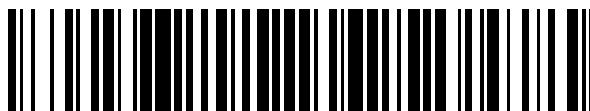


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 554**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00 (2006.01)
B05D 7/08 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
B05D 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2009 E 09075121 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2138546**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de superficies resistentes al desgaste y resistentes al rayado**

30 Prioridad:

24.06.2008 DE 102008029723

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2013

73 Titular/es:

**FLOORING TECHNOLOGIES LTD. (100.0%)
PORTICO BUILDING MARINA STREET
PIETA PTA 9044, MT**

72 Inventor/es:

Los inventores han renunciado a ser mencionados

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 423 554 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 para la fabricación de superficies resistentes al desgaste y resistentes al rayado

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de superficies resistente al rayado según la reivindicación 1 y a una adición para una laca o una resina sintética según la reivindicación 11.

Las superficies resistentes al rayado, resistentes al desgaste se desean en muchos sectores en el procesamiento de planchas de materia derivada de la madera tales como planchas de madera contrachapada, de virutas, OSB, HDF o MDF para obtener suelos, paneles de pared, superficies de trabajo, planchas para muebles. Las planchas de materia derivada de la madera tienen superficies decorativas que se protegen mediante aplicación de capas de protección frente al desgaste. Como capas de protección frente al desgaste se usan lacas de curación mediante rayos UV o de electrones tales como resina acrílica, resina epoxídica o resinas de melamina.

Además de materias derivadas de la madera, es deseable sin embargo también dotar madera, por ejemplo para parquet y revestimientos de suelo, de superficies resistentes al rayado.

Para la mejora de las propiedades con respecto a la resistencia al desgaste pueden incorporarse en estas capas de resina partículas adecuadas en el intervalo de tamaño de 50 nm a 150 μm . A este respecto se mejora mediante partículas más grandes la resistencia a la abrasión y mediante partículas más pequeñas la resistencia al rayado. Como partículas con diámetro pequeño se usan nanopartículas de carburo de silicio, dióxido de silicio y óxido de α -aluminio o diamante.

A pesar de las adiciones, con el uso aparecen problemas de desgaste pero también de ensuciamiento que básicamente no cuestionan el uso de tales adiciones, sin embargo dejan al usuario una sensación negativa. Esta sensación aparece en particular en aquellos productos que tienen un alto grado de brillo en intervalos de 80 a 100 puntos de brillo. Como procedimiento de prueba se usa para la medición del grado de brillo la norma EN ISO 2813 (geometría de medición 20 y 60°).

En la solicitud por desgaste, en este caso concretamente la solicitud por rayado debe diferenciarse entre dos tipos de solicitud distinta. Por un lado se trata de una solicitud por rayado masiva mediante por ejemplo un objeto metálico afilado o una piedra. Por otro lado se trata de una solicitud abrasiva, tal como se produce ésta mediante arena fina en los zapatos. Para mantener lo más vistosa posible una superficie de laca brillante como revestimiento de suelo, ésta debe tener tanto una buena resistencia al macrorrayado como una buena resistencia al microrrayado.

Para la mejora de la resistencia al rayado, en particular de la resistencia al microrrayado de las superficies de planchas de materia derivada de la madera se sabe incorporar en la capa de laca más alta o las capas de laca más altas, con las que las planchas de materia derivada de la madera se sellan, partículas de dióxido de silicio u óxido de aluminio en el intervalo de tamaño nanométrico. La resistencia al macrorrayado se consigue en la/las capa de laca/capas de laca en particular mediante el uso de lacas que pueden reticularse mediante curado con radiación rica en energía, por ejemplo radiación de electrones/UV.

Los resultados obtenidos con respecto a la resistencia al rayado se expresan o bien en Newton, realizándose a este respecto la prueba según la norma DIN EN 438 Tl. 2ª sección o en la disminución del grado de brillo o la revisión visual con respecto a rasguños según la denominada prueba de Martindale (norma DIN EN ISO 12947:04/1999 o IHD W-445, versión mayo 2007). El estado de la técnica con respecto a la mejora de la resistencia al microrrayado nombra actualmente el uso de nanopartículas de dióxido de silicio en lacas. Éste conduce generalmente a mejores resultados con respecto a lacas sin nanopartículas adicionales. Sin embargo, en muchos casos de aplicación las solicitudes son tan altas que el alto grado de brillo deseado se pierde rápidamente durante el uso de los productos finales por ejemplo en la zona de suelo.

Por el documento WO 2007/046357 A1 (documento EP 1 947 155 A1) se conoce una composición que contiene partículas de TiO_2 , SnO_2 y SiO_2 que pueden estar revestidas adicionalmente con SiO_2 y ZrO_2 . La superficie de estas partículas revestidas puede modificarse adicionalmente con silanos orgánicos. Esta composición se usa para el revestimiento de materiales de lentes plásticos.

La invención se basa en el objetivo de desarrollar un procedimiento con el que se obtengan madera o planchas de materia derivada de la madera tales como planchas de madera contrachapada, de virutas, OSB, HDF o MDF con un alto grado de brillo que dure mucho tiempo o una alta resistencia al rayado.

De acuerdo con la invención se consigue el objetivo mediante las características representativas de la reivindicación 1.

Correspondientemente, el procedimiento para la fabricación de superficies resistentes al desgaste, resistentes al rayado sobre planchas de materia derivada de la madera, tales como planchas de madera contrachapada, de virutas, OSB, MDF o HDF o sobre madera, en particular para parquet o revestimientos de suelo, está caracterizado porque las superficies resistentes al desgaste de varias capas de una laca o resina sintética reticulable mediante

- rayos UV o de electrones con adiciones de nanopartículas de mezclas de dióxido de zirconio y dióxido de silicio, que contienen cantidades del 10 % al 80 % en peso de dióxido de zirconio con tamaños de grano promedio de 5 nm a 30 nm, se tratan previamente antes de la incorporación en la laca con un silano a temperaturas de 20 °C a 70 °C durante un espacio de tiempo de 60 a 180 minutos y se añaden en cantidades del 5 % al 30 % en peso a la laca o resina sintética.
- El mantenimiento por más tiempo de un alto grado de brillo con alta sollicitación mediante una mejora de la resistencia al microrrayado se consigue mediante la adición de una mezcla de partículas en el intervalo nanométrico de dióxido de zirconio y dióxido de silicio en la/las capa de laca más alta/capas de laca más altas o capas de la resina sintética. Las nanopartículas de dióxido de zirconio se añaden en cantidades del 10 % al 80 % en peso de dióxido de zirconio en la mezcla de óxidos. Ciertos intervalos de cantidad preferentes de dióxido de zirconio se encuentran en del 40 % al 70 % en peso y en particular en del 50 % al 65 % en peso.
- La mezcla de dióxido de zirconio/dióxido de silicio se añaden en cantidades del 5 % al 30 % en peso, preferentemente del 10 % al 25 % en peso y en particular del 15 % al 22 % en peso a las lacas usadas o resinas sintéticas.
- El tamaño de partícula promedio (tamaño de grano) se encuentra en el intervalo de 5 nm a 30 nm, preferentemente de 10 nm a 25 nm y en particular de 11 nm a 20 nm, pudiéndose añadir las partículas con las dimensiones más pequeñas a las capas de laca más altas. Se consiguen propiedades especialmente buenas con respecto a la resistencia al microrrayado cuando la laca para la capa de protección frente al desgaste se realiza en varias etapas con un curado parcial de la capa recién aplicada.
- De acuerdo con el presente procedimiento se secan o se curan al menos parcialmente las capas de laca o resina sintética.
- El resultado con respecto a la resistencia al microrrayado puede influirse también mediante la variación de la cantidad de adición de la mezcla de partículas en las capas que van a aplicarse individuales.
- Para la mejora de la incorporación o retención de las nanopartículas añadidas a la laca de la mezcla de dióxido de zirconio/dióxido de silicio pueden tratarse previamente éstas en una configuración especial de la invención con un silano. Como silanos pueden usarse siloxanos tales como por ejemplo trimetilsiloxanos. Es especialmente adecuado metacriloxipropil-trimetilsiloxano o acriloxipropiltrimetilsiloxano.
- En una variante del presente procedimiento se hidroliza el silano usado en el pretratamiento por medio de un ácido.
- La resina sintética usada en el procedimiento es preferentemente una resina de melamina, una resina de urea, una resina fenólica, una resina epoxídica o mezcla de al menos dos de estas resinas.
- Igualmente es posible usar adicionalmente acrilatos con hasta el 5 % en peso.
- Las superficies de laca (o eventualmente superficies de resina sintética) obtenidas con las mezclas de óxidos usadas de acuerdo con los ejemplos de realización apenas muestran también en caso de fuerte carga frotante, por ejemplo, según la prueba de Martindale, una disminución de los altos puntos de brillo y son excelentemente adecuadas por ejemplo para revestimientos de suelo con recorrido intenso. La modificación del grado de brillo como valor de medición para la resistencia al rayado en el procedimiento anteriormente mencionado, que se obtiene con las mezclas de acuerdo con la invención, se encuentra en como máximo 5 puntos de brillo con una geometría de medición de 85°.
- Una explicación en más detalle del procedimiento de prueba según Martindale se realizará por medio de ejemplos. El procedimiento de prueba que se usa en particular para la prueba de superficies de laca, se designa también como prueba de frotación (norma DIN EN ISO 12947, parte 1). A continuación se somete a prueba según el procedimiento A (medio de prueba SB 7447, presión de apriete 6 N, movimiento de Lissajous 5 LB) una modificación del grado de brillo en comparación con la superficie de partida tras una carga frotante mediante un estropajo Scotch-Brite. Los resultados obtenidos se mencionan en los ejemplos.
- La invención se explicará en más detalle a continuación por medio de un ejemplo de realización.
- Sobre una plancha de fibras de madera MDF se aplicó de manera conocida una película decorativa de resina sintética y se curó. Sobre la plancha de fibras de madera MDF así preparada se aplicó entonces la capa de protección frente al desgaste de acuerdo con la invención. Para ello se aplicaron sucesivamente tres capas de una laca de resina acrílica curable mediante UV en cantidades de 80 g/m² en la primera y segunda capa y de 30 g/m². A este respecto, la laca para la tercera capa contiene aproximadamente el 20 % en peso de nanopartículas. La mezcla de dióxido de zirconio/dióxido de silicio usada de acuerdo con la invención era una mezcla 60:40. El grado de brillo que se obtuvo con la mezcla de acuerdo con la invención se encontraba con una geometría de medición de 60° a 89,5 puntos de brillo.
- Para la prueba de la resistencia al rayado en comparación con capas de protección frente al desgaste conocidas

sobre planchas de fibras de madera, se sometieron las superficies a la prueba de frotación según la norma EN ISO 12947, parte 1.

5 Se obtuvieron como resultado los siguientes valores. Las superficies de laca conocidas con nanopartículas de dióxido de silicio tenían antes de la prueba de frotación un grado de brillo de 90,5 puntos de brillo y 50,7 puntos de brillo tras la carga frotante. La superficie de laca según el ejemplo 1 mostraba antes de la carga frotante un grado de brillo de 89,5 puntos de brillo y tras la carga frotante de 86,5 puntos de brillo (geometría de medición respectivamente 60°). Se prescinde del dato de valores de medición en una geometría de medición de 20°.

10 En una configuración especial de la invención se tratan previamente las nanopartículas antes de la aplicación de la laca con un silano. Para ello se suspenden las mezclas de óxidos en primer lugar en triacrilato de trimetilo y la suspensión se agita durante 15 min. A continuación se añade a esta dispersión un 50 % en peso, con respecto a la cantidad usada de mezcla de óxidos, metacriloxipropiltrimetoxisilano. A la dispersión así obtenida se le añaden 0,1 mol de ácido clorhídrico y la dispersión se agita otra vez durante 120 min, manteniéndose la temperatura a como máximo 70 °C.

15 Mediante este pretratamiento pudieron incorporarse y retenerse las nanopartículas especialmente bien en las capas de laca.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de superficies resistentes al desgaste y resistentes al rayado sobre planchas de materia derivada de madera, tales como planchas de madera contrachapada, de virutas, OSB, MDF o HDF o sobre madera, en particular para parquet o revestimientos de suelo,
- 5 **caracterizado porque** las superficies resistentes al desgaste de varias capas de una laca o resina sintética reticulable mediante rayos UV o de electrones con adiciones de nanopartículas de mezclas de dióxido de zirconio y dióxido de silicio, que contienen cantidades del 10 % al 80 % en peso de dióxido de zirconio con tamaños de grano promedio de 5 nm a 30 nm, se tratan previamente antes de la incorporación a la laca con un silano a temperaturas de 20 °C a 70 °C durante un espacio de tiempo de 60 a 180 minutos y se añaden en cantidades del 5 % al 30 % en
- 10 peso a la laca o resina sintética.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los tamaños de grano promedio del dióxido de zirconio se encuentran en el intervalo de 10 nm a 25 nm.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** los tamaños de grano promedio del dióxido de zirconio se encuentran en el intervalo de 11 nm a 20 nm.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las adiciones de nanopartículas se añaden en cantidades del 10 % al 25 % en peso a la laca o la resina sintética.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** las adiciones de nanopartículas se añaden en cantidades del 15 % al 22 % en peso a la laca o la resina sintética.
- 20 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se secan o se curan al menos parcialmente capas de laca o de resina sintética.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la aplicación de la siguiente capa de laca o de la siguiente capa de resina sintética se realiza tras el curado parcial de la capa aplicada previamente.
- 25 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como silano se usan siloxanos.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** como silano se usan trimetilsiloxanos.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** como silano se usa acriloxipropiltrimetilsiloxano.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el silano usado en el pretratamiento se hidroliza por medio de un ácido.
- 30 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como resina sintética se usa una resina de melamina, una resina de urea, una resina fenólica, una resina epoxídica o mezcla de al menos dos de estas resinas.
13. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por** el uso adicional de acrilatos con hasta el 5 % en peso.