1 con una temperatura de formación de película mínima en el intervalo de -20°C a 55°C, un copolímero de acrilato C2 con una temperatura de formación de película mínima en el intervalo de 60°C a 130°C y un copolímero de acrilato C3 exento de estireno con una temperatura de formación de película mínima en el intervalo de -25°C a 40°C.
- 25 6.- Barniz según la reivindicación 5, caracterizado por que las proporciones en masa de los tres copolímeros de acrilato, referidas a la masa total de los copolímeros, ascienden a 20% hasta 68% para el copolímero de estireno-acrilato C1, a 70% hasta 30% para el copolímero de acrilato C2 y a 2% hasta 15% para el copolímero de acrilato C3.
- 30 7.- Barniz según la reivindicación 1, caracterizado por que el barniz, referido a la masa de la mezcla de copolímeros de acrilato y aminoalquilenpoliimina, contiene una proporción en masa de aminoalquilenpoliimina de 5% a 20%.
- 35 8.- Barniz según la reivindicación 1, caracterizado por que la aminoalquilenpoliimina es un oligómero o polímero con un grado de polimerización medio ponderal de 10 a 2500.
- 9.- Barniz según la reivindicación 8, caracterizado por que la aminoalquilenpoliimina es una diaminopolietilenimina.
- 40 10.- Procedimiento para la producción de un barniz según la reivindicación 1, caracterizado por que en una mezcla de al menos dos copolímeros de acrilato, una aminopolialquilenimina y agua se dispersan aditivos, pigmentos y materiales de carga.
- 45 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la aminoalquilenpoliimina, antes de la adición a la dispersión de los copolímeros de acrilato, se diluye primeramente con agua hasta una proporción en masa de sólidos menor que 50%.
- 50 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se homogeneizan pigmentos, materiales de carga y aditivos primeramente con al menos una parte de la aminoalquilenpoliimina, y por que a este homogeneizado se añade después una dispersión acuosa que contiene los al menos dos copolímeros de acrilato.
- 13.- Uso de barnices según la reivindicación 1 para el revestimiento de piezas moldeadas de materiales de madera.
- 14.- Uso según la reivindicación 13, para la reducción de la emisión de formaldehído a partir de los materiales de madera revestidos.