(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 553 609**

(51) Int. Cl.:
B32B 27/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2010** **E 10710231 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015** **EP 2411219**

(54) Título: **Laminados que contienen minerales duros, en forma de placas**

(30) Prioridad:

24.03.2009 DE 102009014638

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2015

(73) Titular/es:

CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

(72) Inventor/es:

ROESCH, NORBERT

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

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

ES 2 553 609 T3

DESCRIPCIÓN

Laminados que contienen minerales duros, en forma de placas

Como laminado se designa un plástico duroplástico multicapa, que se origina mediante prensado y pegado de al menos dos capas de materiales iguales o diferentes. Debido a la combinación se pueden complementar las propiedades de los materiales individuales.

Los estratificados habituales tienen un espesor de aprox. 0,5 a 1,2 mm y se ponen sobre un material portador (p. ej. tableros de madera aglomerada o HDF) durante el procesamiento posterior la mayoría de las veces con un adhesivo especial. El tipo de uso más frecuente de revestimientos de laminado semejantes son el suelo laminado o encimeras de cocinas. Pero también se pueden fabricar sin problemas laminados con espesores de 2 a 20 cm. Tales productos designados como laminados compactos son autoportantes con espesor creciente y se usan p. ej. en el acabado interior, pero también en el uso exterior como revestimientos de fachadas o balcones. El laminado tiene muchas propiedades positivas: la superficie es estanca, resistente al choque o a la abrasión. Puede estar provista de distintas estructuras y también resiste brevemente a temperaturas elevadas sin sufrir daños. La superficie se puede cuidar y limpiar fácilmente, es resistente a la luz y el calor, así como inodora e insensible frente al alcohol o disolventes orgánicos, así como al efecto del vapor de agua.

Para obtener un tablero laminado se prensan entre sí varios papeles impregnados de resina bajo presión y temperatura. Como resinas se usan resinas de melamina-formaldehído, fenol-formaldehído o urea-formaldehído y combinaciones de estas sustancias. Para un estratificado decorativo de alto valor, tal y como se usa p. ej. en suelos laminados, se usan las capas siguientes: el núcleo se compone de varios papeles impregnados de resina fenólica, por encima se sitúa la capa decorativa impregnada con resina de melamina. En el punto superior se prensa un así denominado recubrimiento que se compone de dos papeles impregnados de resina de melamina transparente, entre los que puede estar encerrada una capa de corindón grueso (> 20 μm). También es posible la aplicación de recubrimientos llenos de corindón. En el lado inferior se usa una capa de contratracción que reduce una flexión del material terminado. El corindón grueso tiene la tarea de proteger la decoración frente a la abrasión y proporciona la estabilidad requerida. No obstante, con ello apenas se puede conseguir un aumento de la resistencia al rayado.

En el caso de una estructura multicapa todavía se trabaja la mayoría de las veces con una capa de terminación que no está dotada con corindón para la protección de las chapas prensadas y para evitar la rugosidad de la superficie útil. Además, el corindón grueso se sedimentaría durante el prensado de los laminados. El recubrimiento de terminación está expuesto por ello de forma no protegida a los rasguños diarios.

El documento WO 2007/042258 da a conocer un tablero con una superficie decorativa y una capa lacada aplicada sobre ella que contiene partículas resistentes a la abrasión. Las partículas resistentes a la abrasión pueden estar hechas de corindón y presentar un diámetro medio de, por ejemplo, 10 a 60 μm.

El documento WO 2005/080096 da a conocer un papel con un revestimiento resistente a la abrasión, estando colocadas fibras sobre o en el revestimiento resistente a la abrasión. Las partículas resistentes a la abrasión correspondientes pueden presentar un diámetro de, por ejemplo, 50 a 200 μm y estar hechas de corindón.

El documento DE 199 03 912 da a conocer un procedimiento especial para la fabricación de un laminado multicapa. Sobre el soporte de laminado puede estar aplicado un recubrimiento que presenta una capa resistente a la abrasión. La capa resistente a la abrasión puede contener como material resistente a la abrasión corindón con un tamaño de grano entre 1 y 80 μm.

En el documento WO 2008/101621 se disminuye la sensibilidad al rayado del recubrimiento mediante la incorporación de nanopartículas de óxido metálico. Sin embargo, existe el deseo de un aumento claro de la insensibilidad al rayado en el recubrimiento de tableros laminados.

Este objetivo se pudo resolver sorprendentemente mediante la incorporación de corindón monocristalino, en forma de plaquitas en el recubrimiento de un tablero laminado.

El objeto de la invención es por ello laminados que contienen en el recubrimiento partículas monocristalinas, en forma de placas de óxido de aluminio que presentan una red cristalina de corindón. Las partículas preferidas que se usan según la invención tienen un diámetro medio en el rango de 1 a 50 micrómetros, preferentemente 2 a 20 micrómetros, con un espesor de 50 a 500 nm. La relación de aspecto (relación diámetro:espesor) se sitúa entre 1:10 y 1:100, preferentemente entre 1:20 y 1:100, en particular entre 1:30 y 1:100, muy especialmente preferiblemente entre 1:50 y 1:100.

Cada plaquita representa un monocristal de corindón que es completamente transparente para la luz visible.

También puede ser ventajoso mezclar las plaquitas de corindón según la invención con nanopartículas de óxido de aluminio, cuya finura se sitúa en el rango de nm, preferentemente < 200 nm. Con las nanopartículas se pueden

rellenar los huecos entre las plaquitas. Las relaciones de mezcla de nanocorindón / corindón en plaquitas pueden ser a voluntad a este respecto.

Además, existe la posibilidad de combinar corindón grueso esférico (tamaño de partícula de 10 a 100 µm), que se usa habitualmente para la mejora de la resistencia a la abrasión, con las plaquitas de corindón según la invención. Con esta combinación se obtienen laminados con resistencia al rayado mejorada y resistencia a la abrasión mejorada.

El corindón grueso, el corindón en forma de plaquitas o la combinación de ellos se pueden usar en una cantidad de 1 a 20 g/m^2. A este respecto según las resistencias deseadas a la abrasión y al rayado se pueden aplicar relaciones de mezcla cualesquiera.

La fabricación de óxido de aluminio en forma de placas se conoce en sí y se describe detalladamente, por ejemplo, en la solicitud de patente irlandesa IE 903320. En este caso el hidróxido de aluminio se calcina en presencia de fluoruros inorgánicos, como por ejemplo, LiF, NaF, KF o CaF_2, con temperaturas entre 900 y 1.100 ºC.

La fabricación también se puede realizar según el documento WO 2004/060804 A1, calcinándose el hidróxido de aluminio en una matriz salina, por ejemplo, en NaCl o Na_2SO_4 que fomenta un crecimiento anisotrópico.

El óxido de aluminio en forma de plaquitas usado según la invención puede ser corindón puro o corindón dopado. Para el dopaje entran en consideración todos los metales que no perturban la configuración de una forma de placa de la red cristalina hexagonal de la fase de corindón, como por ejemplo elementos del 2º grupos principal del sistema periódico de elementos químicos, silicio, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, circonio, titanio, cromo, manganeso y elementos lantánidos. Los contenidos de dopante son a este respecto menores del 10% en peso, en particular 0,0001 a 5% en peso.

En las realizaciones siguientes se entiende bajo “óxido de aluminio en forma de plaquitas” tanto corindón puro, como también corindón dopado en forma de plaquitas.

El objeto de la invención es también un procedimiento para la fabricación de los laminados según la invención, caracterizado porque el óxido de aluminio en forma de plaquitas, que presenta una red cristalina de corindón, se mezcla con una solución de resina de impregnación, un papel o un tejido textil, preferentemente un papel decorativo, se impregna en el recubrimiento de capa superior con esta mezcla y el papel o tejido textil impregnado se aplica sobre un tablero de soporte en una prensa en caliente.

La fracción de óxido de aluminio en forma de plaquitas, referido a la resina de impregnación sólida, es convenientemente del 1 al 10% en peso. En el caso de espesores de capa de 10 a 50 µm de la capa de recubrimiento, esto se corresponde con una fracción de mineral de 1 a 20 g/m^2.

Como resinas de impregnación se usan preferentemente resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resinas de fenol-formaldehído y combinaciones de estas resinas. Las resinas están disueltas habitualmente en agua y pueden contener otros aditivos habituales, como endurecedores y agentes de nivelación.

Convenientemente se parte de que el papel o el tejido textil se pasa a través de un baño que contiene una solución de resina de impregnación una o varias veces con secado intermedio (recubrimiento de capa base), antes de que tenga lugar la impregnación del recubrimiento de capa superior según la invención. Para la mejora de la resistencia a la abrasión, a esta solución de resina de impregnación se le puede añadir un corindón grueso esférico, convenientemente en una cantidad del 1 al 10% en peso, referido a la resina de impregnación sólida. La impregnación de la capa superior puede tener lugar mediante inmersión en otro baño, que contiene las partículas de óxido de aluminio en forma de plaquitas según la invención, o mediante pulverización con una mezcla líquida correspondiente. También es posible impregnar el papel o tejido textil una o varias veces sólo con el baño que contiene las partículas de óxido de aluminio en forma de plaquitas según la invención.

La prensa en caliente trabaja en general con una temperatura entre 100 y 180 ºC y una presión entre 80 y 200 bares.

La solución de resina de impregnación tiene la mayoría de las veces una concentración de resina entre el 30 y 70% en peso, preferiblemente entre el 40 y 60%.

En un modo de trabajo alternativo se usa un así denominado papel de recubrimiento, que ya está impregnado con la resina y contiene las partículas de óxido de aluminio en forma de plaquitas según la invención y eventualmente corindón grueso esférico en la masa de papel. Este papel de recubrimiento se pone luego sobre el papel decorativo e igualmente se aplica sobre el tablero de soporte en una prensa en caliente.

También es concebible usar como recubrimiento de barnices UV que contienen el corindón en forma de placas.

Los laminados según la invención pueden contener además todavía otros aditivos, tal y como son habituales en la técnica de barnizado, por ejemplo, diluyentes reactivos, disolventes y cosolventes, ceras, medios de mateado, lubricantes, antiespumantes, aireadores, agentes de nivelación, agentes tixotrópicos, compactadores, pigmentos orgánicos e inorgánicos, rellenos, agentes aglutinantes, estabilizadores UV, conexiones HALS, neutralizador de radicales, agentes antiestáticos, agentes humectantes y dispersantes y/o los catalizadores necesarios según el endurecimiento, cocatalizadores, iniciadores, formadores de radicales, fotoiniciadores, fotosensibilizadores. Como otros aditivos también entran en consideración polietilenoglicol y otros agentes de retención de agua, ceras de PE, ceras de PTFE, ceras de PP, ceras de amida, parfinas de FT, ceras de lignito, ceras injertadas, ceras naturales, parafinas macro- y microcristalinas, ceras de poliolefina polares, esteres de sorbitán, poliamidas, poliolefinas, PTFE, agentes de humectación o silicatos.

En los ejemplos siguientes los porcentajes significan porcentajes en peso.

Ejemplo 1

Se fabrican partículas de corindón en forma de plaquitas de 1 a 30 micrómetros en el diámetro y un espesor de 50 a 200 nm, la relación de aspecto aprox. 1:90, análogamente al ejemplo 5 del documento WO 2004/060804 A1.

Las plaquitas de corindón se han añadido a una resina de impregnación acuosa (8% de plaquitas de corindón referido a Kauramin® 773 sólido, BASF, aprox. solución de resina al 50%) junto con endurecedor y agente de nivelación y la mezcla se usa para recubrir el papel decorativo negro impreso. Se ha impregnado dos veces con este baño y respectivamente condensado previamente en el armario de secado a 120 ºC. Después del secado de la impregnación se realizó la laminación del papel decorativo sobre los tableros de soporte ((40 x 40 cm, tableros de soporte HD con 5 mm de espesor) en una prensa en caliente a 160 ºC y una presión de 200 bares. La duración del prensado fue de 4 min.

Ejemplo de comparación 1 (sin aditivo mineral):

Se ha procedido como en el ejemplo 1, no obstante, sin plaquitas de corindón en la resina de impregnación.

Ejemplo de comparación 2 (nanocorindón):

En lugar del corindón en forma de plaquitas se ha elaborado nanocorindón con un d_{90} de 120 nm, según el documento DE-A-102007008468, se ha incorporado al 8% en la resina de impregnación mencionada en el ejemplo 1. La fabricación del papel decorativo y el laminado se realizó igualmente como en el ejemplo 1.

Ejemplo de comparación 3 (corindón grueso):

En lugar del corindón en forma de plaquitas se ha incorporado corindón grueso con un d_{90} de 80 µm, al 8% en la resina de impregnación mencionada en el ejemplo 1. El baño dotado con corindón grueso sólo se usó en la 1ª impregnación. La 2ª impregnación se ha realizado con Kauramin sin corindón. La fabricación del papel decorativo y el laminado se realizó igualmente como en el ejemplo 1.

Las piezas de lamiando terminadas se han verificado respectivamente con un tester de rayado respecto a su resistencia al rayado. Se pudo usar el Scotch-brite pad nº 96 con una fuerza de apoyo de 5 N (0,5 kg peso). El movimiento del recorrido se realiza linealmente con 200 carreras. Después de respectivas 50 carreras se ha medido la disminución de brillo, provocada por los rayados aparecidos, con el aparato medidor de brillo MICRO-TRI-GLOSS µ (BYK Gardner).

Las partículas de corindón mismas no provocan un menoscabo de las propiedades ópticas debido a su transparencia elevada.

La tabla muestra el brillo residual correspondiente después de 200 elevaciones (rasguños):

Ejemplo:	Ejemplo 1	Ejemplo de comparación 1	Ejemplo de comparación 2	Ejemplo de comparación 3
Morfología:	Plaquetas	Sin mineral	Nanopartículas	Corindón grueso
Brillo residual relativo [%]	90	40	72	62

La resistencia al rayado se pudo mejorar significativamente mediante las plaquitas de corindón según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Laminado que contiene en el recubrimiento partículas monocristalinas, en forma de placas de óxido de aluminio que presentan una red cristalina de corindón.

2. Laminado según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas tienen un diámetro medio en el rango de 1 a 50 micrómetros con un espesor de 50 a 500 nm.

3. Laminado según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las partículas tienen una relación de aspecto entre 1:10 y 1:100.

4. Laminado según la reivindicación 3, caracterizado porque la relación de aspecto de las partículas se sitúa entre 1:50 y 1:100.

5. Laminado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las partículas son de corindón dotado con metales.

6. Laminado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las partículas están recibidas en el recubrimiento en una cantidad de 1 a 20 g/m^2.

7. Laminado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las partículas en forma de placas están combinadas con corindón grueso esférico de un tamaño de partícula de 10 a 100 μm.

8. Procedimiento para la fabricación de un laminado según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el óxido de aluminio en forma de placas, que presenta una red cristalina de corindón, se mezcla con una solución de resina de impregnación, un papel o un tejido textil, preferentemente un papel decorativo, se impregna en el recubrimiento de capa superior con esta mezcla, y el papel o tejido textil impregnado se aplica sobre un tablero de soporte en una prensa en caliente.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el papel o tejido textil se pasa a través de un baño que contiene una solución de resina de impregnación una o varias veces con secado intermedio y a continuación tiene lugar la impregnación del recubrimiento de capa superior.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque la impregnación del recubrimiento de capa superior se realiza mediante inmersión en un baño, que contiene las partículas de óxido de aluminio en forma de placas, o mediante pulverización con una mezcla líquida de partículas de aluminio en forma de placas y solución de resina de impregnación.

11. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la impregnación del recubrimiento de capa superior se realiza con un papel de recubrimiento que ya está impregnado con resina y contiene las partículas de óxido de aluminio en forma de placas y eventualmente corindón grueso esférico en la masa de papel, en tanto que el papel de recubrimiento se coloca sobre el papel o tejido textil, preferentemente papel decorativo, y se aplica sobre el tablero de soporte en una prensa en caliente.