

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 725**

51 Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C09D 163/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2000 E 00972486 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 1290051**

54 Título: **Composiciones a base de resinas emulsionadas reticulables por UV y su aplicación como capa de barniz para revestimientos de suelos y paredes**

30 Prioridad:

15.06.2000 EP 00870129

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

02.04.2014

73 Titular/es:

**TARKETT GDL S.A. (100.0%)
ZL ESELBORN - LENTZWEILER 2 OP DER SANG
9779 LENTZWEILER, LU**

72 Inventor/es:

**DAO VIET, DUNG;
HOUBA, GABRIEL y
SIMON, JEAN-YVES**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 452 725 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

Composiciones a base de resinas emulsionadas reticulables por UV y su aplicación como capa de barniz para revestimientos de suelos y paredes.

5

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a nuevas composiciones de resinas emulsionadas del tipo poliuretanos u otros, reticulables por UV y que permiten, si se desea, una fácil incorporación de aditivos y que son fáciles de realizar.

10

Se refiere asimismo a la aplicación de dichas composiciones con unos aditivos, como capa de barniz para mejorar entre otras las propiedades de desgaste y de resistencia a la suciedad y el control del nivel de brillo de los revestimientos de suelos y de paredes.

15 Antecedentes tecnológicos de la invención

Numerosos revestimientos de suelos o de paredes se presentan en forma de tiras o de losas que se obtienen mediante diferentes técnicas, en particular por recubrimiento, recurriendo a diferentes materias sintéticas, tales como las resinas de PVC o semi-sintéticas, tales como el linóleo. Estos productos reciben generalmente unas capas de protección y en particular un barniz para satisfacer mejor a las exigencias de utilización.

20

Este barniz debe ser transparente para no cubrir la decoración subyacente, debe ser estable para evitar modificaciones de coloración a lo largo del tiempo y debe presentar buenas características de resistencia al desgaste y a la suciedad.

25

Generalmente, se aplica para formar una película muy delgada con el fin de preservar los efectos de relieve que generalmente se busca obtener sobre el producto terminado, en particular por graneado químico o mecánico.

30

Se aprovecha generalmente la aplicación del barniz para incorporar unos aditivos o cargas, mejorando el aspecto o las propiedades del producto.

35

Estos productos de carga, tales como la alúmina, presentan generalmente unas masas específicas elevadas y es difícil realizar y conservar una dispersión homogénea. Dado que estos productos ejercen su función esencialmente en la superficie, se comprenderá que no es deseable una decantación de las cargas, incluso para una capa delgada de barniz.

40

La utilización de resinas de tipo poliuretano ha resultado ser particularmente interesante debido a sus propiedades intrínsecas, en particular a causa de la posibilidad de reticularlas fácil y rápidamente por radiación UV.

45

La reticulación UV se ha impuesto cada vez más en aplicaciones tales como revestimientos sobre materias plásticas, la madera y los laminados, el papel, el metal, el cuero, los textiles, etc.

50

Es frecuente asimismo en particular en las tintas y los adhesivos. Por ejemplo, el documento GB 2 256 874 describe unas composiciones fotoendurecibles que comprenden un ligante fotopolimerizable que comprende un oligómero de acrilato de poliuretano multifuncional viable en agua, un monómero de acrilato multifuncional, agua, un monómero de éter de vinilo, y un fotoiniciador radicalario, que se pueden utilizar en forma de barniz, de laca o de tinta. Por otra parte, el documento JP 9137081 describe una composición en forma de emulsión que comprende de 10 a 70 partes en peso de un mono- o poli-penta-eritritol (met)acrilato, de 5 a 50 partes en peso de un poli-(met)acrilato de uretano que comprende por lo menos dos enlaces dobles polimerizables por vía radicalaria, de 0 a 50 partes en peso de un monómero u oligómero polimerizable por vía radicalaria, de 0,1 a 10 partes por peso de un fotoiniciador, de 2 a 24 partes en peso de un surfactante polimerizable por vía radicalaria con 0 a 30 partes en peso de un absorbente de UV, de 0 a 5 partes en peso de un foto estabilizador a base de amina sustituida, y de 10 a 900 partes en peso de agua.

55

La reticulación por UV, comparada con otros tipos de reticulación, presenta un gran número de ventajas, entre las cuales se pueden citar la mayor productividad resultante de una mayor velocidad y de una menor energía, la compacidad de las instalaciones y una mejor protección del entorno a causa de la supresión total o de la reducción drástica de la cantidad de disolventes necesaria, y de su menor toxicidad.

60

Sin embargo, la aplicación de ciertas resinas es difícil, en particular en caso de incorporación de aditivos con la ayuda de cargas minerales u otras.

65

Generalmente, la obtención de una dispersión homogénea y estable de las cargas hace necesario recurrir a resinas de peso molecular elevado, teniendo como consecuencia unas viscosidades elevadas, de ahí la necesidad de trabajar a temperatura elevada para reducir esta viscosidad.

Actualmente, una formulación de tipo barniz a base de resina de tipo poliuretano reticulable por UV comprende:

- una base oligomérica que define las propiedades finales del producto reticulado;
- 5 - unos monómeros monofuncionales o polifuncionales que sirven de diluyentes reactivos y de ayudante de la reticulación;
- unos fotoiniciadores que inician la reticulación; y
- 10 - unos aditivos que confieren unas propiedades específicas al producto.

Los oligómeros utilizados generalmente son unos polímeros de peso molecular que va de 400 a 7000.

15 Los de bajo peso molecular son unos líquidos verticales.

Los de peso molecular elevado son, por el contrario, difícilmente manipulables a temperatura ambiente.

La viscosidad de los oligómeros varía de 10 a 100 Pa·s (10000 a 100000 cps) a temperatura ambiente.

20 Esto hace necesario utilizar generalmente unos monómeros para disminuir la viscosidad de la fórmula de aplicación final.

Otra manera de proceder es recurrir a unas cantidades importantes de disolventes.

25 En estos casos, la viscosidad de aplicación final será del orden de algunos centenares de mPa.s.

Conviene señalar sin embargo que, al contrario de los oligómeros que son considerados como no tóxicos, algunos monómeros son sometidos a clasificaciones y etiquetados como productos peligrosos según las directivas en vigor. La utilización masiva de disolvente se debe evitar asimismo por razones similares. Además, los monómeros monofuncionales adolecen del inconveniente de ralentizar en gran medida las velocidades de reticulación, y de degradar los rendimientos.

35 Por lo tanto, se han propuesto unos oligómeros modificados por injerto de funciones hidrófilas con el fin de hacerlos compatibles con un medio acuoso.

En este caso, se evita la presencia de monómeros en la fórmula y se alcanza una viscosidad del orden de 10 Pa·s (100 poises) con un extracto seco del 30 al 40%.

40 El inconveniente principal es que los oligómeros modificados antes citados son caros y que la selección está limitada.

Para los oligómeros no modificados, los proveedores recomiendan no utilizar agua o limitar su presencia a cantidades que no superen algunos tantos por ciento.

45 **Objetivos de la invención**

La invención prevé evitar los inconvenientes de las soluciones propuestas según el estado de la técnica, y prevé en particular obtener unas composiciones a base de resinas emulsionadas en medio acuoso, en particular del tipo poliuretano, reticulables por UV, sin necesitar recurrir a un disolvente o a unos oligómeros modificados.

50 **Elementos característicos de la invención**

La invención se refiere a una composición constituida por:

- 55 - una base oligomérica no modificada que define las propiedades finales del producto reticulado;
- unos ayudantes de la reticulación constituidos por unos monómeros polifuncionales;
- unos fotoiniciadores que inician la polimerización; y
- 60 - unos aditivos que confieren al producto unas propiedades específicas.

Esta composición está caracterizada porque se presenta en forma de una emulsión homogénea y estable en la que el porcentaje en peso de agua en la mezcla de agua y resina está comprendido entre el 5 y el 25%, y preferentemente entre el 10 y el 25%.

65

El término resina se aplica al conjunto de los oligómeros presentes y de los ayudantes de la reticulación antes citados.

Esta solución presenta la ventaja de no tener que utilizar disolventes y monómeros monofuncionales muy volátiles.

Esta composición, mediante una selección apropiada de las resinas, teniendo en cuenta la presencia eventual de aditivos, permite adaptar la viscosidad actuando en los límites indicados en la relación ponderal agua/resina.

Durante la aplicación como barniz para revestimiento de suelos o de paredes mediante técnicas clásicas bien conocidas por el experto en la materia, se puede, en caso necesario, adaptar la viscosidad final necesaria para el equipamiento utilizado recurriendo a una pequeña cantidad de disolventes apropiados.

Aunque se encuentran dificultades de obtención de superficies mates en las composiciones formuladas al 100% de resina acrilato, esta dificultad no se presenta con las composiciones de la invención que permiten, sin dificultad, incorporar unas cargas matificantes.

De manera general, las composiciones de la invención se adaptan fácilmente a la incorporación de cargas múltiples de cualquier naturaleza.

Se utilizarán en particular los agentes matificantes y reforzantes siguientes:

1. Agentes matificantes:

- sílice pirogenada;
- agente de mateado micronizado;
- cera de poliolefina;
- cera de poliamida;
- cera PTFE.

2. Agentes reforzantes:

- cuarzo;
- dióxido de silicio;
- carburo de silicio;
- Al_2O_3 (corindón);
- bola de vidrio;
- carburo de tungsteno.

Esto se aplica a las cargas matificantes cuyo contenido puede variar entre el 0 y el 10% y a las cargas reforzantes y anti-desgaste cuyo contenido puede variar entre el 0 y el 30%. Estos contenidos son unos valores ponderales expresados con respecto a la resina (pcr).

Gracias a la buena dispersión de las cargas permitida por las composiciones de la invención, se pueden optimizar los contenidos de los constituyentes, sin la obligación de "sobrecargar" para estar seguro de obtener la cantidad requerida de aditivo en superficie.

Se observará, incluso para unos productos de fuerte densidad (tales como la alúmina: densidad del orden de 4), poca decantación y una resuspensión fácil.

A título de ilustración no limitativa de oligómeros no modificados, que pueden ser utilizados según la invención, se pueden citar:

- acrilato de uretano;
- acrilato de epoxi;
- acrilato de poliéster;
- acrilato de poliéter; y
- acrilato de silicona.

Las viscosidades están comprendidas entre 10 y 100 Pa·s (10000 y 100000 cps).

A título de ejemplo de monómeros polifuncionales que actúan como ayudantes de la reticulación, se pueden citar:

- GPTA (triacrilato propoxilato de glicerilo);
- HDDA (diacrilato de hexanodiol);
- TGPDA (diacrilato de tripropilenglicol);
- TMPTA (triacrilato de trimetilolpropano);

ES 2 452 725 T3

- PETIA (tri y tetraacrilato de pentaeritritol).

El porcentaje en peso del monómero en la mezcla monómero polifuncional y oligómero no modificado está comprendido entre el 0 y el 35%.

5

Como fotoiniciadores, se pueden utilizar:

- alfa-hidroxicetona;
- alfa-amino-cetona;
- bencildimetil-cetal;
- Benzofenona.

10

Estos fotoiniciadores se utilizan en proporciones habituales dependiendo del oligómero y del monómero polifuncional utilizado.

15

La invención se describirá más en detalle haciendo referencia a un modo de realización preferido de la invención, ilustrado por el ejemplo siguiente y el esquema de realización de producción de un revestimiento de suelo.

Ejemplo

20

NATURALEZA	NOMBRE	FABRICANTE	F1	F2	F3	F4
1- Poliuretano alifático	CN 965	CRAY VALLEY	100	--	--	--
2- Acrilato de epoxi	CN104	CRAY VALLEY	100	--	--	--
3- Triacrilato de trimetilolpropano	SR 350	CRAY VALLEY	20	20	20	20
4- Tensioactivo	FC 430	3M	0,4	0,4	0,4	0,4
5- Fotoiniciador 1173	Darocure	CIBA	3	3	3	3
6- Agente matificante	OK 412	DEGUSSA	--	--	3	3
7- Agente reforzante	Al ₂ O ₃	SEMANAZ	--	--	18	18
8- Agua			30	30	30	30

Aplicación

25

F1:

- añadir el poliuretano alifático, el triacrilato de trimetilolpropano, el tensioactivo y el fotoiniciador progresivamente y mezclar con DISPERMAT CV a 1000 rpm durante 10 minutos.
- añadir progresivamente agua a 4000 rpm durante 15 minutos.

30

F2:

- añadir el acrilato de epoxi, el triacrilato de trimetilolpropano, el tensioactivo y el fotoiniciador progresivamente y mezclar con DISPERMAT CV a 1000 rpm durante 10 minutos.
- añadir progresivamente agua a 4000 rpm durante 15 minutos.

35

F3:

- añadir el poliuretano alifático, el triacrilato de trimetilolpropano, el tensioactivo y el fotoiniciador progresivamente y mezclar con DISPERMAT CV a 1000 rpm durante 10 minutos.
- añadir el agente matificante y el agente reforzante progresivamente y después homogeneizar a 2000 rpm durante 10 minutos.
- añadir progresivamente agua a 4000 rpm durante 15 minutos.

45

F4:

- añadir el acrilato de epoxi, el triacrilato de trimetilolpropano, el tensioactivo y el fotoiniciador progresivamente, y mezclar con DISPERMAT CV a 1000 rpm durante 10 minutos.
- añadir el agente matificante y el agente reforzante progresivamente, y después homogeneizar a 2000 rpm durante 10 minutos.

55

ES 2 452 725 T3

- añadir progresivamente agua a 4000 rpm durante 15 minutos.

La tabla siguiente recoge las propiedades comparativas, por un lado para las soluciones del estado de la técnica, a saber poliuretano al 100% de extracto seco y poliuretano acuoso al 40% de extracto seco, comparadas con el poliuretano emulsionado según la invención.

5

Tabla

PROPIEDADES	SELECCIÓN DE LAS RESINAS		
	PU 100% (oligómero no modificado)	PU ac./UV (oligómero modificado)	PU emulsionado (según la invención)
Ajuste de la viscosidad	Con monómeros	Sin monómeros	Sin o con pocos monómeros
Aplicación	Limitación del tipo de herramientas	Pocos problemas (cualquier tipo de herramientas)	Pocos problemas (cualquier tipo de herramientas)
Depósito delgado	Difícil	Fácil	Fácil
Brillo High gloss Mate	Elevado (->95) Obtención difícil	Limitado (->85) Fácil	Elevado(->95) Fácil
Integración de las cargas	Decantación	Decantación	Buena estabilidad de suspensión
Dispersión de las cargas	Mala	Media	Buena

10

REIVINDICACIONES

1. Composición a base de resinas emulsionadas reticulables por UV constituida por:
- 5 - una base oligomérica no modificada que define las propiedades finales del producto reticulado;
 - unos ayudantes para la reticulación que comprenden unos monómeros polifuncionales;
 - unos fotoiniciadores que inician la polimerización;
 - 10 - unos aditivos que confieren al producto unas propiedades específicas, siendo dichos aditivos unas cargas matificantes y/o unas cargas reforzantes y anti-desgaste,
- 15 presentándose dicha composición en forma de una emulsión homogénea y estable en la que el porcentaje en peso de agua en la mezcla de agua y resina está comprendido entre el 10 y el 25%.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque dichas cargas matificantes se seleccionan de entre el grupo de la sílice pirogenada, de la cera de poliolefina, de la cera de poliamida y de la cera PTFE.
- 20 3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada porque contiene hasta el 10% en peso con respecto a la resina (pcr) de cargas matificantes.
4. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque dichas cargas reforzantes y anti-desgaste se seleccionan de entre el grupo del cuarzo, del dióxido de silicio, del carburo de silicio, del corindón, de las bolas de vidrio y del carburo de tungsteno.
- 25 5. Composición según la reivindicación 4, caracterizada porque dicha carga reforzante es el corindón (Al_2O_3).
6. Composición según la reivindicación 4, caracterizada porque dichas cargas reforzantes y anti-desgaste representan hasta el 30% en peso con respecto a la resina (pcr).
- 30 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la base oligomérica no modificada se selecciona de entre uno o varios de los compuestos:
- 35 - uretano-acrilato;
 - acrilato de epoxi;
 - acrilato de poliéster;
 - acrilato de poliéter.
- 40 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el monómero polifuncional que actúa como ayudante para la reticulación se selecciona de entre uno o varios de los compuestos:
- GPTA (triacrilato propoxilato de glicerilo);
 - HDDA (diacrilato de hexanodiol);
 - 45 - TGPDA (diacrilato de tripropilenglicol);
 - TMPTA (triacrilato de trimetilolpropano);
 - PETIA (tri y tetraacrilato de pentaeritritol).
9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el porcentaje en peso del monómero en la mezcla de monómero polifuncional y oligómero no modificado representa hasta el 35%.
- 50 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el fotoiniciador se selecciona de entre uno o varios de los compuestos:
- 55 - alfa-hidroxicetona;
 - alfa-amino-cetona;
 - bencildimetil-cetal;
 - benzofenona.
- 60 11. Utilización de las composiciones según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como capa de barniz para los revestimientos de suelos y paredes.