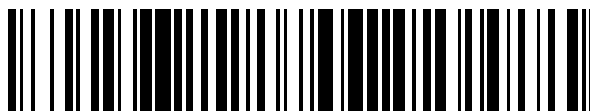


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 815**

51 Int. Cl.:

B05D 1/34 (2006.01)
B44C 5/04 (2006.01)
D21H 19/06 (2006.01)
D21H 27/28 (2006.01)
D21H 19/02 (2006.01)
D21H 19/82 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2016** **PCT/EP2016/064007**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016** **WO16207072**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2016** **E 16747447 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019** **EP 3310498**

54 Título: **Revestimiento de placas de materia derivada de la madera con películas de resina aminoplástica, que están acabadas con una superficie resistente a la abrasión, de limpieza fácil e hidrófoba**

30 Prioridad:

20.06.2015 DE 202015004389 U

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.02.2020

73 Titular/es:

HUECK RHEINISCHE GMBH (100.0%)
Helmholtzstrasse 9
41747 Viersen, DE

72 Inventor/es:

ESPE, ROLF

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 740 815 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

Revestimiento de placas de materia derivada de la madera con películas de resina aminoplástica, que están acabadas con una superficie resistente a la abrasión, de limpieza fácil e hidrófoba

- 5 La invención se refiere al acabado de películas de resina aminoplástica con una superficie resistente a la abrasión, una superficie de limpieza fácil e hidrófoba para el revestimiento de placas de materia derivada de la madera, que se usan para la fabricación de placas de suelo o se usan en la construcción de muebles.

Por películas de resina aminoplástica se entiende resinas de melamina, resinas de condensación de formaldehído o resinas mixtas de urea y melamina, que bajo presión y temperatura se condensan finalmente o bien se reticularan espacialmente.

- 10 Las películas de resina de melamina se usan en el revestimiento de placas HDF (*high density fibreboards*), que se procesan a continuación para obtener paneles de suelo. A este respecto se usan papeles decorativos impresos de celulosa pura impregnados con resina de melamina, que a continuación se condensan previamente en la zona de secado de un canal de impregnación. Por regla general se prensan los papeles decorativos junto con papeles overlay impregnados de 20 a 45 g/m² en una prensa de secado hidráulico. El overlay sirve para la bonificación de las películas decorativas y otras superficies altamente solicitadas. Éste está constituido por papeles de celulosa pura de alta calidad, que se empapa con resina de melamina y adicionalmente contiene cantidades definidas de cargas minerales, tal como por ejemplo corindón.

- 20 Las placas de suelo deben ser relativamente resistentes a la abrasión, por tanto se refuerzan sus superficies con estas cargas. En este caso ha dado buen resultado como material endurecedor, debido a su dureza, transparencia e inertidad, Al₂O₃ en forma de corindón eléctrico, corindón sinterizado, corindón monocristalino y/o productos de alúmina calcinados o sinterizados.

- 25 La aplicación de materiales endurecedores de este tipo se realiza según el estado de la técnica de manera distinta. Así pueden añadirse mediante mezclado a la resina empapada con melamina para el revestimiento de superficies de papel directamente estos materiales endurecedores. En otro caso se añadió al papel overlay directamente en la fabricación de papel una determinada cantidad de corindón a la masa de papel bruta, produciéndose debido a ello durante la impregnación con resina el mezclado con corindón.

En el documento EP 0732449 A1 se describe un procedimiento para la fabricación de papel decorativo para su uso en la fabricación de laminados resistentes a la abrasión. En este caso se añaden mediante mezclado a la resina partes constituyentes minerales resistentes a la abrasión tales como corindón.

- 30 El documento DE 195 29 987 A1 describe un procedimiento para la fabricación de capas de laca altamente resistentes a la abrasión sobre material de soporte sólido. Esta capa de laca se genera por medio de lacas de resina sintética tales como laca de resina acrílica, de resina de poliéster o de resina de poliuretano, esparciéndose un agente inhibidor del desgaste sobre las capas de laca antes del curado. En otro documento EP 1070688 A1 se describe un material endurecedor revestido en superficie con una determinada dureza. Este material endurecedor se añade como agente inhibidor del desgaste en las capas de laca.

La preparación de corindón sintético se realiza habitualmente en el horno de arco eléctrico, fundiéndose el material de partida alúmina o bauxita a aproximadamente 2000 °C. El producto se produce en este proceso en bloques, que se trituran tras el enfriamiento y a continuación se procesan para obtener un granulado.

- 40 Durante la trituración del corindón se produce, debido a su comportamiento de rotura por fragilidad, una superficie muy escarpada con muchos desplazamientos de nivel, microcantos y grietas.

Estas partículas de corindón originan en el proceso de prensado posterior en la prensa de secado considerables problemas en las superficies de las chapas preparadas para prensar usadas.

- 45 Las películas de resina de melamina se prensan junto con las películas overlay en las denominadas prensas de secado hidráulicas con correspondientes chapas preparadas para prensar, que pueden estar estructuradas, pueden ser mates o también brillantes, bajo presión y temperatura. Las películas de resina de melamina se condensan a este respecto finalmente y forman superficies irreversibles, duras. Las partículas de corindón se encuentran tras el prensado en las superficies de las placas de materia derivada de la madera revestidas.

- 50 Las chapas preparadas para prensar usadas están compuestas por regla general por aceros al cromo duros de la procedencia AISI 410, AISI 630 con una dureza e 38~42 HRC. Sin embargo pueden usarse también chapas de latón MS 64 con una dureza de 130 HB. Para mejorar las propiedades de separación de las superficies metálicas en comparación con las resinas de melamina y para proteger las superficies frente a arañazos, se dotan las superficies de chapa de un revestimiento de cromo, que se realiza de manera electroquímica en un baño de ácido crómico con compuestos de Cr(VI). Los revestimientos de cromo debían presentar propiedades funcionales, por tanto se tienen como objetivo capas de cromo duro, que se encuentran por encima de 20 µm.

Aunque las superficies de chapa cromadas presentan durezas de 1000 a como máximo 1200 HV, se produce a pesar de ello un desgaste anticipado de la superficie de chapa, modificándose el grado de brillo de la capa de cromo. Esto sucede debido a las grandes diferencias de dureza, corindón tiene una dureza según Vickers de 1800 a 2000 HV. Durante el proceso de prensado se producen movimientos, condicionados por la dilatación de la chapa tras el cierre de las placas calentadas. Las chapas preparadas para prensar experimentan un salto de temperatura, dado que éstas entran en contacto estrecho con la placa calentada. Por otro lado, la condensación progresiva de las resinas de melamina conduce a una contracción de la superficie, de esta manera se produce bajo la alta presión un fuerte rozamiento, que desencadena el desgaste anticipado de las superficies de chapa. Por tanto, las superficies de chapa deben procesarse de nuevo de manera relativamente rápida y deben cromarse de nuevo.

La invención se basa en el objetivo de acabar papeles decorativos y overlays impregnados con resina aminoplástica de modo que se impida un desgaste anticipado de las superficies de chapas preparadas para prensar cromadas, las superficies de resina aminoplástica condensadas finalmente sean resistentes a la abrasión y se forme una superficie adicional de limpieza fácil e hidrófoba.

Este objetivo se soluciona según la propuesta de la invención porque los papeles decorativos y/u overlay tras realizar la impregnación con una resina aminoplástica reciben un revestimiento adicional de sol-gel, que está enriquecido con disulfuro de wolframio o de molibdeno nanoestructurado, estando configuradas las nanoestructuras de los disulfuros metálicos en forma de nanopartículas y nanotubos de tipo fullereno.

El enriquecimiento adicional de las nanopartículas de tipo fullereno de por ejemplo disulfuro de wolframio en la mezcla de sol-gel, da como resultado superficies con acción separadora y lubricante adicionalmente alta tras el curado de las películas. Por consiguiente se impide una abrasión en las superficies de chapas preparadas para prensar y se mejoran las propiedades tribológicas de las capas de material compuesto. Las capas de superficie que se producen a partir del procedimiento de sol-gel, de por ejemplo Al_2O_3 , TiO_2 o SiO_2 generan la dureza de las superficies de las placas de materia derivada de la madera revestidas posteriores, produciéndose adicionalmente una superficie de limpieza fácil e hidrófoba.

El procedimiento de sol-gel es un procedimiento químico en húmedo para la fabricación de materiales cerámicos así como híbridos orgánico-inorgánicos. Pueden prepararse capas delgadas sin embargo también pequeñas partículas y fibras, aerogeles y xerogeles y también materiales monolíticos a través del procedimiento de sol-gel. Básicamente describe el procedimiento de sol-gel dos etapas típicas, por las que pasa cada producto. En primer lugar se prepara un sol, éste está constituido por partículas coloidales finamente dispersadas de aproximadamente 1 nm hasta 100 nm de tamaño en un líquido o por oligómeros dispersados, que están constituidos por macromoléculas ramificadas. Para la generación del sol se usa un denominado precursor, que son alcóxidos metálicos o sales metálicas que están disueltos en agua o en otro líquido. Si, por ejemplo, los alcoholatos de iones metálicos polivalentes ($M = \text{Ti}, \text{Si}, \text{o Al}$), que pueden hidrolizarse a partir de una solución alcohólica, se aplican sobre una superficie, entonces se forma en presencia de H_2O ya durante la evaporación del disolvente también a bajas temperaturas una red de hidróxido metálico. Ésta contiene entonces numerosos grupos MOH y es por tanto hidrófila y antiestática.

A continuación de las reacciones de hidrólisis y condensación se produce un crecimiento de las partículas y una polimerización reforzada, hasta que finalmente se haya formado una red sólida dentro de la fase líquida, ésta se designa entonces como gel. Mediante la evaporación del disolvente se produce a partir del gel un xerogel, que se transforma mediante alimentación adicional de temperatura en una forma sólida y compacta. Se producen mediante la disociación de H_2O agrupaciones de óxido metálico y las superficies se vuelven duras y resistentes al rayado.

La deposición o la aplicación de capas delgadas sobre los papeles decorativos u overlay impregnados, designados en la descripción posterior como sustrato, puede realizarse con ayuda de varios procedimientos de revestimiento. Así puede usarse el revestimiento por inmersión (*dip-coating*), revestimiento por centrifugación (*spin-coating*), sin embargo ha resultado adecuado para la aplicación en superficie por un lado el revestimiento por medio de racleado o la aplicación con un rodillo distribuidor de vaivén. Habitualmente se reviste el sustrato con el sol líquido. Tras la aplicación se produce entonces una evaporación del disolvente, a este respecto se eleva mucho la concentración de las partículas, esto conduce ahora mediante el enlace de las partículas entre sí a la producción de un gel y por consiguiente a una capa sólida sin embargo aún porosa. Esta capa, también denominada xerogel, contiene aún ligeras proporciones del disolvente. Primero mediante calentamiento, que tiene lugar en la siguiente zona de secado del canal de impregnación, se forma ya la fase sólida del óxido metálico a partir del procedimiento de sol-gel y en el desarrollo posterior de la condensación final de las resinas de impregnación en la prensa de secado con presión y temperatura, se forma la capa dura total de los óxidos metálicos.

Dependiendo de la dureza de superficie deseada ha de seleccionarse los óxidos metálicos. Como compuestos metálicos adecuados han resultado los metales aluminio, zirconio, titanio y silicio. Con ayuda de sus compuestos oxídicos pueden conseguirse capas de sol-gel muy buenas. En el desarrollo posterior se describen dos capas de sol-gel, la de Al_2O_3 y SiO_2 .

El material de partida para la preparación de Al_2O_3 puede ser por ejemplo un sol de Yoldas. La primera etapa del procedimiento es la hidrólisis de alcóxido de aluminio, se toma por ejemplo tri-sec-butóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y se hidroliza en un gran exceso de agua a aprox. 85 °C. Esto da como resultado una

suspensión de hidróxido de aluminio, que se transforma a continuación mediante la adición de una pequeña cantidad de ácido nítrico HNO_3 en un sol transparente o bien en una solución coloidal.

Si según el procedimiento Yoldas se quiere trabajar con un contenido en agua estequiométrico más bajo, entonces se mezcla por ejemplo tri-sec-butóxido de aluminio con etanol absoluto y ácido acético en una proporción de -tri-sec-butóxido de $\text{Al}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (DI) = 1:16:0,6 y se calienta hasta aprox. 65 °C con agitación constante de aprox. 50 minutos. La mezcla originariamente turbia se vuelve lentamente transparente tras la hidrólisis incipiente. La mezcla de sol transparente se enfría hasta temperatura ambiente. En la segunda etapa se genera un gel mediante adición de metanol CH_3 y H_2O , pudiendo ascender las proporciones en peso a aproximadamente $\text{sol}:\text{CH}_3:\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ g}:0,2 \text{ g}:0,003 \text{ g}$, para ello se alimenta aún una baja cantidad de ácido acético.

Otro sol podría prepararse a partir de un polvo de bohemia, que está a disposición comercialmente.

En la preparación de geles de SiO_2 pueden usarse ésteres de ácido silícico, por ejemplo se usa como precursor un ortosilicato de tetraetilo TEOS. La denominación de tales capas híbridas orgánica-inorgánicas de óxido de silicio modificados de manera orgánica se designan también con frecuencia como ormosiles. Para la preparación de las capas de ormosil pueden usarse distintos materiales, en particular se parte de distintos silanos. El comportamiento mecánico posterior de las capas de sol-gel depende de la estructura química y su concentración en el sol. Por ejemplo puede usarse un silano de fórmula $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano también conocido por los nombres de marca Dynasylan® o GLYMO. Si se quiere elevar la dureza de las capas, entonces pueden introducirse adicionalmente nanopartículas de SiO_2 o Al_2O_3 . Los grupos OH que se encuentran sobre la superficie de las partículas de SiO_2 coloidales, amorfas pueden reaccionar a este respecto con el silano usado y así unir las partículas en la matriz de capa. Pueden prepararse también capas de SiO_2 modificado de manera orgánica con una acción hidrófila o hidrófoba o repelente de la suciedad.

Tras la preparación del sol, que está previsto para el revestimiento, se realiza a continuación la preparación de las partículas de disulfuro de wolframio de tipo fullereno inorgánicas, reuniéndose las dos preparaciones.

Las nanopartículas y nanotubos de tipo fullereno inorgánicos tienen diámetros de partícula de 10 a 25 nm. Los nanotubos tienen diámetros de 10 a 25 nm y longitudes de 200 a 300 nm. Las primeras partículas de tipo fullereno inorgánicas de disulfuro de wolframio o de molibdeno se observan en capas delgadas, que se habían producido mediante sulfidización de capas de WO_3 o bien de MoO_3 bajo atmósfera reductora. Los fullerenos inorgánicos se prepararon por primera vez en el año 1990 en Israel, los materiales usados eran disulfuro de wolframio (WS_2) y disulfuro de molibdeno (MoS_2). En el desarrollo posterior se prepararon numerosos otros materiales de tipo fullereno inorgánicos, como por ejemplo TiS_2 , selenuros, bromuros y cloruros tales como NiBr_2 , NiCl_2 , también distintos óxidos tales como por ejemplo V_2O_5 así como nitrato de boro. Para el uso de acuerdo con la invención se seleccionó disulfuro de wolframio y también disulfuro de molibdeno. El disulfuro de wolframio en forma de nanopartículas y nanotubos de tipo fullereno es excelentemente adecuado debido a sus propiedades físicas y morfología cristalográfica para distintos fines de uso. En la preparación de sol-gel ha resultado excelente disulfuro de wolframio de tipo fullereno y así se evitó la abrasión en las placas de materia derivada de la madera revestidas en el uso posterior. Igualmente se impidió la abrasión en las chapas preparadas para prensar durante el proceso de prensado. La acción lubricante de disulfuro de wolframio y disulfuro de molibdeno en un contacto tribológico se basa principalmente en la formación de una película delgada de WS_2 o bien MoS_2 , que se forma en la zona de contacto en las superficies de los cuerpos frotantes. Esta denominada tribopelícula permite un deslizamiento con poco rozamiento de las superficies una contra otra y reduce así el desgaste de los cuerpos frotantes. Por tanto se configura este efecto justamente positivo, en comparación con las fuerzas de rozamiento que actúan sobre las superficies de chapas preparadas para prensar cromadas.

De manera habitual en el comercio se proporcionan la mayoría de las partículas de disulfuro de wolframio de tipo fullereno inorgánicas como polvo seco. Sin embargo, debido al proceso de producción, las partículas están parcialmente unidas (agregadas) y aglomeradas y forman así partículas secundarias, que tienen algunos micrómetros de diámetro. Si se añade el polvo así formado directamente en agua y etanol o en un sol acuoso, entonces precipita directamente el disulfuro de wolframio debido a la alta masa. Por tanto deben desaglomerarse las partículas de disulfuro de wolframio antes de la preparación en el proceso de sol-gel y deben estabilizarse en el sol como partículas individuales. El uso de dispersores ha resultado ventajoso. Así se dispersa el polvo de WS_2 con bromuro de cetiltrimetilamonio de la empresa Sigma-Aldrich o con Pretocitol (empresa BASF) por medio de la tecnología de ultrasonido.

La proporción de disulfuro de wolframio WS_2 de tipo fullereno en el sol, depende de la realización de superficie deseada de las placas de materia derivada de la madera revestidas y de las propiedades de desmoldeo de las chapas preparadas para prensar usadas y puede ascender a del 1 % al 50 %, con respecto a la proporción de cuerpos sólidos.

Las preparaciones de sol-gel así acabadas con las partículas de WS_2 dispersadas se aplican a continuación sobre las superficies de los papeles decorativos u overlay usados, impregnados con resina, tal como se ha descrito anteriormente.

- 5 El revestimiento de sol-gel puede realizarse en las instalaciones de impregnación y secado conocidas y equipadas según el estado de la técnica para impregnaciones con resina duroplástica. Según esto se impregna por ejemplo el papel overlay en primer lugar con la correspondiente resina aminoplástica líquida, acuosa y se seca en la zona de secado calentada hasta obtener un determinado contenido en humedad, teniendo lugar al mismo tiempo una condensación previa. En una segunda zona de aplicación se aplica entonces el sol preparado con las partículas de WS_2 de tipo fullereno y a continuación se transforman en el canal de secado calentado. La velocidad y la temperatura del canal dependen de los respectivos parámetros de resina, que se previamente por el usuario.

REIVINDICACIONES

1. Acabado de papeles decorativos y/u overlay impregnados con resina aminoplástica, que se usan para el revestimiento de placas de materia derivada de la madera y forman una superficie resistente a la abrasión, de limpieza fácil e hidrófoba, **caracterizado porque** tras realizar la impregnación con resina, en una segunda etapa de aplicación se revisten los papeles impregnados con una preparación de sol-gel, que contiene alcóxidos metálicos disueltos así como nanoestructuras y nanotubos de tipo fullereno de disulfuros metálicos de los metales molibdeno y/o wolframio, y a continuación tras el secado y la condensación final se moldean las superficies en una prensa de calentamiento hidráulica.
2. Acabado de las películas de resina aminoplástica según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los alcóxidos metálicos están constituidos preferentemente por los metales aluminio, titanio, silicio o zirconio.
3. Acabado de las películas de resina aminoplástica según la reivindicación 1, **caracterizado porque** a la preparación de sol-gel con los alcóxidos metálicos disueltos se añaden, mediante dispersión adicionalmente para el aumento de la resistencia al rayado, bajas cantidades de óxidos metálicos en nanoescala (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2).
4. Acabado de las películas de resina aminoplástica según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se dispersan las partículas de disulfuro de wolframio y/o de disulfuro de molibdeno de tipo fullereno con los tensioactivos catiónicos bromuro de cetiltrimetilamonio o Pretocotol KLC50.
5. Acabado de las películas de resina aminoplástica según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la preparación de sol está constituida por un ormosil de formulación 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano.
6. Acabado de las películas de resina aminoplástica según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la preparación de sol-gel está constituida por un sol de Yoldas de formulación $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$.