

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 908 821**

51 Int. Cl.:

B32B 21/02	(2006.01) C09D 7/62	(2008.01)
B32B 21/04	(2006.01) C09D 7/40	(2008.01)
B32B 21/06	(2006.01) D21H 19/36	(2006.01)
B32B 27/00	(2006.01) D21H 19/62	(2006.01)
B32B 27/10	(2006.01) D21H 27/18	(2006.01)
B32B 27/18	(2006.01)	
B32B 27/42	(2006.01)	
B32B 29/00	(2006.01)	
C09D 5/24	(2006.01)	
C09D 7/61	(2008.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2019** **E 19166831 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.02.2022** **EP 3718768**

54 Título: **Producto impregnado con propiedades antiestáticas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.05.2022

73 Titular/es:

**FLOORING TECHNOLOGIES LTD. (100.0%)
SmartCity Malta SCM01 Office 406 Ricasoli
Kalkara SCM1001, MT**

72 Inventor/es:

**GIER, ANDREAS y
KALWA, NORBERT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 908 821 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

Producto impregnado con propiedades antiestáticas

- 5 La presente invención se refiere a un producto impregnado con propiedades antiestáticas, a un procedimiento para la preparación del mismo, así como a un laminado y a un tablero de material derivado de la madera comprendiendo un producto impregnado de este tipo.

10 **Descripción**

- 10 En el caso de muchos objetos cotidianos es un requisito esencial que durante el uso no se produzca una carga electrostática. Ésta, por una parte, es desagradable, dado que la carga electrostática para la descarga fluye a través del usuario, por otra parte, debido a ella pueden producirse naturalmente también daños en componentes electrónicos. En algunos ámbitos, los objetos, que tienden a cargarse electrostáticamente, están incluso prohibidos debido a motivos de seguridad.

15 Por estos motivos los fabricantes aspiran o bien a tener para usos especiales una calidad especial en su gama de productos o básicamente a fabricar todos los productos con calidad al menos antiestática.

- 20 Una solución del problema es el aumento de la humedad del aire relativa mediante dispositivos humidificadores. Esta es una solución relativamente cara, que solo corrige indirectamente el defecto.

- 25 Las soluciones mucho más sostenibles van en la dirección de incorporar en los agentes de impregnación o papeles impregnados usados para la fabricación de superficies decorativas de objetos cotidianos medios para el aumento de la capacidad de conducción. A este respecto aparece, sin embargo, a menudo el problema de que los correspondientes productos químicos no se disuelven particularmente bien en las resinas de melamina-formaldehído usadas para la impregnación. Además de ello, estos medios a menudo empeoran las muy buenas propiedades de superficie de las resinas de melamina endurecidas.

- 30 Una idea para evitar este problema se explica en el documento EP 2 537 597 A1. Allí se aplica durante la fabricación de un suelo laminado, entre otros, sobre un tablero de material derivado de la madera o sobre el lado inferior de productos impregnados por secciones un agente para el aumento de la capacidad de conducción, siendo el agente un adhesivo PVAC o PUR provisto de partículas de conducción eléctrica. Este modo de proceder asegura que no se encuentre ningún agente de aumento de la capacidad de conducción directamente en la superficie del suelo laminado y de este modo dé lugar a un empeoramiento de las propiedades de superficie. No obstante, mediante la capa de papel se reduce naturalmente también el efecto requerido.

- 35 Por el documento US 7,122,585 B2 se conoce la aplicación de composiciones de polímero con un aditivo conductor como polvo de revestimiento sobre materiales de madera, como, por ejemplo, tableros MDF. Como aditivos conductores se mencionan, entre otros, fibras de carbono, nanotubos de carbono, carbón activo, materiales de relleno metálicos, materiales de relleno revestidos de materiales conductores o polímeros conductores. El polvo de revestimiento se aplica mediante procedimientos electrostáticos sobre el material de madera.

- 45 El documento EP 3231596 A1 se refiere a un material de soporte (por ejemplo, tablero de material derivado de la madera, capa de papel) con una capa de resina, comprendiendo la capa de resina una resina de formaldehído, un polímero y un compuesto con contenido de silano de la fórmula general $RaSiX(4-a)$. La capa de resina puede comprender igualmente otros materiales de relleno o aditivos como, por ejemplo, sustancias conductoras (negro de humo, fibras de carbono, nanotubos de carbono) para la formación de una superficie antiestática. El documento EP 2 272 668 A1 se refiere en el ejemplo de realización al uso de los dos silanos tetraetoxisilano y metiltrietoxisilano. El documento EP 3 231 519 A1 se refiere en el ejemplo de realización 1 también al uso de los dos silanos tetraetoxisilano y metiltrietoxisilano.

- 50 Los enfoques conocidos hasta el momento son, sin embargo, laboriosos y caros. Los efectos deseados tampoco son permanentes y se asume un empeoramiento del producto.

- 55 La presente invención se ha basado por lo tanto en el objetivo técnico de preparar un producto impregnado, que tenga una buena capacidad de conducción eléctrica. A este respecto ha de evitarse un empeoramiento de propiedades de superficie. El aumento de la capacidad de conducción también ha de dar lugar a costes en la medida de lo posible bajos. Además de ello, la incorporación del agente en una fórmula debería ser posible sin problemas. El uso de agentes tóxicos o problemáticos con el medio ambiente ha de quedar en todo caso excluido.

- 60 Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un producto impregnado con propiedades antiestáticas con las características de la reivindicación 1.

- 65 En correspondencia con ello se pone a disposición un producto impregnado con una capa de papel impregnada con propiedades antiestáticas para el uso en laminados o para el revestimiento de tableros de material derivado de la

madera, comprendiendo la resina usada para la impregnación y/o revestimiento del papel

- partículas a base de carbono, en particular nanotubos de carbono (CNT) o grafeno, estando modificada la superficie de las partículas a base de carbono con
- al menos un compuesto con la fórmula general (Ia)



en donde

- X es metoxi, etoxi, n-propoxi o i-propoxi, y
- R¹ es un resto orgánico seleccionado del grupo consistiendo en metilo, etilo, propilo o vinilo,
- en la que R¹ presenta al menos un grupo funcional Q₁, que se selecciona de un grupo consistente en un grupo acrílico, acriloxi, metacrililo, metacriloxi y epóxido,
- a es = 1 o 2, y
- al menos otro compuesto de la fórmula general (II)



en donde

- X presenta el significado anterior,
- R³ es un resto orgánico no hidrolizable R³ seleccionado del grupo consistente en alquilo C1-C10, arilo C6-C10, y
- c es = 1, 2 o 3.

De acuerdo con ello se introduce una resina en una capa de papel (es decir, el papel se impregna de la resina) o se aplica sobre una capa de papel como capa de resina, conteniendo esta resina agentes que aumentan la capacidad de conducción. Este agente se mezcla a la resina ya de por sí usada, como, por ejemplo, resina de melamina-formaldehído.

Como agentes de conducción particularmente adecuados han resultado partículas a base de carbono, como nanotubos, plaquitas o fibras de carbono y también grafeno. Ha podido verse, sin embargo, que para una buena capacidad de conducción es importante poder incorporar las partículas de carbono sin formación de aglomerado en el sistema de resina. Solo de este modo queda garantizada también con reducidas proporciones de partículas de carbono la generación de una buena capacidad de conducción eléctrica. Para ello se modificaron las partículas de carbono con los compuestos de silano mencionados en su superficie. Esto satisface por una parte el fin de evitar una aglomeración y por otra parte la generación de una conexión química con la resina de melamina. Las partículas modificadas con los compuestos de silano pueden incorporarse sin problemas en las resinas usadas para la impregnación.

Las ventajas resultantes son una solución sencilla, no complicada en lo que a técnica de proceso se refiere, un efecto de larga duración, así como una cantidad de aplicación relativamente baja, debido a lo cual pueden mantenerse bajos los costes generales.

Los nanotubos de carbono son macromoléculas grandes en forma de películas de grafito (una rejilla hexagonal con configuración sp²), que están enrolladas en forma de un cilindro ("singlewalled carbon nanotubes", SWNT). Además de los nanotubos de carbono de una pared se conocen también nanotubos de carbono con dos o más paredes ("double walled carbon nanotubes" DWNT; multi-walled carbon nanotubes", MWNT), pudiendo describirse los últimos incorporados en forma de un cilindro en un cilindro adicional.

Los nanotubos de carbono se caracterizan por una alta resistencia, un bajo peso, una estructura electrónica específica, una alta estabilidad y una capacidad de conducción eléctrica, pero también térmica, excelentes.

Como nanotubos de carbono (CNT) pueden usarse nanotubos de carbono de una pared (SWNT), nanotubos de carbono de dos paredes (DWNT) o nanotubos de carbono de varias paredes (MWNT), usándose en particular nanotubos de carbono de una pared con un diámetro de entre 1,0 - 2,5 nm, preferentemente entre 1,5 y 2,0 nm y una longitud de entre 2 - 10 μm, preferentemente 4- 8 μm, en particular preferentemente 5-6 μm.

Una posible alternativa al uso de nanotubos de carbono la representa las nanocapas de grafeno. El grafeno es una modificación adicional del carbono con una estructura bidimensional, aromática, en la cual cada átomo de carbono está rodeado por otros tres átomos de carbono, de modo que se configura en este sentido un patrón en forma de panal.

En una forma de realización la cantidad de partículas a base de carbono añadidas a la resina es de entre 1,0 y 4,0 %

en peso, preferentemente de entre 1,5 y 3,5 % en peso, de manera particularmente preferente de entre 2,0 y 3,0 % en peso, por ejemplo, 2,5 % en peso.

5 La resina usada en el presente caso para la impregnación y/o revestimiento del papel se basa preferentemente en resinas con contenido de formaldehído acuosas, en particular resina de melamina-formaldehído, resina de urea-formaldehído, resina de melamina-urea-formaldehído, resina de fenol-formaldehído o mezclas de las mismas. En la resina usada en el presente caso no hay contenidos polímeros adicionales.

10 El contenido de sustancias sólidas de la resina que contiene las partículas a base de carbono se encuentra entre 50-75 %, preferentemente entre 55-70 % en peso, en particular preferentemente en 60 - 65 % en peso,

El resto hidrolizable X de los compuestos de las fórmulas generales (Ia) y (II) Z es de acuerdo con la invención metoxi, etoxi, n-propoxi o i-propoxi.

15 El resto orgánico R¹ del compuesto de la fórmula general (Ia) está seleccionado de un grupo consistiendo en metilo, etilo, propilo o vinilo.

20 En una forma de realización el al menos un grupo funcional Q¹ del compuesto de la fórmula general (Ia) es un grupo epóxido. El grupo funcional Q¹ puede presentar según esto ventajosamente un resto con un doble enlace o un grupo epóxido, que puede activarse y polimerizarse por medio de radiación UV.

25 En una variante de la presente composición pueden seleccionarse compuestos de la fórmula general (Ia) de acuerdo con R¹_aSiX_(4-a), en particular R¹SiX₃ con un grupo funcional Q¹ a partir de metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) o silanos con una funcionalización epoxi como glicidiloxipropiltrióxosilano.

Tal como se describe, el resto R¹ puede disponer de al menos un grupo funcional Q¹. Además, el resto R¹ puede encontrarse también sustituido con restos adicionales.

30 El término "sustituidos", en uso con "alquilo", "alqueniilo", "arilo", etc., designa la sustitución de uno o varios átomos, por regla general átomos de H, por uno o varios de los siguientes sustituyentes, preferentemente mediante uno o dos de los siguientes sustituyentes: halógeno, hidroxilo, hidroxilo protegido, oxo, oxo protegido, cicloalquilo C₃-C₇, alquilo bicíclico, fenilo, naftilo, amino, amino protegido, amino monosustituido, amino monosustituido protegido, amino disustituido, guanidino, guanidino protegido, un anillo heterocíclico, un anillo heterocíclico sustituido, imidazolilo, indolilo, pirrolidinilo, alcoxi C₁-C₁₂, acilo C₁-C₁₂, aciloxi C₁-C₁₂, acrililoxi, nitro, carboxi, carboxi protegido, carbamoilo, ciano, metilsulfonilamino, tiol, alquiltio C₁-C₁₀ y alquilsulfonilo C₁-C₁₀. Los grupos alquilo sustituidos, grupos arilo, grupos alquilenos, pueden estar sustituidos una vez o varias veces y preferentemente 1 o 2 veces, con los mismos sustituyentes o sustituyentes diferentes.

40 El término "alquiniilo", tal como se usa en este caso, designa un resto de la fórmula R-C≡C-, en particular un "alquiniilo C₂-C₆". Ejemplos de alquiniilo C₂-C₆ incluyen: etinilo, propinilo, 2-butinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, vinilo así como di- y tríinos de cadenas de alquilo lineales o ramificadas.

45 El término "arilo", tal como se usa en el presente documento, designa hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, fenilo, bencilo, naftilo, o antrilo. Grupos arilo sustituidos son grupos arilo, que, tal como se ha definido anteriormente, están sustituidos con uno o varios sustituyentes, tal como se ha definido anteriormente.

El término "cicloalquilo" comprende los grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

50 El resto R³ del compuesto de acuerdo con la fórmula (II) está seleccionado de un grupo consistente en alquilo C₁-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀. Éstos pueden estar no sustituidos o pueden estar sustituidos con otro grupo hidrófobo.

55 Se prefiere cuando el resto R³ se selecciona del grupo conteniendo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, ciclohexilo, vinilo, , fenilo y naftilo. Son particularmente preferentes restos metilo, etilo, propilo, octilo o fenilo.

Con el término "resto orgánico no hidrolizable" se entenderá en el contexto de la presente invención un resto orgánico, que en presencia de agua no lleva a la formación de un grupo OH o grupo NH₂ enlazado con el átomo de Si.

60 El compuesto de la fórmula general (II) puede comprender en particular R³SiX₃ con R³ como grupo alquilo C₁-C₁₀, preferentemente metilo, etilo, propilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, o como grupo arilo C₆-C₁₀, preferentemente fenilo y con X como metoxi, etoxi, n-propoxi o i-propoxi, como, por ejemplo, octiltrióxosilano, feniltrióxosilano.

65 En una variante de la presente composición se usan respectivamente un compuesto de la fórmula general (Ia) y un compuesto de la fórmula general (II).

La proporción (molar) del compuesto de silano de la fórmula (Ia) con respecto a los compuestos de silano de la fórmula

(II) se encuentra preferentemente entre 1 : 0,5 y 1 : 2, en particular preferentemente entre 1 : 1 y 1 : 1,5.

En una variante particularmente preferente del presente producto impregnado, la resina comprende nanotubos de carbono modificados con glicidiloxipropilmetildietoxisilano, glicidiloxipropiltriethoxisilano y octiltriethoxisilano, preferentemente una mezcla de glicidiloxipropiltriethoxisilano y octiltriethoxisilano.

En otra forma de realización la resina puede contener partículas inorgánicas, en particular partículas de SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂. Las partículas usadas preferentemente a este respecto presentan un tamaño de entre 2 y 400 nm, preferentemente de entre 2 a 100 nm, en particular preferentemente de entre 2 a 50 nm. Mediante la adición de las partículas inorgánicas se eleva el contenido de sustancias sólidas de la composición, de manera que se mejora el comportamiento de aplicación de la composición. También se impide mediante la adición de partículas inorgánicas una contracción y formación de grietas. Las partículas inorgánicas pueden usarse en un rango de cantidad de 0,1 a 25 % en peso, preferentemente de 5 a 20 % en peso, con respecto al contenido de sustancias sólidas del material de silano (material sol-gel).

El papel a impregnar y/o a revestir en el presente caso con la resina es preferentemente papel en bruto, o un papel decorativo, kraft o papel overlay con impregnación de núcleo; es decir, estos papeles ya están impregnados previamente con una resina convencional (por ejemplo, una resina de melanina y formaldehído), aplicándose adicionalmente la resina modificada. En el caso de un papel en bruto los papeles no están impregnados previamente.

Los papeles overlay son papeles delgados, que normalmente se impregnaron ya con una resina de melamina convencional. Pueden obtenerse asimismo papeles overlay en los que están incorporadas ya partículas resistentes a la abrasión, tal como, por ejemplo, partículas de corindón en la resina del overlay, para elevar la resistencia a la abrasión.

Los papeles decorativos son papeles especiales para el acabado superficial de materiales derivados de la madera, que permiten una alta variedad de decoraciones. De este modo, junto a las impresiones típicas de diversas estructuras de madera pueden obtenerse más impresiones de formas geométricas o productos artísticos. Realmente no existe una limitación en la elección del motivo. Para garantizar una capacidad de impresión óptima, el papel usado tiene que presentar una lisura y estabilidad dimensional adecuada y asimismo ser adecuado para una penetración de una impregnación de resina sintética necesaria.

Los papeles kraft presentan una alta resistencia y están constituidos por fibras de celulosa, a las que se han añadido almidón, alumbre y cola, para conseguir efectos de superficie y aumentos de resistencia.

En una forma de realización preferente el papel está impregnado parcial o completamente con la resina modificada, entrando o penetrando la resina modificada en el papel. En el presente caso ha de entenderse por el término de la "impregnación" un empapamiento completo o parcial de la capa de papel con la suspensión de resina de resina, por ejemplo, resina de formaldehído, y partículas a base de carbono modificadas con un compuesto de silano. Las impregnaciones de este tipo pueden aplicarse, por ejemplo, en un baño de impregnación o mediante pintado, racleado o pulverización.

Como se indica anteriormente, también puede estar previsto que la resina no penetre en el papel, sino que más bien se aplique sobre la superficie del papel y permanezca como capa de resina (separada) sobre la capa de papel. Este caso se da en particular en caso del uso de papeles ya impregnados previamente. En este sentido la al menos una capa de resina está dispuesta sobre al menos una superficie o un lado, es decir, lado superior y/o lado inferior, del producto impregnado.

Los pesos del papel pueden variar dentro de un intervalo de entre 30 y 250 g/m². De este modo el peso del papel, por ejemplo, de papeles decorativos, puede encontrarse entre 30 y 150 g/m², preferentemente entre 50 y 120 g/m², en particular preferentemente entre 80 y 100 g/m². En el caso de un papel en bruto o papel kraft el peso del papel puede ser de entre 50 y 250 g/m², preferentemente entre 100 y 200 g/m², en particular de entre 120 y 150 g/m².

La resina usada para la impregnación y/o revestimiento del producto impregnado puede prepararse en un procedimiento comprendiendo los siguientes pasos:

- poner a disposición al menos una suspensión de resina (acuosa);
- adición de al menos un catalizador, en particular un ácido, a la al menos una suspensión de resina;
- adición de al menos un compuesto de la fórmula general (Ia) y de al menos un compuesto de la fórmula general (II); y
- dispersión de las partículas a base de carbono en la suspensión de resina mediante el uso de ultrasonidos (por ejemplo, 160 W) y una herramienta de dispersión (por ejemplo, Ultraturax de la empresa IKA con 15 000 rpm).

Los ácidos inorgánicos y/u orgánicos adecuados como catalizador se seleccionan de un grupo que contiene ácido fosfórico, ácido acético, ácido p-toluenosulfónico, ácido clorhídrico, ácido fórmico o ácido sulfúrico. Igualmente son adecuadas sales de amonio tal como sulfato de amonio, que reaccionan como ácidos débiles. Se prefiere

especialmente ácido *p*-toluenosulfónico.

Para la neutralización posterior de la mezcla de reacción se añade preferentemente un compuesto básico, como, por ejemplo, amoníaco. Esto conduce a una separación de la fase acuosa con la proporción de aglutinante de la fase alcohólica (fase etanólica).

En el caso de que se añadan partículas inorgánicas a la composición de aglutinante, se usan las partículas inorgánicas preferentemente en una cantidad entre el 0,1 y el 15 % en peso, preferentemente del 0,5 al 10 % en peso, en particular preferentemente entre el 1 y el 5 % en peso.

El objetivo de la presente invención se consigue también con un procedimiento para la preparación del producto impregnado descrito.

En correspondencia con ello se pone a disposición un procedimiento para la preparación de un producto impregnado con propiedades antiestáticas, que comprende los siguientes pasos:

- poner a disposición una suspensión de resina conteniendo partículas a base de carbono, al menos un compuesto de la fórmula general (Ia) y al menos un compuesto de la fórmula general (II);
- poner a disposición una capa de papel,
- impregnar la capa de papel con la suspensión de resina, preferentemente en un canal de impregnación, y/o revestir la capa de papel con la suspensión de resina; y
- secar la capa de papel impregnada y/o revestida.

Tal como se ha mencionado ya anteriormente, el presente producto impregnado se usa para la fabricación de laminados con propiedades antiestáticas. Por un laminado se entiende en este caso un material estratificado, el cual puede aplicarse sobre un tablero de soporte (por ejemplo, mediante laminación). Los laminados son especialmente adecuados para la fabricación de piezas de muebles modernos, suelos y otras superficies.

El presente laminado comprende al menos un producto impregnado con propiedades antiestáticas, pudiendo ser el al menos un producto impregnado un producto impregnado overlay, un producto impregnado decorativo y/o un producto impregnado kraft. En una forma de realización preferente el laminado comprende un producto impregnado kraft y/o un producto impregnado decorativo como producto impregnado con propiedades antiestáticas.

En una forma de realización del presente laminado está prevista, además del al menos un producto laminado, al menos otra capa de papel (no provista de la presente resina), al menos una capa de papel transparente (papel apergaminado) y/o al menos una capa de lámina de plástico. El uso y la cantidad de productos impregnados con propiedades antiestáticas y otras capas de papel y de lámina en el laminado y la estructura de capas del laminado se orienta en particular al uso posterior. Las distintas capas o estratos pueden estar contenidos de manera múltiple en la estructura de laminado, alternarse o intercambiar su posición. Es esencial, no obstante, que exista al menos un producto impregnado con propiedades antiestáticas en el laminado.

El papel transparente que se usa en el presente caso en el laminado se conoce también por el término papel apergaminado. El papel apergaminado es un papel transparente preparado a partir de celulosa molida finamente, en gran parte impermeable a las grasas, sin embargo, no resistente en húmedo. Su alta transparencia la obtiene mediante satinado muy riguroso.

Una capa de lámina de plástico usada en el laminado consiste en polímeros, en particular en polipropileno (PP), polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET), poliuretano termoplástico (TPU) o poliuretano.

Una estructura de laminado particularmente preferente tiene la siguiente apariencia (desde bajo hacia arriba): al menos un producto impregnado kraft con propiedades antiestáticas - al menos una capa de papel transparente - al menos una capa de papel decorativo - al menos una capa de papel overlay.

El presente laminado o cubierta presenta una altura de estructura con un grosor de entre 0,1 y 3mm, preferentemente entre 0,1 y 2 mm.

Para la producción del laminado se aplican tras la preparación del producto impregnado los siguientes pasos de procedimiento:

- poner a disposición al menos un producto impregnado con propiedades antiestáticas;
- poner a disposición al menos una capa de producto impregnado adicional, en particular al menos una capa de producto impregnado decorativa y al menos una capa de producto impregnado overlay, al menos una capa de producto impregnado transparente y/o una capa de lámina de plástico,
- producir una disposición por capas a partir de un producto impregnado con propiedades antiestáticas, al menos una capa de producto impregnado adicional, en particular al menos una capa de producto impregnado decorativa y al menos una capa de producto impregnado overlay, al menos una capa de producto impregnado transparente

- y/o una capa de lámina de plástico, y
- prensar la disposición por capas en una prensa en caliente, en particular en una prensa continua o de ciclo fijo (por ejemplo, prensa de ciclo corto) o una prensa de doble banda.

5 Las capas de papel pueden prensarse, por ejemplo, en una prensa CPL dando lugar a un laminado delgado.

El laminado prensado (o cubierta) se coloca o lamina a continuación sobre un material de soporte adecuado, en particular un tablero de soporte (por ejemplo, tablero de material derivado de la madera). La laminación se realiza usando al menos un adhesivo, en particular un adhesivo de poliuretano o un adhesivo termoplástico. Esto pasa habitualmente en una instalación de laminación.

Tal como ya se ha indicado anteriormente, el presente producto impregnado puede usarse también (directamente) para el revestimiento de un tablero de material derivado de la madera.

15 En este caso se pone a disposición un tablero de material derivado de la madera comprendiendo al menos un tablero de soporte y al menos un producto impregnado con propiedades antiestáticas dispuesto sobre al menos un lado del tablero de soporte.

20 Se prefiere en particular cuando el al menos un producto impregnado con propiedades antiestáticas es un producto impregnado decorativo. En este caso se prensa el producto impregnado decorativo con al menos una capa de producto impregnado overlay y al menos un producto impregnado contrario con un tablero de soporte.

25 Una estructura particularmente preferente de un tablero de material derivado de la madera tiene la siguiente apariencia (desde abajo hacia arriba): al menos una parte contraria - al menos un tablero de soporte - al menos un producto impregnado decorativo con propiedades antiestáticas - al menos una capa de producto impregnado overlay.

30 Con la presente invención es posible ahora poner a disposición tableros de material con propiedades antiestáticas. Así se pone a disposición por un lado un tablero de material, el cual está constituido por un tablero de soporte, sobre cuya superficie hay dispuesto y está prensado un producto impregnado antiestático. Por otro lado se pone a disposición un tablero de material, el cual está constituido por un tablero de soporte con laminado dispuesto y prensado sobre éste.

35 En ambos casos se prefiere como tablero de soporte un tablero de un material derivado de la madera, de plástico, una mezcla de material derivado de la madera-plástico o un material compuesto, en particular una placa de virutas, placa de fibras de densidad media (MDF), tablero de fibras de alta densidad (HDF), tablero de virutas gruesas (OSB) o tablero de madera contrachapeada, y/o un tablero de WPC (material compuesto de madera-plástico).

La invención se explica en detalle a continuación mediante varios ejemplos de realización.

40 Ejemplo de realización 1: preparar una primera suspensión de resina mezclada con partículas de carbono modificadas

Para la modificación se disponen 90 g (u 80 g) de resina de melamina-formaldehído y 8,5 g (o 17 g) de agua y a continuación 0,08 g (o 0,16 g) de ácido para-toluenosulfónico. A esta solución acuosa se añaden 0.7 g (o 1,4 g) de glicidiloxipropiltrióxosilano, así como 0,16 g (o 0,32g) de octiltrióxosilano.

45 A continuación se dispersan 1,5 g (o 3 g) de CNT usando ultrasonidos y altas fuerzas de cizallamiento (Ultraturray con 15 000 rpm) en la solución y se agita a 40 °C durante 30 minutos. Esta solución puede procesarse ahora como un sistema de resina normal. (Entre paréntesis se indican las indicaciones para el patrón con 3 % de CNT en la resina)

50 Ejemplo de realización 2: preparar una segunda suspensión de resina mezclada con partículas de carbono modificadas

Para la modificación se presentan 98,5 g de agua y a continuación 0,08 g de ácido para-toluenosulfónico. A esta solución acuosa se añaden 0.7 g de glicidiloxipropiltrióxosilano, así como 0,16 g de octiltrióxosilano.

55 A continuación se dispersan 1,5 de CNT usando ultrasonidos y altas fuerzas de cizallamiento (Ultraturray con 15 000 rpm) en la solución y se agita a 40 °C durante 30 minutos. Esta solución puramente acuosa puede añadirse por dosificación ahora a la resina de melamina directamente en la máquina de aplicación.

60 Ejemplo de realización 3: preparar un primer producto impregnado

65 En un canal de impregnación se somete un papel decorativo impreso (peso del papel: 80 g/m²) en el primer baño de inmersión a una impregnación de núcleo. A este respecto se lleva a cabo la impregnación con una resina de melamina estándar, que contiene los agentes auxiliares habituales (agentes de endurecimiento, agentes humectantes, agentes antiespumantes, etc.) en las cantidades normales. El material flotante de la inmersión tenía un contenido de sustancias sólidas de aproximadamente 65 % en peso.

Para alcanzar únicamente una impregnación de núcleo, se retiró el papel decorativo tras la impregnación por ambos lados finamente con una cuchilla rascadora. La aplicación de resina se encontró a este respecto en aproximadamente 80 % en peso de resina sólida.

5 El producto impregnado se secó en un secadero por suspensión y a continuación se revistió en una subestructura por el lado posterior con una resina de melamina, en la cual, además de los agentes auxiliares habituales, había contenido también aproximadamente un 2,5 % en peso de nanotubos de carbono del ejemplo de realización 2. Se aplicaron aproximadamente 30 g de resina s/m².

10 El producto impregnado se secó en un segundo secadero por suspensión a una humedad residual de aproximadamente 6 % en peso. El producto impregnado se cortó de acuerdo con un formato y se apiló.

El producto impregnado decorativo se prensó con un overlay y una capa contraria en una prensa de ciclo corto sobre un tablero HDF de gran formato (2,8 x 2,07 m, 8 mm) a aproximadamente 200 °C, durante 15 segundos y 40 kg/cm².
15 Tras ello se recortó del tablero de gran formato una muestra 50 x 50 cm y se mantuvo climatizada durante dos semanas a 50 % de humedad relativa, 23 °C.

Entonces se determinó en la muestra la resistencia de superficie de acuerdo con DIN EN 1081: 2018. A este respecto resultó un valor de $1.0 \times 10^9 \Omega$. En el caso de una muestra cero sin nanotubos de carbono resultó un valor de $5 \times 10^{12} \Omega$
20 Ω

Ejemplo de realización 4: preparar un segundo producto impregnado

En un canal de impregnación se impregna un papel decorativo impreso (peso del papel: 80 g/m²) en el primer baño de inmersión con una resina de melamina. A este respecto se lleva a cabo la impregnación con una resina de melamina estándar, en la cual están presentes los agentes auxiliares habituales (agentes endurecedores, agentes humectantes, agentes antiespumantes, etc.) en las cantidades normales. El contenido de sustancias sólidas en la resina fue de aproximadamente 65 % en peso. Adicionalmente habían contenidos en la resina también aproximadamente 2,5 % en peso de nanotubos de carbono del ejemplo de realización 2.
25
30

Tras el laminado por aplastamiento quedaban aún 140 g de resina s/m² en el papel decorativo. El producto impregnado se secó en un secadero por suspensión a una humedad residual de aproximadamente 6 % en peso. La aplicación de resina fue de aproximadamente 110 % en peso. El producto impregnado se cortó entonces de acuerdo con un formato y se apiló.
35

El producto impregnado decorativo se prensó con un overlay y una capa contraria en una prensa de ciclo corto sobre un tablero HDF de gran formato (2,8 x 2,07 m, 8 mm) a aproximadamente 200 °C, durante 15 segundos y 40 kg/cm². Tras ello se recortó del tablero de gran formato una muestra 50 x 50 cm y se mantuvo climatizada durante dos semanas a 50 % de humedad relativa, 23 °C.
40

Entonces se determinó en la muestra la resistencia de superficie de acuerdo con DIN EN 1081: 2018. A este respecto resultó un valor de $8.0 \times 10^8 \Omega$. En el caso de una muestra cero sin nanotubos de carbono resultó un valor de $5 \times 10^{12} \Omega$.
45

Ejemplo de realización 5: preparar un tercer producto impregnado

En un canal de impregnación se somete un papel kraft de soda (peso del papel: 150 g/m²), que ha de servir como capa de núcleo para un CPL (continuous produced laminate), a una impregnación. A este respecto se dispuso en una cubeta de inmersión una resina de impregnación, la cual consistió en aproximadamente un 65 % en resina de melamina y un 35 % en una resina fenólica. Las dos resinas tenían un contenido de sustancia sólida de aproximadamente 65 % en peso. En total el contenido de sustancia sólida estaba tras adición de los agentes auxiliares y agua en aproximadamente 60 % en peso. La mezcla de resina contenía los agentes auxiliares habituales (agentes endurecedores, agentes humectantes, agentes antiespumantes, etc.) en las cantidades normales. Adicionalmente habían contenidos en la resina también aproximadamente 2,5 % en peso de nanotubos de carbono del ejemplo de realización 2.
50
55

El papel kraft de soda se solicitó en la cubeta de inmersión con la resina impregnante. Tras el laminado por aplastamiento quedaban aún 215 g de resina s/m² en el papel kraft de soda. El producto impregnado se secó en un secadero por suspensión a una humedad residual de aproximadamente 6 % en peso. La aplicación de resina fue de aproximadamente 85 % en peso. El producto impregnado a continuación se enrolló.
60

El producto impregnado kraft se prensó con un producto impregnado overlay, un producto impregnado decorativo y un papel apergaminado en una prensa CPL dando lugar a un laminado delgado (T= aproximadamente 200 °C, v= 15 m/min y 60 kg/cm²). Tras ello se recortó del laminado una muestra 50 x 50 cm y se mantuvo climatizada durante dos semanas a 50 % de humedad relativa, 23 °C.
65

ES 2 908 821 T3

Entonces se determinó en la muestra la resistencia de superficie de acuerdo con DIN EN 1081: 2018. A este respecto resultó un valor de $6.0 \times 10^8 \Omega$. En el caso de una muestra cero sin nanotubos de carbono resultó un valor de $9 \times 10^{11} \Omega$.

REIVINDICACIONES

1. Producto impregnado con una capa de papel impregnada con propiedades antiestáticas para el uso en laminados o para el revestimiento de tableros de material derivado de la madera, comprendiendo la resina usada para la impregnación y/o el revestimiento del papel

- partículas a base de carbono, en particular nanotubos de carbono (CNT) o grafeno, estando modificada la superficie de las partículas a base de carbono con
- al menos un compuesto con la fórmula general (Ia)



en la que

- X es metoxi, etoxi, n-propoxi o i-propoxi,
- R¹ es un resto orgánico seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo o vinilo,
- en donde R¹ presenta al menos un grupo funcional Q₁, que se selecciona de un grupo consistente en un grupo acrílico, acriloxi, metacrilo, metacriloxi y epóxido,
- a = 1 o 2, y

- al menos otro compuesto de la fórmula general (II)



en la que

- X presenta el significado anterior,
- R³ es un resto orgánico no hidrolizable R³ seleccionado del grupo consistente en alquilo C1-C10, arilo C6-C10, y
- c = 1, 2 o 3.

2. Producto impregnado según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usan respectivamente un compuesto de la fórmula general (Ia) y un compuesto de la fórmula general (II).

3. Producto impregnado según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la proporción molar del compuesto de silano de la fórmula (Ia) con respecto a los compuestos de silano de la fórmula (II) se encuentra entre 1 : 0,5 y 1 : 2, preferentemente entre 1 : 1 y 1 : 1,5.

4. Producto impregnado según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un grupo funcional Q¹ es un grupo epóxido.

5. Producto impregnado según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la resina comprende nanotubos de carbono modificados con glicidiloxipropilmetildietoxisilano, glicidiloxipropiltriethoxisilano y octiltriethoxisilano, preferentemente una mezcla de glicidiloxipropiltriethoxisilano y octiltriethoxisilano.

6. Producto impregnado según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el papel a impregnar y/o a revestir con la resina es un papel decorativo, kraft, overlay o en bruto.

7. Producto impregnado según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la resina usada para la impregnación y/o el revestimiento es una resina con contenido de formaldehído acuosa, en particular resina de melamina-formaldehído, resina de urea-formaldehído, resina de melamina-urea-formaldehído, resina de fenol-formaldehído o mezclas de las mismas.

8. Producto impregnado según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el contenido de sustancias sólidas de la resina se encuentra entre el 50 % y el 75 % en peso, preferentemente entre el 55 % y el 70 % en peso, en particular preferentemente entre el 60 % y el 65 % en peso.

9. Procedimiento para la fabricación de un producto impregnado según una de las reivindicaciones anteriores

- poner a disposición una suspensión de resina que contiene partículas a base de carbono, al menos un compuesto de la fórmula general (Ia) y al menos un compuesto de la fórmula general (II);
- poner a disposición una capa de papel,
- impregnar la capa de papel con la suspensión de resina, preferentemente en un canal de impregnación, y/o revestir la capa de papel con la suspensión de resina; y
- secar la capa de papel impregnada y/o revestida.

10. Laminado que comprende al menos un producto impregnado con propiedades antiestáticas según una de las reivindicaciones 1-8.
- 5 11. Laminado según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el al menos un producto impregnado con propiedades antiestáticas es un producto impregnado overlay, un producto impregnado kraft y/o un producto impregnado decorativo.
- 10 12. Laminado según una de las reivindicaciones 10-11, **caracterizado por que** adicionalmente a al menos un producto impregnado, está prevista al menos otra capa de papel, no provista de la presente resina, al menos una capa de papel transparente (papel apergaminado) y/o al menos una capa de lámina de plástico.
- 15 13. Laminado según una de las reivindicaciones 10-11, **caracterizado por** la siguiente estructura: al menos un producto impregnado kraft con propiedades antiestáticas - al menos una capa de papel transparente - al menos una capa de papel decorativo - al menos una capa de papel overlay.
- 20 14. Tablero de material derivado de la madera que comprende al menos un tablero de soporte y al menos un producto impregnado con propiedades antiestáticas dispuesto sobre al menos un lado del tablero de soporte según una de las reivindicaciones 1-8.
- 15 15. Tablero de material derivado de la madera según la reivindicación 14, **caracterizado por que** el al menos un producto impregnado con propiedades antiestáticas es un producto impregnado decorativo.