

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 303**

51 Int. Cl.:

D21H 19/16 (2006.01)
D21H 19/20 (2006.01)
D21H 19/24 (2006.01)
D21H 19/82 (2006.01)
D21H 19/84 (2006.01)
D21H 25/06 (2006.01)
D21H 27/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2020** **PCT/ES2020/070445**
87 Fecha y número de publicación internacional: **13.01.2022** **WO22008763**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2020** **E 20764703 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2022** **EP 3971344**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un folio decorativo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.11.2022

73 Titular/es:
TRANSFORMAD, SAU (100.0%)
Carretera Granollers a Caldes km 8, 8
08420 Granollers, Barcelona, ES

72 Inventor/es:
MENÉNDEZ CLARET, CARLES y
CECCHINI, LORENZO

74 Agente/Representante:
SAHUQUILLO HUERTA, Jesús

ES 2 928 303 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

Procedimiento de fabricación de un folio decorativo

5 Campo técnico

La presente invención está referida a un proceso de fabricación de un folio decorativo de altas prestaciones, saturado de resina y configurado para el revestimiento de superficies tanto exteriores como interiores. El folio decorativo puede ser empleado como cara decorativa en paneles de HPL (laminados de alta presión), paneles CPL (laminados de presión continua), así como para ser adherido sobre cualquier superficie plana o curva 2D.

Estado de la técnica

Los paneles laminados de alta presión (HPL) y los paneles de presión continua (CPL) son ejemplos de paneles compuestos por diferentes materiales que se utilizan en aplicaciones que requieren resistencia al rayado, resistencia al desgaste, resistencia frente a ataques químicos o frente a actos vandálicos de todo tipo y que además tienen la particularidad de mantener la solidez en el color (i.e. la permanencia del color frente a los ataques indicados). Para lograr estas características, en el estado del arte se describen superficies consistentes en paneles decorativos y revestimientos impregnados con resinas de melamina que han sido modificados para cumplir con las propiedades específicas requeridas en cada caso.

Los papeles impregnados de melamina tienen una resistencia limitada frente a los ataques ácidos y, especialmente, son poco adecuados para su uso en revestimientos exteriores, es decir, revestimientos para un uso continuo y prolongado al aire libre. Este problema se describe y resuelve parcialmente en el documento US 4 927 572 que describe un método para producir un panel decorativo, que comprende los pasos de: proporcionar una capa subyacente; aplicar a dicha capa subyacente una capa decorativa; aplicar a dicha capa decorativa un recubrimiento líquido que consiste esencialmente en una mezcla polimerizable por radiación; aplicar radiación para formar una capa polimerizada por radiación sobre dicha capa decorativa; y termopresionar juntas la capa subyacente, la capa decorativa y la capa polimerizada por radiación, bajo condiciones de temperatura y presión elevadas de manera que el conjunto alcance una resistencia al rayado de (al menos y aproximadamente) 1,5 Newton.

Por otro lado, el documento EP 1 631 454 B1 describe un panel decorativo que comprende una capa decorativa en una o ambas superficies de una capa de soporte, en el que dicha capa decorativa comprende una capa de sustrato y una capa superficial, siendo la capa de sustrato un papel impreso y siendo la capa superficial una resina sintética que comprende uno o más componentes curables por radiación y una capa de adhesión está presente entre la capa de soporte y la capa decorativa, estando dicha capa de adhesión en contacto con la capa de sustrato, caracterizado porque una capa transparente está presente entre la capa de sustrato y la capa superficial, que consiste en una resina sintética que comprende componentes curables por radiación seleccionados entre el grupo de (met)acrilatos insaturados.

En el documento EP 2 406 086 B1 se describe un procedimiento de fabricación de un papel decorativo y de un panel decorativo que emplea una resina en base agua para impregnar el sustrato. Más concretamente, este documento describe un procedimiento que comprende las etapas de: proporcionar un papel; impregnar el papel proporcionado con una primera resina curable por radiación actínica; someter el papel obtenido después de la etapa anterior a una etapa de secado; aplicar una segunda resina, curable por radiación actínica al papel seco obtenido después de la etapa inmediatamente anterior; y curar el papel obtenido después de la etapa anterior para obtener el papel decorativo impregnado con resina y que se caracteriza porque el primer secado se realiza a un contenido de humedad residual de < 5 %, calculado en base al peso obtenido después de la etapa de secado.

Otro documento relevante es EP 2 574 476 B1 que describe un procedimiento de producción de una película decorativa que comprende un papel de sustrato impregnado con resina y provisto de una o más capas superiores. El procedimiento comprende las etapas de: proporcionar un papel de sustrato impregnado con resina; imprimir el papel de sustrato con una composición de tinta, usando tecnología de chorro de tinta; someter el papel de sustrato impreso previamente a un tratamiento de secado y/o curado; aplicar al menos una capa superior transparente al papel obtenido en la etapa anterior; y curar el papel de la etapa inmediatamente anterior. Este procedimiento se caracteriza, además, porque el grado de impregnación del papel de sustrato impregnado con resina usado en la primera etapa es del 30 %-60 % basado en el peso seco del papel de sustrato que se usa como la base, comprendiendo la resina que está presente en el papel de sustrato grupos reactivos, en el que la resina se extiende por todo el espesor del papel de sustrato.

Los procesos descritos en el estado de la técnica mejoran, en general, las características de los paneles impregnados con resina melamínica, si bien siguen presentando alguna o algunas limitaciones con respecto a: insuficiente adherencia entre capas, insuficiente cohesión interna del papel, insuficiente impermeabilidad del papel decorativo, dificultad para producir un producto plano, caducidad prematura del folio decorativo antes de ser empleado, dificultad de procesamiento estable del producto, insuficiente resistencia a las condiciones atmosféricas,

alto riesgo de porosidad permeable o zonas de papel no saturado, dependencia de las capas adhesivas externas para garantizar la saturación del papel, así como la imposibilidad de reducir o eliminar el contenido o la dependencia como adhesivo, de resinas que contengan formaldehído. Es un objeto de la presente invención solventar dichos problemas con el procedimiento de fabricación y el panel obtenido descrito en las reivindicaciones que acompañan a la presente memoria descriptiva.

Explicación de la invención

Es un objeto de la presente invención un procedimiento de fabricación de un folio decorativo. El procedimiento de acuerdo con la invención permite saturar un folio con una resina sin agua, que de forma no limitativa, es curable mediante radiación ultravioleta y/o por haz de electrones y que tiene unas elevadas propiedades mecánicas a la tracción del papel en la dirección perpendicular al plano de su superficie, también llamada fuerza de unión interna (entendida como "Z-Strength") y que, a su vez, pese a poder tener una densidad de reticulación elevada, no tiene problemas de encogimiento derivados de la alta reticulación, que curvan el producto y hacen su aplicación muy difícil. Este objeto se alcanza con el procedimiento de la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se detallan realizaciones particulares y/o preferidas de la invención.

Más concretamente, la presente invención describe un procedimiento que comprende la ejecución de:

- una primera etapa de proporcionar un sustrato;
- una segunda etapa de sellado de una de las caras del sustrato con una primera resina;
- una tercera etapa de secado y/o curado de la cara sellada con la primera resina;
- una cuarta etapa de impregnar el sustrato con una resina sin agua que contiene grupos funcionales curables por radiación por la cara del sustrato opuesta a la cara sellada con la primera resina;
- una quinta etapa de curado del subproducto obtenido en las etapas anteriores;
- una sexta etapa de aplicar una o varias capas de una resina o resinas a una de las dos caras del subproducto obtenido en las etapas anteriores, y donde al menos una resina contiene grupos funcionales curables por radiación; y
- una séptima etapa de secado y/o curado del folio resultante de todas las etapas anteriores.

En una realización particular de la invención, la ejecución del proceso es secuencial, en el orden indicado. No obstante, pueden existir secuencias de ejecución del procedimiento en otras realizaciones prácticas de la invención, como puede ser, de forma no limitativa, la incorporación de etapas intermedias o la duplicación de etapas.

En la presente invención es necesario destacar la diferencia entre *sellar con resina* (segunda etapa) e impregnar con resina (cuarta etapa). Por *impregnar con resina*, en la presente memoria descriptiva se entiende cómo aplicar toda la resina que pueda aceptar el sustrato hasta que dicho sustrato quede *saturado* con la resina aplicada (i.e. "relleno" con dicha resina). Sin embargo, por *sellar con resina* se entiende generar una membrana o capa superficial de resina que impermeabilice el sustrato para impedir que la resina de impregnación lo traspase, al menos temporalmente.

Por otro lado, en la presente invención se diferencia entre el *secado* y el *curado* de la resina, que no se pueden considerar como equivalentes técnicos. En un proceso de secado se extrae por evaporación un solvente mientras que en el curado se realiza una reacción de polimerización. Así pues, de acuerdo con la presente memoria descriptiva, el proceso de curado por radiación, de forma no limitativa, engloba tanto los procesos y medios de radiación ultravioleta, como los procesos y medios de radiación por haz de electrones (Electron Beam), ya que ambas técnicas, bien conocidas por los expertos en la materia, son fuentes de energía radiante.

A la vista de lo anterior, en la presente invención, por *resinas curables por radiación* se entienden todas aquellas resinas que polimericen al estar expuestas a alguna fuente de radiación, de modo no limitativo, las fuentes de radiación ultravioleta o los haces de electrones.

En la presente invención, se emplean dos formas de inertización, una de ellas consiste en generar una atmósfera inerte, la forma más común es emplear nitrógeno con un alto grado de pureza, para de esta forma reducir la presencia de oxígeno en el aire en contacto con la resina. La otra, a la que nos referimos como inertización física, se logra excluyendo la presencia de oxígeno de una superficie generando una barrera física entre la superficie y el oxígeno contenido en el aire. Ello se puede lograr mediante el contacto directo -de forma no limitativa- de un folio, superficie lisa o cilíndrica con la superficie de la resina, impidiendo así la presencia de oxígeno. Un ejemplo sería poner en contacto la resina con un folio de BOPET de manera que la resina sin curar no esté en contacto con oxígeno.

En la presente invención, se considera una atmósfera parcialmente enriquecida de oxígeno, aquella en la cual el curado superficial se inhibe de forma significativa debido a la presencia de oxígeno. En los sistemas donde los componentes curables por radiación se han seleccionado del grupo de acrilatos y metacrilatos insaturados, el fenómeno de inhibición superficial se observa a partir de valores superiores a los 200 ppm de oxígeno.

Gracias al procedimiento y producto descrito en la presente memoria técnica, se obtiene una buena adherencia, mutua y duradera entre las distintas capas del folio decorativo y, a su vez, con el soporte, pudiendo aprovechar en todas ellas uno o varios mecanismos de reacción química para asegurar la reticulación y formación permanente de enlaces químicos covalentes. La impregnación del sustrato puede ser incolora o pigmentada, contando con la particularidad de que puede ser formulada para alcanzar una resistencia determinada a distintas condiciones meteorológicas adversas. Particularmente, la impregnación del sustrato puede ser formulada para exhibir una gran estabilidad del color pese a su exposición a la radiación ultravioleta. Gracias a ello, se puede impregnar incluso un sustrato previamente impreso, minimizando los efectos de la degradación causada por exposición a la radiación solar.

Esta resistencia a la radiación ultravioleta es importante no sólo para aplicaciones al exterior, sino que también es una propiedad que está ganando importancia en las superficies para uso médico y hospitalario, dado que la desinfección mediante radiación UV es cada vez más común.

Adicionalmente, la presente invención permite que el folio decorativo que integra el panel quede totalmente saturado con resinas no higroscópicas, de manera que sea impermeable antes de haber sido adherido al soporte, no dependiendo de ningún agente externo. En el caso de los paneles HPL o CPL, no se depende de las resinas de los soportes a los que se prensa, ni del propio proceso de presión y temperatura. Además, en el caso de que se adhiera mediante adhesivo externo, la impermeabilidad del folio decorativo no depende de los adhesivos empleados para lograr dicha impermeabilidad.

La propiedad anterior es muy importante. Se ha observado que depender de la transferencia de resina o adhesivo externo implica un proceso muy difícil de controlar, puesto que la resina externa tiene que ser capaz de fluir y, a su vez, ser capaz de extraer el aire que queda atrapado en el sustrato. Además, se ha comprobado que es difícil garantizar que no queden zonas sin saturar, lo que en aplicaciones en exterior puede provocar que la humedad penetre y acabe deteriorando el folio. La complejidad para comprobar si se han dejado zonas sin saturar hace que sea muy difícil de detectar dicho defecto antes de su aplicación, cuando ya puede ser demasiado tarde. También es importante señalar que en aplicaciones donde se depende que la resina o adhesivo fluya por el sustrato es difícil obtener una adhesión química covalente, en cuyo caso el sustrato y la resina podrían presentar problemas de delaminación.

El folio decorativo de la invención, además, retiene su capacidad de adherencia, aún en condiciones adversas, como las propias del transporte y almacenamiento. Así pues, las resinas empleadas habitualmente en el estado de la técnica, tales como la melamina-formaldehído y fenol-formaldehído o similares, exhiben una estabilidad limitada al ser resinas con reacción química ralentizada pero no inhibida. A diferencia de éstas, en la presente invención las resinas empleadas para garantizar la adhesión no emplean reacciones químicas ralentizadas, de manera que se garantiza su estabilidad y plena adherencia durante un periodo de tiempo muy superior - teóricamente sin caducidad- extendiendo la vida útil del producto y sin presentar una disminución progresiva de adherencia por envejecimiento del folio decorativo, antes de ser empleado.

Finalmente, el folio decorativo de la invención que puede ser empleado en un panel de tipo HPL, CPL o elemento plano o curvo 2D recubierto con Finish-Foil y cuenta con la particularidad de que puede ser impreso mediante técnicas tradicionales o mediante impresión digital, después de ser impregnado de resina, de acuerdo con el procedimiento de la invención descrito.

Realización preferente de la invención y ejemplos

Tal y como se ha indicado anteriormente, la presente invención describe un procedimiento de fabricación de un folio decorativo, así como el producto obtenido y su empleo en diversos tipos de paneles que comprende la ejecución de:

- una primera etapa de proporcionar un sustrato;
- una segunda etapa de sellado de una de las caras del sustrato con una primera resina;
- una tercera etapa de secado y/o curado de la cara sellada con la primera resina;
- una cuarta etapa de impregnar el sustrato con una resina sin agua que contiene grupos funcionales curables por radiación por la cara del sustrato opuesta a la cara sellada con la primera resina;
- una quinta etapa de curado del subproducto obtenido en las etapas anteriores;
- una sexta etapa de aplicar una o varias capas de una resina o resinas a una de las dos caras del subproducto obtenido en las etapas anteriores, y donde al menos una resina contiene grupos funcionales curables por radiación; y
- una séptima etapa de secado y/o curado del folio resultante de todas las etapas anteriores.

A continuación, se realizará un análisis de distintas realizaciones prácticas de la invención, así como diversos ejemplos prácticos que ilustran de forma no limitativa el procedimiento de las reivindicaciones que acompañan a la presente memoria descriptiva. La referencia a lo largo de esta memoria técnica a «una realización» significa que

una característica, estructura o característica particular descrita en relación con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, la aparición de la frase «una realización» en varios lugares a lo largo de esta memoria descriptiva no están referidos necesariamente a la misma realización, sino que es una referencia meramente aclaratoria y no limitativa. Además, se pueden hacer referencia en el presente documento a varias realizaciones y ejemplos de la presente invención junto con alternativas para los diversos componentes de ésta. Se entiende que tales realizaciones, ejemplos y alternativas no deben interpretarse como equivalentes de facto entre sí, sino que deben considerarse realizaciones autónomas de la presente invención. Además, las características, estructuras o características descritas pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones. En la presente descripción, se proporcionan numerosos detalles específicos para proporcionar una comprensión exhaustiva de las realizaciones de la invención. Sin embargo, un experto en la materia reconocerá que la invención se puede practicar sin uno o más de los detalles específicos, o con otros métodos, componentes, materiales, o etapas adicionales del proceso.

A continuación se describen algunas realizaciones prácticas no limitativas de cómo se pueden implementar en la práctica las distintas etapas del procedimiento de acuerdo con la presente invención. Como se ha indicado, estas realizaciones son meramente ejemplos prácticos y son combinables entre sí. Al mismo tiempo, salvo indicación de contrario, todos los porcentajes y gramajes de las resinas dados en los siguientes ejemplos se refieren al contenido seco de la misma.

Una primera etapa de proporcionar un sustrato

En una realización práctica no limitativa de la primera etapa del procedimiento se proporciona un papel -una hoja o folio- de base celulósica con un peso comprendido entre 25 g/m² y 200 g/m², preferentemente comprendido entre 50 g/m² y 140 g/m², en particular entre 60 g/m² y 120 g/m². Además, el folio de papel puede incorporar pigmentos y/o cargas minerales en masa y/o efectos decorativos superficiales obtenidos por impresión tradicional y/o digital conocidos en el estado de la técnica. Este papel está configurado, por tanto, como sustrato para el resto de las capas de resina que se aplicarán sucesivamente de acuerdo con el procedimiento de la invención. En una realización práctica se emplea un papel de origen celulósico, pero se pueden emplear otro tipo de materiales, como por ejemplo un textil no tejido (non-woven), en cuyo caso, éste tendrá un gramaje comprendido entre 5 g/m² y 100 g/m², preferentemente comprendido entre 10 g/m² y 60 g/m², más preferentemente entre 15 g/m² y 50 g/m².

Una segunda etapa de sellado de una de las caras del sustrato mediante una primera resina

A continuación, se procede a sellar el sustrato por una de sus caras con una primera resina. La cantidad de resina ha de ser suficiente para impermeabilizar una de las caras del sustrato, para así retener las resinas líquidas que se aplicarán por la otra cara en las etapas sucesivas del procedimiento de la invención. En una realización particular, la capa de esta primera resina empleada como sellador contiene oligómeros, monómeros, aditivos promotores de adherencia, modificadores del comportamiento reológico, reactivos promotores de reticulación capaces de actuar como agentes de entrecruzamiento químico para asegurar el anclaje con las caras adyacentes o una combinación cualquiera de las anteriores. Como se ha indicado antes, es especialmente importante destacar que en esta segunda etapa no se produce una *impregnación*, es decir, la primera resina no *rellena* completamente el interior del sustrato, sino que se genera una capa impermeabilizante para que el resto de las resinas líquidas que se aplican en posteriores etapas no traspasen el sustrato.

En una realización particular para producir paneles HPL, se emplea una primera resina en base agua dotada de secado físico y/o curable por radiación, convenientemente diluida para ajustar la viscosidad y, en consecuencia, su poder penetrante en el papel. Para ajustar la viscosidad y su tixotropía, se puede incorporar sílice amorfo como agente espesante. Esta primera resina empleada en este ejemplo de realización permite obtener un buen sellado otorgando capacidad de impermeabilización gracias a la membrana superficial que se obtiene en una de las caras del sustrato, que en este ejemplo práctico es un papel decorativo. Dicha capa impermeabilizante está configurada para retener infiltraciones de las resinas líquidas que se aplicarán sucesivamente por la cara opuesta del sustrato o papel. El aporte de esta primera resina de sellado está comprendido entre 1 y 30 g/m², preferentemente entre 2 y 25 g/m² y más preferiblemente de 5 a 20 g/m². Además, se ha considerado conveniente incorporar isocianato bloqueado hasta el 20 % del peso seco de la primera resina, preferiblemente menos del 15 % y más preferiblemente entre un 5 y un 10 % del peso seco. Además, también es conveniente incorporar una dispersión de isocianato bloqueado con temperatura nominal de desbloqueo superior a 110°C, en particular con temperatura nominal de desbloqueo igual o superior a 130°C.

La primera resina de sellado descrita para este ejemplo de paneles HPL contiene funcionalidades químicas configuradas para reticular convenientemente, extendiendo enlaces covalentes con las dos capas adyacentes en el producto finalizado (es decir, las capas contiguas del folio decorativo terminado según el procedimiento de la invención) aunque no compartan la misma naturaleza química de reticulación y constituyendo así una conexión entre grupos químicos que no reaccionan espontáneamente entre ellos.

Además, dado que el sustrato subyacente donde se aplica el folio de este ejemplo es un papel Kraft impregnado con resina de fenol-formaldehído, dicha resina reacciona entrecruzándose con el isocianato bloqueado disponible

en la capa de sellado durante la fase de prensado a alta temperatura y presión para la obtención del tablero decorativo o producto final donde se aplica el papel obtenido por el procedimiento de la invención.

En otra realización particular para producir un *Finish-Foil*, se aplica una capa de sellado que además tiene la función de ser adhesiva, y para ello contiene resina vinílica o acrovínica de secado físico, aditivada con isocianatos bloqueados. De esta forma, el folio resultante del procedimiento de la invención podrá ser adherido mediante presión y temperatura, sin la necesidad de aportar otros adhesivos externos. En esta aplicación se aplica un gramaje de entre 1-80 g/m², preferentemente entre 20-60 g/m², más preferentemente entre 25-55 g/m², dependiendo principalmente del soporte sobre el cual se quiera adherir, si bien, la cantidad que penetra en el sustrato seguirá siendo de entre 1 y 30 g/m², preferiblemente entre 1 y 25 g/m² y más preferiblemente de 1 a 15 g/m².

Una tercera etapa de secado y/o curado de la cara sellada con la primera resina

El sustrato que contiene una cara sellada con la primera resina se seca y/o cura en una tercera etapa inmediatamente posterior. Este secado y/o curado se selecciona -de forma no limitativa- entre: curado mediante radiación ultravioleta, mediante haz de electrones, curado mediante iniciadores térmicos de polimerización, curado por exposición a la humedad, curado por oxidación, curado térmico, secado físico del agua, secado por eliminación de solventes o una combinación entre cualquiera de los procesos anteriores. En el caso de que se incorporen componentes termolábiles, tales como isocianatos bloqueados, para obtener una posterior reacción química covalente con la capa o capas adyacentes, la técnica de secado y/o curado aplicada estará ajustada de forma que no reaccionen prematuramente.

Una cuarta etapa de impregnar el sustrato con una resina sin agua que contiene grupos funcionales curables por radiación por la cara del sustrato opuesta a la cara sellada con la primera

Tras secar y/o curar la primera resina que sella una de las caras del sustrato, se procede a impregnar con una resina sin agua la cara del papel opuesta a la cara sellada con la primera resina, en una cantidad capaz de saturar el sustrato por impregnación. El proceso de la invención hace posible que esta resina de impregnación pueda ser una resina sin formaldehído. La membrana formada por la primera resina en una de sus caras, tal y como se ha comentado, impermeabiliza dicha cara del sustrato, permitiendo que la segunda resina no exude y tenga contacto con las superficies de apoyo y transporte de la línea de fabricación del producto, previniendo así la contaminación del producto y el manchado de las partes en contacto. Esta resina sin agua puede ser en distintas realizaciones, una resina transparente o bien una resina pigmentada.

La membrana de sellado formada con la primera resina permite aplicar por la cara contraria del sustrato una resina de impregnación que pese a poder tratarse de una resina sin agua ni disolventes ni formaldehído, podría a su vez ser una resina de bajo peso molecular, con una alta densidad de grupos funcionales y tener una viscosidad muy baja. Esto podría permitir saturar rápidamente el sustrato extrayendo todo el aire presente en él, pese a impregnar por sólo una cara. Todo ello sin la problemática derivada de que dicha impregnación traspase la cara contraria, obteniendo un sustrato con una capa de sellado que además puede tener reactividad química y propiedades diferentes a las de la impregnación.

Esta resina sin agua incorporada en el sustrato durante la cuarta etapa del procedimiento garantiza el posible entrecruzamiento por enlaces covalentes con las capas adyacentes en el producto final acabado así como la saturación plena del sustrato, lo que previene de eventuales infiltraciones de humedad, que son especialmente críticas en aplicaciones exteriores donde esté expuesto a condiciones meteorológicas adversas.

La resina sin agua aplicada en esta cuarta etapa puede contener, de forma no limitativa, y en distintas realizaciones prácticas, una mezcla de oligómeros, monómeros, aditivos con funcionalidades aptas para obtener reticulación interfacial de tipo covalente con las capas adyacentes, así como pigmentos, cargas, nanopartículas, modificadores del comportamiento reológico, agentes humectantes, compatibilizantes, absorbedores de radiación ultravioleta, estabilizadores de luz, retardantes de llama, iniciadores térmicos de polimerización y/o cualquier combinación de los anteriores.

Para obtener una red fuerte de polímeros entrecruzados en el cuerpo del sustrato, la resina sin agua aplicada en la cuarta etapa puede comprender de forma no limitativa monómeros y/u oligómeros metacrílicos y acrílicos con funcionalidad global preferentemente superior a 2. Se conjugarán diferentes monómeros monofuncionales y polifuncionales capaces de generar un retículo donde opcionalmente se incluyan oligómeros flexibilizantes polifuncionales y/o extendedores de cadena, capaces de modificar la flexibilidad del producto.

Opcionalmente, se puede emplear un oligómero o mezclas de oligómeros, pudiendo contener combinaciones de epoxi acrilato, preferentemente poliéster acrilato, más preferentemente uretano acrilato y/o sus correspondientes metacrilatos como precursores oligoméricos, en conjunto con monómeros acrilatos y sus correspondientes metacrilatos, mono y polifuncionales pudiendo también incorporar todos ellos funcionalidad hidroxilada (-OH) y/o funcionalidad de isocianato libre o bloqueada (-N=C=O). También se pueden emplear oligómeros acrilatos y sus

correspondientes metacrilatos que contengan en su cadena funcionalidad y/o grupos de melamina etoxilada.

En una realización particular se incorporan a la mezcla, de forma no limitativa, monómeros monofuncionales acrilatos con grupo terminal hidroxilado (-OH), por ejemplo 4-Hidroxibutil acrilato (4-HBA), 2-Hidroxipropil acrilato (HPA), 2-Hidroxietil acrilato (HEA), Carboxietil acrilato (CEA), así como sus correspondientes metacrilatos.

En otra realización particular se utiliza sólo un monómero HDDA (monómero bifuncional hexanediol diacrilato) que exhibe una extraordinariamente elevada capacidad de penetración en la estructura del papel permitiendo la fácil expulsión del aire atrapado entre fibras de celulosa otorgando al compuesto un elevado grado de saturación. En otra realización particular, para papeles con acabados transparentes se pueden incorporar aditivos absorbentes de ultravioleta, estabilizadores de luz y/o pigmentos metálicos y/o pigmentos con efectos iridiscentes (micas sintéticas). Finalmente, en otra realización particular, la segunda resina puede incorporar sílice amorfa como agente espesante configurado para ajustar la viscosidad y otorgar comportamiento tixotrópico a la mezcla.

Una quinta etapa de curado del subproducto obtenido en las etapas anteriores

A continuación, el procedimiento de la invención propugna curar, al menos parcialmente, el subproducto obtenido de la ejecución de las etapas primera a cuarta, con el objetivo de obtener un curado tal que permita incluso bobinar el papel en el caso de que sea necesario y, a su vez, asegurar puntos de anclaje químico y reactividad para conectar las capas adyacentes de recubrimiento.

El método de curado se selecciona -de forma no limitativa- entre: curado mediante haz de electrones, mediante radiación ultravioleta, curado mediante iniciadores térmicos de polimerización, curado por exposición a la humedad, curado por oxidación, curado térmico, o una combinación entre cualquiera de los procesos anteriores. Preferentemente, el folio resultante de las etapas anteriores se cura mediante haz de electrones y/o por radiación ultravioleta, y más preferentemente se cura por haz de electrones (E.B.) pudiendo en ambos casos curar adicionalmente - de forma no limitativa- por exposición a la humedad, oxidación, mecanismos térmicos, polimerización de resina de dos componentes, polimerización del isocianato libre y/o bloqueado, para así obtener interconexión por entrecruzamiento de todas las capas garantizando la adherencia interfacial y obtener el curado de las capas aplicadas anteriormente.

El problema de entubamiento por encogimiento (*curling*), es uno de los mayores problemas en este tipo de productos, y sucede cuando una capa del folio se encoge de forma diferente a otra, generando tensiones que hacen que el folio no quede balanceado. Este encogimiento se produce durante el secado y/o curado, y la mayor o menor medida con la que ocurre depende principalmente de las resinas empleadas.

En una realización particular, se realiza el curado mediante haz de electrones. En esta realización, pese a que se emplean en la impregnación resinas de alta densidad de reticulación que podrían presentar el inconveniente de tener un alto encogimiento, éste se minimiza gracias al procedimiento de la invención, puesto que realizando este curado parcial del sustrato, sin haber aplicado todavía las capas subsiguientes, permitimos que el sustrato se encoja con mayor libertad. De esta forma, controlando los grupos funcionales que quedan sin curar, podemos controlar la cantidad de encogimiento restante, pudiendo ajustarse para dejar el encogimiento que deseamos para la siguiente o siguientes etapas de curado.

En esta realización, dicho proceso nos permite tener un gran control sobre uno de los puntos críticos, pudiendo ajustar el curado para conseguir que el folio una vez acabado quede plano. Para lograr dicho ajuste del entubamiento en esta realización, y que ello se realice sin comprometer la adherencia con la capa o capas adyacentes, se ha descubierto que se puede ajustar tanto la dosis, como el voltaje, así como la cantidad de oxígeno en las superficies. Así, en un ejemplo utilizando un curado por haz de electrones tenemos que:

- Mediante la dosis es posible ajustar la cantidad de electrones que emite el dispositivo, de manera que podemos controlar la cantidad de reticulación que tiene lugar en la superficie por donde penetran los electrones. Resulta conveniente emplear una dosis comprendida entre 1 y 90 kGy
- La tensión eléctrica nos permite ajustar la curva de penetración de los electrones, de manera que si la tensión eléctrica está en el rango bajo, la curva de penetración presenta una pendiente muy pronunciada, y la dosis disminuye muy rápidamente a medida que los electrones se adentran en el material. Resulta conveniente emplear una tensión comprendida entre los 80 y los 300 kV.
- Para obtener una superficie químicamente activa se puede utilizar una atmósfera inerte parcialmente enriquecida de oxígeno, pudiendo incluso llevarse a cabo sin inertización, de manera que el oxígeno inhiba parcial o totalmente el curado superficial en al menos una de las dos caras del folio.

Mediante el ajuste de estos parámetros, podemos ajustar el encogimiento restante tanto en su cantidad, así como en su distribución, siendo posible dejar las superficies menos polimerizadas, o incluso una distribución asimétrica ajustando el voltaje y/o el nivel de oxígeno en las caras.

Sorprendentemente y gracias al proceso de la presente invención fue descubierto que es posible incorporar resinas

acrílicas con elevada densidad de grupos insaturados sin sufrir los efectos adversos de encogimiento, minimizando además la fragilidad intrínseca típica de los sistemas fuertemente entrecruzados. Y más sorprendentemente fue descubierto que, tras este curado por haz de electrones, es posible que quede activa una elevada densidad de grupos reactivos en superficie pudiendo inclusive estar en exceso estequiométrico respecto a los grupos reactivos en las capas adyacentes.

Todo esto permite obtener un sustrato densamente saturado con resina traslúcida (opcionalmente pigmentable), que exhibe una gran estabilidad de color al estar expuesta a la radiación ultravioleta, dotado de un elevado grado de reticulación, internamente cohesionado, con moderado y ajustable grado de encogimiento en la siguiente etapa de curado, siendo posible ajustar también su pegajosidad (*tack-free*), pudiendo incluso ser bobinable, fácilmente imprimible y con elevada disponibilidad de grupos reactivos en la superficie de contacto con las capas adyacentes capaces de asegurar anclaje de tipo covalente.

En una variante de la realización particular anterior, a la resina de curado por radiación, se le añaden grupos con funcionalidad hidroxilada (-OH) y grupos con funcionalidad de isocianato libre. En esta aplicación, se cura por radiación por haz de electrones de la misma forma que en la realización anterior, pero pudiendo combinarse con un proceso de curado térmico, antes o después de aplicar el curado por radiación, que acelere la reacción del isocianato libre, especialmente en la superficie, de manera que éste contribuya en conseguir una superficie libre de pegajosidad (*tack-free*), alcanzando dicha propiedad con un curado superficial menor de la resina de curado por radiación. Este sistema permite curar en una atmósfera inerte con un contenido elevado de oxígeno, o inclusive sin inertización.

En otra realización particular, se realiza curado térmico, en un sustrato que ha sido impregnado con una resina que consta de grupos funcionales curables por radiación, donde éstos van acompañados de iniciadores térmicos, y de grupos hidroxilados e isocianatos libres y/o bloqueados. Primero se procede a un proceso curado térmico de los isocianatos libres y/o bloqueados de manera que los grupos de curado por radiación y si se desea también los del isocianato bloqueado queden pendientes de reaccionar. De esta forma dichos grupos podrán extender enlaces covalentes con las capas adyacentes.

Una primera etapa opcional de impresión de diseños decorativos

Opcionalmente, el procedimiento implementa una etapa de impresión de diseños decorativos en cualquiera de las caras del subproducto obtenido tras la ejecución de las etapas primera a quinta. En una forma de realización especial se emplea una impresora digital, y se cura parcialmente la imagen impresa mediante radiación ultravioleta y/o por haz de electrones. Al curar parcialmente, se fija la imagen sobre el folio decorativo, pero a su vez, mantenemos activos una parte de grupos reactivos superficiales para que puedan realizar enlaces covalentes con la subsiguiente capa, i.e. con la capa formada por la resina curable por radiación de la sexta etapa.

Una sexta etapa de aplicar una o varias capas de una resina o resinas a una de las dos caras del subproducto obtenido en las etapas anteriores, y donde al menos una resina contiene grupos funcionales curables por radiación

En esta sexta etapa se aplican una o varias capas de una resina o resinas (i.e. puede ser un único tipo de resina o varios tipos de resinas estratificadas) donde al menos una contiene grupos funcionales curables por radiación, pudiendo curar adicionalmente -de forma no limitativa- por exposición a la humedad, oxidación, mecanismos térmicos, polimerización de resina de dos componentes, polimerización del isocianato bloqueado u otro tipo de radiación diferente de la ultravioleta o por haz de electrones, sobre una cualquiera de las dos caras de la superficie del subproducto obtenido de la ejecución de las etapas primera a quinta (y opcionalmente también la etapa de impresión de diseños decorativos) con un espesor comprendido entre 10 y 300 µm.

La resina o resinas empleadas en esta sexta etapa pueden contener -de forma no limitativa- una mezcla de oligómeros, monómeros, aditivos con funcionalidades aptas para obtener reticulación interfacial covalente con la capa adyacente, así como cargas para mejorar la resistencia mecánica al rayado y a la abrasión, nanopartículas, fibras cortas, pigmentos, modificadores del comportamiento reológico, agentes humectantes, modificadores de la tensión superficial, aditivos de protección contra la radiación solar, antioxidantes, aditivos antivandálicos (por ejemplo, antigrafiti), aditivos antiincrustantes (*antifouling*), aditivos antimicrobianos, aditivos retardantes de llama, aditivos reflectantes de la radiación infrarroja, aditivos antiestáticos, aditivos antihuellas o cualquier combinación posible de los anteriores.

En una realización particular, los componentes curables por radiación se han seleccionado del grupo de acrilatos y metacrilatos insaturados, En otra realización particular preferente dichos componentes curables por radiación están compuestos de un oligómero de epoxi acrilato, preferiblemente un oligómero de poliéster acrilato, y en particular un oligómero de uretano acrilato o los oligómeros correspondientes de metacrilato como prepolímeros capaces de polimerización por radiación, y si es apropiado diluidos con monómeros mono y/o polifuncionales acrilatos y/o sus metacrilatos correspondientes. En otra realización particular para incrementar la estabilidad de color al estar expuesta a la radiación ultravioleta, el prepolímero es un oligómero alifático de uretano acrilato, que ha sido diluido convenientemente con un monómero 1-6 hexanediol diacrilato (HDDA).

En una realización particular de esta etapa resulta conveniente aplicar, ninguna, una o varias capas de las resinas ya mencionadas anteriormente sobre un segundo papel o folio opcionalmente dotado de tratamiento superficial con resina con efecto *release*. El folio, de forma no limitativa, puede ser de polietileno tereftalato biorientado (BOPET) o de resina termoplástica parafínica biorientada, en particular BOPP, con un espesor entre 19 y 90 μm , más conveniente de espesor comprendido entre 20 a 50 μm . Mediante acoplado mecánico por calandrado se ponen en contacto las caras de los dos folios, por un lado este segundo folio y por otro lado la cara del folio donde se aplica una o varias capas de una tercera resina tal y como se ha comentado anteriormente.

Una segunda etapa opcional de aplicación de una o varias capas de resina o resinas promotoras de adherencia y/o adhesivo

Opcionalmente, el procedimiento de la invención comprende aplicar una o varias capas de resina o resinas promotoras de adherencia y/o adhesivo en la cara opuesta a la cara en donde se han aplicado o se aplicará la capa o capas de la sexta etapa, sometiéndose posteriormente, si es necesario, a una etapa de secado y/o curado seleccionado -de forma no limitativa- entre: curado mediante radiación ultravioleta, radiación mediante haz de electrones, curado mediante iniciadores térmicos de polimerización, curado por exposición a la humedad, curado por oxidación, secado físico del agua, secado por eliminación de solventes o una combinación entre cualquiera de los procesos anteriores.

En una realización particular para producir HPL, se emplea una resina en base agua dotada de secado físico y/o curable por radiación. El aporte de esta primera resina de sellado está comprendido entre 1 y 30 g/m^2 , preferentemente comprendido entre 2 g/m^2 y 25 g/m^2 , más preferentemente entre 2 g/m^2 y 10 g/m^2 . Además, se ha considerado conveniente incorporar isocianato bloqueado hasta el 10 % del peso seco de la primera resina. En dicha realización resulta conveniente que el isocianato bloqueado tenga una temperatura nominal de desbloqueo superior a 110°C, en particular con temperatura nominal de desbloqueo igual o superior a 130°C.

En otra realización particular para producir un Finish-Foil, se aplica una capa adhesiva compuesta de resina vinílica o acrovínica de secado físico, aditivada con isocianatos bloqueados. De esta forma, el folio resultante del procedimiento de la invención podrá ser adherido mediante presión y temperatura, sin la necesidad de aportar otros adhesivos. En esta aplicación se aplica un gramaje de entre 1-80 g/m^2 , preferiblemente entre 20-60 g/m^2 , más preferiblemente entre 25-55 g/m^2 .

Una séptima etapa de secado y/o curado del producto resultante de todas las etapas anteriores

El método de secado y/o curado se selecciona -de forma no limitativa- entre: curado mediante haz de electrones, mediante radiación ultravioleta, curado mediante iniciadores térmicos de polimerización, curado por exposición a la humedad, curado por oxidación, curado térmico, secado por eliminación de solventes o una combinación entre cualquiera de los procesos anteriores.

Preferentemente, el folio resultante de las etapas anteriores (incluidas, en su caso, las etapas opcionales) se cura mediante haz de electrones y/o por radiación ultravioleta, y más preferentemente se cura por haz de electrones (E.B.) pudiendo en ambos casos curar adicionalmente -de forma no limitativa- por exposición a la humedad, oxidación, mecanismos térmicos, polimerización de resina de dos componentes, polimerización del isocianato bloqueado, para así obtener interconexión por entrecruzamiento de todas las capas garantizando la adherencia interfacial y obtener el curado de las capas aplicadas anteriormente.

En una realización particular, se realiza el curado mediante haz de electrones, aplicando una dosis de entre 1-90 kGy, preferentemente comprendido entre 10 kGy y 80 kGy y más preferentemente entre 20-60 kGy a un voltaje de entre 80-300kV, preferentemente comprendido entre 100-300 kV y más preferentemente entre 150-300 kV realizándose en condiciones de inertización física, o bien una atmósfera inerte con una presencia de oxígeno por debajo de 1000 ppm, preferentemente por debajo de 500 ppm, y más preferentemente por debajo de los 200 ppm. Una vez realizada una explicación detallada del procedimiento de la invención, a continuación se describen una serie de ejemplos no limitativos de varias aplicaciones prácticas de la invención.

Ejemplo 1

Se emplea un folio de papel decorativo de 70 g/m^2 conocido en el estado de la técnica, pigmentado en masa y con impresión decorativa en la superficie.

En segundo lugar se sella por la cara contraria a la impresión decorativa, mediante aplicación por rodillo de 7 g/m^2 (de contenido seco) de una resina uretano acrilato en base agua y de secado físico, dotada de grupos curables por radiación a la cual se le añade una dispersión a base de agua de isocianato bloqueado, en una realización práctica de la segunda etapa del procedimiento de la invención.

En una realización práctica no limitativa, esta primera resina consiste en dispersión Lamberti ESACOTE® LX 101

con contenido de sólidos entre 34 % y 36 %, donde se incorpora Covestro Bayhydur BL2867 que es una dispersión a base agua de isocianato bloqueado con contenido de reactivo del 38 %, de manera que la proporción del segundo producto en seco es el 5 % respecto al contenido sólido de la resina. Se ha incorporado a la anterior mezcla en una proporción de 10 % calculado en base al contenido seco de resina, el monómero bifuncional hexanediol diacrilato (HDDA).

El subproducto obtenido es sometido a secado físico (tercera etapa de la invención) en un horno de evaporación con chorros de aire caliente a la temperatura de 100°C para no inducir la reacción del isocianato bloqueado, lo que constituye una realización práctica no limitativa la tercera etapa del procedimiento de la invención.

A continuación se realiza la cuarta etapa de impregnación de la cara contraria del sustrato o papel, que de forma no limitativa se realiza mediante aplicación por rodillo y sacando el exceso mediante una cuchilla, siendo necesarios 35 g/m² de una resina compuesta exclusivamente de monómero HDDA curable por radiación a la cual se añade un 1 % de absorbedor ultravioleta TINUVIN 400, así como un 1 % de estabilizador de la luz HALS TINUVIN 292. Esta resina presenta una viscosidad muy baja y penetra con mucha facilidad saturando completamente la parte del sustrato comprendida entre la superficie y la membrana de sellado resultante de la primera resina.

Posteriormente se expone el papel saturado en las etapas anteriores con las resinas primera y segunda a la radiación por haz de electrones, aplicando una dosis sobre la cara impregnada, de 20 kGy a 200 kV con un contenido de oxígeno de 500 ppm en dicha cara e inertización física sobre la del sellado.

En este ejemplo no limitativo y después de las etapas descritas, se bobina el semielaborado para procesarlo posteriormente en las sucesivas etapas.

Sobre el material anteriormente preparado y por la cara opuesta a la que contiene la primera resina, se aplica una tercera capa de 80 g/m² de resina uretano acrilato EBECRYL 284 aditivada con 1 % de TINUVIN 400 + 1 % de estabilizador de luz HALS TINUVIN 292 y diluida con monómero HDDA hasta conseguir una viscosidad de aplicación de 2000 mPa·s a 25°C medida a la velocidad de cizalla de 1000 s⁻¹. Esto se corresponde con la sexta etapa del procedimiento de la invención.

Finalmente se somete el producto a una última etapa de curado mediante haz de electrones, aplicando por la cara de la etapa sexta, una dosis de 60 kGy con un voltaje de 200 kV. Todo ello se realiza en una atmósfera inerte con contenido de oxígeno inferior a 200 ppm sobre la cara de la etapa sexta, e inertización física sobre la opuesta, para obtener un curado por radiación completo y en profundidad de todas las capas. La funcionalidad isocianato bloqueado en la capa de sellado queda de esta manera preservada.

El producto así acabado y sucesivamente puesto con la cara decorativa hacia el exterior, sobre una pila de folios de papel Kraft impregnados con resina de fenol-formaldehído y se prensa a una temperatura de 160°C y presión de 80 kg/cm², durante 20 minutos. Durante este prensado, se produce entrecruzamiento de la resina fenólica con el isocianato bloqueado disponible en la intercara, de manera que se obtiene un enlace de tipo químico covalente que previene la infiltración de agua y agentes atmosféricos, garantizando la adherencia química entre el folio objeto de la presente patente y los folios subyacentes alcanzando un valor de resistencia a la tracción superficial superior a los 3 N/mm² (Z-Strength según DIN 52366).

Ejemplo 2

Se proporciona un folio de papel decorativo de 70 g/m² conocido en el estado de la técnica, pigmentado en masa y con impresión decorativa en la superficie. Posteriormente se sella por la cara impresa mediante aplicación por rodillo de 7 g/m² (de contenido seco) de una resina de secado físico a base uretano acrilato (i.e. primera resina en base agua), dotada de grupos curables por radiación, constituyendo una realización no limitante de las primeras dos etapas del procedimiento.

La mezcla de sellado consta de la resina en dispersión acuosa MIWON MIRAMER W8365NT con contenido de sólidos del 43 % a la cual se incorpora el monómero bifuncional hexanediol diacrilato (HDDA) en una proporción del 8 % calculado en base al contenido seco de resina. El folio así obtenido es sometido a secado físico en un horno de evaporación con chorros de aire caliente (i.e. primer curado y/o sellado).

Se impregna (i.e. cuarta etapa) el sustrato o papel por la otra cara mediante aplicación por rodillo y sacando el exceso mediante una cuchilla, siendo necesarios 35 g/m² de una resina compuesta exclusivamente de monómero HDDA curable por radiación. Esta resina (i.e. la resina aplicada en la cuarta etapa del procedimiento de la invención) presenta una viscosidad muy baja y penetra con mucha facilidad saturando completamente la parte del sustrato comprendida entre la superficie y la membrana de sellado conformada por la primera resina.

Posteriormente se expone el papel saturado en las etapas anteriores con las resinas primera y segunda a la radiación por haz de electrones, aplicando una dosis sobre la cara impregnada, de 20 kGy a 135 kV con un

contenido de oxígeno de 500 ppm en dicha cara e inertización física sobre la del sellado. En este ejemplo y después de estas etapas se bobina el semielaborado para procesarlo posteriormente en las sucesivas etapas.

Posteriormente, se aplica una resina (del mismo tipo que la descrita en la sexta etapa del ejemplo 1) pero esta vez sobre la cara donde está aplicada la primera resina. Sobre la cara impregnada con la segunda resina se aplican 5 g/m² de una tercera resina que es igual que la mezcla de sellado (i.e. la primera resina del ejemplo 1) y un secado igual al primer secado y/o curado del ejemplo 1.

Finalmente se somete el producto a una última etapa de curado mediante haz de electrones, aplicando por la cara de la etapa sexta, una dosis de 60 kGy con un voltaje de 225 kV. Todo ello se realiza en una atmósfera inerte con contenido de oxígeno inferior a 200 ppm sobre la cara de la etapa sexta, e inertización física sobre la opuesta, para obtener un curado por radiación completo y en profundidad de todas las capas. La funcionalidad isocianato bloqueado en la capa de sellado queda de esta manera preservada.

El producto así acabado y sucesivamente puesto con la cara decorativa hacia el exterior, sobre una pila de folios de papel Kraft impregnados con resina de fenol-formaldehído y se prensa a una temperatura de 160°C y presión de 80 kg/cm², durante 20 minutos. Durante este prensado, se produce entrecruzamiento de la resina fenólica con el isocianato bloqueado disponible en la intercara, de manera que se obtiene un enlace de tipo químico covalente que previene la infiltración de agua y agentes atmosféricos, garantizando la adherencia química entre el folio objeto de la presente patente y los folios subyacentes alcanzando un valor de resistencia a la tracción superficial superior a los 3 N/mm² (Z-Strength según DIN 52366).

Ejemplo 3

Sobre un papel base blanco de 80 g/m² se sella una de las caras, mediante aplicación por rodillo de 7g/m² (de contenido seco) de una resina de secado físico a base uretano acrilato, dotada de grupos curables por radiación a la cual se le añade una dispersión a base de agua de isocianato bloqueado.

En una realización práctica no limitativa, esta primera resina consiste en dispersión Lamberti ESACOTE® LX 101 con contenido de sólidos entre 34 % y 36 %, donde se incorpora Covestro Bayhydur BL2867 que es una dispersión a base agua de isocianatos bloqueados con contenido de reactivo del 38 %, de manera que la proporción del segundo producto es el 5 % respecto al contenido sólido de la resina. Se ha incorporado a la anterior mezcla en una proporción de 10 % calculado en base al contenido seco de resina, el monómero bifuncional hexanediol diacrilato (HDDA).

El subproducto obtenido es sometido a secado físico (tercera etapa de la invención) en un horno de evaporación con chorros de aire caliente a la temperatura de 100°C para no inducir reacción del isocianato bloqueado, lo que constituye una realización práctica no limitativa la tercera etapa del procedimiento de la invención.

Posteriormente, se realiza el impregnado del papel con una resina sin agua mediante aplicación por rodillo y sacando el exceso mediante una cuchilla, siendo necesarios 40g/m² de una resina compuesta de monómero HDDA y de un 20 % de pigmento blanco KRONOS 2220 a la cual se añade un 1 % de absorbedor de ultravioleta TINUVIN 400, así como un 1 % de estabilizador de la luz HALS TINUVIN 292. Esta resina presenta una viscosidad baja y penetra con mucha facilidad saturando completamente el papel.

Posteriormente se expone el papel saturado en las etapas anteriores con las resinas primera y segunda a la radiación por haz de electrones, aplicando una dosis sobre la cara impregnada, de 20 kGy a 200 kV con un contenido de oxígeno de 500 ppm en dicha cara e inertización física sobre la del sellado.

A continuación, se imprime sobre la cara que contiene la segunda resina mediante una impresora digital con tintas fotoactivables que contienen pigmentos inorgánicos, y se cura parcialmente la imagen impresa mediante exposición a la radiación ultravioleta, de forma que al curar, se fija la imagen sobre el folio, pero a la vez, permanecen activos grupos reactivos para que puedan realizar enlaces covalentes con la siguiente capa.

Sobre el material anteriormente preparado y por la cara que ha sido impresa, se aplica una capa (i.e. aplicación de una tercera resina) de 80 g/m² de resina uretano acrilato Ebecryl 4680 aditivada con un 1 % de Tinuvin 400 + 1 % de estabilizador de luz HALS Tinuvin 292 y diluida con monómero HDDA hasta conseguir una viscosidad de aplicación de 2000 mPa·s a 25°C medida a la velocidad de cizalla de 1000 s⁻¹.

Finalmente se somete el producto a una última etapa de curado mediante haz de electrones, aplicando por la cara de la etapa sexta, una dosis de 60 kGy con un voltaje de 200 kV. Todo ello se realiza en una atmósfera inerte con contenido de oxígeno inferior a 200 ppm sobre la cara de la etapa sexta, e inertización física sobre la opuesta, para obtener un curado por radiación completo y en profundidad de todas las capas. La funcionalidad isocianato bloqueado en la capa de sellado queda de esta manera preservada.

El producto así acabado y sucesivamente puesto con la cara decorativa hacia el exterior, sobre una pila de folios

de papel Kraft impregnados con resina de fenol-formaldehído y se prensa a una temperatura de 160°C y presión de 80 kg/cm², durante 20 minutos. Durante este prensado, se produce entrecruzamiento de la resina fenólica con el isocianato bloqueado disponible en la intercara, de manera que se obtiene un enlace de tipo químico covalente que previene la infiltración de agua y agentes atmosféricos, garantizando la adherencia química entre el folio objeto de la presente patente y los folios subyacentes alcanzando un valor de resistencia a la tracción superficial superior a los 3 N/mm² (Z-Strength según DIN 52366).

Ejemplo 4

Un folio de papel base blanco de 80 g/m² conocido en el estado de la técnica, pigmentado en masa, se sella por una cara mediante aplicación por rodillo de 7 g/m² (de contenido seco) de una resina de secado físico a base uretano acrilato (i.e. primera resina en base agua), dotada de grupos curables por radiación, constituyendo una realización no limitante de las primeras dos etapas del procedimiento.

La mezcla de sellado consta de la resina en dispersión acuosa MIWON MIRAMER W8365NT con contenido de sólidos del 43 % donde se incorpora el monómero bifuncional hexanediol diacrilato (HDDA) en una proporción del 8 % calculado en base al contenido seco de resina. Esta capa de resina permite lograr una doble función, por un lado crear una membrana para evitar que la impregnación traspase, y por otro, preparar la superficie exterior para su posterior etapa de impresión. Esta fina capa, por su composición química, permite lograr una ligera penetración de la tinta en la superficie, ayudando a que ésta se fije mejor. El folio así obtenido es sometido a secado físico en un horno de evaporación con chorros de aire caliente.

Posteriormente, se realiza el impregnando del papel con la resina sin agua mediante aplicación por rodillo y sacando el exceso mediante una cuchilla, siendo necesarios 40 g/m² de una resina compuesta de monómero HDDA y de 20 % de pigmento blanco KRONOS 2220 a la cual se añade un 1 % de absorbedor de ultravioleta TINUVIN 400, así como un 1 % de estabilizador de la luz HALS TINUVIN 292. Esta resina presenta una viscosidad baja y penetra con mucha facilidad saturando completamente el papel.

Posteriormente se expone el papel saturado en las etapas anteriores con las resinas primera y segunda a la radiación por haz de electrones, aplicando una dosis sobre la cara impregnada, de 20 kGy a 135 kV con un contenido de oxígeno de 500 ppm en dicha cara e inertización física sobre la del sellado. Después de estas etapas se bobina el semielaborado para procesarlo posteriormente en las sucesivas etapas.

A continuación, se imprime sobre la cara que contiene la primera resina mediante una impresora digital con tintas fotoactivables que contienen pigmentos inorgánicos, y se cura parcialmente la imagen impresa mediante exposición a la radiación ultravioleta, de forma que al curar, se fija la imagen sobre el folio, pero a la vez, permanecen activos grupos reactivos para que puedan realizar enlaces covalentes con la siguiente capa.

Sobre el material anteriormente preparado y por la cara que ha sido impresa, se aplica una capa (i.e. aplicación de una tercera resina) de 80 g/m² de resina uretano acrilato Ebecryl 4680 aditivada con un 1 % de Tinuvin 400 + 1 % de estabilizador de luz HALS Tinuvin 292 y diluida con monómero HDDA hasta conseguir una viscosidad de aplicación de 2000 mPa·s a 25°C y medida a la velocidad de cizalla de 1000 s⁻¹. Sobre la cara donde está aplicada la segunda resina se aplican 5 g/m² de una tercera resina que es igual que la mezcla de sellado (i.e. la primera resina) del ejemplo 1 y un secado igual al primer secado y/o curado del ejemplo 1.

Finalmente se somete el producto a una última etapa de curado mediante haz de electrones, aplicando por la cara de la etapa sexta, una dosis de 60 kGy con un voltaje de 225 kV. Todo ello se realiza en una atmósfera inerte con un contenido de oxígeno inferior a 200 ppm sobre la cara de la etapa sexta, e inertización física sobre la opuesta, para obtener un curado por radiación completo y en profundidad de todas las capas. La funcionalidad isocianato bloqueado en la capa de sellado queda de esta manera preservada.

El producto así acabado y sucesivamente puesto con la cara decorativa hacia el exterior, sobre una pila de folios de papel Kraft impregnados con resina de fenol-formaldehído y se prensa a una temperatura de 160°C y presión de 80 kg/cm², durante 20 minutos. Durante este prensado, se produce entrecruzamiento de la resina fenólica con el isocianato bloqueado disponible en la intercara, de manera que se obtiene un enlace de tipo químico covalente que previene la infiltración de agua y agentes atmosféricos, garantizando la adherencia química entre el folio objeto de la presente patente y los folios subyacentes alcanzando un valor de resistencia a la tracción superficial superior a los 3 N/mm² (Z-Strength según DIN 52366).

Ejemplo 5

Un folio de papel blanco decorativo de 80 g/m² conocido en la técnica tradicional, pigmentado en masa, se sella por una cara mediante aplicación por rodillo de 8 g/m² de una resina con un 100 % de sólidos activable por radiación.

La mezcla de resina para sellado se compone de poliéster acrilato tetrafuncional MIWON Miramer P2291 diluido

en monómero bifuncional HDDA a la viscosidad de 1000 mPa·s a 25°C medida a la velocidad de cizalla de 1000 s⁻¹. A la mezcla se incorpora 5 % de isocianato bloqueado 100 % sólidos Covestro Desmodur BL1100/1 y un 3 % de fotoiniciador de superficie CIBA Darocure 1173 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone (CAS n.º 7473-98-5).

El folio así obtenido es sometido a secado actínico parcial en su superficie mediante radiación ultravioleta, teniendo especial cuidado para que las temperaturas durante dicha exposición no induzcan la reacción del isocianato bloqueado. Se impregna el sustrato por la otra cara mediante aplicación por rodillo y sacando el exceso mediante una cuchilla, siendo necesarios 40 g/m² de una resina compuesta exclusivamente de monómero HDDA curable por radiación (i.e. impregnación de la segunda resina)

Posteriormente se expone el papel saturado en las etapas anteriores con las resinas primera y segunda a la radiación por haz de electrones, aplicando una dosis sobre la cara impregnada, de 20 kGy a 200 kV con un contenido de oxígeno de 500 ppm en dicha cara e inertización física sobre la del sellado. Después de estas etapas se bobina el semielaborado para procesarlo posteriormente en las sucesivas etapas.

Sobre el material anteriormente preparado y por la cara opuesta a la que contiene la resina de sellado, se aplica una capa de 50 g/m² de resina uretano acrilato EBECRYL 284 diluida con monómero HDDA y 8 % pigmento amarillo óxido Lanxess Bayferrox 3910 hasta conseguir una viscosidad de aplicación de 2200 mPa·s a 25°C medida a la velocidad de cizalla de 1000 s⁻¹.

Sobre la cara de un folio de BOPET de tipo "release-foil" que tiene una microestructura, se aplica una capa de 50 g/m² de resina uretano acrilato EBECRYL 284 con un 25 % de nanopartículas nanocryl, y aditivada con 1 % de Tinuvin 400 + 1 % de estabilizador de luz HALS Tinuvin 292 y diluida con monómero HDDA hasta conseguir una viscosidad de aplicación de 2200 mPa·s a 25°C medida a la velocidad de cizalla de 1000 s⁻¹. Las superficies mojadas de ambos folios se ponen en contacto mediante una calandra para a continuación someterse al curado mediante haz de electrones.

Finalmente se somete el producto a una última etapa de curado mediante haz de electrones, aplicando por la cara de la etapa sexta, una dosis de 60 kGy con un voltaje de 225 kV. Todo ello se realiza en condiciones de inertización física sobre ambas caras, para obtener un curado por radiación completo y en profundidad de todas las capas. La funcionalidad isocianato bloqueado en la capa de sellado queda de esta manera preservada. Al separar el PET, se observa que nuestro folio ha adoptado dicha microestructura, y que permanece incluso si se somete posteriormente a prensado con temperaturas y presión elevadas.

El producto así acabado y sucesivamente puesto con la cara decorativa hacia el exterior, sobre una pila de folios de papel Kraft impregnados con resina de fenol-formaldehído y se prensa a una temperatura de 160°C y presión de 80 kg/cm², durante 20 minutos. Durante este prensado, se produce entrecruzamiento de la resina fenólica con el isocianato bloqueado disponible en la intercara, de manera que se obtiene un enlace de tipo químico covalente que previene la infiltración de agua y agentes atmosféricos, garantizando la adherencia química entre el folio objeto de la presente patente y los folios subyacentes alcanzando un valor de resistencia a la tracción superficial superior a los 3 N/mm² (Z-Strength según DIN 52366).

Ejemplo 6

Un folio de papel decorativo de 80g/m² conocido en la técnica tradicional, pigmentado en masa y con impresión decorativa en la superficie, se sella por la cara opuesta al diseño mediante aplicación por rodillo de 7g/m² (de contenido seco) de una resina de secado físico a base uretano acrilato, dotada de grupos curables por radiación. La resina de sellado consta de una dispersión de Lamberti ESACOTE® LX 101 con contenido de sólidos entre 34 % y 36 %.

Se ha incorporado a la anterior mezcla en una proporción de 6 % calculado en base al contenido seco de resina, el monómero bifuncional hexanediol diacrilato (HDDA), así como un 4 % calculado en base al contenido seco de resina, de un monómero monofuncional con funcionalidad hidroxilada (-OH). El folio así obtenido es sometido a secado físico en un horno de evaporación con chorros de aire caliente.

Se impregna el sustrato por la otra cara mediante aplicación por rodillo y sacando el exceso mediante una cuchilla, siendo necesarios 40 g/m² de una resina compuesta exclusivamente de monómero HDDA curable por radiación a la cual se añade un 1 % de absorbedor de ultravioleta Tinuvin 400, así como un 1 % de estabilizador de la luz HALS Tinuvin 292. Esta resina presenta una viscosidad muy baja y penetra con mucha facilidad saturando completamente el papel.

Posteriormente se expone el papel saturado en las etapas anteriores con las resinas primera y segunda a la radiación por haz de electrones, aplicando una dosis sobre la cara impregnada, de 20 kGy a 200 kV con un contenido de oxígeno de 500 ppm en dicha cara e inertización física sobre la del sellado. Después de estas etapas se bobina el semielaborado para procesarlo posteriormente en las sucesivas etapas.

Sobre el material anteriormente preparado y por la cara que ha sido impresa, se aplica una capa (i.e. aplicación de una tercera resina) de 80 g/m² de resina uretano acrilato Ebecryl 4680 aditivada con un 1 % de Tinuvin 400 + 1 % de estabilizador de luz HALS Tinuvin 292 y diluida con monómero HDDA hasta conseguir una viscosidad de aplicación de 2000 mPa·s a 25°C medida a la velocidad de cizalla de 1000 s⁻¹.

5 Finalmente se somete el producto a una última etapa de curado mediante haz de electrones, aplicando por la cara de la etapa sexta, una dosis de 60 kGy con un voltaje de 200 kV. Todo ello se realiza en una atmósfera inerte con contenido de oxígeno inferior a 200 ppm sobre la cara de la etapa sexta, e inertización física sobre la opuesta, para obtener un curado por radiación completo y en profundidad de todas las capas.

10 El producto realizado en este ejemplo se adhiere mediante el uso de un adhesivo poliuretánico termofusible reactivo a la humedad (PUR), sobre un panel de nido de abeja de aluminio, y en este ejemplo, se recubre también un perfil cuadrado de aluminio a juego. Se obtiene un enlace de tipo químico covalente entre el adhesivo de poliuretano reactivo y los grupos de funcionalidad -OH que garantiza una excelente adhesión que previene la infiltración de agua y aporta una gran resistencia a los agentes atmosféricos, garantizando la cohesión mecánica entre el laminado objeto de la presente patente y los soportes a los que se ha adherido.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de un folio decorativo que comprende la ejecución de:
 - 5 una primera etapa de proporcionar un sustrato;
 - una segunda etapa de sellado de una de las caras del sustrato con una primera resina configurada para generar una capa superficial impermeabilizada en un lado sin rellenar el interior del sustrato;
 - una tercera etapa de secado y/o curado de la cara sellada con la primera resina;
 - 10 una cuarta etapa de impregnar el sustrato con una resina sin agua que contiene grupos funcionales curables por radiación, por la cara del sustrato opuesta a la cara sellada con la primera resina con una cantidad suficiente para saturar el sustrato mediante la impregnación;
 - una quinta etapa de curado del subproducto obtenido en las etapas anteriores;
 - una sexta etapa de aplicar una o varias capas de una resina o resinas a una de las dos caras del subproducto obtenido en las etapas anteriores, donde al menos una resina contiene grupos
 - 15 funcionales curables por radiación; y
 - una séptima etapa de secado y/o curado del folio resultante de todas las etapas anteriores.
2. El procedimiento de la reivindicación 1 donde el sustrato consiste en:
 - un papel de base celulósica con un gramaje comprendido entre 25 g/m² y 200 g/m², preferentemente
 - 20 comprendido entre 50 g/m² y 140 g/m² y más preferentemente entre 60 g/m² y 120 g/m²; o
 - un textil no tejido con un gramaje comprendido entre 5 g/m² y 100 g/m², preferentemente comprendido entre 10 g/m² y 60 g/m² y más preferentemente entre 15 g/m² y 50 g/m².
3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 donde:
 - 25 la primera resina es de un tipo seleccionado entre: secado físico, curable por radiación, de polimerización inducida por iniciadores térmicos, de reticulación entre grupos hidroxilados e isocianatos libres y/o bloqueados o una combinación entre cualquiera de los anteriores;
 - y donde dicha primera resina, además:
 - en el caso de estar configurada para promover la adherencia tiene un gramaje comprendido entre 1 g/m²
 - 30 y 30 g/m², preferentemente comprendido entre 2 g/m² y 25 g/m² y más preferentemente entre 5 g/m² y 20 g/m²; o
 - en el caso de estar configurada para actuar como adhesivo tiene un gramaje comprendido entre 1 g/m² y 80 g/m², preferentemente comprendido entre 20 g/m² y 60 g/m², más preferentemente entre 25 g/m² y 55 g/m²; con una cantidad de resina que penetra en el sustrato comprendida entre 1 y 30 g/m², preferiblemente entre 1 y 25 g/m² y más preferiblemente de 1 a 15 g/m².
 - 35
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 3 donde en la tercera etapa se realiza un proceso de secado y/o curado mediante al menos un proceso seleccionado entre: curado mediante radiación ultravioleta, radiación mediante haz de electrones, secado físico.
- 40 5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 4 donde en la cuarta etapa, los grupos funcionales de curado por radiación van acompañados de iniciadores térmicos, y/o con grupos hidroxilados e isocianatos libres y/o bloqueados.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 4 donde la resina de la cuarta etapa contiene al menos un 50 % de monómeros con grupos acrilatos y/o metacrilatos insaturados, preferentemente más del 75 % y más preferentemente más de un 85 %.
- 45 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 6 donde en la quinta etapa se realiza un curado mediante haz de electrones, con una dosis de entre 1-90 kGy preferentemente comprendida entre 10-80 kGy, más preferentemente entre 20-60 kGy, con un voltaje comprendido entre 80-300 kV preferentemente comprendido entre 100-300 kV, más preferentemente entre 120-250 kV, con un contenido de oxígeno que puede variar desde valores mínimos obtenibles con la técnica de inertización física, hasta concentraciones del contenido natural de oxígeno del aire.
- 50 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el curado se lleva a cabo en una atmósfera inerte parcialmente enriquecida de oxígeno, pudiendo incluso llevarse a cabo sin inertización, de manera que el oxígeno inhiba parcial o totalmente el curado superficial en al menos una de las dos caras del folio.
- 55 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende una etapa opcional de impresión de diseños decorativos en una cualquiera de las caras, ejecutable tras la quinta etapa de curado y antes de la sexta etapa de aplicar una o varias capas de una resina o resinas curables por radiación.
- 60 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en la que se emplea una impresora digital, y se cura parcialmente la tinta, mediante radiación ultravioleta y/o haz de electrones; y donde, al curar parcialmente, se fija la imagen sobre el folio decorativo, pero a su vez, se mantiene activa al menos una parte de grupos reactivos superficiales configurados para realizar enlaces covalentes con la subsiguiente capa de la sexta etapa.
- 65

11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende una etapa opcional de aplicar una o varias capas de resina o resinas promotoras de adherencia y/o adhesivas, antes o después de la sexta etapa; y donde dicha capa o capas de resina o resinas promotoras de adherencia y/o adhesivas se aplica o aplican en la cara opuesta a la cara donde se ha ejecutado, o se ejecutará, la sexta etapa, sometiéndose posteriormente, si es necesario, a una etapa de secado y/o curado.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 donde:
la capa o capas de resina o resinas promotoras de adherencia y/o adhesivas son de un tipo seleccionado entre: de secado físico, de curado por radiación, de polimerización inducida por iniciadores térmicos, de reticulación entre grupos hidroxilados e isocianatos bloqueados, o una combinación entre cualquiera de los tipos anteriores; donde si dicha resina o resinas están configuradas para promover la adherencia, tienen un gramaje comprendido entre 1 g/m² y 30 g/m², preferentemente comprendido entre 2 g/m² y 25 g/m², y más preferentemente entre 2 g/m² y 10 g/m²; o
donde si dicha resina o resinas están configuradas para actuar como adhesivo, tienen un gramaje comprendido entre 10 g/m² y 80 g/m², preferentemente comprendido entre 20 g/m² y 60 g/m², y más preferentemente entre 25 g/m² y 55 g/m²
13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 donde en la séptima etapa se realiza un curado mediante haz de electrones, con una dosis de entre 1-90 kGy preferentemente comprendida entre 10 kGy y 80 kGy, más preferentemente entre 20 kGy y 60 kGy con un voltaje comprendido entre 80 kV y 300 kV preferentemente comprendido entre 100 kV y 300 kV, más preferentemente entre 150 kV y 250 kV, realizándose en condiciones de inertización física, o bien una atmósfera inerte con una presencia de oxígeno por debajo de 1000 ppm, preferentemente por debajo de 500 ppm, y más preferentemente por debajo de los 200 ppm.
14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 donde los componentes curables por radiación se han seleccionado del grupo de acrilatos y metacrilatos insaturados.
15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 donde los componentes curables por radiación de la etapa sexta están compuestos de un oligómero de epoxi acrilato, preferiblemente un oligómero de poliéster acrilato, y en particular un oligómero de uretano acrilato o los oligómeros correspondientes de metacrilato, como prepolímeros capaces de polimerización por radiación, y si es apropiado diluyendo con monómeros acrilatos mono y/o polifuncionales y/o sus correspondientes metacrilatos.
16. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, donde el prepolímero de la etapa sexta, es un oligómero alifático de uretano acrilato, que ha sido diluido convenientemente con un monómero diacrilato o triacrilato.
17. Uso del folio decorativo obtenido de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en un panel seleccionado entre: panel HPL, panel CPL o elemento plano o curvo 2D recubierto con Finish-Foil.