

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 852**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 12/34</b>	(2006.01)	<b>D21H 17/49</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/42</b>	(2006.01)	<b>D21H 17/51</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/31</b>	(2006.01)	<b>C08L 61/28</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/405</b>	(2006.01)	<b>C08L 61/32</b>	(2006.01)
<b>B32B 21/02</b>	(2006.01)	<b>B29K 61/20</b>	(2006.01)
<b>B29L 7/00</b>	(2006.01)		
<b>B32B 21/06</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/21</b>	(2006.01)		
<b>C08K 5/39</b>	(2006.01)		
<b>D21H 27/22</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2011 E 11713992 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2547707**

54 Título: **Composición de resina para la fabricación de paneles laminados de brillo elevado**

30 Prioridad:

**18.03.2010 GB 201004538**

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

**04.09.2015**

73 Titular/es:

**METADYNEA AUSTRIA GMBH (100.0%)  
Hafenstrasse 77  
3500 Krems, AT**

72 Inventor/es:

**WAGNER, ROBERT;  
COKOVIC, ADISA;  
TRACHSLER, HARALD y  
LEPEDAT, KARIN**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María**

ES 2 544 852 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de resina para la fabricación de paneles laminados de brillo elevado.

### 5 Antecedentes de la invención

#### 1. Campo de la invención

10 La invención se refiere a un proceso para la preparación de paneles laminados de brillo elevado, los paneles laminados de brillo elevado resultantes, a una composición de resina para el uso en dicho proceso y un proceso para la fabricación de dicha composición de resina.

#### 2. Descripción de la técnica relacionada

15 Los paneles laminados se fabrican típicamente por laminado de una capa de papel impregnada en resina sobre una capa de sustrato, por ejemplo tablero de fibras de alta densidad (HDF, del inglés high-density fiberboard), tablero de fibras de media densidad (MDF, del inglés medium density fiberboard) o tablero de partículas. La capa de papel impregnada en resina se emplea principalmente para decorar la capa de sustrato y de forma deseable para formar una capa de revestimiento suave, brillante y duradera.

20 Generalmente una superficie se puede clasificar como de brillo elevado cuando se miden 70 unidades de brillo conforme al estándar EN 14323:2004. La industria aún considera el laminado de alta presión (HPL, del inglés high-pressure lamination) como el requerimiento de referencia para la obtención de superficies laminadas de brillo elevado (por encima de 110 unidades de brillo). Con las resinas de melamina formaldehído actuales (MF, del inglés melamine formaldehyde) no se puede obtener un brillo elevado (por encima de 110) y ausencia de piel de naranja en la superficie mediante la tecnología de proceso de laminado estándar a presión directa (DPL, del inglés direct pressed laminates). El propio HPL es caro y la fabricación de HPLC es larga e intensiva. El brillo se mide usando un medidor de brillo estándar conforme a ISO 2813 como se describe en el documento EN 14323 sección 5.13.

30 Las razones por las que DPL no puede ofrecer superficies de brillo elevado usando resinas de MF son diversas. Por ejemplo, típicamente la prensa se abre en caliente tras la compresión y el vapor de agua que se ha liberado por la condensación de la resina (desde la etapa B en el papel hasta la etapa C en la capa de revestimiento) se evapora inmediatamente, destruyendo así la superficie suave y brillante. Por supuesto, esto se puede evitar, y en la industria se conoce como hacerlo, mediante una etapa llamada de back cooling, en la cual la prensa se enfría a temperaturas inferiores al punto de ebullición del agua antes de abrirla, pero evidentemente esto reduce el rendimiento del proceso. Sin embargo, la tecnología DPL, como se describe aquí, actualmente es aplicada comercialmente p. ej. por FunderMax (St. Veit/Glan, Austria).

40 Se ha encontrado que, aunque se considera generalmente que las resinas de MF no fluyen, la resina fluye a un nivel muy limitado. La resina está fluyendo tanto en DPL como HPL desde el papel impregnado hasta el sustrato. Por este motivo, la capa de MF de revestimiento típicamente muy delgado, la cual es responsable de la obtención de un buen nivel de brillo, reduce incluso más su grosor, permitiendo que las fibras de papel superen el revestimiento MF, reduciendo así el brillo tan elevado. Para ayudar de algún modo a esto, se usan muchos bypasses. Uno es incrementar el contenido de resina hasta un nivel muy elevado, lo que tiene un coste poco atractivo. El documento de Kaindl WO 45 2006119950A1 describe el uso de papeles densificados, alisados para conseguir una capa de revestimiento de resina de MF más gruesa y más suave, sin incrementar drásticamente el contenido de resina total.

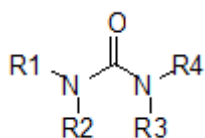
Otra solución aplicada tanto a DPL como a HPL podría teóricamente ajustar la reactividad de la formulación de la formulación de impregnación a un nivel muy rápido, combinado opcionalmente con un contenido volátil muy bajo del papel impregnado, que conjuntamente ayuda al curado rápido en la prensa, reduciendo así el flujo y la cantidad total de agua liberada. Otra solución podría ser el uso de refrigeración cuando se enfría la prensa, de modo que se minimiza la liberación de agua, conocido como back cooling. Además, es favorable un grado elevado de condensación en la

formulación de resina, pero esto reduce la vida útil de la resina por las mismas razones. Sin embargo, todas estas medidas juntas sólo hacen posible un nivel de brillo medio limitado y el brillo elevado está aún fuera de nuestro alcance.

Así, hay una especial necesidad de un proceso para la fabricación de paneles laminados de brillo elevado, en particular existe la necesidad de una composición de resina para el uso en un proceso tal, que a contenidos de sólido y grados de condensación comparables puede proporcionar paneles laminados de brillo elevado incluso en un proceso de laminado a presión directa (DPL) sin necesidad de un proceso de back cooling.

Breve resumen de la invención

La presente invención aborda estos problemas proporcionando un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de un panel laminado de brillo elevado que comprende las etapas de aplicación de una capa de composición de resina sobre una capa de sustrato y aplicación de presión elevada a temperatura elevada durante el tiempo suficiente para curar la resina al menos parcialmente, preferentemente sin back-cooling, comprendiendo la composición de resina una resina de melamina formaldehído (MF) en agua y comprendiendo además uno o varios aditivos seleccionados del grupo de tiourea, 1-amino-2-tiourea, guanidina estabilizada, tio-acetamida, o un aditivo de acuerdo con la fórmula 1:



donde R1 y R4 son un alcohol, preferentemente  $-CH_2OH$  y R2 y R3 son un poliol preferentemente  $-CH(OH)-CH(OH)$ .

Se ha encontrado que el proceso de acuerdo con la invención proporciona paneles laminados con mejor brillo que cualquier otro material de DPL, manteniendo alto rendimiento de la línea de impregnación, velocidad de prensa (eficacia) y propiedades de superficie solicitadas. Sorprendentemente se ha encontrado que el brillo medido está como mínimo al mismo nivel que el brillo elevado de HPL pero DPL es más barato con diferencia porque necesita menos mano de obra y requiere sólo una capa de papel decorativo, mientras que HPL necesita también varias capas de papel bajo la capa de papel decorativo.

Los inventores creen, sin deseos de estar ligados a la teoría, que la menor cantidad de aditivo modifica las propiedades de flujo de la resina y mejora el valor de brillo al reducir la ondulación en la superficie de la capa de resina causada por liberación de vapor desde la composición de resina en la prensa, en particular al liberar la presión tras comprimir sin back cooling.

Es sorprendente que la adición de, por ejemplo, tiourea o guanidina estabilizada, incluso en bajas cantidades p. ej. 1% en peso (relativo al peso total de resina) mejora el brillo en un proceso DPL hasta niveles sorprendentemente elevados mientras todos los otros aditivos ensayados DEG, MEG, PEG 400 & 600, butilglicol, butildiglicol, 1,4-butanodiol, glicerol, sucrosa, ácido o,p- toluensulfónico, 2-fenoxietanol, e-caprolactama, varias mezclas de los mencionados aditivos y "aditivos de brillo del mercado" tienen un efecto negativo en el nivel de brillo del DPL final. Se prefiere que los otros aditivos mencionados anteriormente están presentes sólo en cantidades sustanciales, preferentemente inferiores a 5% en peso, más preferentemente inferiores a 2,5% en peso y lo más preferible es inferior a 1% en peso. Se sabe que incluso una modificación menor de la resina de MF con urea tiene un impacto negativo en las propiedades superficiales del DPL. Por consiguiente, es sorprendente que la adición de tiourea no afecte negativamente a las propiedades superficiales, en particular a la resistencia al agua y la resistencia química, en la DPL final. Esto se probó en el ampliamente usado y bien aceptado Kiton (test B de rodamina) y el ensayo de vapor de agua.

El documento DE263 7424 describe un proceso para la preparación de resina de impregnación de melamina formaldehído altamente reactiva, la cual se puede usar en condiciones de compresión normales en compresión de varios días o a temperaturas elevadas o a temperaturas en compresión de un día. Se reivindica que las resinas tienen alta reactividad y por otro lado buena estabilidad al almacenamiento, debido a la adición de caprolactama, tiourea e

hidrogenosulfito alcalino. El proceso de laminación en los ejemplos conlleva back cooling. El documento no se ocupa del problema de la mejora del brillo.

5 El documento US 263 3459 da a conocer una resina de melamina fluida que comprende un aditivo de carbonato de diguanidino como un promotor de flujo tamponador para producir laminados con transparencia mejorada. El documento no dice nada en absoluto acerca de mejorar el brillo y acerca de la tecnología de laminado usada.

10 Los aditivos preferidos son tiourea o guanidina estabilizada. Las guanidinas estabilizadas preferidas son cianoguanidina y carbonato de guanidina. Basado en este descubrimiento, el experto en la materia puede encontrar fácilmente otros compuestos de guanidina estabilizados que sean apropiados para el uso como un aditivo y puede encontrar fácilmente la cantidad óptima y las condiciones del proceso para cada aditivo en el que se obtiene un brillo elevado, así como una buena resistencia al agua y química.

15 En la composición de resina el aditivo está presente en una cantidad entre 0,1 y 10% en peso (relativo al peso total de la composición), preferentemente entre 0,5 y 5,0% en peso, más preferentemente entre 1 y 3% en peso. Preferentemente, la composición no comprende otros adhesivos, en particular menos del 10% en peso, preferentemente menos del 5% en peso relativo a la resina total. Además se prefiere que el peso total de resina de melamina formaldehído y aditivo sea más del 85% en peso (relativo al peso total de la resina en la composición), más preferentemente más del 90 y de forma incluso más preferente, más del 95% en peso. Más preferentemente, la composición de resina sustancialmente no comprende ningún aditivo plastificante, los cuales a menudo se añaden durante o tras el cocido, porque se encontró que estos aditivos reducían drásticamente el valor de brillo.

20 En el contexto de esta aplicación, una resina de melamina formaldehído se considera una resina en la que la mayor parte del compuesto funcional amina es melamina. Por tanto, una resina de melamina formaldehído comprende una resina de melamina formaldehído modificada con urea o una resina de melamina formaldehído sustancialmente pura que comprende al menos un 50 por ciento en peso de melamina, preferentemente al menos 60, más preferentemente a menos 70, incluso más preferentemente al menos 80, y los más preferible al menos 90 por ciento en peso de melamina (porcentaje en peso de la suma de urea y melamina). En la resina de melamina formaldehído, el formaldehído sobre una relación molar de melamina está preferentemente entre 1,4 y 2,2, preferentemente entre 1,6 y 2,0 más preferentemente entre 1,7 y 1,95. La composición de resina tiene preferentemente un contenido total de sólidos entre 40 y 100% en peso, preferentemente 50-60% en peso de sólidos secos y relativo al peso total de la composición de resina.

25 La tasa de dilución en agua de la composición de resina se encuentra preferentemente entre 0,5 y 2,0, preferentemente 0,7 a 1,5 y más preferentemente entre 0,8 y 1,2 a 20 °C. La tasa de dilución en agua de la resina es una medida del grado de condensación del producto de reacción melamina formaldehído. La tasa de dilución en agua se determina colocando (a 20 °C) 20 g de la resina (a la precisión de 10 mg) en un frasco Erlenmeyer. La tasa de dilución en agua de la muestra se determina por titulación con agua desionizada (20 °C) hasta que la mezcla se vuelve turbia. La cantidad de agua añadida cuando se alcanza este punto final es la tasa de dilución en agua (expresada como ml de agua/ gramo de resina).

30 El pH de la composición de resina se encuentra preferentemente entre 7,0 y 12,0, más preferentemente entre 8,0 y 11,0 y el más preferible entre 8,6 y 9,8.

35 La invención también se refiere a un método para la fabricación de la composición de resina de acuerdo con la reivindicación 15. La composición de resina se puede fabricar mediante dos tipos diferentes de procedimientos; una reacción de una etapa donde el formaldehído, la melamina y el aditivo se cargan en órdenes diferentes para mantener una reacción adecuada; y una reacción de dos etapas donde al menos parte del aditivo reacciona separadamente con formaldehído para conseguir un aditivo pre-metilolado que se puede usar para producir una resina de brillo elevado mediante combinación con una resina de MF estándar, preferentemente no modificada. Se obtuvieron resultados particularmente buenos con la reacción en dos etapas. En una reacción de una etapa, generalmente el aditivo se puede añadir antes, durante o después de la reacción de condensación entre formaldehído y melamina; o sea, antes, durante o después de la carga del formaldehído o bien de la melamina en el reactor. El formaldehído se añade como una solución acuosa (formalina) pero preferentemente comprende 20 – 55, más preferentemente 30 - 40% en peso de formaldehído.

Realizaciones particulares del proceso para la fabricación de la composición de resina de acuerdo con la invención comprenden las etapas de:

5 (a) adición de formalina (una solución acuosa que contiene formaldehído), carga del aditivo ajustando el pH entre 7,0 y 12,0, dosificación de melamina, calefacción y mantenimiento de reflujo, enfriado; en este orden, hasta que se pueda determinar una tasa de dilución en agua especificada o

10 (b) adición de formalina, ajuste de pH, dosificación de melamina, calefacción y mantenimiento de reflujo, enfriado, hasta que se pueda determinar una tasa de dilución en agua especificada, enfriado a temperatura inferior, y después carga del aditivo, ajuste del contenido de sólido mediante adición de agua; en este orden o

15 (c) carga del aditivo, ajuste de pH, adición de formalina, ajuste de pH, dosificación de melamina, calefacción y mantenimiento de reflujo, enfriado; en este orden, hasta que se pueda determinar una tasa de dilución en agua especificada o

20 (d) en un primer lote adición de formalina, ajuste de pH, dosificación de melamina, calefacción y mantenimiento de reflujo, enfriado, hasta que se pueda determinar una tasa de dilución en agua especificada, enfriado a temperatura inferior; en este orden; y separadamente adición de formaldehído en un segundo lote, dilución si es necesario, ajuste de pH, dosificación de una parte del aditivo, calefacción y mantenimiento de cierta temperatura y después carga de la segunda parte del aditivo; enfriado; en este orden; o alternativamente adición del aditivo en una parte; después mezcla del primer y segundo lote.

25 La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 14 de la invención se puede usar idealmente para la fabricación de paneles laminados de brillo elevado, elementos de muebles y suelos laminados. La invención también se refiere al uso de la composición de resina en un proceso para la fabricación de un panel laminado, en particular un laminado a presión directa (DPL), cuyo proceso comprende las etapas de aplicación de una capa de la composición de resina de acuerdo con la invención, preferentemente en forma de una capa de papel impregnada de resina, en una capa de sustrato, preferentemente MDF, HDF o tablero de partículas, y aplicación de presión elevada, preferentemente entre 30 15 y 50 bar a temperatura elevada, preferentemente entre 130 y 220 °C durante un tiempo suficiente para, al menos, curar parcialmente la resina, preferentemente entre 7 y 60 segundos, preferentemente en una prensa de ciclo corto discontinuo.

35 En el caso de que la composición de resina se aplique como una capa de papel impregnado de resina, la recuperación de resina se encuentra preferentemente entre 100 y 250%, preferentemente entre 115 y 145% (porcentaje en peso relativo al peso total del papel impregnado en resina).

40 Los paneles laminados que se pueden obtener mediante el proceso de acuerdo con la invención preferentemente tienen un brillo de al menos 70 unidades de brillo o superior de acuerdo con EN14323: 2004 en un tablero de fibras de alta densidad. Los valores de brillo actuales obtenidos dependen, aparte del aditivo elegido, también de otra composición y condiciones del proceso. Sin embargo, comparado con una composición de resina no modificada similar (sin el aditivo) producida mediante las mismas condiciones es posible obtener valores de brillo más elevados, con resistencia al agua y/o química comparables o resistencia al agua/química mejorada, a niveles de brillo comparables. Preferentemente, el valor de brillo es más de 100, más preferentemente más de 105 e incluso más preferentemente más de 110 y lo más preferible es que sea más de 115 unidades de brillo. Los experimentos han mostrado que los paneles laminados que se 45 pueden obtener mediante un proceso que usa la composición de resina de acuerdo con la invención permite incluso en condiciones optimizadas obtener valores de brillo de más de 120 unidades de brillo en un tablero de fibras de alta densidad.

50 Descripción de las realizaciones ilustrativas

La siguiente es una descripción de ciertas realizaciones de la invención, dadas sólo por medio del ejemplo y con referencia a las figuras.

Ensayado: impregnación de una hoja a mano en el laboratorio (recuperación de resina 140%, volátiles 5,5%, formulación usada para la impregnación hasta un tiempo de turbidez de 3 min (catalizador Prefere 70 9160L) que contienen 0,3% de agente humectante Würtz PAT 959XP, 0,1% agente desmoldante Würtz PAT 523 XP, diluido a 52% de contenido sólido, papel decorativo: 78 gsm Buche Bavaria de Schattdekor)

5

Impregnación piloto: la misma formulación y papel que anteriormente, contenido de resina 140 % y 120 %, en ambos casos el contenido volátil fue ~ 5,5 % (ver tabla abajo). Prensa: 180 °C / 30 bar / 30 s Brillo: determinado a un ángulo de 60 °, fabricante Tasco, Japón.

10 A: Síntesis de la resina

En la síntesis de resinas de MF, los aditivos se pueden añadir en varias etapas. Esto puede ser p. ej. tras la carga de formalina (método A) o al final de la síntesis (método B).

15 De acuerdo con el método A, una resina típica se sintetizó usando 506 g de formalina al 37,5% (en solución líquida), cargando el aditivo (véase tabla 1, muestras A.1 – A.6), ajustando a pH 9,1 – 9,8 (20 °C), dosificando 420 g de melamina, calentando a reflujo y manteniendo a reflujo durante 1 hora, seguido de enfriado a 85 – 90 °C, manteniendo el sistema a esta temperatura hasta alcanzar una tasa final de dilución en agua de 0,9. Tan pronto como se alcanza la  
20 tasa de dilución en agua, el lote de resina se enfría a 30 °C, seguido de ajuste de los sólidos con agua para obtener una resina del 57,5% de contenido sólido (determinado por el método del horno), 1,0 a 1,1 g (pesado con una precisión de 0,1 mg) de la resina se introducen en un plato de acuerdo con DIN 12605 (fondo plano, diámetro 35 ± 3 mm). La muestra se seca durante 120 minutos a 120 °C en el tercio inferior de un horno de secado. Tras enfriar a temperatura ambiente se determinará el peso del residuo (precisión 0,1 mg). El contenido de sólido (%) es el peso de residuo (g) dividido por el peso de la muestra (g) (x100%).

25

De acuerdo con el método B, una resina típica se sintetizó usando 506 g de formalina al 37,5%, ajustando a pH 8,6 – 8,8 (20 °C), dosificando 420 g de melamina, calentando a reflujo y manteniendo a reflujo durante 1 hora, seguido de enfriado a 85 – 90 °C, manteniendo el sistema a esta temperatura hasta alcanzar una tasa final de dilución en agua de 0,9 (determinada a 20 °C), seguido de enfriado inmediato, a 60 °C carga del aditivo (véase tabla 2, muestras B1 – B6), y  
30 ajuste de los sólidos mediante adición de agua para obtener una resina de 57,5% de contenido sólido (método del horno como anteriormente).

Tabla 1

tipo	Muestra	Aditivo	cantidad [g]
comparativo	Comp A1	Urea	10
comparativo	Comp A2	Urea	30
inventivo	A3	Tiourea	5
inventivo	A4	Tiourea	10
inventivo	A5	Tiourea	50
inventivo	A6	1,3-Dimetilol-4,5-dihidroxi-etilenurea DMDHEU	10
inventivo	A7	Carbonato de guanidina	30

35

Tabla 2

Muestra	Aditivo	cantidad [g]
Comp B1	Urea	30
B2	Tiourea	10
B3	Tiourea	50
B4	1,3-Dimetilol-4,5-dihidroxi-etilenurea	30
B5	Carbonato de guanidina	3

B6	Carbonato de guanidina	20
----	------------------------	----

En el caso del carbonato de guanidina se aplicó un tercer método (método C, tabla 3). Aquí, el carbonato de guanidina se disolvió en 210 g de agua destilada, se ajustó a pH 5.8 (20 °C) con ácido sulfúrico al 30 %, se agitó durante 20 min, y se añadieron 340 g de formalina al 55 %. A partir de aquí, la resina se sintetizó de acuerdo con el método A.

5

Tabla 3

Muestra	Aditivo	cantidad [g]
C1	Carbonato de guanidina	3
C2	Carbonato de guanidina	17
C3	Carbonato de guanidina	35

Además, en contraste con los métodos arriba mencionados, los cuales se pueden considerar una reacción “de una etapa”, donde los aditivos se añaden tras la metilación de la resina de MF, se puede emplear un cuarto método (método D). Este método se usó para metilolar tiourea fuera de la metilación de la resina de MF; y mezcla de la tiourea metilolada con la resina de MF metilolada en cantidades diferentes. En este método, la resina de base MF se sintetizó usando 480 g de formalina al 37,5 %, ajustando a pH 9,1 – 9,8 (20 °C), dosificando 440 g de melamina, calentando a reflujo y manteniendo el reflujo durante 1 hora, seguido de enfriamiento a 90 - 93 °C, manteniendo el sistema a esta temperatura hasta que se alcanza una tasa de dilución en agua final de 1,1 – 1,3 (determinada a 20 °C). Tan pronto como se alcanza la tasa de dilución en agua, el lote de resina se enfría a 30 °C, seguido de ajuste de los sólidos con agua para obtener una resina del 57,5 % de contenido sólido. Paralelamente, 250 g de formalina al 37,5 % se diluyeron con agua 1, se ajustaron a pH 7,5 – 8,0 (20 °C) mediante NaOH al 14%, dosificando la cantidad de aditivo 1 (véase tabla 4, muestras D1 – D2), calentando a 95 °C y manteniendo esta temperatura durante 20 min, enfriando a 70 °C, ajustando a pH 4,5 – 4,7 mediante ácido sulfúrico al 5% y manteniendo a 70 °C durante 45 minutos. En este punto se añadió la cantidad de aditivo 2. Después, el sistema se enfrió a 30 °C, y se ajustó el pH 7,5 – 8,2 final (NaOH al 14%). Para la impregnación, la resina de base MF se mezcló en peso con la muestra de resinas D1 y D2 en varias proporciones (véase tabla 5).

10

15

20

Tabla 4

Muestra X	Aditivo	Cantidad 1 [g]	Cantidad 2 [g]	agua 1 [g]
D1	Tiourea	85	34	0
D2	Tiourea	79	80	35

25

Las muestras S y T se han mezclado en peso con la mencionada resina de base MF en las proporciones indicadas en la Tabla 5 inferior y tras la mezcla se diluyeron al 52% de contenido sólido:

Tabla 5

muestra	Partes de resina base de MF	partes de muestra X
	[% p]	[% p]
D1.1	90	10 D1
D2.1	80	20 D2
D2.2	90	10 D2
D2.3	95	5 D2
D2.4	98,5	1,5 D2

30

## B) Impregnación

a) Hojas manuales:

## ES 2 544 852 T3

Las resinas A – R así como las resinas de impregnación de MF disponibles comercialmente (Dynea Austria GmbH: Prefere 70 0562L, Prefere 70 0565L, y Prefere 70 0862L) usadas como ejemplos comparativos se diluyeron con agua desmineralizada hasta un contenido sólido del 52%.

5 Tras la adición de PAT 959/XP 0,3 % y PAT 523/XP 0,1 % (agente humectante y agente desmoldante) ambos de la empresa Würtz GmbH & Co KG) se ajustó un tiempo de turbidez de 3 – 3,5 minutos por adición del catalizador latente Prefere 70 9160L (Dynea Austria GmbH). Este ensayo se usó para todas las composiciones para determinar la cantidad de endurecedor necesario para curar la resina con el tiempo de turbidez especificado de 3 – 3,5 min.

10 Determinación del tiempo de turbidez:

- En un vaso de 400 ml se mezclaron 300 g de composición de resina con una varilla de vidrio hasta obtener una solución homogénea.

15 - Después, una cantidad variable de endurecedor Prefere 70 9160L (solución de un compuesto de amonio cuaternario con un ácido orgánico) se añadió a la composición de resina usando una Air Interface Pipette, de modo que el tiempo de turbidez se ajustó al intervalo de tiempo mencionado arriba. La solución se mezcló con una varilla de vidrio hasta obtener una solución homogénea.

20 - 10 g  $\pm$  0,1 g de esa solución se introdujeron en un tubo de ensayo 160 x 16 mm.

- El tubo de ensayo se sumergió en un vaso de vidrio de 600 ml que contenía 500 ml de agua hirviendo.

25 - Con una varilla de vidrio (diámetro 4,8 – 5,2 mm) se agitó la solución en el tubo de ensayo durante exactamente 30 seg. Se debería evitar la formación de burbujas.

- La varilla de vidrio se dejó en el tubo de ensayo, éste se calentó sin agitación.

30 - El tiempo entre el punto 4 y el momento en que la mezcla de ensayo se volvió blanca se tomó como el tiempo de turbidez.

El papel decorativo disponible comercialmente (70 gsm Oxford Cherry de Süddekor) se impregnó en el laboratorio con la formulación dada basándose en hojas manuales de tamaño A4. Los objetivos fijados para la impregnación fueron respectivamente una recuperación de resina de aproximadamente el 140% y un contenido de volátiles de 5 – 5,5 %.

35 La recuperación de resina en % se calcula como sigue:  $((m_2 - m_1)/m_1) * 100$  [%], donde  $m_2$  = peso de papel tras la impregnación (resina etapa B) y  $m_1$  = peso de papel antes de la impregnación (papel decorativo).

40 El contenido de volátiles en % se calcula como sigue:  $((m_2 - m_3)/m_2) * 100$  [%], donde  $m_2$  = peso del papel impregnado (antes del secado en un termostato),  $m_3$  = peso del papel impregnado tras el secado en un termostato a 160 °C durante 5 min (resina etapa C).

45 Estas impregnaciones se comprimieron sobre HDF disponible comercialmente (7 mm), aplicando 180 °C y 30 bar de presión específica durante 30 segundos. Las propiedades superficiales se han determinado de acuerdo con métodos de ensayo típicos, los cuales son el ensayo de vapor de agua, el ensayo de rodamina B y la medida del brillo (tabla 6).

50 El ensayo de vapor de agua se llevó a cabo de forma similar a EN 438-2 (parágrafo 24) y de forma que muestras de panel 100 x 100 mm se dispusieron sobre un matraz Erlenmeyer de 250 ml lleno con 200 ml de agua en ebullición constante. Las muestras se expusieron al vapor de agua durante 1 horas (el lado decorado hacia el vapor de agua y el panel fijado con un peso de 500 g). Después, las muestras se retiraron del vapor de agua, los restos de agua se secaron con cuidado y las muestras se almacenaron durante 24 horas, seguido de inspección visual. Para la evaluación se usó la escala indicada en EN 438-2 (parágrafo 24) (la escala de apariencia superficial va de 1 a 5, donde 5 es la mejor: no hay cambio visible en la superficie y 1 es la peor: fuerte ruptura y/o delaminación en la superficie).



## ES 2 544 852 T3

5 Para el ensayo de rodamina B, la solución de ensayo se preparó disolviendo 0,2 g de rodamina B en 1000 ml de ácido clorhídrico 2 M. Sobre el lado decorado de la muestra de tablero se colocó un vidrio de reloj de 50 mm de ancho con un agujero de 10 mm con el lado más ancho hacia abajo. A través del agujero se llenó el vidrio de reloj con la solución de ensayo y se mantuvo en la superficie decorada durante 1 hora. Después, se retiró el vidrio de reloj; el ácido se lavó con agua destilada, el agua restante se secó cuidadosamente. La evaluación de la apariencia de la superficie se realizó por inspección visual y se valoró de acuerdo con la escala siguiente (0 es la mejor):

Grado de curado	Apariencia de la superficie
0	No coloreada
1	Ligeramente coloreada
2	Moderadamente coloreada
3	Fuertemente coloreada
4	Fuertemente coloreada e hinchamiento limitado
5	Fuertemente coloreada e hinchamiento fuerte

10 El grado de brillo se determinó al menos 1 hora después del prensado usando un Gloss Checker TMS-723 de Tasco Japan Co., Ltd., medido a un ángulo de 60 °.

Tabla 6

Muestra	Recuperación de resina [%]	Contenido de volátiles [%]	Valor de brillo	Ensayo de vapor de agua	Ensayo de rodamina B
Comp A1	139,3	5,2	112	3	0
Comp A2	139,5	5,2	112	2	1
A3	140	5,3	117	5	0
A4	140	5,1	119	5	0
A5	140	5,4	123	4	1
A6	139,7	5,2	117	5	0
A7	139,5	5,4	123	5	0
Comp B1	139,1	5,1	105	2	1
B2	139,3	5	106	4	0
B3	139,6	5,2	110	3	0
B4	139,9	5,3	108	4	0
B5	139,6	5,2	120	4	0
B6	140	5,1	118	4	0
C1	139,7	5,3	115	5	0
C2	140,1	5,2	119	5	0
C3	139,9	5,1	120	5	0
D1	139,5	5,3	122	4	0
D1.1	139,7	5,2	123	4	1
D2.1	139,8	5,4	123	4	0
D2.2	140	5,2	120	5	0
D2.3	140	5,2	120	5	0
D2.4	139,6	5,3	118	5	0

15 b) línea de impregnación piloto, papel decorativo

Para la impregnación a escala semi-técnica en línea de impregnación piloto de Dynea usando un proceso de saturación de dos etapas, se han usado las formulaciones de resina A4, C3 y Prefere 70 0562L (muestra COMP E) y Prefere 70

## ES 2 544 852 T3

0862L (muestra COMP F). Para los ensayos, las resinas se han diluido hasta un contenido de sólido del 52% con agua desionizada. Tras la adición de PAT 959/XP 0,3 % y PAT 523/XP 0,1 % (ambos de la empresa Würtz GmbH & Co KG) se ajustó un tiempo de turbidez de 3 – 3,5 minutos mediante adición del catalizador latente Prefere 70 9160L (Dynea Austria GmbH).

5

Papel decorativo disponible comercialmente (78 gsm Buche Dekor de Schattdekor) se impregnó con la formulación dada en la línea piloto. Para las recuperaciones de resina y el contenido volátil, véase la tabla 7.

10

Estas impregnaciones se comprimieron sobre HDF disponible comercialmente (7 mm) y tablero de partículas (16 mm), aplicando 180 °C y 30 bar durante 30 segundos. Las propiedades superficiales se han ensayado de acuerdo con métodos de ensayo típicos, los cuales son el ensayo de vapor de agua, el ensayo de rodamina B, y la medición de brillo como se describe arriba (tabla 7).

Tabla 7

Muestra	% flexibilizador añadido a través de la formulación	Recuperación de resina [%]	Contenido volátil [%]	Velocidad de la línea piloto [m/min]	Sustrato	Valor de brillo	Ensayo de vapor de agua	Ensayo de rodamina B
A4	ninguno	137	5,5	3,5	HDF	123	5	0
	ninguno	137	5,5	3,5	Tablero de partículas	122	5	0
	ninguno	120	5,7	16	HDF	120	5	1
	ninguno	120	5,7	16	Tablero de partículas	120	5	1
	PAT 956 AXN 0,5 %	137	5,5	3,5	HDF	119	5	0
	PAT 956 AXN 0,5 %	120	5,5	16	HDF	119	5	1
	WIZ Alton ES 911 0,5 %	137	5,5	3,5	HDF	119	5	0
	PEG 400 2,5 %	120	5,6	3,5	HDF	115	5	1
	PEG 400 2,5 %	120	5,6	3,5	Tablero de partículas	115	5	1
COMP E	Dietilenglicol 5 %	121	5,6	3,5	HDF	113	4	1
	ninguno	122	5,6	4,6	HDF	104	5	1
COMP F	ninguno	122	5,6	4,6	Tablero de partículas	94	5	1
	ninguno	120	5,5	4,6	HDF	111	5	0
C3	ninguno	120	5,5	4,6	Tablero de partículas	108	5	0
	ninguno	138	5,4	3,5	HDF	123	5	0
	ninguno	138	5,4	3,5	Tablero de partículas	122	5	0
	ninguno	120	5,6	10	HDF	120	5	1

	ninguno	120	5,6	10	Tablero de partículas	120	5	1
	Dietilenglicol 5 %	122	5,5	3,5	HDF	113	4	1
					Tablero de partículas	112	4	1
	Dietilenglicol 5 %	122	5,5	3,5				

c) línea de impregnación piloto, fabricación de “recubrimiento líquido”

5 En estos ensayos, las formulaciones de resinas A4, COMP B1, y C3 se compararon con Prefere 70 0562L (muestra COMP E) como resina de referencia. Papel: 25 gsm ADO N° 6 (Glatfelter). Formulación de resina usada para la saturación del núcleo: Resina usada al 57,5 % de contenido sólido (Prefere 70 0562L se diluyó a este contenido sólido), adición de PAT 959/XP 0,2 % y PAT 523/XP 0,2 %, tiempo de turbidez ajustado a 4 min 10 segundos por adición de la cantidad requerida de Prefere 70 9160L.

10 Formulación de resina usada para ARP: Resina usada al 57,5 % de contenido sólido (Prefere 70 0562L se diluyó a este contenido sólido), adición de PAT 959/XP 0,2 % y PAT 523/XP 0,2 %, mezcla de corindón (Treibacher ZWSK 220; relación resina : corindón = 2:1), tiempo de turbidez ajustado a 5 min 05 segundos por adición de la cantidad requerida de Prefere 70 9160L.

15 El papel de recubrimiento se prensó después sobre HDF usando un papel decorativo impregnado estándar (Technocell black, 80 gsm peso base, 100 % de recuperación de resina, 6,3 % de contenido volátil) y aplicando condiciones de prensa de 180 °C, 30 bar, 30 segundos.

20 La transparencia se evaluó por inspección visual y se juzgó en comparación al material de recubrimiento líquido de referencia que se comprimió en continuo al material de muestra en el mismo tablero. Escala:

resultado	transparencia
0	Muchísimo mejor que la referencia
1	Mucho mejor que la referencia
2	Mejor que la referencia
3	Equivalente a la referencia
4	Peor que la referencia
5	Mucho peor que la referencia

25 El ensayo de vapor de agua y la medición de brillo se llevaron a cabo como se describe arriba (resultados, véase tabla 8).

Tabla 8

muestra	Núcleo de recuperación de resina [%]	Recuperación de resina final [gsm]	Contenido volátil final [%]	Valor de brillo	Ensayo de vapor de agua	transparencia
A4	77	140	7	120	5	3
COMP B1	78	140	7,1	110	2	4
C3	78	140	7	120	5	3
COMP E	77	141	7,1	104	5	referencia

30 Los ejemplos muestran claramente que con la composición de resina de acuerdo con la invención se puede obtener un valor de brillo elevado combinado con elevada resistencia al agua y resistencia química. Así, la invención se ha descrito por referencia a ciertas realizaciones discutidas arriba. Se reconocerá que estas realizaciones son susceptibles a varias

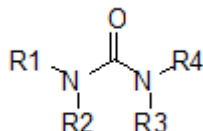
modificaciones y formas alternativas bien conocidas por los expertos en la materia. Por ejemplo, la composición de resina se puede modificar para comprender cantidades eficaces de una combinación de aditivos como tiourea, tioamidas, DMDHEU o guanidina estabilizada o derivados obvios de los mismos con la misma funcionalidad.

- 5 Otras modificaciones además de aquellas descritas arriba se pueden realizar a las estructuras y técnicas descritas aquí sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Correspondientemente, aunque se han descrito realizaciones específicas, éstas solo son ejemplos y no son limitantes del alcance de la invención.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la fabricación de un panel laminado de brillo elevado que comprende las etapas de aplicación de una capa de una composición de resina sobre una capa de sustrato y aplicación de presión elevada entre 15 y 50 bar a temperatura elevada entre 130 y 220 °C durante un tiempo de compresión entre 7 y 60 segundos para curar al menos parcialmente la resina sin back-cooling, en el que la composición de resina comprende una resina de melamina formaldehído (MF) y comprende además uno o varios aditivos seleccionados del grupo de tiourea, 1-amino-2-tiourea, guanidina estabilizada, tio-acetamida, o un aditivo de acuerdo con la fórmula 1:

10



donde R1 y R4 son un alcohol, preferentemente -CH<sub>2</sub>OH y R2 y R3 son un poliol, preferentemente -CH(OH)-CH(OH).

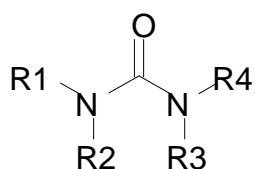
- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la composición de resina se aplica en forma de una capa de papel impregnada con resina sobre una capa de sustrato, preferentemente MDF, HDF o tablero de partículas.
3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones de la 1 a la 2, en el que el panel se fabrica en laminación a presión directa (DPL) o prensado de ciclo de corto discontinuo sin back-cooling.
- 20 4. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones de la 1 a la 3, en el que la composición de resina se aplica como una capa de papel impregnado en resina, en el que la recuperación de resina se encuentra entre 100 y 250%, preferentemente entre 115 y 145% (porcentaje en peso relativo al peso total del papel impregnado de resina).
- 25 5. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones de la 1 a la 4, en el que el aditivo es tiourea o guanidina estabilizada, y en el que la guanidina estabilizada comprende al menos una entre cianoguanidina y carbonato de guanidina.
- 30 6. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones de la 1 a la 5, en el que el aditivo está presente en una cantidad entre 0,1 y 10 % en peso (relativo al peso total de la composición), preferentemente entre 0,5 y 5,0 % en peso, más preferentemente entre 1 y 3 % en peso;
7. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones de la 1 a la 6, en el que el peso total de resina de melamina formaldehído y aditivo es más del 90% en peso (relativo al peso total de la resina) y preferentemente no comprende sustancialmente otros aditivos.
- 35 8. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones de la 1 a la 7, en el que la relación molar de formaldehído frente a melamina (F/M) se encuentra entre 1,4 y 2,2, preferentemente entre 1,6 y 2,0, lo más preferible entre 1,7 y 1,95.
- 40 9. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones de la 1 a la 8, en el que la resina de melamina formaldehído es una resina de melamina formaldehído modificada con urea o una resina de melamina formaldehído esencialmente pura que comprende al menos un 50 por ciento en peso de melamina, preferentemente al menos 60, más preferentemente al menos 70, incluso más preferentemente al menos 80, y lo más preferible es al menos 90 por ciento en peso de melamina (porcentaje en peso de la suma de urea y melamina).
- 45 10. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones de la 1 a la 9, en el que el contenido de sólidos total de la composición de resina se encuentra entre 40 y 100% en peso, preferentemente 50-60 % en peso de peso sólido seco y relativo al peso total de la composición de resina.

11. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones de la 1 a la 10, con la tasa de dilución en agua entre 0,5 y 2,0, preferentemente 0,7 a 1,5 y más preferentemente entre 0,8 y 1,2 a 20 °C.

12. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones de la 1 a la 11, en el que el pH se encuentra entre 7,0 y 12,0, más preferentemente entre 8,0 y 11,0 y el más preferible se encuentra entre 8,6 y 9,8.

13. Paneles laminados de brillo elevado que se pueden obtener mediante el proceso de acuerdo con las reivindicaciones de la 1 a la 12 con un brillo de al menos 70 GU (unidades de brillo, del inglés gloss units), preferentemente al menos 80 GU, más preferentemente 100 GU (de acuerdo con EN14323:2004).

14. Una composición de resina para el uso en el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, la cual comprende una resina de melamina formaldehído (MF) en agua y comprende además uno o más aditivos seleccionados del grupo de tiourea, 1-amino-2-tiourea, guanidina estabilizada, tio-acetamida, o un aditivo de acuerdo con la fórmula 1:



Fórmula 1

donde R1 y R4 son un alcohol, preferentemente -CH<sub>2</sub>OH y R2 y R3 son un poliol, preferentemente -CH(OH)-CH(OH) en una cantidad entre 0,1 y 10 % en peso, preferentemente entre 0,5 y 5,0 % en peso, más preferentemente entre 1 y 3 % en peso y donde el peso total de resina de melamina formaldehído y aditivo es mayor al 90 % en peso (relativo al peso total de la resina) y donde la tasa de dilución en agua está entre 0,5 y 2,0, preferentemente 0,7 a 1,5 y lo más preferible entre 0,8 y 1,2 a 20 °C.

15. Proceso para la fabricación de la composición de resina de acuerdo con la reivindicación 14, que comprende las etapas de:

(a) adición de formalina (una solución acuosa que contiene formaldehído), carga del aditivo ajustando el pH entre 7,0 y 12,0, dosificación de melamina, calefacción y mantenimiento de reflujo, enfriado; hasta que se pueda determinar una tasa de dilución en agua especificada entre 0,5 y 2,0, preferentemente 0,7 a 1,5 y más preferentemente entre 0,8 y 1,2 a 20 °C; o

(b) adición de formalina, ajuste de pH, dosificación de melamina, calefacción y mantenimiento de reflujo, enfriado, hasta que se pueda determinar una tasa de dilución en agua especificada entre 0,5 y 2,0, preferentemente 0,7 a 1,5 y más preferentemente entre 0,8 y 1,2 a 20 °C, enfriado a temperatura inferior, y después carga del aditivo, ajuste del contenido de sólido mediante adición de agua; o

(c) carga del aditivo, ajuste de pH, adición de formalina, ajuste de pH, dosificación de melamina, calefacción y mantenimiento de reflujo, enfriado; hasta que se pueda determinar una tasa de dilución en agua especificada entre 0,5 y 2,0, preferentemente 0,7 a 1,5 y más preferentemente entre 0,8 y 1,2 a 20 °C; o

(d) en un primer lote adición de formalina, ajuste de pH, dosificación de melamina, calefacción y mantenimiento de reflujo, enfriado, hasta que se pueda determinar una tasa de dilución en agua especificada entre 0,5 y 2,0, preferentemente 0,7 a 1,5 y más preferentemente entre 0,8 y 1,2 a 20 °C, enfriado a temperatura inferior; en este orden; y separadamente adición de formaldehído en un segundo lote, dilución si es necesario, ajuste de pH, dosificación de una parte del aditivo, calefacción y mantenimiento de cierta temperatura y después carga de la segunda parte del aditivo; enfriado; en este orden; o alternativamente adición del aditivo en una parte; después mezcla del primer y segundo lote.

16. Uso de la composición de resina de acuerdo con la reivindicación 14 para la fabricación de paneles laminados de brillo elevado, elementos de mobiliario y suelos laminados.