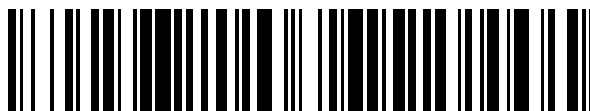


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 680**

51 Int. Cl.:

D21H 27/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2013 E 13779752 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2785916**

54 Título: **Capa transparente de protección de superficie**

30 Prioridad:

10.10.2012 DE 102012109660

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

07.03.2016

73 Titular/es:

**CENTER FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES
RESEARCH & DEVELOPMENT C.A.R.R.D. GMBH
(100.0%)**

**Seebacher Allee 64
9524 Villach, AT**

72 Inventor/es:

**DIDAVIDE, MARIA CRISTINA y
KUNZ, REINER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 562 680 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

Capa transparente de protección de superficie

5 La presente invención se refiere a una capa transparente de protección de superficie a base de resinas sintéticas que comprenden partículas sólidas transparentes que se incorporan a la matriz de resinas sintéticas y que tienen una dureza de Mohs de al menos 4, a un método para la producción de la misma así como también al uso de la misma.

10 En términos generales se conoce el recubrimiento de superficies de piezas de muebles, pisos, cerámicas u otros artículos de uso diario y de esta manera la protección de estos contra el desgaste. Los plásticos duroplásticos, termoplásticos o elastómeros, que pueden endurecerse por la influencia de la temperatura o la irradiación con frecuencia se usan para este propósito como materiales de matriz. La resinas de melamina, resinas de urea, resinas fenólicas, resinas acrílicas, resinas epóxicas, resinas poliéstericas, aminoplastos, poliuretanos, así como también mezclas de estos plásticos, son adecuados en particular como resinas sintéticas o sistemas de recubrimiento que pueden endurecerse al calor y/o la irradiación, respectivamente.

15 En el pasado se hicieron intentos exitosos para mejorar la resistencia al desgaste de tales recubrimientos de superficie incorporando partículas de material duro a la matriz de resinas sintéticas.

20 La US 3,928,706 A describe de esta manera la producción de capas decorativas resistentes al desgaste que están hechas de un papel núcleo, un papel decorativo, una capa de desgaste y un papel de cubierta. La capa de desgaste de una resina sintética que pueden endurecerse al calor, que comprende materiales duros que pueden estar finamente distribuidos en la misma y que tiene una dureza de Mohs de al menos 7, se aplica sobre la superficie del papel decorativo o del papel de cubierta. Todos los tres papeles están impregnados con una resina sintética que pueden endurecerse térmicamente y se procesan para formar una lámina uniforme de la manera usual presionándolos entre placas de compresión con alto grado de pulimento a temperaturas de aproximadamente 150 °C.

25 La EP 0 519 242 A1 describe una capa de protección al desgaste de claridad y brillo particulares que se obtiene incorporando materiales duros que se recubren con silano.

Sin embargo, los métodos mencionados antes se asociaron con el problema de que el procesamiento de tales capas presionando con placas de compresión con alto grado de pulimento conducía a un desgaste considerable de las placas de compresión en respuesta al contacto con las partículas de material duro.

30 Fue posible solucionar este problema instalando preferiblemente esferas de vidrio en la matriz, adicionalmente a los materiales duros, por lo cual fue posible reducir el desgaste de la placa de compresión sin que por eso se redujera demasiado la resistencia al desgaste por parte del recubrimiento. Tales métodos se encuentran descritos en EP 1 339 545 B1, en WO 2008/128702 A1 y en WO 2010/075922 A1. Fue posible solucionar algunos de los problemas de desgaste para recubrimiento de superficie con resina sintética con la ayuda de las composiciones descritas en los documentos ya citados por lo cual fue posible en particular lograr una alta resistencia a la abrasión.

35 Diferentes cargas mecánicas de la superficie, no obstante, también conducen a diferentes mecanismos de desgaste en cuyo caso se hace una diferenciación entre la resistencia a la abrasión, la resistencia a los rayones y la resistencia al restregado.

40 La resistencia a la abrasión que se evalúa de acuerdo con el llamado método de Taber se refiere al desgaste irregular de las superficies como ocurre por ejemplo en el área de piso de los edificios públicos o las plantas industriales. Durante el ensayo se determina la resistencia de la capa de cubierta contra el restregado. En respuesta al ensayo, se logra una abrasión en la que un espécimen de ensayo gira bajo ruedas de fricción cilíndricas presionadas, que están cubiertas con un papel de esmeril definido. Se mide el número de giros o rotaciones que es necesario para un grado predeterminado de la abrasión.

45 Para este ensayo de acuerdo con la DIN EN 13329, se retiran especímenes de ensayo con un tamaño de aproximadamente 100 mm x 100 mm de un elemento de piso de lámina y se dividen en 4 cuadrantes por medio de un marcador. La superficie del espécimen de ensayo se procesa con la ayuda de dos ruedas de fricción que están cubiertas con un papel de esmeril definido, en condiciones exactamente definidas (presión, rotaciones, etc.), en cuyo caso las franjas de papel esmeril se reemplazan en cada caso después de 200 rotaciones. El ensayo continúa hasta que se alcanza un, así llamado, punto de abrasión inicial (IP). Este es el punto, en el cual una impresión decorativa ha sido restregada por primera vez de una manera claramente reconocible y en el cual la capa de fondo se expone en tres de los cuatro cuadrantes. De esta manera, los pisos laminados se dividen en clases de abrasión AC-1 a AC-5 lo cual corresponde a un valor de IP ≥ 900 a ≥ 6000 .

50 La resistencia a los rayones se refiere a un desgaste menos áspero, el cual tiene un efecto en la apariencia externa de las capas de protección de la superficie. Una alta resistencia a rayado significa que una apariencia ópticamente

excelente permanece por largo tiempo en respuesta a una tensión correspondiente. El ensayo de la resistencia a los rayones se lleva a cabo por medio del llamado ensayo de Martindale de acuerdo con DIN EN 16094. De esta manera, un material de fricción se mueve trasladándose a una carga definida contra un espécimen de ensayo en la forma de una figura de Lissajous la cual se forma solapando perpendicularmente dos oscilaciones sinusoidales, cuyos estados extremos son un círculo y una línea recta y la cual representa la trayectoria del movimiento de la placa de fricción. El recipiente del espécimen de ensayo que acomoda el material de fricción puede hacerse girar libremente alrededor de su eje, el cual está dispuesto perpendicularmente al plano del espécimen de ensayo. La carga del espécimen de ensayo por parte del material de fricción tiene lugar hasta un número predeterminado de ciclos. Un material no tejido (Scott Brite 3M CF-HP 7440; Scotch Brite 3M CF-HP 7447), el cual está recubierto con partículas de Al_2O_3 , se usa como material de fricción. La evaluación se lleva a cabo mediante una medición del cambio de brillo o una clasificación según imágenes del rayado.

Resistencia al restregado se refiere al desgaste que ocurre en respuesta a una carga baja de la superficie como en el caso de respuesta a la limpieza de superficies, por ejemplo. Contrario a los dos métodos de ensayo arriba descritos para la resistencia a la abrasión y la resistencia a los rayones, todavía no existen ensayos establecidos para la determinación de la resistencia al restregado pero se usan métodos de ensayo basados en los dos ensayos descritos arriba por parte de los fabricantes de pisos de madera y de laminado. En el contexto de la presente solicitud, por consiguiente se determinó la resistencia al restregado moviendo hacia atrás y hacia delante una superficie plana de impacto de un martillo de 1 kg que estaba recubierto con lana de acero de grado 1, sin presión adicional sobre la superficie que va a ensayarse. Después de 10 desplazamientos se hace una primera evaluación visual de la superficie por medio de la imagen de restregado. Este proceso se repite hasta tres veces de modo que se llevan a cabo 30 desplazamientos en total. Debido al hecho que las marcas de restregado que se generan en el caso de este método corren linealmente, son difíciles de identificar en imágenes microscópicas de modo que se hace una evaluación visual de acuerdo con las etapas de desgaste, lo cual se confirma adicionalmente por medio de imágenes microscópicas. En la etapa 0 no pueden identificarse cambios visibles, la etapa 1 muestra unas pocas marcas de restregado que pueden verse sólo de manera vaga, la etapa 2 muestra varias marcas claramente visibles de restregado, muchas marcas claramente visibles de restregado pueden identificarse en la etapa 3, la primera aparición de un desgaste similar a la abrasión puede verse en la etapa 4 y en la etapa 5 es claramente visible una abrasión de área grande.

Los laminados decorativos resistentes a la abrasión que tienen excelente resistencia a la abrasión y resistencia a los rayones se describen en la EP 1 719 638 B1, donde el recubrimiento comprende una matriz de agente aglutinante que comprende partículas de un primer material el cual contiene un tamaño de partícula en el intervalo entre $3 \mu m$ y $8 \mu m$ y partículas de un segundo mineral que tienen un tamaño de partícula por debajo de $1,0 \mu m$.

La EP 1 719 638 B1 describe una placa de material de madera, cuya superficie tiene una capa decorativa que está cubierta por una capa de resina transparente que comprende partículas con una alta estabilidad, por ejemplo corindón y adicionalmente sílice pirogénica con un tamaño de partícula de hasta 100 nm para incrementar la resistencia a la abrasión. En respuesta al ensayo de la resistencia a los rayones según Martindale, tales placas de material de madera muestran solamente una pequeña pérdida de brillo y solamente unos pocos rasguños visibles.

Más exámenes a profundidad de los mecanismos de desgaste de las capas decorativas han mostrado que la resistencia a los rayones, la cual se basa en el desgaste normal en operaciones cotidianas, y la resistencia al restregado que caracteriza un desgaste en respuesta a una baja carga de la superficie tal como aparece en respuesta a la limpieza o al fregado de las superficies, se caracterizan por diferentes mecanismos de desgaste de tal modo que las medidas que garantizan una alta resistencia a los rayones no producen automáticamente una alta resistencia a la abrasión, tampoco garantizan automáticamente una alta resistencia a los rayones o resistencia al restregado. Lo mismo aplica a la resistencia a la abrasión. Aquí también resulta que las medidas que producen una alta resistencia a la abrasión tampoco garantizan automáticamente una alta resistencia a los rayones o alta resistencia al restregado.

El problema es que el estado de la técnica no divulga un método o información correspondiente que se refiera a medidas para obtener una capa de protección de superficie que tenga una resistencia a la abrasión, una resistencia a los rayones similarmente altas y una alta resistencia al fregado.

El problema se soluciona mediante una capa de protección de superficie transparente que comprende las características de la reivindicación 1. Las modalidades ventajosas y otros desarrollos son el objeto de las reivindicaciones dependientes correspondientes.

Los numerosos intentos por optimizar la resistencia a la abrasión, resistencia a los rayones y resistencia al restregado de las capas de protección de superficie una con otra, sin incrementar la viscosidad de la resina usada hasta el grado en que sufra la capacidad de procesamiento y sin que se pierda la transparencia de la capa deseada, han mostrado que se logran resultados óptimos y satisfactorios para todas las tres características ya mencionadas cuando a la matriz de una capa de protección de superficie a base de resina sintética se incorporan partículas sólidas transparentes que comprenden al menos tres fracciones diferentes de tamaño de grano y tienen una dureza Mohs de al menos 4, en cuyo caso las fracciones de tamaño de grano individuales en cada caso tienen una

distribución monomodal de tamaño de grano y las partículas sólidas están presentes como una distribución trimodal de tamaño de grano que comprenden una fracción gruesa, una fracción media y una fracción fina.

5 Por lo tanto, la fracción gruesa comprende una granulación individual o dos granulaciones adyacentes que comprenden los tamaños de grano F150 a F280 de acuerdo con la norma FEPA; la fracción media comprende una granulación individual o dos granulaciones adyacentes que comprenden los tamaños de grano F320 a F1200 de acuerdo con la norma FEPA, y la fracción fina comprende una granulación que comprende un tamaño de grano promedio de d_{50} entre 0.1 μm y 2 μm .

10 En el caso de una modalidad ventajosa de la presente invención, la fracción media tiene un tamaño de grano promedio d_{50} entre 5% y 35% y la fracción fina tiene un tamaño de grano promedio d_{50} entre 0.3% y 3%, en cada caso con base en el tamaño de grano promedio d_{50} de la fracción gruesa.

Otra modalidad ventajosa de la presente invención proporciona el tamaño promedio de grano d_{50} de la fracción gruesa entre 30 μm y 100 μm , el tamaño promedio de grano d_{50} de la fracción media entre 2 μm y 20 μm , y el tamaño promedio de grano d_{50} de la fracción fina entre 0.2 μm y 0.5 μm .

15 Preferiblemente, las partículas sólidas transparentes son materiales escogidos del grupo consistente de α -óxido de aluminio, corindón fundido, corindón sinterizado, óxidos de aluminio completamente recocidos, sol-gel de corindón, silicato de aluminio, esferas de vidrio, arena de sílice y mezclas de los mismos. Por lo tanto, las fracciones individuales de tamaño de grano también pueden tener diferentes partículas sólidas y pueden consistir en mezclas de partículas sólidas. Una modalidad ventajosa de la presente invención proporciona la fracción gruesa consistente de α -óxido de aluminio o corindón fundido o una mezcla de α -óxido de aluminio o corindón fundido con hasta 30% en peso de esferas de vidrio; la fracción media consistente en α -óxido de aluminio, corindón fundido, óxidos de aluminio completamente recocidos, sol-gel de corindón o las mezclas de los mismos; y la fracción fina consistente en α -óxido de aluminio, corindón fundido, corindón sinterizado, óxidos de aluminio completamente recocidos, sol-gel de corindón, silicato de aluminio, esferas de vidrio, arena de cuarzo o las mezclas de los mismos. En términos generales, las partículas sólidas de la fracción gruesa y de la fracción media tienen preferiblemente una dureza Mohs de ≥ 6 , de manera particularmente preferible ≥ 8 . Se obtienen resultados particularmente buenos cuando todas las tres fracciones de tamaño de grano consisten de α -óxido de aluminio, corindón fundido o de óxidos de aluminio completamente recocidos.

20

25

30 De manera ventajosa, la cantidad total de partículas sólidas incorporadas está entre 5% en volumen y 70% en volumen, con base en la capa entera de protección de superficie y por lo tanto está entre aproximadamente 2 g/m^2 y aproximadamente 100 g/m^2 . Expresada en % en peso, la porción de partículas sólidas incorporadas está preferiblemente entre 10% en peso y 80% en peso, también con base en la capa entera de protección de superficie.

35 Es conocido el mejoramiento de la transparencia de capas de protección frente al desgaste a las cuales se han incorporado partículas sólidas transparentes por medio de un tratamiento químico de superficie de las partículas sólidas con un agente de acoplamiento. Una modalidad preferida de la presente invención proporciona, por lo tanto, partículas sólidas sometidas a un tratamiento químico superficial con un agente de acoplamiento orgánico o inorgánico antes de la incorporación a la matriz plástica, en cuyo caso el agente de acoplamiento es preferiblemente un silano, en particular un organosilano tal como, por ejemplo, un aminoalquilalcoxilano o un aminoalquilsilano. La porción de silano se encuentra, por lo tanto, normalmente entre 0.001% en peso y 5% en peso, con base en la porción total de partículas sólidas.

40 También es objeto de la presente invención un método para producir una capa transparente de protección de superficie del tipo ya descrito, donde un papel de cobertura se impregna inicialmente en el núcleo con una primera suspensión de resina. En un segundo paso, se aplica una segunda suspensión de resina sobre el lado frontal del papel de cobertura mojado, en cuyo caso la segunda suspensión de resina comprende la fracción gruesa de las partículas sólidas transparentes que tienen una dureza Mohs de al menos 4. A continuación se aplica una tercera suspensión de resina sobre la parte posterior del papel de cobertura, en cuyo caso la tercera suspensión de resina comprende la fracción media y la fracción fina de las partículas sólidas transparentes que tienen una dureza Mohs de al menos 4. El papel de cobertura recubierto de esta manera se seca hasta un contenido residual de humedad de aproximadamente 6% y luego se aplica, con su lado que incluye la fracción gruesa de los sólidos transparentes, sobre un papel decorativo el cual está impregnado en el núcleo con la primera suspensión de resina y el cual se seca. El papel decorativo que está revestido con el papel de cobertura recubierto se presiona sobre una tabla de fibra de madera donde la capa superior de la capa de protección de superficie, la cual se ha formado de esta manera, comprende la fracción media y la fracción fina de las partículas sólidas transparentes.

45

50

55 En el caso de un método alternativo para producir una capa de protección de superficie según la invención, un papel decorativo se impregna en el núcleo con una primera suspensión de resina en un primer paso y al menos otra suspensión de resina, que comprende al menos una fracción de grano de las partículas sólidas transparentes que tienen una dureza Mohs de al menos 4, se aplica a continuación sobre el papel decorativo mojado. En el evento que la segunda suspensión de resina incluya todas las fracciones de tamaño de grano que van a ser incorporadas, el

papel decorativo recubierto puede secarse a continuación directamente hasta un contenido residual de humedad de aproximadamente 6% y puede prensarse sobre una tabla de fibra de madera.

5 En el caso de una alternativa ventajosa del método alterno, las al menos tres fracciones de tamaño de grano de las partículas sólidas transparentes se aplican sobre el papel decorativo en una pluralidad de pasos, en cuyo caso las diferentes fracciones de tamaño de grano de las partículas sólidas transparentes se usan para cada paso individual. El orden de la aplicación de la pluralidad de suspensiones de resina, las cuales comprenden diferentes fracciones de tamaño de grano de las partículas sólidas transparentes, tiene lugar, por lo tanto, de tal manera que la capa superior de la capa de protección de superficie que fue obtenida de esta manera comprende la fracción fina de las partículas sólidas transparentes.

10 La capa de protección de superficie según la invención se usa en particular para cubiertas de piso resistentes al desgaste, pisos de parquet, pisos laminados, superficies de muebles o placas de trabajo.

La presente invención se explicará en detalle más adelante por medio de varios ejemplos seleccionados donde se usaron la suspensiones de resina A y B que comprenden las siguientes composiciones.

Suspensión de resina A

Cantidad (g)	Compuesto	Identificación, Fabricante
100	Resina de melamina	MF Dynea Prefère, 70 0562L, Dynea, A-Krems
5	monoetilglicol	MEG, Roth
0.86	Endurecedor	MH 188, Melatec, CH-Zug
0.19	Surfactante	MN 49/S, Melatec, CH-Zug
0.05	Agente de separación	MT 673/SP, Melatec, CH-Zug

15

Suspensión de resina B

Cantidad (g)	Compuesto	Identificación, Fabricante
100	Resina de melamina	MF Dynea Prefère, 70 0562L, Dynea, A-Krems
6	monoetilglicol	MEG, Roth
0.93	Endurecedor	MH 188, Melatec, CH-Zug
0.6	Surfactante	MN 200/B, Melatec, CH-Zug
0.05	Agente de separación	MT 673/SP, Melatec, CH-Zug

20

Las diferentes fracciones de tamaño de grano de óxido de aluminio blanco que fueron parcialmente tratadas con silano, identificado como ALODUR® ZWSK-ST, ALODUR® ZWSK y ALODUR® WSK de Treibacher Schleifmittel GmbH, que tienen una dureza Mohs de 9, así como esferas de vidrio de Swarco que tienen una dureza Mohs aproximadamente de 6 se usaron como partículas sólidas. Los tamaños de grano de las partículas sólidas utilizadas respectivas se recopilan en la tabla 1 de abajo.

Tabla 1

Nombre	Material de base	Intervalo de tamaño de grano	Tamaño de grano promedio
ZWSK-ST F180	Óxido de aluminio blanco	FEPA F180 53-90 µm	75 µm
ZWSK-ST F240		FEPA F240 28-75 µm	44.5 µm
ZWSK F280		FEPA F280 22-59 µm	36.5 µm
ZWSK F500		FEPA F500 5-25 µm	12.8 µm
ZWSK F800		FEPA F800 2-14 µm	6.5 µm
ZWSK F1200		FEPA F1200 1-7 µm	3.0 µm
WSK 3000			0-2 µm
Esferas de vidrio	Vidrio	0-5 µm	1.2 µm*

* Instrumento de medición: Sympatec Helos BF con dispersión en mojado OASIS (difracción de láser)

25 **Ejemplo 1 (comparación)**

Un papel de cobertura se impregnó en el núcleo con la suspensión de resina A. A continuación se llevó a cabo un recubrimiento del papel de cobertura con la suspensión B que incluía 33% en peso de ALODUR® ZWSK-ST F180 en calidad de partículas sólidas. El papel de cobertura se secó a 145 °C hasta un contenido residual de humedad de 6.2% y luego se colocó con el lado del grano sobre un papel decorativo que se impregnó en el núcleo con la suspensión de resina A y que se secó y luego se prensó sobre una tabla de fibra de madera HDF a 180°C durante 12 segundos a una presión de 350 N.

30

Ejemplos 2 a 8

- 5 Un papel de cobertura se impregnó inicialmente en el núcleo con la suspensión de resina A y luego se recubrió sobre el lado frontal con la suspensión de resina B que incluía 33% en peso de ALODUR® ZWSK-ST 180 como partículas sólidas. El lado posterior del papel de cobertura se recubrió a continuación uno por uno, "mojado sobre mojado", con la resina de suspensión B que incluía diferentes cantidades de partículas sólidas de una fracción media y/o fina. Para este propósito se incrementó la cantidad de surfactante en la suspensión de resina B a 1.5 g para los ejemplos 4, 7 y 8, para asegurar la capacidad de dispersión de la fracción fina. Los papeles de cobertura recubiertos de manera diferente, que se obtuvieron de esta manera, se secaron en cada caso a 145 °C hasta un contenido de humedad residual de 6.2% y luego se colocaron con el lado frontal sobre un papel decorativo que estaba impregnado en el núcleo con la suspensión de resina A y el cual se secó y se prensaron a continuación sobre una
- 10 tabla de fibra de madera HDF a 180°C durante 12 segundos a una presión de 350 N. Las cantidades de la fracción media y de la fracción fina utilizadas de las partículas sólidas se recopilan en la tabla 2 de abajo.

Tabla 2

Ejemplo	Partículas sólidas/porcentaje (en cada caso con base en la suspensión de resina B) pura correspondiente		
	gruesa	Media	Fina
0 (comparación)	-	-	-
1 (comparación)	ZWSK-ST F180 33% en peso	-	-
2 (comparación)	ZWSK-ST F180 33% en peso	ZWSK F500 15% en peso	-
3 (comparación)	ZWSK-ST F180 33% en peso	-	WSK 3000 10% en peso
4 (comparación)	-	ZWSK F500 25% en peso	WSK 3000 20% en peso
5 (comparación)	ZWSK-ST F180 33% en peso	-	esferas de vidrio 25% en peso
6 (comparación)	ZWSK-ST F240 33% en peso	ZWSK F800 15% en peso	ZWSK F1200 15% en peso
7 (invención)	ZWSK-ST F180 33% en peso	ZWSK F500 15% en peso	WSK 3000 25% en peso
8 (invención)	ZWSK-ST F280 33% en peso	ZWSK F500 20% en peso	WSK 3000 20% en peso

La evaluación de los números de desgaste se llevó a cabo de acuerdo con los métodos arriba descritos.

- 15 El valor de Taber se determinó de acuerdo con la DIN EN 13329, en cuyo caso los valores de Taber especificados en la tabla 3 son en cada caso los valores promedio de 4 ensayos de Taber.

La resistencia a los rayones se determinó de acuerdo con la DIN EN 16094, en cuyo caso la evaluación se llevó a cabo por medio de imagen de rayado y se usó Scotch Brite 3M CF-HP 7440 como medio de ensayo. Se realizaron 10 movimientos de Lissajous (160 ciclos) para cada ensayo.

- 20 Para determinar la resistencia al restregado, se llevaron a cabo 4 ensayos de restregado que se evaluaron visualmente (imágenes de rayado) y los cuales se combinaron para formar un valor promedio en la tabla 3, para cada ejemplo. Con base en los ensayos de resistencia a los rayones de acuerdo con DIN EN 16094, se eligieron seis etapas (0-5) para las imágenes de rayado, en cuyo caso no pudieron identificarse cambios visibles en la etapa 0. Los valores de Taber, determinados en respuesta a los ensayos de desgaste, los valores para la resistencia a los rayones y las evaluaciones de la resistencia al restregado se recopilan en la tabla 3 de abajo.
- 25

Tabla 3

Ejemplo	Números de desgaste		
	Valor de Taber IP = rotaciones	Clasificación de resistencia a rayones imagen de rayado	Clasificación de resistencia a restregado imagen de rayado
0 (comparación)	600	4-5	4-5
1 (comparación)	4,200	4-5	4-5
2 (comparación)	4,100	1-3	4-5
3 (comparación)	4,200	4-5	0-2
4 (comparación)	800	0-2	0-2
5 (comparación)	4,000	4-5	1-2
6 (comparación)	2,300	1-3	2-3
7 (invención)	4,100	0-2	0-2
8 (invención)	2,000	0-2	0-2

- 30 Del estado de la técnica se sabe que la presencia de una fracción de grano relativamente gruesa de un material sólido que tiene una dureza mínima determinada es un requisito para una resistencia alta al desgaste. Esto se confirma por el valor bajo de Taber de 800 en el ejemplo 4, el cual no tiene una porción gruesa. Debido al hecho de que una alta resistencia a desgaste se considera un requisito básico para una capa de protección al desgaste que va a

- desarrollarse, en el caso de todos los ejemplos restantes siempre se usó una fracción gruesa con 33% en peso con base en la suspensión de resina B respectiva. Por lo tanto, la cantidad de fracción gruesa se mantuvo constante para asegurar una comparabilidad de los resultados obtenidos. Con el 33% en peso, la cantidad de fracción gruesa se eligió de tal manera que era posible alcanzar altos valores de Taber sin el riesgo de perder la transparencia de la capa de protección de superficie en respuesta a la adición de la fracción media y/o de la fracción fina. El tamaño de grano de la fracción fina y la proporción de la misma se correlaciona con el nivel de los valores de Taber que pueden alcanzarse. Por ejemplo, un tamaño de grano grueso F180 (ejemplo 7) que tiene 33% en peso en el líquido de la resina da lugar a 4,100 Taber, un tamaño de grano menos grueso F280 (ejemplo 8) que tiene una porción de 33% en el líquido de resina da lugar a 2,000 Taber.
- Un laminado (ejemplo 0), que no incluía partículas sólidas y que, tal como se esperaba, tenía una baja resistencia al desgaste, baja resistencia a los rayones y baja resistencia al restregado, también se midió para comparación y como número de referencia. El ejemplo comparativo 1 muestra que no se logra una resistencia aceptable a los rayones, ni una resistencia satisfactoria al restregado solamente con una fracción gruesa en el lado frontal del papel de cobertura sin una porción fina adicional en el lado posterior. Del ejemplo comparativo 2 se deduce que una porción adicional de una fracción de grano medio sobre el lado posterior del papel de cobertura da lugar a una alta resistencia a los rayones. Cuando se elige una fracción muy fina de tamaño de grano como porción fina para el recubrimiento del lado posterior del papel de cobertura, tal como en el ejemplo 3, es sorprendente que resulte una resistencia muy baja a los rayones, pero una muy buena resistencia al restregado. Este resultado se confirma en otro ensayo (ejemplo 5), en el cual se usan esferas de vidrio en lugar del corindón en la fracción fina. Aunque las esferas de vidrio tienen una dureza baja, esto tiene sólo un efecto pequeño en la resistencia al restregado. En el ejemplo comparativo 6, se usó una fracción de grano abrasiva relativamente gruesa con ZWSK F1200 como fracción fina, por lo cual sólo se obtuvo una resistencia al restregado promedio.
- Una superficie resistente a la abrasión que comprende una óptima resistencia al restregado y una óptima resistencia a los rayones se obtiene en los ejemplos 7 y 8 de acuerdo con la invención. En ambos casos, la superficie comprende al menos tres fracciones diferentes de tamaño de grano de partículas sólidas, en cuyo caso las fracciones de tamaño de grano en cada caso tienen una distribución monomodal de tamaño de grano y las partículas sólidas están presentes como distribución trimodal de tamaño de grano que comprende una fracción gruesa, una fracción media y una fracción fina. De esta manera, la fracción gruesa comprende una granulación individual o dos granulaciones adyacentes en el rango de tamaño de grano F150 a F280 de acuerdo con la norma FEPA, la fracción media comprende una granulación individual o dos granulaciones adyacentes en el rango de tamaño de grano F320 a F1200 de acuerdo con la norma FEPA, y la fracción fina comprende una granulación que comprende un tamaño de grano promedio d_{50} entre $0.1 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m}$. En el ejemplo 7 se encontraron valores óptimos con un tamaño de grano F180 como fracción gruesa para todos los tres criterios que iban a examinarse, mientras que la resistencia al desgaste en el ejemplo 8 con la fracción gruesa más fina ya estaba disminuida considerablemente pero aún mostraba un valor aceptable con 2,000 Taber.
- Para completar el cuadro, los resultados de otros ensayos así como las conclusiones de los mismos se recopilarán en términos generales más adelante, sin explicar adicionalmente los resultados individuales por medio de ejemplos concretos con mayor detalle.
- De manera sorprendente se ha encontrado que las capas de protección de superficie que tienen una alta resistencia al desgaste, una buena resistencia a los rayones y una buena resistencia al restregado pueden obtenerse incluso sin el uso de un papel de cobertura. De esta manera se produjeron y se evaluaron otros ejemplos en los que el papel decorativo impregnado en el núcleo se recurrió directamente "mojado sobre mojado" y el papel decorativo recubierto que fue secado a continuación se prensó directamente con la tabla de fibra de madera HDF.
- En los primeros ensayos, todas las al menos tres fracciones de tamaño de grano de las partículas sólidas se aplicaron inicialmente en una capa sobre el papel decorativo impregnado en el núcleo, el cual se secó a continuación y el cual se prensó luego sobre una tabla de fibra de madera. Las capas de protección de la superficie obtenida de esta manera tuvieron buenos resultados para todos los tres criterios de evaluación.
- Adicionalmente se hicieron otros ensayos para el recubrimiento directo en cuyo caso las partículas sólidas se aplicaron gradualmente en pasos individuales como fracción individual de tamaño de grano o en combinaciones de dos fracciones de tamaño de grano. En particular, los últimos ensayos han mostrado que una buena resistencia al restregado se logra en particular cuando también se incluye la fracción fina en la capa superior. De esta manera se obtuvieron muy buenos resultados cuando se aplicó inicialmente la fracción gruesa individualmente sobre el papel decorativo en una primera capa y una segunda capa que comprendía la fracción media y la fracción fina se aplicó a continuación.
- En el caso de los recubrimientos directos se usaron cantidades comparables de fracción gruesa, fracción media y fracción fina, tal como en los ejemplos 7 y 8, por lo cual se tuvo cuidado de que la viscosidad de la resina no afectara la capacidad de procesamiento de la misma y que en particular se mantuviera la transparencia de la capa de protección de superficie.

En resumen, de todos los ensayos se deduce que se logra una resistencia satisfactoria al restregado cuando la capa superior de la capa de protección de superficie según la invención comprende al menos parcialmente la fracción fina de las partículas sólidas transparentes.

REIVINDICACIONES

1. Una capa transparente de protección de superficie a base de resinas sintéticas que comprende partículas sólidas transparentes, las cuales comprenden al menos tres fracciones diferentes de tamaño de grano y tienen una dureza Mohs de al menos 4, las cuales se incorporan a la matriz de resina sintética, en cuyo caso las fracciones de tamaño de grano en cada caso tienen una distribución monomodal de tamaño de grano y las partículas sólidas transparentes están presentes juntas como distribución trimodal de tamaño de grano que comprende una fracción gruesa, una fracción media y una fracción fina,
- 5 caracterizada porque
- la fracción gruesa comprende una granulación individual o dos granulaciones adyacentes que comprenden los tamaños de grano F150 a F280 de acuerdo con la norma FEPA, la fracción media comprende una granulación individual o dos granulaciones adyacentes que comprenden los tamaños de grano F320 a F1200 de acuerdo con la norma FEPA, y la fracción fina comprende una granulación que comprende un tamaño de grano promedio de d_{50} entre $0.1 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m}$.
- 10
2. La capa de protección de superficie según la reivindicación 1,
- 15 caracterizada porque
- la fracción media tiene un tamaño de grano promedio d_{50} entre 5% y 35% y la fracción fina tiene un tamaño de grano promedio d_{50} entre 0.3% y 3%, en cada caso basado en el tamaño de grano promedio d_{50} de la fracción gruesa.
3. La capa de protección de superficie según la reivindicación 1 o 2,
- caracterizada porque
- 20 el tamaño de grano promedio d_{50} de la fracción gruesa está entre $30 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$, el tamaño de grano promedio d_{50} de la fracción media está entre $2 \mu\text{m}$ y $20 \mu\text{m}$, y el tamaño de grano promedio d_{50} de la fracción fina está entre $0.2 \mu\text{m}$ y $0.5 \mu\text{m}$.
4. La capa de protección de superficie según una de las reivindicaciones 1 a 3,
- caracterizada porque
- 25 las partículas sólidas transparentes se eligen del grupo que consiste de α -(óxido de aluminio), corindón fundido, corindón sinterizado, óxidos de aluminio completamente recocidos, sol-gel de corindón, silicato de aluminio, esferas de vidrio, arena de sílice y mezclas de los mismos.
5. La capa de protección de superficie según una de las reivindicaciones 1 a 4,
- caracterizada porque
- 30 - la fracción gruesa consiste de α -(óxido de aluminio) o corindón fundido o una mezcla de corindón fundido o α -(óxido de aluminio) con hasta 30% en peso de esferas de vidrio,
- la fracción media consiste de α -(óxido de aluminio), corindón fundido, óxidos de aluminio completamente recocidos, sol-gel de corindón o las mezclas de los mismos y
- 35 - la fracción fina consiste en α -(óxido de aluminio), corindón fundido, óxidos de aluminio completamente recocidos, silicato de aluminio, esferas de vidrio, arena de cuarzo o las mezclas de los mismos.
6. La capa de protección de superficie según una de las reivindicaciones 1 a 5,
- caracterizada porque
- las partículas sólidas transparentes de la fracción gruesa y de la fracción media tienen una dureza Mohs de ≥ 6 , particularmente preferible ≥ 8 .
- 40 7. La capa de protección de superficie según una de las reivindicaciones 1 a 6,
- caracterizada porque
- la cantidad total de partículas sólidas transparentes incorporadas en la matriz de resina sintética se encuentra entre 5% en volumen y 70% en volumen, con base en toda la capa de protección de superficie.

8. La capa de protección de superficie según una de las reivindicaciones 1 a 7,
caracterizada porque
la cantidad total de partículas sólidas transparentes incorporadas en la matriz de resina sintética se encuentra entre 2 g/m^2 y 100 g/m^2 .
- 5 9. Un método para producir una capa de protección de superficie de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en cuyo caso el método comprende los pasos de:
- impregnar en el núcleo un papel de cobertura con una primera suspensión de resina,
 - aplicar una segunda suspensión de resina que comprende la fracción gruesa de las partículas sólidas transparentes sobre el lado frontal del papel de cobertura mojado,
- 10 - aplicar una tercera suspensión de resina que comprende la fracción media y la fracción fina de las partículas sólidas transparentes al lado posterior del papel de cobertura mojado,
- secar el papel de cobertura recubierto hasta una humedad residual de aproximadamente 6%,
 - aplicar el papel de cobertura recubierto con su lado, el cual incluye la fracción gruesa de las partículas sólidas transparentes sobre un papel decorativo que está impregnado en el núcleo con la primera suspensión de resina y el
- 15 cual se seca y
- prensar el papel decorativo que está revestido con el papel de cobertura cubierto, sobre una tabla de fibra de madera, en cuyo caso la capa superior de la capa de protección de superficie, que ha sido formada de esta manera comprende la fracción media y la fracción fina de las partículas sólidas transparentes.
- 20 10. El método para producir una capa de protección de superficie según una de las reivindicaciones 1 a 8, donde el método comprende los pasos de:
- impregnar en el núcleo una capa decorativa con una primera suspensión de resina,
 - aplicar al menos otra suspensión de resina que comprende al menos una fracción de tamaño de grano de las partículas sólidas transparentes sobre el papel decorativo mojado,
 - secar el papel decorativo recubierto hasta un contenido de humedad residual de aproximadamente 6%,
- 25 - prensar el papel decorativo seco sobre una tabla de fibra de madera.
11. Un método según la reivindicación 10,
caracterizado porque
las al menos tres fracciones de tamaño de grano de las partículas sólidas transparentes se aplican sobre el papel decorativo en una pluralidad de pasos, en cuyo caso se usan diferentes fracciones de tamaño de grano o mezclas de diferentes fracciones de tamaño de grano de las suspensiones de resina que comprenden partículas sólidas transparentes, en cuyo caso el orden de la aplicación de la suspensiones de resina tiene lugar de tal manera que la capa superior de la capa protectora de superficie que se obtuvo de esta manera comprende la fracción fina de las partículas sólidas transparentes.
- 30
- 35 12. Un uso de la capa de protección de superficie según una de las reivindicaciones 1 a 7 como superficie decorativa para coberturas de piso resistente al desgaste, pisos de parqué, pisos laminados, superficie de muebles o placas de trabajo.