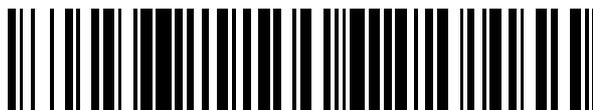


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 595**

51 Int. Cl.:

C08L 23/00 (2006.01)

D06N 7/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2009 E 09796338 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2014 EP 2504389**

54 Título: **Revestimiento de suelo o pared**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2014

73 Titular/es:

TARKETT G.D.L. S.A. (100.0%)
Z.I. Eselborn - 2 Op der Sang
9779 Lentzweiler, LU

72 Inventor/es:

BASTIN, PIERRE y
DI CROCE, PASCAL

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 458 595 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Revestimiento de suelo o pared.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un revestimiento de suelo o pared termoplástico que comprende por lo menos una capa de una composición termoplástica que incluye un polímero que lleva grupos de anhídrido de ácido y una carga.

10 Técnica anterior y antecedentes de la técnica relacionados

Se conocen bien los revestimientos de superficie sintéticos, tales como revestimientos de suelo o pared. Entre ellos, los revestimientos multicapa comprenden usualmente una capa inferior conocida como "capa de soporte" y una capa superior conocida como "capa de desgaste". En oposición a otros materiales de lámina polimérica, un revestimiento de suelo o pared y las diferentes capas de un revestimiento multicapa tienen propiedades específicas en términos de flexibilidad y resistencia mecánica.

Los revestimientos de superficie y, particularmente, las capas de soporte se basan usualmente en PVC. Sin embargo, debido a problemas medioambientales en revestimientos de PVC, se han desarrollado alternativas a revestimientos de PVC. Tales alternativas son, por ejemplo, revestimientos de superficie basados en poliolefina o ionómero.

En particular, el documento US nº 6.287.706 describe un material laminar adecuado para uso en un revestimiento de suelo o como revestimiento de suelo, que comprende una resina de poliolefina obtenida por una catálisis de metaloceno, y el documento US nº 5.763.501 describe una capa espumada que comprende un elastómero de poliolefina (POE) o un plastómero de poliolefina (POP).

Sin embargo, estos revestimientos de superficie alternativos presentan diversos inconvenientes, entre ellos propiedades mecánicas pobres, especialmente indentación residual pobre, y blandura en comparación con los revestimientos de superficie basados en PVC.

Objetivos de la invención

La presente invención se dirige a proporcionar un revestimiento de suelo o pared libre de PVC que no tenga los inconvenientes de la técnica anterior y que sea una alternativa a los revestimientos de superficie de PVC tradicionales.

La invención se dirige a proporcionar un revestimiento de suelo o pared libre de PVC que tenga una propiedad de indentación residual próxima a las de un revestimiento de superficie basado en PVC.

Por tanto, la invención proporciona un revestimiento de suelo o pared libre de PVC, preferentemente en forma de rollos o baldosas, con propiedades de indentación residual mejoradas y con una capa de soporte de una composición termoplástica no reticulada que es reciclable y tiene un tiempo de producción reducido.

45 Sumario de la invención

La presente invención describe un revestimiento de suelo o pared libre de PVC que comprende por lo menos una capa de una composición termoplástica, comprendiendo dicha composición:

50 - una matriz de polímero que comprende por lo menos un polímero seleccionado de entre el grupo constituido por EVA, EMA, EBA, EEA, EPM, EPDM, VLDPE, LLDPE, POE y POP, o mezclas de los mismos, y que tiene un MFI de entre 0,6 y 3 g/10 min (a 190°C bajo 2,16 kg de peso), y por lo menos un polímero que tiene 0,5 a 3,1% en peso de grupos de anhídrido de ácido y que representa de 10 a 40 partes en peso de dicha matriz,

55 combinándose la cantidad total de los polímeros hasta obtener 100 partes, y

- por lo menos 100 partes de por lo menos una carga por 100 partes de polímero o polímeros.

De acuerdo con realizaciones particulares, el revestimiento de suelo puede comprender una o una combinación adecuada de una o varias de las siguientes características:

- el polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido es un polímero de olefina,
- el polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido es un terpolímero de etileno-éster acrílico-anhídrido de ácido,
- el polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido representa entre 10 y 30 partes por 100 partes de la

cantidad total de polímeros en la matriz de polímero de la composición termoplástica,

- el ácido anhídrido es anhídrido maleico,
- 5 - dicha por lo menos una carga está presente en una cantidad entre 100 y 500 phr (partes por cien partes de resina de polímero);
- dicha por lo menos una carga está presente en una cantidad entre 200 y 350 phr (partes por cien partes de resina de polímero);
- 10 - dicha por lo menos una carga es carbonato de calcio y/o carbonato de calcio y magnesio,
- la composición termoplástica comprende además de 0,5 a 4 phr de ácido esteárico y/o de 2 a 25 phr de un aceite mineral,
- 15 - dicha por lo menos una capa es una capa de soporte de un revestimiento de suelo multicapa en forma de rollos o baldosas,
- la composición termoplástica comprende:
 - 20 - de 60 a 90 partes de POE o POP que tiene una densidad comprendida entre 0,880 y 0,902 g/cm³,
 - de 10 a 40 partes del polímero con grupos de anhídrido de ácido,
 - de 100 a 500 phr de carga (partes por cien partes de resina de polímero);
- 25 combinándose la cantidad total de los polímeros hasta obtener 100 partes.
 - la composición termoplástica comprende:
 - 30 - de 50 a 70 partes de EVA,
 - de 20 a 40 partes de un POE o POP con una densidad comprendida entre 0,870 y 0,902 g/cm³,
 - de 10 a 40 partes del polímero con grupos de anhídrido de ácido,
 - de 100 a 500 phr de carga (partes por cien partes de resina de polímero);

combinándose la cantidad total de los polímeros hasta obtener 100 partes.

- 35 - la composición termoplástica comprende:
 - de 20 a 40 partes de EVA,
 - 40 - de 20 a 40 partes de VLDPE con una densidad comprendida entre 0,895 y 0,905 g/cm³,
 - de 20 a 40 partes de POE o POP con una densidad comprendida entre 0,870 y 0,902 g/cm³,
 - de 10 a 40 partes del polímero con grupos de anhídrido de ácido,
 - de 100 a 500 phr de carga (partes por cien partes de resina de polímero);

combinándose la cantidad total de los polímeros hasta obtener 100 partes.

- 45 - la composición termoplástica comprende:
 - de 30 a 45 partes de un LLDPE con una densidad comprendida entre 0,915 y 0,925 g/cm³,
 - 50 - de 30 a 45 partes de un VLDPE con una densidad comprendida entre 0,895 y 0,905 g/cm³,
 - de 10 a 40 partes del segundo polímero,
 - de 100 a 500 phr de carga,

55 combinándose la cantidad total de los polímeros hasta obtener 100 partes.

Breve descripción de los dibujos

60 La figura 1 representa el efecto de diversos polímeros que comprenden grupos de anhídrido de ácido en la indentación residual de una capa de soporte de 2 mm de espesor que comprende, como constituyente polimérico principal, un plastómero de poliolefina con una densidad de 0,87 g/cm³ y un MFI de 1 g/10 min mezclado con un copolímero de EVA (con un contenido de 19% de acetato de vinilo y un MFI de 0,7 g/10 min), y que comprende 350 phr de carbonato de calcio como carga.

65 La figura 2 representa el efecto de diversos polímeros que comprenden grupos de anhídrido de ácido en la indentación residual de una capa de soporte de 2 mm de espesor que comprende, como constituyente polimérico principal, una poliolefina obtenida por una catálisis de metaloceno, que tiene una densidad de 0,902 g/cm³ y un

MFI de 1 g/10 min, y que comprende 350 phr de una carga.

La figura 3 representa el efecto de un polímero injertado con grupos de anhídrido de ácido (F525) en la indentación residual de una capa de soporte de 2 mm de espesor que comprende diversos polímeros como constituyentes poliméricos principales.

La figura 4 representa la influencia de los polímeros que comprenden grupos de anhídrido de ácido en la indentación residual de una capa de soporte de 2 mm de espesor que comprende, como constituyente polimérico principal, una combinación de LLDPE y VLDPE (1/1), y que comprende 350 phr de creta.

La figura 5 representa la influencia de los polímeros que comprenden grupos de anhídrido de ácido en la indentación residual de una capa de soporte de 2 mm de espesor que comprende, como constituyente polimérico principal, un plastómero de poliolefina, y que comprende 350 phr de creta.

La figura 6 representa la influencia del tipo de carga en la indentación residual de una capa de soporte de 2 mm de espesor con y sin un polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido.

La figura 7 representa la influencia de 20 y 40 partes de dos polímeros diferentes que comprenden grupos de anhídrido maleico en la indentación residual de una capa de soporte de 2 mm de espesor que comprende 350 phr de carbonato de calcio.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un revestimiento de superficie, preferentemente un revestimiento de superficie decorativo, en particular un revestimiento de suelo o pared de por lo menos una capa (una o más capas), estando hecha dicha capa de una composición termoplástica que comprende como constituyentes principales una resina de poliolefina, o una combinación de resinas de poliolefina, y por lo menos un polímero (uno o más polímeros) que comprende grupos de anhídrido de ácido y por lo menos una carga (una o más cargas).

Preferentemente, la composición termoplástica se utiliza en una capa de soporte de un revestimiento de suelo multicapa en forma de rollos o baldosas. Para los rollos se requieren criterios de flexibilidad y una buena resistencia a la rotura. Para baldosas pueden permitirse una dureza más alta y una resistencia más baja a la rotura.

El constituyente principal de las composiciones termoplásticas es una resina de poliolefina o una combinación de resinas de poliolefina que son preferentemente copolímeros de etileno y otro monómero de alfa-olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 3 a 8 átomos de carbono, diolefinas y/o monómeros acetilénicamente insaturados, o un copolímero derivado de la polimerización de dos o más monómeros diferentes. Por tanto, el término copolímero está destinado a incluir terpolímero y polímeros producidos a base de más de 3 comonómeros diferentes, por ejemplo interpolímeros.

La resina de poliolefina se selecciona de entre el grupo constituido por EVA, EMA, EBA, EEA, EPM, EPDM, VLDPE, LLDPE, elastómeros de poliolefina (POE), plastómeros de poliolefina (POP) y mezclas de los mismos. Se prefieren polímeros como EVA, VLDPE, LLDPE, elastómeros de poliolefina, plastómeros de poliolefina o combinaciones de los mismos.

Con respecto a la definición de POE y POE, se hace referencia al "Handbook of Plastics Elastomers and Composites", Charles A. Harper, 4ª edición, McGraw-Hill Handbooks, pag. 195; las resinas de elastómero y plastómero pueden definirse también como elastómeros cuando el contenido de monómero de octeno es menor que 20%, y como plastómeros cuando el contenido de monómero de octeno es más del 20%.

Los elastómeros o plastómeros de poliolefina se describen en las patentes US nº 5.272.236 y US nº 5.278.272, cuyas descripciones se incorporan a la presente memoria como referencia.

Preferentemente, la resina de poliolefina es un copolímero de etileno y otro monómero de alfa-olefina que comprende un porcentaje de etileno por encima de 50%.

Los polímeros basados de polietileno son preferentemente VLDPE (polietileno de muy baja densidad) con un rango de densidad de 0,880-0,915 g/cm³ (ASTM D792), LLDPE (polietileno de baja densidad lineal) con un rango de densidad de 0,915-0,925 g/cm³ (ASTM D792), elastómeros (POE) o plastómeros (POP) de poliolefina con una densidad de 0,87-0,902 g/cm³ (ASTM D792), teniendo los POE una densidad de alrededor de 0,87 g/cm³ y teniendo los POP una densidad de alrededor de 0,90 g/cm³.

La resina o resinas de poliolefina utilizadas en combinación en la composición termoplástica tienen preferentemente un índice de flujo en fusión (MFI) entre 0,6 y 3 g/10 min a 190°C, bajo 2,16 kg de peso.

Algunos o todos los polímeros de poliolefina pueden obtenerse por una catálisis basada en metalloceno.

Con respecto al polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido, dichos grupos de anhídrido de ácido están integrados en la cadena de polímero, preferentemente como un termopolímero, o injertados por una modificación química en la cadena de polímero, siendo dicho polímero diversos polímeros de poliolefina posibles.

5 El polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido comprende entre 0,5 y 3,1% en peso de anhídrido de ácido, preferentemente entre 1 y 3,1% en peso y, más preferentemente, alrededor de 2% en peso.

Preferentemente, el polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido comprende grupos de anhídrido de ácido carboxílico y, más preferentemente, grupos de anhídrido maleico (MAH).

10 El polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido puede ser, por ejemplo, un polietileno que incorpora monómeros de anhídrido maleico y que tiene una densidad de alrededor de 0,94 g/cm³ y un MFI de alrededor de 25 g/10 min, o un terpolímero de etileno, acrilato de butilo y anhídrido maleico, teniendo dicho terpolímero una densidad de alrededor de 0,94 g/cm³ y un MFI de alrededor de 5 g/10 min, o un plastómero o elastómero de poliolefina obtenido por una catálisis de metaloceno y químicamente modificado para incorporar anhídrido maleico, y que tiene una densidad de alrededor de 0,88 g/cm³ y un MFI de alrededor de 3,7 g/10 min, o un polímero de EVA químicamente modificado para incorporar anhídrido maleico, y que tiene una densidad de alrededor de 0,96 g/cm³ y un MFI de alrededor de 1,4 g/10 min.

20 El polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido representa preferentemente entre 10 y 30 partes.

La composición termoplástica de por lo menos una capa de un revestimiento de superficie multicapa según la presente invención puede comprender una combinación de diferentes polímeros que incluyen grupos de anhídrido de ácido.

25 La composición termoplástica puede comprender también aditivos usuales tales como estabilizadores térmicos o luminosos, aditivos antiestáticos, aditivos de procesamiento, adaptándose el tipo y la cantidad de estos aditivos al procedimiento en particular para el tipo y la cantidad de componente de la composición de capa y, en particular, para la carga utilizada. Preferentemente, comprende entre 0,5 y 4 phr de ácido esteárico y/o entre 2 y 25 phr de un aceite mineral.

Ejemplos

35 Generalmente, una capa basada en PVC de un revestimiento de superficie multicapa, o un denominado revestimiento de superficie homogéneo basado en PVC, y una capa de un revestimiento de superficie multicapa, presentan una indentación residual de entre 0,15 y 0,25 mm a un espesor inicial de 2 mm, y una dureza de entre 1000 y 2000 (véase la tabla 1).

Ejemplos comparativos de composiciones basadas en PVC

40 **Tabla 1**

Composición 1 basada en PVC	en phr	Indentación residual/dureza de una capa de 2 mm
PVC	100	0,22 mm/1500
DINP	40	
Estabilizador	2	
Aceite de soja epoxidado	2,5	
MgCaCO ₃ /CaCO ₃	150/50	
Composición 2 basada en PVC		Indentación residual/dureza de una capa ^(*) de 2 mm
PVC	100	0,23 mm/1800
DINP	35	
Estabilizador	4	
Aceite de soja epoxidado	3	
(*) : 0,2 mm de una capa de desgaste que tiene la composición 2, ensamblados con 1,8 mm de una capa que tiene la composición 1.		

45 Se sabe que los terpolímeros basados en ácido, que pueden neutralizarse parcialmente para formar un ionómero, mejoran la resistencia al impacto y las propiedades elásticas de una capa que incorpora tales compuestos. Por tanto, se utilizaron como ejemplos comparativos composiciones que comprendían un terpolímero (Bynel[®] 2002 de DuPont[™]) que incluía monómeros de ácido acrílico (ejemplos M a O de la Tabla 3) y composiciones que comprendían un ionómero de terpolímero (Surlyn[®] 9320 de Dupont[™]) parcialmente neutralizado con iones Zn (ejemplos A a L de la Tabla 2).

50 La resina de poliolefina se mezcla previamente con los terpolímeros basados en ácido (ejemplos comparativos) o con el polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido (ejemplos según la invención), la carga, los aditivos de procesamiento y, opcionalmente, el pigmento, antes de ser calandrada, utilizando un dispositivo de calandrado, para proporcionar una lámina de 2 mm de espesor, estando la temperatura de trabajo entre 110 y 200°C.

Se evaluaron la indentación residual, la resistencia a la rotura y la dureza de los ejemplos, y los resultados se proporcionan en las tablas 2 a 8.

- 5 La indentación residual se evaluó según un ensayo interno, en el que una superficie de aproximadamente 0,25 cm² de una muestra, con un espesor de aproximadamente 2 mm, se somete a una presión (500 N) de un peso de 50 kg aplicado durante 60 segundos. Se mide la deformación total y se mide la indentación residual (dada en milímetros) 60 segundos después de detener la presión.
- 10 La resistencia a la rotura corresponde a la capacidad de plegado de una muestra de revestimiento de superficie de 2 mm de espesor, plegada bajo un ángulo de 180 grados (se comprime la capa de desgaste y se alarga la subcapa). La muestra es adecuada para rollos si la muestra no se rompe, y es adecuada para baldosas si la muestra se rompe durante el plegado debido a un valor de dureza más alto que 3000.
- 15 La dureza del revestimiento de superficie se mide doblando una muestra que tiene una dimensión de 100 mm X 40 mm, siendo el ángulo de doblado de 30 grados y siendo de 50 mm la distancia al eje para el doblado. La fuerza aplicada para doblar la muestra a 30 grados se da en mN.

En las siguientes tablas, las resinas de polímero representan todas juntas 100 partes y los ingredientes adicionales de la composición termoplástica se dan en partes por cien partes de resinas de polímero (phr).

Ejemplos de composiciones de referencia que comprenden 0 o 10 o 20 partes de un ionómero (comparativos)

25 **Tabla 2**

	Polímero (partes)	Surlyn 9320 (partes)	Carbonato de calcio (phr)	Aceite mineral (phr)	Ácido esteárico (phr)	Indentación residual en mm/2mm
Ej. A	100 DF710/EVA(35/65)	0	350	18	2	1,7
Ej. B	90 DF710/EVA(35/65)	10	350	18	2	1,3
Ej. C	80 DF710/EVA(35/65)	20	350	18	2	1,1
Ej. D	100 Exact48201	0	350	18	2	1,8
Ej. E	90 Exact48201	10	350	18	2	1,5
Ej. F	80 Exact48201	20	350	18	2	1,3
Ej. G	100 Exact0201	0	350	18	2	1,8
Ej. H	90 Exact0201	10	350	18	2	0,9
Ej. I	80 Exact0201	20	350	18	2	0,7
Ej. J	100 Clearflex [®] CHDO	0	350	18	2	1,15
Ej. K	90 Clearflex [®] CHDO	10	350	18	2	1,3
Ej. L	80 Clearflex [®] CHDO	20	350	18	2	1,1

Ejemplos de composiciones de referencia que comprenden 20 partes de terpolímero de ácido (comparativos)

30 **Tabla 3**

	Polímero (partes)	Bynel 2002 (partes)	Carbonato de calcio (phr)	Aceite mineral (phr)	Ácido esteárico (phr)	Indentación residual en mm/2mm
Ej. M	80 DF710/EVA(35/65)	20	350	18	2	1,3
Ej. N	80 Exact48201	20	350	18	2	1,5
Ej. O	80 Exact0201	20	350	18	2	0,7

La indentación residual aceptable más alta, para aplicaciones de revestimientos de suelo o pared, es de aproximadamente 0,4 o 0,5 mm, medida en una lámina de 2 mm de espesor, mientras que la indentación residual para aplicaciones universales deberá ser inferior a 0,4 mm/2mm. Además, se admite en general que, para procesar un revestimiento de suelo o pared utilizando rollos, el límite de dureza de la capa es de aproximadamente 3000; por tanto, para una dureza inferior a 3000, la composición puede utilizarse en el procesamiento de rollos.

La Tabla 2 muestra que, a una tasa constante de carga, la indentación residual mejora progresivamente con la adición de ionómeros, pero la indentación residual más baja (0,7 mm) no se considera aceptable.

La Tabla 3 muestra que, con tasa constante de terpolímero y carga, la indentación residual puede influenciarse también por la elección del polímero. No obstante, la indentación residual más baja (0,7 mm) no se considera aceptable.

45

Ejemplos de composiciones termoplásticas según la invención

Tabla 4 (ejemplos con polímero que comprende anhídrido de ácido maleico, Fusabond® 603 de DuPont™)

	Polímero (partes)	Polímero de MAH F603 (partes)	Carbonato de calcio (phr)	Aceite mineral (phr)	Ácido esteárico (phr)	Indentación residual en mm/2mm	Resistencia a la rotura adecuada para	Dureza
Ej. 1	90 DF710/EVA(35/65)	10	350	18	2	0,25	Rollos	2200
Ej. 2	80 DF710/EVA(35/65)	20	500	25	3	0,15	Baldosas	3500
Ej. 3	80 DF710/EVA(35/65)	20	350	18	2	0,2	Rollos	2500
Ej. 4	80 DF710/EVA(35/65)	20	200	6	2	0,47	Rollos	2200
Ej. 5	80 DF710/EVA(35/65)	20	100	3	2	0,18	Rollos	2000
Ej. 6	80 Exact48201	20	500	25	3	0,17	Baldosas	3200
Ej. 7	80 Exact48201	20	350	18	2	0,3	Rollos	2100
Ej. 8	80 Exact48201	20	200	6	2	0,5	Rollos	1900
Ej. 9	90 Exact0201	10	350	18	2	0,1	Baldosas	4000
Ej. 10	80 Exact0201	20	500	25	3	0,15	Baldosas	5000
Ej. 11	80 Exact0201	20	350	18	2	0,15	Baldosas	4500
Ej. 12	80 Exact0201	20	200	6	2	0,13	Baldosas	4300
Ej. 13	80 Exact0201	20	100	3	2	0,2	Baldosas	4000
Ej. 14	90 Clearflex® CHDO	10	350	18	2	0,26	Baldosas	5000
Ej. 15	80 Clearflex® CHDO	20	350	18	2	0,15	Baldosas	3500
Ej. 16	45 LLDPE/45 VLDPE	10	350	18	2	0,25	Baldosas	5000
Ej. 17	40 LLDPE/40 VLDPE	20	350	18	2	0,15	Baldosas	3500
Ej. 18	40 LLDPE/40 VLDPE	20	200	6	2	0,17	Baldosas	3800
Ej. 19	40 LLDPE/40 VLDPE	20	100	3	2	0,3	Baldosas	3900

5

Tabla 5 (ejemplos con polímero que comprende anhídrido de ácido maleico, Fusabond® 525 de DuPont™)

	Polímero (partes)	Polímero de MAH F525 (partes)	Carbonato de calcio (phr)	Aceite mineral (phr)	Ácido esteárico (phr)	Indentación residual en mm/2mm	Resistencia a la rotura adecuada para	Dureza
Ej. 20	90 DF710/EVA(35/65)	10	350	18	2	0,2	Rollos	1400
Ej. 21	80 DF710/EVA(35/65)	20	500	25	3	0,22	Rollos	2800
Ej. 22	80 DF710/EVA(35/65)	20	350	18	2	0,15	Rollos	1500
Ej. 23	80 DF710/EVA(35/65)	20	200	6	2	0,11	Rollos	900
Ej. 24	80 DF710/EVA(35/65)	20	100	3	2	0,17	Rollos	1100
Ej. 25	60 DF710/EVA(35/65)	40	350	18	2	0,14	Rollos	1050
Ej. 26	80 Exact48201	20	500	25	3	0,22	Rollos	2600
Ej. 27	80 Exact48201	20	350	18	2	0,2	Rollos	1400
Ej. 28	80 Exact48201	20	200	6	2	0,11	Rollos	975
Ej. 29	60 Exact48201	40	350	18	2	0,14	Rollos	1050
Ej. 30	90 Exact0201	10	350	18	2	0,15	Baldosas	2200
Ej. 31	80 Exact0201	20	500	25	3	0,15	Baldosas	3200
Ej. 32	80 Exact0201	20	350	18	2	0,12	Rollos	1800
Ej. 33	80 Exact0201	20	200	6	2	0,18	Baldosas	3500
Ej. 34	80 Exact0201	20	100	3	2	0,26	Rollos	1400
Ej. 35	80 Exact0201	40	350	18	2	0,15	Rollos	1600
Ej. 36	90 Clearflex® CHDO	10	350	18	2	0,15	Rollos	2200
Ej. 37	90 Clearflex® CHDO	20	350	18	2	0,2	Rollos	2400
Ej. 38	45 LLDPE/45 VLDPE	10	350	18	2	0,22	Baldosas	2400
Ej. 39	40 LLDPE/40 VLDPE	20	350	18	2	0,21	Baldosas	2500
Ej. 40	40 LLDPE/40 VLDPE	20	200	6	2	0,2	Rollos	2600
Ej. 41	40 LLDPE/40 VLDPE	20	100	3	2	0,23	Rollos	2700
Ej. 42	30 LLDPE/30 VLDPE	40	350	18	2	0,2	Rollos	1800
Ej. 43	30 DF710/30 EVA 30 LLDPE	10	350	18	2	0,17	Rollos	1500
Ej. 44	26,66 DF710 26,66 EVA 26,67 VLDPE	20	350	18	2	0,13	Rollos	1550

Tabla 6 (ejemplos con polímero que comprende anhídrido de ácido maleico, Fusabond® 250 de DuPont™)

	Polímero (partes)	Polímero de MAH F250 (partes)	Carbonato de calcio (phr)	Aceite mineral (phr)	Ácido esteárico (phr)	Indentación residual en mm/2mm	Resistencia a la rotura adecuada para	Dureza
Ej. 45	90 DF710/EVA(35/65)	10	350	18	2	0,15	Rollos	1200
Ej. 46	80 DF710/EVA(35/65)	20	350	18	2	0,2	Rollos	1700
Ej. 47	80 DF710/EVA(35/65)	20	200	6	2	0,17	Rollos	1600
Ej. 48	80 DF710/EVA(35/65)	20	100	3	2	0,17	Rollos	1200
Ej. 49	80 Exact48201	20	350	18	2	0,15	Rollos	1500
Ej. 50	80 Exact48201	20	200	6	2	0,19	Rollos	1200
Ej. 51	90 Exact0201	10	350	18	2	0,15	Baldosas	2000
Ej. 52	80 Exact0201	20	350	18	2	0,2	Baldosas	2100
Ej. 53	80 Exact0201	20	200	6	2	0,26	Baldosas	3000
Ej. 54	80 Exact0201	20	100	3	2	0,11	Rollos	1700
Ej. 55	90 Clearflex® CHDO	10	350	18	2	0,3	Baldosas	2400
Ej. 56	80 Clearflex® CHDO	20	350	18	2	0,2	Baldosas	2600
Ej. 57	45 LLDPE/45 VLDPE	10	350	18	2	0,31	Baldosas	2300
Ej. 58	40 LLDPE/40 VLDPE	20	350	18	2	0,2	Baldosas	2400
Ej. 59	40 LLDPE/40 VLDPE	20	200	6	2	0,26	Baldosas	3000

Tabla 7 (ejemplos con polímero que comprende anhídrido de ácido maleico, Fusabond® 493 de DuPont™)

5

	Polímero (partes)	Polímero de MAH F493 (partes)	Carbonato de calcio (phr)	Aceite mineral (phr)	Ácido esteárico (phr)	Indentación residual en mm/2mm	Resistencia a la rotura adecuada para	Dureza
Ej. 60	80 DF710/EVA(35/65)	20	350	18	2	0,2	Rollos	1300
Ej. 61	80 DF710/EVA(35/65)	20	200	6	2	0,11	Rollos	900
Ej. 62	80 DF710/EVA(35/65)	20	100	3	2	0,14	Rollos	800
Ej. 63	80 Exact48201	20	200	6	2	0,16	Rollos	850
Ej. 64	90 Exact0201	10	350	18	2	0,3	Rollos	1900
Ej. 65	80 Exact0201	20	350	18	2	0,15	Rollos	1800
Ej. 66	80 Exact0201	20	200	6	2	0,24	Rollos	2500
Ej. 67	80 Exact0201	20	100	3	2	0,13	Rollos	1200
Ej. 68	80 Clearflex® CHDO	20	350	18	2	0,3	Rollos	1800
Ej. 69	40 LLDPE/40 VLDPE	20	350	18	2	0,31	Rollos	1850
Ej. 70	40 LLDPE/40 VLDPE	20	200	6	2	0,25	Rollos	2000

Tabla 8 (ejemplos con terpolímero de etileno-éster acrílico-anhídrido de ácido Lotader® Arkema)

	Polímero (partes)	Lotader 3210	Carbonato de calcio (phr)	Aceite mineral (phr)	Ácido esteárico (phr)	Indentación residual en mm/2mm	Resistencia a la rotura adecuada para	Dureza
Ej. 71	80 DF710/EVA(35/65)	20	500	25	3	0,15	Baldosas	3100
Ej. 72	80 DF710/EVA(35/65)	20	350	18	2	0,24	Rollos	2100
Ej. 73	80 Exact48201	20	500	25	3	0,2	Baldosas	3300
Ej. 74	80 Exact48201	20	350	18	2	0,23	Rollos	1800
Ej. 75	80 Exact0201	20	500	25	3	0,12	Baldosas	3200
Ej. 76	80 Exact0201	20	350	18	2	0,15	Rollos	2000

- 10 En los ejemplos, la mezcla de poliolefinas DF710/EVA(35/65) está compuesta de 35 partes de Tafmer DF710 de Mitsui y 65% partes de EVA, comprendiendo el EVA 19% en peso de acetato de vinilo, y teniendo un MFI de aproximadamente 0,65 g/10 min (Escorene™ Ultra 000119 de ExxonMobil). El Exact48201 (de Dexplastomer) es una poliolefina obtenida por una catálisis basada en metaloceno con una densidad de 0,882 g/cm³ y un MFI de 1 g/10 min. El Exact0201 (de Dexplastomer) es una poliolefina obtenida por una catálisis basada en metaloceno,
- 15 teniendo una densidad de 0,902 g/cm³ y un MFI de 1 g/10 min. El Clearflex® CHDO (de Polimeri Europa) es un VLDPE que tiene una densidad de 0,9 g/cm³ y un MFI de 2 g/10 min. El LLDPE/VLDPE es una mezcla (1/1) de un LLDPE (Flexirene® CL10 de Polimeri Europa) que tiene una densidad de 0,918 g/cm³ y un MFI de 3 g/10 min y de un VLDPE (Clearflex® CHDO de Polimeri Europa).
- 20 El F603 (Fusabond® 603 de DuPont™) es un polímero injertado con anhídrido de ácido, que tiene una densidad de 0,940 g/cm³ y un MFI de 25 g/10 min. Alternativamente, el F603 puede sustituirse por Lotader 3210 de Arkema

(figura 7) que tiene una densidad de 0,940 g/cm³ y un MFI de 25 g/10 min y que comprende aproximadamente 3,1% en peso de anhídrido maleico en un terpolímero de etileno-éster acrílico-anhídrido maleico. El Fusabond[®] 525 de DuPont[™] es un elastómero obtenido por una catálisis basada en metaloceno y que comprende aproximadamente 2% de anhídrido maleico. El F525 tiene una densidad de 0,88 g/cm³ y un MFI de 3,7 g/10 min. El F250 (Fusabond[®] 250 de DuPont[™]) es un polímero de EVA químicamente modificado con anhídrido maleico y que comprende alrededor de 28% de acetato de vinilo. El F250 tiene una densidad de 0,962 g/cm³ y un MFI de 1,4 g/10 min. Alternativamente, el polímero injertado con anhídrido maleico puede ser Orevac[®] de Arkema 18211.

El carbonato de calcio, utilizado como carga, es VS 35 de Omya, el aceite mineral es Plastol 545 de ExxonMobil y el ácido esteárico es Radiacid 445 de Oleon.

Por los diferentes ejemplos, parece que la adición de un polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido a diversas resinas de poliolefina mejora considerablemente la propiedad de indentación residual en comparación con los ejemplos comparativos (Ej. A, Ej. D y Ej. G) sin ningún polímero con funciones químicas específicas tales como ionómeros o terpolímeros de ácido, y en comparación con una capa que comprende un terpolímero que incluye monómeros de ácido acrílico no neutralizados (Bynel[®] 2002 de Dupont, en Ej. M, Ej. N y Ej. O) y en comparación con una capa que comprende un terpolímero que incluye monómeros basados en ácido parcialmente neutralizados para formar un ionómero (Ej. C, Ej. F, Ej. I, Ej. L), mientras que se sabe que ambos terpolímeros mejoran la resistencia al impacto y las propiedades elásticas de una capa que incorpora tal compuesto. Además, esta mejora se muestra para composiciones que comprenden un único tipo de resina de poliolefina y también para composiciones que comprenden una combinación de resinas de poliolefina (Tablas 4 a 8).

En otros experimentos, se evaluó la indentación residual de capas de los ejemplos de las Tablas 4 a 7, que tienen un contenido de 2,5 a 40 partes de un polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido, y los resultados se presentan en las figuras 4 y 5.

Parece que se observa una mejora significativa de la indentación residual para todo tipo de polímeros testados que comprenden grupos de anhídrido de ácido utilizados en combinación con todos los tipos de resinas de poliolefina o combinaciones de resinas.

Además, comparando la indentación residual de una capa que comprende un polímero que incluye grupos de anhídrido de ácido con una capa que comprende el mismo polímero sin grupos de anhídrido de ácido (figuras 4 y 5), parece que la mejora de indentación no depende del tipo de polímero utilizado para portar los grupos de anhídrido de ácido.

En estos ejemplos, se sustituye el PE con grupos de anhídrido (Fusabond 603) por PE (la misma densidad pero sin grupos de anhídrido de ácido: Clearflex CL 508 de Polymeri Europa (densidad 0,935 y MFI igual a 3,5)), el EVA con grupos de anhídrido de ácido (Fusabond 250) se sustituye por un EVA con el mismo nivel de VA (28%) pero sin grupo de anhídrido de ácido (Escorene 328 de ExxonMobil (28% de VA y MFI igual a 3)), y el POE sin grupos de anhídrido de ácido (Fusabond 525) se sustituye por un POE de Dexplastomer que no contiene grupos de anhídrido de ácido (Exact 48201 que tiene 0,882 de densidad y MFI igual a 1).

Estos experimentos prueban definitivamente la influencia positiva de polímeros con grupos de anhídrido de ácido en las prestaciones de indentación residual para aplicaciones de revestimiento de suelo y de pared sobre la base de polímeros de poliolefina, bien si los grupos de anhídrido de ácido se integran en la cadena de polímero o bien si se injertan químicamente en la cadena de polímero (figura 7). Además, se ha visto en las mismas comparaciones que los polímeros que contienen grupos de ácido (véanse ionómeros (Surlyn) y Bynel) tienen contribuciones pobres a las prestaciones de indentación residual.

Además, la combinación de por lo menos una resina de poliolefina y un polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido permite mejorar no sólo las propiedades de indentación residual de una capa polimérica (figuras 4 y 5), sino también las propiedades de resistencia a la rotura de un revestimiento multicapa que comprende una capa de este tipo (Tablas 4 a 8).

En general, por lo menos una de las capas del revestimiento comprende una carga que se utiliza para dar peso al revestimiento de superficie y para mejorar su resistencia al calor. Se estudió (figura 6) el efecto de la cantidad de carga (es decir, creta) sobre las diferentes capas de soporte que comprenden las diferentes resinas de poliolefina y 20 partes de un polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido, adaptándose la cantidad de aditivos de procesamiento de acuerdo con la cantidad de carga a fin de obtener composiciones capaces de ser procesadas según la Tabla 9.

Tabla 9

Carga (phr)	Aceite mineral (phr)	Ácido esteárico (phr)	TiO ₂ (phr)
0	0	0	0
50	1	0,3	0
100	3	0,6	1,5

ES 2 458 595 T3

Carga (phr)	Aceite mineral (phr)	Ácido esteárico (phr)	TiO ₂ (phr)
200	6	0,8	3
350	18	2	8
500	25	3	15

5 Como se esperaba, la adición de creta a una composición sin un polímero que comprende grupos de anhídrido de ácido tiene una influencia negativa sobre la propiedad de indentación, ya que aumenta la indentación residual. La adición de un polímero que comprende anhídrido de ácido a una composición sin carga tiene una influencia positiva, ya que mejora la indentación residual. Además, esta influencia positiva es aún más importante para composiciones que comprenden cargas.

10 Además, por la figura 6, parece que el uso de dolomita como carga da resultados similares a los obtenidos cuando se utilizaba creta.

Teniendo en cuenta que, generalmente, una capa de PVC en un revestimiento de superficie multicapa presenta una indentación residual de 0,15 a 0,25 mm y una dureza de entre 1000 y 2000, parece que una capa hecha con la composición termoplástica según la invención tiene propiedades idénticas o similares a las de una capa de PVC.

15 Dicha por lo menos una capa del revestimiento de suelo o de pared según la presente invención puede producirse por cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo por calandrado, extrusión o extrusión en fusión.

20 Dicha por lo menos una capa es preferentemente una capa de soporte de un revestimiento de suelo multicapa. Preferentemente, el revestimiento de suelo multicapa comprende además una capa de desgaste y, más preferentemente, un revestimiento de poliuretano sobre la capa de desgaste.

REIVINDICACIONES

1. Revestimiento de suelo o de pared libre de PVC, que comprende por lo menos una capa de una composición termoplástica, comprendiendo dicha composición:
- 5
- una matriz de polímero que comprende por lo menos un polímero seleccionado de entre el grupo constituido por de EVA, EMA, EBA, EEA, EPM, EPDM, VLDPE, LLDPE, POE y POP o mezclas de los mismos, y que tiene un MFI comprendido entre 0,6 y 3 g/10 min (a 190°C bajo 2,16 kg de peso), y por lo menos un polímero que tiene de 0,5 a 3,1% en peso de grupos de anhídrido de ácido y que representa de 10 a 40 partes en peso de dicha matriz,
- 10
- combinándose la cantidad total de los polímeros hasta obtener 100 partes, y
- por lo menos 100 partes de por lo menos una carga por 100 partes de polímero o polímeros.
- 15
2. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según la reivindicación 1, en el que los grupos de anhídrido de ácido de dicho por lo menos un polímero con grupos de anhídrido de ácido están injertados en un polímero de olefina.
- 20
3. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho por lo menos un polímero con grupos de anhídrido de ácido es un terpolímero de etileno-éster acrílico-anhídrido de ácido.
4. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha por lo menos una carga está presente en una cantidad comprendida entre 100 y 500 partes por 100 partes de polímero.
- 25
5. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha por lo menos una carga está presente en una cantidad comprendida entre 200 y 350 partes por 100 partes de polímero.
- 30
6. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anhídrido de ácido es anhídrido maleico.
7. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho por lo menos un polímero con grupos de anhídrido de ácido representa entre 10 y 30 partes por 100 partes de la cantidad total de polímero o polímeros de la composición termoplástica.
- 35
8. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha por lo menos una carga es carbonato de calcio y/o carbonato de calcio y magnesio.
- 40
9. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición termoplástica comprende además entre 0,5 y 4 partes de ácido esteárico y/o entre 2 y 25 partes de un aceite mineral por 100 partes de polímero.
- 45
10. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha por lo menos una capa es una capa de soporte de un revestimiento de suelo o pared multicapa en forma de rollos o baldosas.
- 50
11. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el que la composición termoplástica comprende:
- de 60 a 90 partes de POE o POP con una densidad comprendida entre 0,880 y 0,902 g/cm³;
 - de 100 a 500 partes de carga por 100 partes de polímero,
- 55
- combinándose la cantidad total de los polímeros hasta obtener 100 partes.
12. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el que la composición termoplástica comprende:
- de 50 a 70 partes de EVA;
 - de 20 a 40 partes de un POE o POP con una densidad comprendida entre 0,870 y 0,902 g/cm³;
 - de 100 a 500 partes de carga por 100 partes de polímero,
- 60
- combinándose la cantidad total de los polímeros hasta obtener 100 partes.
- 65
13. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el que la composición termoplástica comprende:

ES 2 458 595 T3

- de 20 a 40 partes de EVA;
 - de 20 a 40 partes de VLDPE con una densidad comprendida entre 0,895 y 0,905 g/cm³;
 - de 20 a 40 partes de POE o POP con una densidad comprendida entre 0,870 y 0,902 g/cm³;
- 5 - de 100 a 500 partes de carga por 100 partes de polímero;

combinándose la cantidad total de los polímeros hasta obtener 100 partes.

- 10 14. Revestimiento de suelo o pared libre de PVC según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el que la composición termoplástica comprende:

- de 30 a 45 partes de un LLDPE con una densidad comprendida entre 0,915 y 0,925 g/cm³;
 - de 30 a 45 partes de un VLDPE con una densidad comprendida entre 0,895 y 0,905 g/cm³;
- 15 - de 100 a 500 partes de carga por 100 partes de polímero;

combinándose la cantidad total de los polímeros hasta obtener 100 partes.

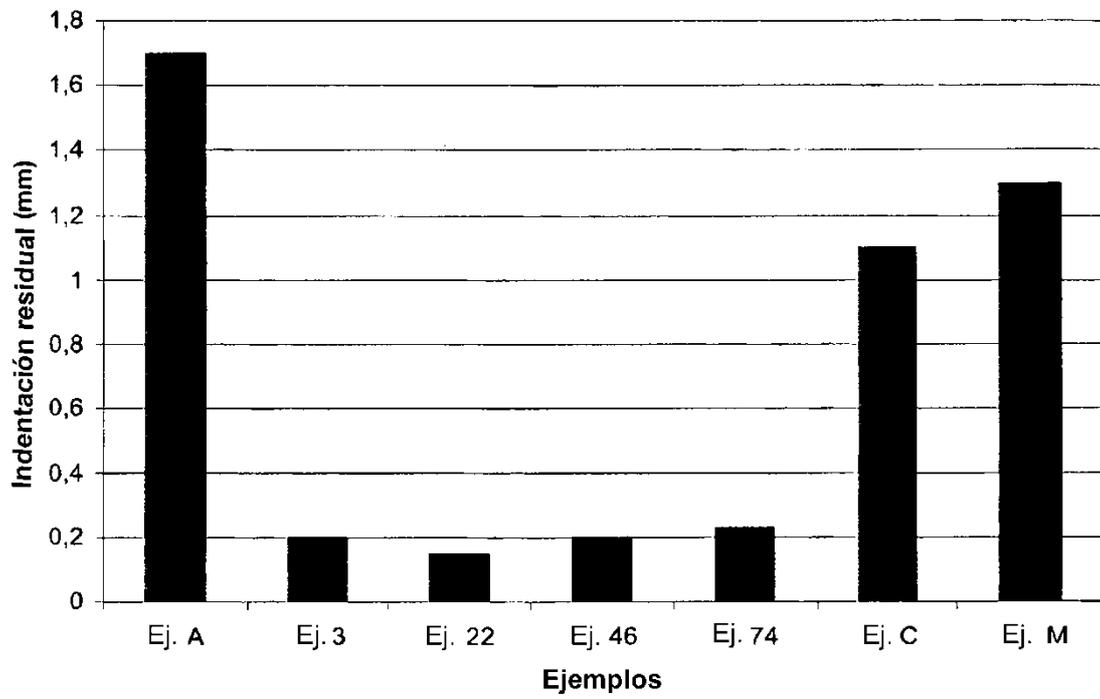


Fig. 1

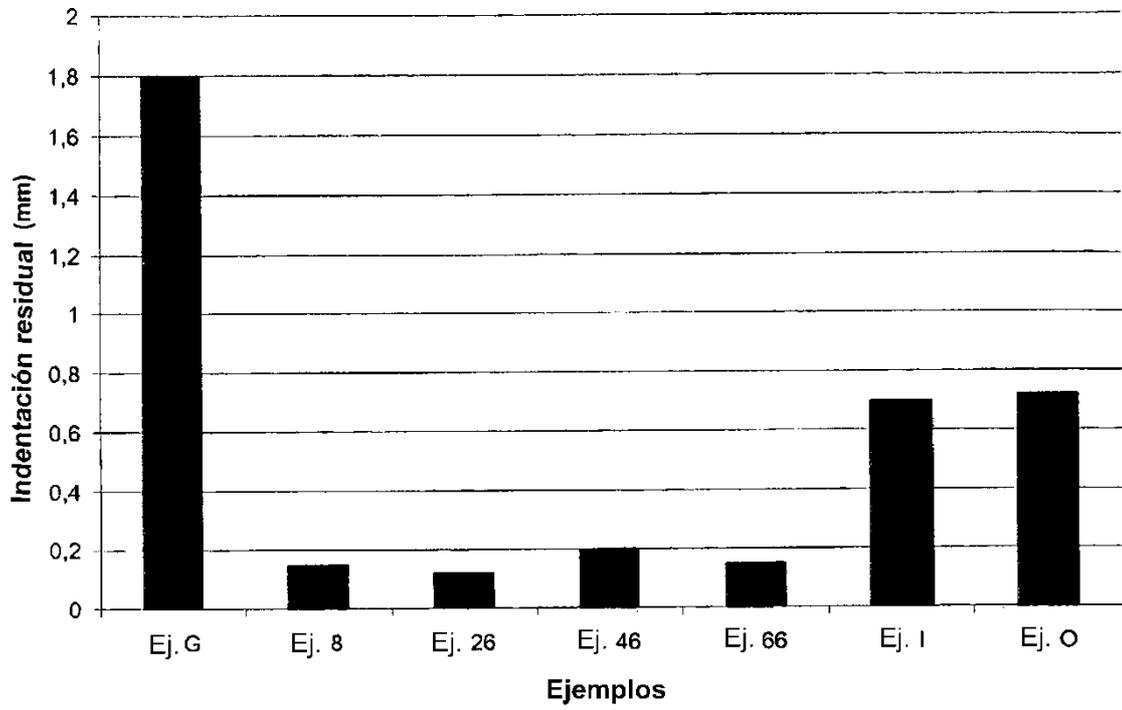


Fig. 2

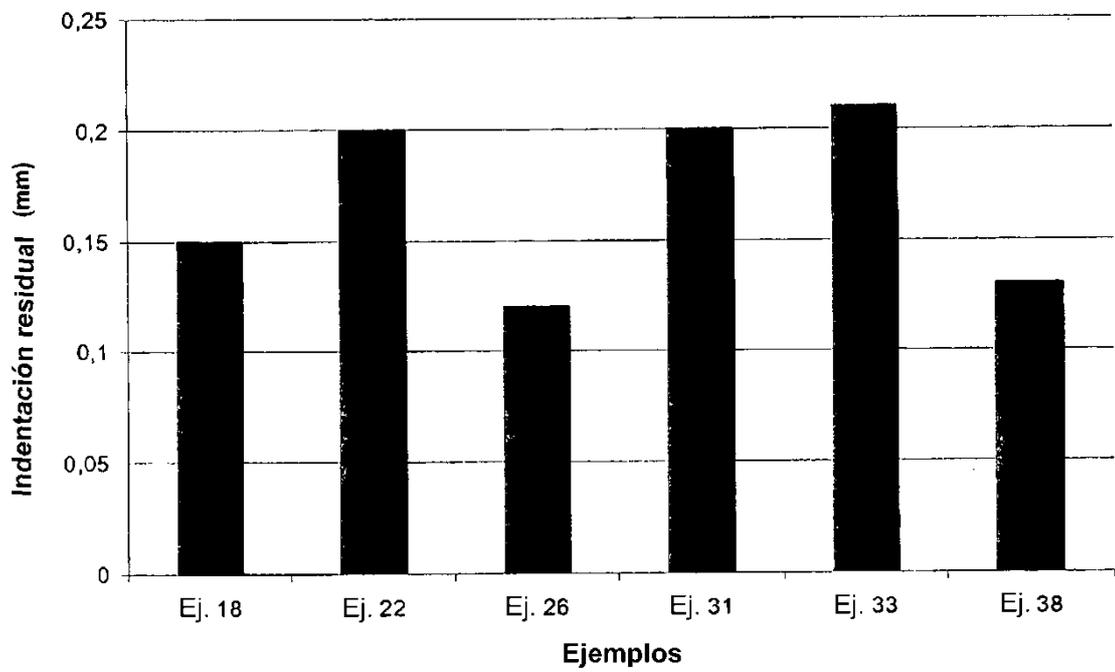


Fig. 3

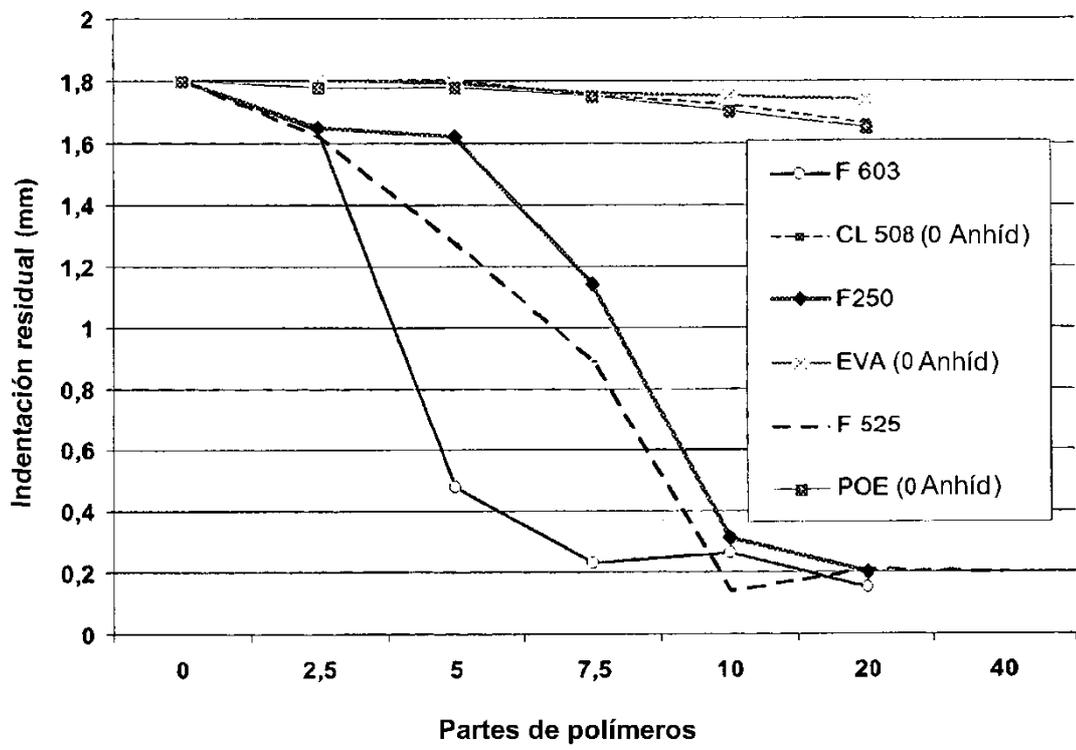


Fig. 4

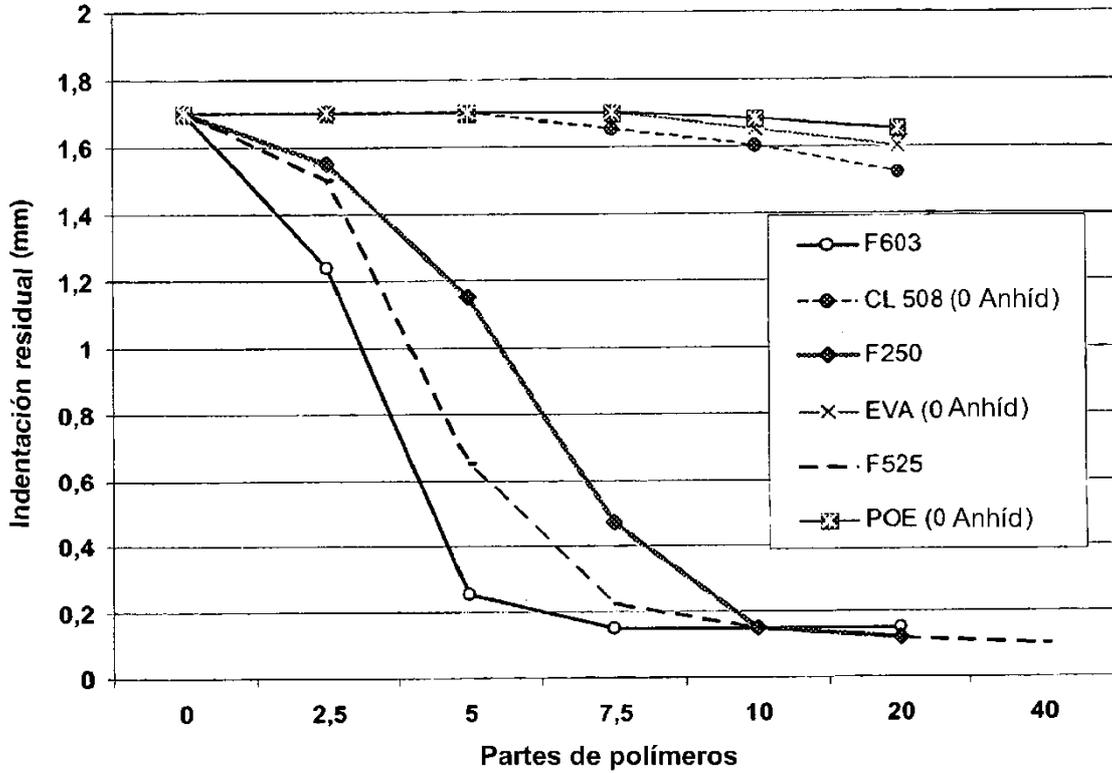


Fig. 5

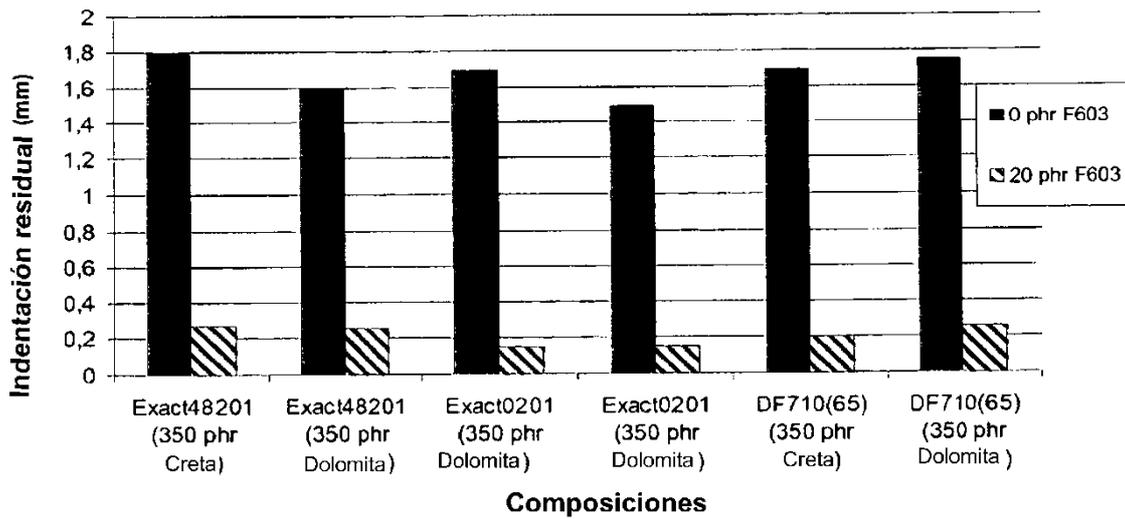


Fig. 6

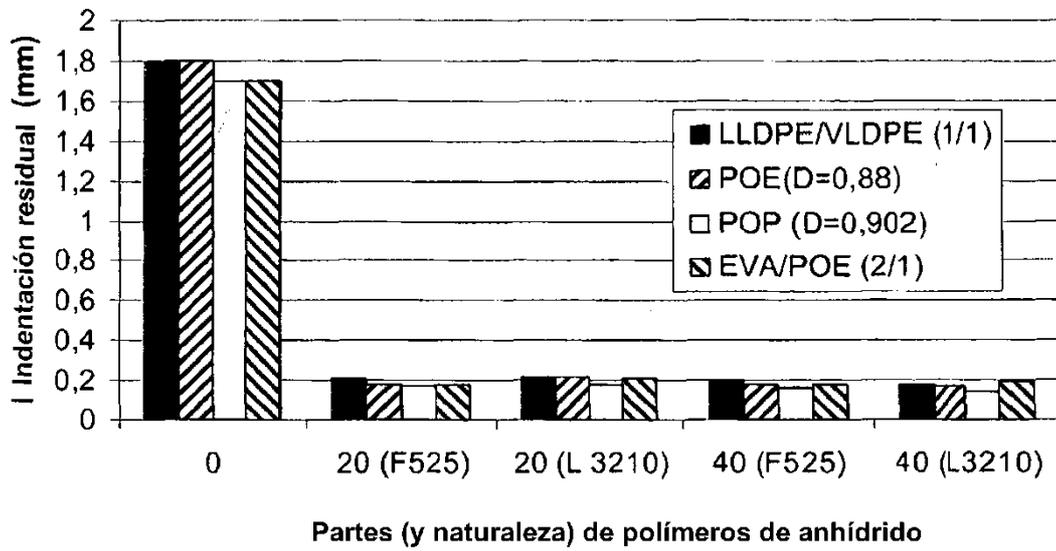


Fig. 7