

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 723 964**

51 Int. Cl.:

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

E04F 15/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2015 PCT/EP2015/057699**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15158595**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2015 E 15714237 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3131976**

54 Título: **Recubrimiento de poliuretano curado por radiación actínica para revestimientos de superficies decorativas**

30 Prioridad:

18.04.2014 EP 14165308

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

04.09.2019

73 Titular/es:

**TARKETT GDL (100.0%)
Z.I. Eselborn 2, op der Sang
9779 Lentzweiler, LU**

72 Inventor/es:

**GOURDIN, DIEGO;
ROBERT, DOMINIQUE;
PERES, RICHARD y
SIMON, JEAN-YVES**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 723 964 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

Recubrimiento de poliuretano curado por radiación actínica para revestimientos de superficies decorativas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a revestimientos decorativos de pisos y paredes a base de cloruro de polivinilo que comprenden una capa superior de barrera que se obtiene del curado de dispersiones de poliuretano curable por radiación. La invención además se refiere a un método para la producción de dichos revestimientos de superficies.

Estado de la técnica

10 Los productos para pisos de cloruro de polivinilo se suelen preparar a partir de plastisoles. La mayoría de los plastisoles para productos para pisos de vinilo están formulados con resinas de emulsión de cloruro de polivinilo (PVC) mezcladas con plastificantes primarios y secundarios, expansores, estabilizadores y otros aditivos. Después de aplicarse a un sustrato, por ejemplo, mediante recubrimiento por extensión, la capa de plastisol se funde y se gelifica por calentamiento a una temperatura elevada.

15 Las capas termoplásticas hechas de plastisoles de cloruro de polivinilo (PVC) presentan diversas limitaciones y desventajas, tales como retención del brillo insuficiente, resistencia al desgaste y a la abrasión, resistencia a las manchas, resistencia al raspado y resistencia a diversos agentes químicos, entre otras.

Un método para remediar estas deficiencias consiste en la aplicación de un recubrimiento, obtenido a partir del curado térmico y/o por radiación de una composición líquida de monómeros y/o polímeros, como la capa superficial más externa de la capa de cloruro de polivinilo (PVC).

20 El documento US 6 586 108 describe un material para pisos o un revestimiento de pared recubierto con una capa de desgaste que es una composición de recubrimiento curada por calor y por radiación, donde la composición incluye una resina de cloruro de polivinilo, un compuesto acrílico o metacrílico y un oligómero de uretano reactivo a las radiaciones, y la composición está sustancial o completamente libre de plastificantes internos o externos. El espesor de la capa curada depende de la aplicación prevista. Para las capas de desgaste individuales para materiales para pisos, se prefiere un espesor del recubrimiento de aproximadamente 250 μ .

25 El documento FR 2 379 323 describe una composición de capa superior que contiene, además de los polímeros de poliuretano habituales, un compuesto etilénicamente insaturado. Después de aplicarse a un sustrato espumoso, pero antes de curarse térmicamente, la composición se irradia con luz U.V. o una radiación ionizante o se calienta a baja temperatura por radiación infrarroja. Esto provoca la polimerización del compuesto etilénicamente insaturado, lo que aumenta la viscosidad de la fusión en caliente de la composición y la cambia a un estado sólido. La composición
30 parcialmente reticulada crea una película de barrera de flujo de fusión a alta temperatura que evita el escape de gases de la capa inferior espumada cuando esta se funde a temperatura alta. Los compuestos etilénicamente insaturados utilizados para este propósito son todos monómeros muy costosos.

35 El documento US 4 393 187 describe un recubrimiento de poliuretano que es esencialmente una macromolécula de estructura homogénea en donde los átomos de nitrógeno de los grupos uretano están unidos a anillos alicíclicos y/o cadenas alifáticas rectas y las cadenas de poliuretano principales están reticuladas por tres tipos de reticulaciones: 1) a través de residuos de isocianato y residuos de triol o tetrol, son reactivas tras el curado mediante exposición al calor; 2) a través de enlaces dobles en compuestos de vinilo reactivos, tras el curado mediante exposición a la radiación, con grupos acrílicos incorporados como ésteres de acrilato en las estructuras de poliuretano; y 3) a través de
40 grupos urea formados por la acción de la humedad en los grupos isocianato que no reaccionaron en las etapas de curado por calor y radiación. Un sustrato particularmente adecuado son los productos de exteriores de cloruro de polivinilo elástico, espumado y grabado, como los que se utilizan para el revestimiento de pisos.

45 El documento JPH 06279566 describe una composición especialmente útil para el recubrimiento de un material para pisos de PVC. La composición comprende (A) un aducto de un ácido monobásico insaturado con un poliaducto de una resina epoxi aromática y (B) un éster (met)acrílico que tiene en la molécula un anillo alifático que contiene una reticulación. Algunos ejemplos del éster (B) incluyen (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de dicitropentenilo y (met)acrilato de dicitropenteniloxietilo. Esta composición se aplica a un sustrato de PVC y después se irradia con rayos actínicos.

50 El documento US 4 100 318 describe un proceso para producir un producto de lámina acolchada que comprende las etapas de: A) recubrir un sustrato con una composición de vinilo espumosa flexible y calentar la composición espumosa hasta formar un gel, B) aplicar un patrón decorativo a la superficie del recubrimiento gelificado, C) recubrir con una capa de vinilo transparente sobre el patrón decorativo y pasar por un horno a temperatura alta para fusionar la capa de vinilo transparente y expandir la espuma hasta el espesor requerido, D) enfriar la superficie de la lámina hasta una temperatura que permita la unión con un recubrimiento curable por radiación actínica, E) aplicar una
55 composición de recubrimiento curable por radiación actínica que está esencialmente libre de disolventes y que comprende al menos un compuesto orgánico que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados fotopolimerizables por molécula y capaces de curado tras la exposición a radiación actínica para formar un

recubrimiento continuo, F) exponer la lámina así recubierta a radiación actínica hasta que el recubrimiento se haya endurecido, mediante lo cual se mejoran las propiedades de resistencia a las manchas, resistencia al raspado y los arañazos, resistencia a la abrasión y retención del brillo mediante el agregado del recubrimiento curable por radiación actínica. El recubrimiento curado por radiación actínica contiene grupos polares tales como uretano, éteres, ésteres, amidas, epoxis y combinaciones de estos.

El documento US 5 543 232 describe un revestimiento para pisos que comprende una capa de desgaste, donde la capa de desgaste incluye una composición de resina que comprende un poliéster (met)acrilado, donde el poliéster es el producto de reacción de un diol y un ácido tricarbóxico aromático o anhídrido, donde el diol se encuentra en mayor cantidad que el ácido tricarbóxico aromático o anhídrido en una base equivalente, donde el producto de reacción del diol y el ácido o el anhídrido está (met)acrilado.

Tras el curado por UV, se producen recubrimientos flexibles que poseen buena retención del brillo y resistencia a las manchas.

El documento US 2013/0230729 describe un recubrimiento, que comprende un componente biótico que incluye acrilato de uretano, éter vinílico o acrilato de poliéster. La composición de recubrimiento incluye al menos aproximadamente 5 % en peso de contenido renovable o biótico.

La composición de recubrimiento es curable por radiación, se forma al acrilar un acrilato de poliol biótico y hacer reaccionar el acrilato de poliol biótico con poliisocianato para formar una resina biótica. El producto para pisos incluye un sustrato tal como linóleo y una lámina elástica entre otros.

El documento DE 4421559 describe un proceso para la producción de un sustrato texturado o con un patrón que comprende la aplicación de una capa de imprimación al sustrato y barnizar el sustrato imprimado con una laca que se puede reticular por radiación. Después se reticula parcialmente la laca, se aplica una estructura (texturizado o granulado) en la superficie de la laca parcialmente reticulada y la reticulación de la laca después se completa al someterla a radiación. El sustrato también se puede decorar, en cuyo caso la decoración se aplica al sustrato imprimado antes de aplicar la laca. La radiación puede ser en forma de un haz de electrones o puede ser ultravioleta para la etapa parcial.

El documento EP 0210620 describe un proceso para la producción de una película que tiene un recubrimiento de laca texturizado, en particular, una película de grabado en caliente, que consiste en una película de soporte, al menos un recubrimiento de laca texturizado y un recubrimiento adhesivo, y en dicho proceso un recubrimiento de laca curable se cura o se seca solo parcialmente, después de la aplicación a la película de soporte, y a la laca parcialmente curada o secada después se le aplica, en un proceso de tipo de carrera o de rodillo, un patrón tridimensional (texturizado), después de lo cual, el recubrimiento de laca con la textura se cura por completo, donde el curado parcial y el curado completo de la laca curable se ven afectados por radiación electromagnética, que se caracteriza por que se utiliza una laca que contiene dos fotoiniciadores activables a diferentes longitudes de onda de radiación electromagnética, en particular, radiación UV, para el recubrimiento de laca curable, donde uno de dichos fotoiniciadores inicia el curado parcial y el otro el curado completo del recubrimiento de laca curable.

El documento CN 103242742 describe un recubrimiento fotocurable al agua que se utiliza para proteger los pisos de material enrollado de PVC. El recubrimiento comprende 20-40 % en peso de resina de poliuretano al agua, 25-50 % en peso de acrilato bifuncional, 3-10 % en peso de un fotoiniciador, 1-20 % en peso de un relleno y 1-5 % en peso de un aditivo. Se obtiene una película plana, resistente, resistente al desgaste, resistente a las condiciones climáticas, resistente a las manchas, que no se amarillenta, inocuo para el medio ambiente, inodora y libre de contaminación después de que el recubrimiento fotocurable al agua se somete a irradiación de rayos ultravioletas con longitudes de onda específicas.

El documento US 4 598 009 describe un método para producir un material grabado que comprende las etapas de: (a) aplicar a un sustrato un recubrimiento grabable y reticulable que comprende un poliuretano lineal combinado con un fotoiniciador que es eficaz para reticular el poliuretano tras la exposición a radiación actínica, donde dicho poliuretano lineal contiene sitios insaturados solo en su estructura principal polimérica; (b) grabar el recubrimiento para formar así un patrón deseado allí; y (c) irradiar el recubrimiento grabado con radiación actínica para reticular así el recubrimiento de poliuretano y fijar permanentemente el patrón grabado.

El documento WO 03/022552 describe un proceso para formar un sustrato recubierto grabado que comprende las etapas de: (I) formar en un sustrato al menos un recubrimiento cuya composición comprenda una dispersión de poliuretano curable por radiación, (II) grabar el sustrato recubierto en una superficie en relieve, (III) irradiar el sustrato recubierto grabado para curar el recubrimiento que contiene poliuretano. La dispersión de poliuretano curable por radiación se recubre en papel. Después de la evaporación del agua, el grabado se realiza a una temperatura de entre 60 y 220 °C. Después del grabado en relieve, el papel *caul* se enrolla y se apila a temperatura ambiente. Después, el curado por UV se puede realizar en cualquier momento. Como el papel *caul* recubierto es un papel antiadherente, la adhesión del recubrimiento de poliuretano curado debe ser lo más baja posible.

Los plastificantes utilizados convencionalmente para las composiciones de PVC incluyen ftalatos de dialquilo, por ejemplo ftalato de dioctilo. Estos plastificantes convencionales han resultado ser deficientes por diversos motivos, uno de los cuales es que tienen tendencia a migrar a la superficie y exudar de la superficie.

Recientemente, los requisitos para los plastificantes se han vuelto más estrictos con respecto al rendimiento y la no toxicidad para los seres humanos y el medio ambiente. El uso de ftalatos está sujeto a restricciones cada vez mayores derivadas de los requisitos legales.

5 Por lo tanto, existe la necesidad de un reemplazo libre de ftalato de los plastificantes de ésteres de ftalato o de medios que impidan que los plastificantes de ésteres de ftalato emigren a la superficie y exuden de ella.

El reemplazo de los plastificantes a base de ftalato por plastificantes libres de ftalato ya está sujeto a una serie de publicaciones técnicas y bibliografía sobre patentes. Sin embargo, los productos obtenidos del procesamiento de estos plastisoles libres de ftalato no presentan una liberación suficientemente reducida de compuestos orgánicos volátiles.

10 La migración de los plastificantes a la superficie y la exudación de la superficie se pueden reducir aplicando un recubrimiento a la capa de PVC. Para los recubrimientos de superficie a base de PVC grabados, el grabado se puede realizar antes o después de la conversión de la composición de recubrimiento en una red reticulada.

15 Cuando la composición de recubrimiento se cura después del grabado, la composición de monómero y/o polímero aplicada en la capa de PVC en general tiene una viscosidad demasiado baja a la temperatura de grabado para que fluya hacia los valles grabados, lo que produce un espesor de recubrimiento heterogéneo, con un mayor espesor en los valles y un espesor reducido en los picos. Cuando el espesor del recubrimiento resultante es demasiado fino, la migración del plastificante a la superficie y la exudación de la superficie no se evitarán de forma suficiente. Dado que el espesor medio del recubrimiento depende en gran medida de su costo final, la heterogeneidad del espesor del recubrimiento puede dar lugar a una barrera de moderada a deficiente.

20 **Objetivos de la invención**

La presente invención tiene como objetivo proporcionar revestimientos decorativos de pisos y paredes, en particular, los que se obtienen de fusionar y gelificar plastisoles que comprenden ftalato, sustancialmente libres de migración y exudación de plastificante y con liberación baja de compuesto orgánico volátil (VOC). Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de dichos revestimientos de superficies.

25 **Compendio de la invención**

La presente invención describe un revestimiento de superficie decorativa, en particular, un revestimiento para pisos o paredes, que presenta (es decir, con, que tiene o que muestra) emisión de VOC baja, donde dicho revestimiento de superficie comprende una o más capas de cloruro de polivinilo plastificadas adyacentes y una capa superior de poliuretano que comprende grupos de sales aniónicas o catiónicas, caracterizados por que dichos revestimientos de superficies comprenden un estructura de patrones y/o texturada por grabado mecánico.

30

Las realizaciones preferidas de la presente invención describen una o más de las siguientes características:

– dicho revestimiento de superficie decorativa se caracteriza por una emisión de compuestos orgánicos volátiles totales (TVOC) inferior a $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, medida después de 28 días según ISO 16000-6, ISO 16000-9 o ISO 16000-10;

35 – dicho revestimiento de superficie decorativa se caracteriza por que la suma de la emisión de compuestos orgánicos volátiles totales (TVOC), la emisión de compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC) y la emisión de formaldehído es inferior a $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, medidas después de 28 días según ISO 16000-6, ISO 16000-9 o ISO 16000-10;- dicho revestimiento de superficie decorativa se caracteriza por que una o más capas de cloruro de polivinilo comprenden 100 partes de cloruro de polivinilo y 5 a 250 partes de uno o más plastificantes;

40 – dicho revestimiento de superficie decorativa se caracteriza por que la capa superior de poliuretano se obtiene de curado por radiación de una dispersión de poliuretano curable por radiación acuosa que comprende entre el 20 y el 80 % en peso, preferiblemente entre el 25 y el 60 % en peso de compuestos curables por radiación, donde dichos compuestos comprenden al menos una resina de poliuretano etilénicamente insaturada y opcionalmente uno o más diluyente(s) reactivo(s), y entre el 0,5 y el 8 % en peso, preferiblemente entre el 2 y el 5 % en peso, con respecto a los compuestos curables por radiación, de al menos un fotoiniciador;

45 – el poliuretano etilénicamente insaturado de la dispersión de poliuretano curable por radiación acuosa se prepara a partir de la reacción de:

a) al menos un poliisocianato,

50 b) al menos un compuesto hidrofílico que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con los grupos isocianato y al menos un grupo capaz de hacer que el poliuretano sea dispersable en un medio acuoso ya sea directamente o después de una reacción con un agente neutralizante para proporcionar una sal,

c) al menos un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y

d) al menos un compuesto que difiere del compuesto (c) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato;

- 5 – el componente d) del poliuretano etilénicamente insaturado, que comprende un poliéster oligomérico o polimérico que tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 300 y 4000 g.mol⁻¹, preferiblemente entre 500 y 2500 g.mol⁻¹.

La presente invención además describe un proceso para la preparación de dicho revestimiento de superficie decorativa que comprende las etapas de:

- I. suministrar una capa de soporte;
- 10 II. poner en contacto la capa de soporte con una composición de plastisol que comprende cloruro de polivinilo y uno o más plastificantes;
- III. fusionar y gelificar dicha composición de plastisol;
- IV. aplicar la dispersión de poliuretano curable por radiación acuosa;
- V. evaporar el agua de la dispersión de poliuretano acuosa;
- 15 VI. grabar la capa de cloruro de polivinilo que comprende la resina de poliuretano etilénicamente insaturada no curada;
- VII. irradiar la resina de poliuretano etilénicamente insaturada.

Las realizaciones preferidas del proceso para la preparación de dicho revestimiento de superficie decorativa describen una o más de las siguientes características:

- 20 – la etapa (II) comprende más de una capa de plastisol adyacente y la fusión y la gelificación en la etapa (III) se realizan después de la aplicación de cada capa de plastisol separada o después de la aplicación de todas las capas de plastisol;
- la o las capas de plastisol adyacentes se funden y se gelifican en la etapa (III) a una temperatura comprendida entre 130 °C y 200 °C;
- 25 – la dispersión de poliuretano curable acuosa se aplica en la etapa (IV) a una temperatura comprendida entre 25 °C y 60 °C y, preferiblemente, entre 30 °C y 50 °C;
- el grabado mecánico en la etapa (VI) se realiza a una temperatura de superficie comprendida entre 130 °C y 200 °C;
- el recubrimiento seco se irradia en la etapa (VII) a una temperatura comprendida entre 20 °C y 70 °C.

Descripción detallada de la invención

- 30 El propósito de la presente invención es proporcionar revestimientos decorativos de pisos y paredes a base de cloruro de polivinilo que presentan (es decir, con, que tienen o que muestran) una liberación de VOC reducida, donde dicha liberación de VOC es preferiblemente inferior a 100 µg.m⁻³, más preferiblemente, inferior a 10 µg.m⁻³, medida después de 28 días según ISO 16000-9 o ISO 16000-10.

- 35 El propósito de la presente invención es obtener dicha liberación de VOC reducida de los revestimientos de pisos y paredes de PVC grabados obtenidos a partir de la fusión y la gelificación de plastisoles, en particular, plastisoles que comprenden plastificantes a base de ftalato.

Ahora hemos descubierto sorprendentemente que dicha liberación de VOC reducida se obtiene de revestimientos de pisos y paredes decorativos (grabados) que tienen una capa superior de poliuretano, donde dicha capa superior de poliuretano se obtiene de dispersiones de poliuretano curables por radiación.

- 40 Más particularmente, en la presente invención, una capa superior de poliuretano homogénea se obtiene de (curado por radiación de) dispersiones de poliuretano curable por radiación.

En la presente invención, dicha capa superior de poliuretano comprende grupos de sales aniónicas o catiónicas.

- 45 Hemos descubierto que el uso de dispersiones de poliuretano curable por radiación permite una barrera de liberación de VOC muy eficiente independientemente de si estas dispersiones se aplican antes o después del grabado.

La invención es de particular interés para revestimientos de superficies decorativas donde se obtiene una capa superior de poliuretano homogénea a partir de la aplicación de la dispersión de poliuretano curable por radiación antes del grabado y el curado por radiación de las resinas etilénicamente insaturadas después del grabado.

5 Los revestimientos de superficies decorativas de la presente invención comprenden una o más capas de PVC, obtenidas a partir de la fusión y la gelificación de plastisoles, y una capa de poliuretano, obtenida a partir del curado por radiación de una dispersión de poliuretano curable por radiación acuosa, encima.

Los revestimientos de superficies decorativas de la invención comprenden una estructura de patrones y/o texturada por grabado mecánico.

10 Un plastisol es un fluido o una pasta que consiste en una mezcla de cloruro de polivinilo y un plastificante que contiene opcionalmente diversos aditivos. Un plastisol se utiliza para producir capas de cloruro de polivinilo que después se fusionan con artículos de cloruro de polivinilo flexibles. Los plastisoles contienen típicamente de 15 a 200 partes de una mezcla de plastificante por 100 partes de cloruro de polivinilo, donde dicha mezcla comprende de 5 a 190 partes de uno o más plastificantes primarios particulares y de 1 a 100 partes de uno o más plastificantes secundarios particulares.

15 Los plastisoles de la presente invención pueden comprender uno o más plastificantes primarios a base de ftalato y/o libres de ftalato y uno o más plastificantes secundarios.

Los plastificantes primarios a base de ftalato para su uso en los plastisoles de la presente invención son ésteres de ácido ftálico, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en ftalato de di-(2-etilhexilo), ftalato de diisononilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisodécilo, ftalato de di-n-octilo y ftalato de bencilo y butilo.

20 Los plastificantes primarios libres de ftalato para su uso en los plastisoles de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en los ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos de ciclohexano, los ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos y los ésteres alquílicos de ácidos di-, tri- o tetracarboxílicos, con la excepción del ácido ortoftálico.

25 Los plastificantes secundarios para uso en los plastisoles de la presente invención se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en los ésteres alquílicos inferiores de ácido isoftálico y tereftálico, benzoatos, citratos, fosfatos y sulfonatos.

30 El plastisol de la presente invención comprende preferiblemente de 10 a 160 partes, más preferiblemente de 15 a 130 partes, más preferiblemente de 15 a 75 partes de uno o más plastificantes primarios a base de ftalato y/o libres de ftalato y de 3 a 80 partes, más preferiblemente de 5 a 60 partes, más preferiblemente de 10 a 50 partes de uno o más plastificantes secundarios por 100 partes de cloruro de polivinilo.

El cloruro de polivinilo utilizado en los plastisoles de la presente invención se produce mediante polimerización de emulsión o polimerización de micro-suspensión.

35 El cloruro de polivinilo polimerizado en suspensión típico consiste en partículas aglomeradas de un tamaño en el intervalo de 80 a 200 μm (80 a 200 micrones). El cloruro de polivinilo de tamaño de partícula de 1 a 40 μm (1 a 40 micrones) se puede producir mediante polimerización de micro-suspensión.

Típicamente, las partículas aglomeradas de cloruro de polivinilo en emulsión tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 15 a 20 μm (15 a 20 micrones).

40 Se utilizan diferentes formas de cloruro de polivinilo en diferentes aplicaciones. Una propiedad importante es el peso molecular medio del polímero. Un factor conocido como el "valor K" se utiliza para indicar el peso molecular medio del cloruro de polivinilo. El valor K es la viscosidad de una solución de 0,005 % en peso del cloruro de polivinilo en ciclohexanona a 25 °C según lo medido utilizando un viscosímetro Ubbelohde. El valor K es la norma alemana DIN 53726.

45 El valor K del cloruro de polivinilo afecta la temperatura de fusión y la tasa de gelificación de la composición de cloruro de polivinilo plastificada. Normalmente, cuanto más alto es el valor de K, mejores son las propiedades mecánicas, pero menor la fluidez.

Los cloruros de polivinilo polimerizado de emulsión y micro-suspensión se prefieren para aplicaciones en las cuales se requiere un buen flujo del cloruro de polivinilo plastificado tal como el recubrimiento por extensión, tal como se utiliza en la fabricación de revestimientos de pisos y paredes. Para el recubrimiento por extensión, se prefiere un valor de K de 65 a 90.

50 Los plastisoles de la presente invención además comprenden hasta 250 partes de rellenos, hasta 7 partes de estabilizadores, hasta 5 partes de aceites vegetales epoxidados y hasta 100 partes de otros componentes seleccionados del grupo que consiste en reductores de la viscosidad, agentes de soplado, aceleradores de líquidos, agentes antiestáticos, retardantes de fuego, tintas, pigmentos, lubricantes y auxiliares de procesamiento.

Algunos ejemplos ilustrativos de rellenos son carbonato de calcio, arcillas, silicato de calcio, talco, sulfato de calcio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de cinc, aluminosilicatos, dolomita, bauxita y sílice, tierra diatomácea y tamices moleculares.

5 Algunos ejemplos de estabilizadores son compuestos de benzotriazol y benzofenona para reducir la degradación por la luz solar y estabilizadores para proporcionar estabilidad durante el procesamiento por calor, que son típicamente compuestos metálicos, en particular, sales de plomo, compuestos de organoestaño, bario, cadmio y sales de cinc y estabilizadores de calcio/cinc.

10 Algunos ejemplos de aceites vegetales epoxidados son aceite de soja, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de maíz, aceite de semillas de caucho, aceite de nim y aceite de mae epoxidado. Los aceites vegetales epoxidados se pueden mezclar en la composición de plastisol como plastificante, lo que proporciona estabilidad al calor y a la luz.

15 Algunos ejemplos de agentes reductores de la viscosidad son los hidrocarburos alifáticos tales como Viscobyk® 4010, 4013, 4015 y 4040, derivados de ácido carboxílico tales como Viscobyk®5025, 5125 y 5050, Jayflex® 615 o Exxsol® D100, dodecibenceno tal como Jayflex® 602, ésteres especiales a base de oleatos y lauratos, diisobutirato de 2,2,4-trimetilpentanodiol, ésteres C3 a C17 de 1,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, ésteres C3 a C17 de monoisobutirato de 1,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y mezclas de estos, tales como las descritas en la patente estadounidense 7 741 395.

Algunos ejemplos de agentes de soplado incluyen azodicarbonamida, oxibisbencenosulfonilhidrazida, azobisisobutironitrilo, toluenosulfonilhidrazida, bicarbonato de sodio y ácido cítrico que liberan, por ejemplo, nitrógeno y dióxido de carbono y agua cuando se calientan.

20 Algunos ejemplos de aceleradores incluyen compuestos de plomo tales como ftalato de plomo dibásico, óxido de cinc o compuestos de bario/cadmio. Los aceleradores controlan y reducen la temperatura de descomposición del agente de soplado.

25 Algunos ejemplos de agentes antiestáticos son de naturaleza catiónica, no iónica o aniónica y generalmente se seleccionan del grupo que consiste en amidas y aminas, compuestos de amonio cuaternario, derivados de polialquilenglicol, sulfatos y sulfonatos, y éteres y ésteres diversos.

Algunos ejemplos típicos de agentes antiestáticos son metosulfato de lauramidopropil-trimetilamonio, metosulfato de miristamidopropil-trimetilamonio, metosulfato de estearamidopropil-trimetilamonio y fosfato de estearamidopropil-dimetil-beta-hidroxi-etilamonio dihidrógeno. Los agentes antiestáticos reducen la acumulación de cargas estáticas y promueven la disipación de carga en sus productos.

30 Algunos ejemplos de retardantes de fuego que se pueden utilizar en las composiciones de plastisol libres de ftalato de la presente invención incluyen compuestos que contienen halógeno y compuestos orgánicos que contienen fósforo tales como ésteres de fosfato de triarilo, triarilo o alquil diarilo. Otros materiales que se pueden utilizar incluyen cloroparafinas, trihidrato de aluminio u óxidos de antimonio.

35 Los retardantes de fuego se mezclan con las composiciones de la presente invención para aumentar el tiempo de encendido, reducir la propagación de la llama y la velocidad de la combustión.

Se pueden utilizar diversas tintas y pigmentos en las composiciones de plastisol de la invención. Algunos ejemplos de pigmentos y tintas útiles son: óxidos metálicos tal como el óxido de hierro, hidróxidos metálicos, polvos metálicos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, silicatos tal como el silicato de amonio, negro de carbón, arcilla china, baritas, azules de hierro, azules de plomo, rojos orgánicos, granates orgánicos y similares.

40 Algunos ejemplos de lubricantes y auxiliares de procesamiento que se pueden utilizar en las composiciones de plastisol libre de ftalato de la presente invención incluyen ácido esteárico, estearatos metálicos, ceras de petróleo, aceite de silicio, aceite mineral, aceites sintéticos y ceras de polietileno

45 Las composiciones de plastisol de la presente invención se preparan utilizando cualquier método conveniente conocido por los expertos en la técnica. En general, el polímero de PVC finamente dividido y opcionalmente otros materiales sólidos finamente divididos se dispersan en la mezcla de plastificante líquido y forman una pasta. Al calentar la dispersión a una temperatura superior a 100 °C, el polímero se vuelve soluble en el plastificante, con lo cual la dispersión de dos fases se transforma en un sistema de una sola fase.

50 Típicamente, los plastisoles de PVC se producen en procesos por lotes utilizando equipos de mezcla de alto cizallamiento. La mezcla generalmente se realiza durante un período de (aproximadamente) 15 a (aproximadamente) 60 minutos, después de lo cual la mezcla se enfría. En general, este proceso se utiliza para fabricar plastisoles que se procesan inmediatamente después, ya que el alto nivel de fricción de los elementos de mezcla en el plastisol da lugar a un elevado aumento de la temperatura local, lo que generalmente tiene como resultado una estabilidad de la viscosidad deficiente del plastisol en el almacenamiento.

5 Por otro lado, los plastisoles estables en el almacenamiento se pueden preparar mezclando el polímero de PVC finamente dividido, opcionalmente otros materiales sólidos finamente divididos, la mezcla de plastificante líquido y opcionalmente otros materiales líquidos en un tanque de mezcla con cizallamiento bajo. El plastisol prehomogeneizado vuelve a circular desde el tanque de mezcla a través de un mezclador dinámico hasta el tanque de mezcla. Esta recirculación se realiza hasta 10 veces antes de descargar el plastisol final.

La dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación para uso dentro del contexto de la presente invención se selecciona preferiblemente de las descritas, por ejemplo, en el documento EP 2300511 B1, el documento EP 2316867 B1 y la publicación internacional WO 2006/101433.

10 La dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación para uso en la presente invención en general se obtiene de la reacción de

a) al menos un poliisocianato,

b) al menos un compuesto hidrofílico que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con los grupos isocianato y al menos un grupo capaz de hacer que el poliuretano sea dispersable en un medio acuoso ya sea directamente o después de una reacción con un agente neutralizante para proporcionar una sal,

15 c) al menos un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y

d) al menos un compuesto que difiere del compuesto (c) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato.

20 Por compuesto de poliisocianato (a) se entienden los compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos isocianato. El compuesto de poliisocianato generalmente comprende un máximo de tres grupos isocianato. El compuesto de poliisocianato (a) es más preferiblemente un di-isocianato. El compuesto de poliisocianato se selecciona generalmente de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos o combinaciones de estos.

25 Algunos ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos son 1,6-diisocianatohexano (HDI), bis[4-isocianatociclohexano] de 1,1'-metileno (H12MDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI). Los poliisocianatos alifáticos que contienen más de dos grupos isocianato son, por ejemplo, los derivados de los diisocianatos mencionados anteriormente como el 1,6-diisocianatohexano biuret y el isocianurato. Algunos ejemplos de poliisocianatos aromáticos son 1,4-diisocianatobenceno (BDI), 2,4-diisocianatotolueno (2,4-TDI), 2,6-diisocianatotolueno (2,6-TDI), 1,1'-metilenobis[4-isocianatobenceno] (MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de tolidino (TODI) y diisocianato de p-fenileno (PPDI).

30 El compuesto hidrofílico (b) es generalmente un poliol o una poliamina que comprende un grupo funcional que puede presentar naturaleza hidrofílica iónica o no iónica. Preferiblemente, es un poliol o una poliamina que contiene uno o más grupos de sales aniónicas, tales como grupos de sales de carboxilato y sulfonato o grupos de ácidos que se pueden convertir en un grupo de sales aniónicas, tal como el ácido carboxílico o grupos de ácidos sulfónicos.

35 Los preferidos son los ácidos hidroxicarboxílicos representados por la fórmula general $(HO)_xR(COOH)_y$, en donde R representa un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son independientemente números enteros de 1 a 3. Algunos ejemplos de estos ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico y ácido tartárico. Los ácidos hidroxicarboxílicos más preferidos son los ácidos alfa,alfa-dimetilolalcanoicos, en donde $x=2$ e $y=1$ en la fórmula general anterior, tales como, por ejemplo, ácido 2,2-dimetilolpropionico y ácido 2,2-dimetilolbutanoico.

40 Alternativamente, se puede utilizar un poliol que contiene uno o más grupos potencialmente catiónicos, tales como grupos amina, que se pueden convertir en grupos de sales de amonio tales como, por ejemplo, N-metildietanolamina.

45 El compuesto etilénicamente insaturado polimerizable (c) en general tiene uno o más grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato y al menos un grupo (met)acrilado.

50 Los compuestos (c) en general contienen una o más funciones insaturadas como el grupo acrílico o metacrílico y esencialmente una función nucleofílica capaz de reaccionar con el isocianato, tal como un grupo hidroxilo. Los preferidos son los compuestos de mono-hidroxi (met)acrilolo, más particularmente, los compuestos de mono-hidroxi poli(met)acrilolo.

Los compuestos útiles incluyen los productos de esterificación de polioles alifáticos y/o aromáticos con ácido (met)acrílico con una funcionalidad hidroxilo media residual de (aproximadamente) 1. Se prefieren los productos de esterificación parcial de ácido (met)acrílico con polioles tri-, tetra-, penta- o hexahídricos o mezclas de estos. En este contexto, también es posible utilizar productos de reacción de dichos polioles con óxido de etileno y/u óxido de

- propileno o mezclas de estos, o productos de reacción de dichos polioles con lactonas, que se agregan a estos polioles en una reacción de abertura de anillos. Algunos ejemplos de lactonas adecuadas son la gamma-butirolactona y, en particular, la delta-valerolactona y la épsilon-caprolactona. Estos polioles modificados o no modificados se esterifican parcialmente con ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de estos hasta que se alcanza la funcionalidad hidroxilo residual deseada.
- Se prefieren en particular compuestos que comprenden al menos dos funciones (met)acrilo, tales como diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de glicerol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados.
- Otros compuestos adecuados son los ésteres (met)acrílicos con polioles lineales o ramificados en los cuales al menos una funcionalidad hidroxilo permanece libre, como hidroxialquil(met)acrilatos que tienen 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Las moléculas preferidas en esta categoría son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo.
- También se pueden utilizar (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliéter-éster, (met)acrilatos de policarbonato y (met)acrilatos de carbonato de poliéter funcionales hidroxilo, que comprenden al menos una funcionalidad hidroxilo.
- El compuesto (d), que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, en general comprende mono- y/o polioles monoméricos y/o mono- y/o poliaminas.
- Los mono-, di- y/o trioles se eligen del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), dioles derivados de ácidos grasos dímeros, (éster 2,2-dimetil-3-hidroxipropílico) de ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano y/o aceite de ricino. Se prefieren el neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano.
- Las diaminas se eligen particularmente del grupo de etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,3- y 1,4-fenilendiamina, piperazina, 4,4'-difenilmetanodiamina, óxidos de polietileno amino-funcionales, óxidos de polipropileno amino-funcionales (e hidrazina se pueden utilizar como el compuesto (d)). Se prefiere particularmente la etilendiamina.
- El compuesto (d) además comprende compuestos hidroxilo-funcionales oligoméricos y/o poliméricos. Estos compuestos hidroxilo-funcionales oligoméricos y/o poliméricos son, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, poliéter-ésteres, policarbonatos, polioles de carbonato de poliéter y poliésteres de policarbonato con una funcionalidad de 1,0 a 3,0, en cada caso con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 300 a 4000, preferiblemente de 500 a 2500 g.mol⁻¹. Se prefieren particularmente los poliésteres funcionales hidroxilo.
- El poliuretano dispersable en agua etilénicamente insaturado polimerizable se puede preparar en un proceso de una etapa o de múltiples etapas.
- En el proceso de una etapa, los compuestos (a) a (d) reaccionan en presencia de un catalizador de bismuto o estaño y un inhibidor para prevenir la reacción radical de los grupos etilénicamente insaturados, preferiblemente en condiciones sustancialmente anhidras y a una temperatura de 20°C a 130°C hasta que se haya completado sustancialmente la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos de isocianato. El contenido de isocianato se puede seguir por titulación con una amina.
- El poliuretano dispersable en agua etilénicamente insaturado polimerizable se obtiene preferiblemente mediante un proceso que comprende una primera etapa que comprende la reacción de un exceso estequiométrico de compuesto (a) con compuesto (c), una segunda etapa que comprende la reacción del producto de la primera etapa con el compuesto (b) y (d) y opcionalmente una tercera etapa en donde los grupos isocianato libres restantes proporcionados por el compuesto (a) reaccionan para dar grupos alofanato.
- Los reactivos se utilizan generalmente en proporciones que corresponden a una proporción equivalente de grupos isocianato proporcionados por el compuesto (a) a grupos reactivos de isocianato proporcionados por los compuestos (b), (c) y (d) de (aproximadamente) 0,8:1 a (aproximadamente) 2:1.
- La tercera etapa opcional se realiza preferiblemente a temperatura alta, generalmente de 80 °C a 130 °C.
- En general, en una cuarta etapa, el poliuretano obtenido se dispersa en un medio acuoso mediante el agregado del polímero lentamente en agua o de forma inversa mediante el agregado de agua al polímero. Generalmente, esta dispersión se lleva a cabo con una mezcla de alto cizallamiento. Generalmente, la dispersión requiere la neutralización preliminar de los grupos hidrofílicos proporcionados por el compuesto (b), tales como grupos de ácido

carboxílico o ácido sulfónico, en sales aniónicas. Esto se hace generalmente agregando un agente neutralizador al polímero o al agua.

5 Los agentes neutralizantes adecuados para los grupos potencialmente aniónicos incluyen amoníaco, aminas terciarias como trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tributilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilanilina, N-metilmorfolina, N-metilpiperazina, N-metilpirrolidina y N-metilpiperidina y bases inorgánicas que comprenden cationes metálicos monovalentes, preferiblemente metales alcalinos como litio, sodio y potasio, y aniones como hidróxidos, hidruros, carbonatos y bicarbonatos. Se prefieren los hidróxidos de metales alcalinos preferidos.

10 Los agentes neutralizantes adecuados para grupos potencialmente catiónicos incluyen ácidos elegidos del grupo de ácido láctico, ácido acético, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico se emplean preferiblemente.

La cantidad total de estos agentes neutralizantes se puede calcular según la cantidad total de grupos de ácidos que se neutralizan.

15 El poliuretano etilénicamente insaturado generalmente tiene un equivalente de enlace doble (número de milliequivalentes de enlaces dobles etilénicos por gramo de sólido) de entre 0,05 y 6 meq/g, preferiblemente entre 1 y 3 meq/g.

En general, el peso molecular promedio en peso (Mw) del poliuretano etilénicamente insaturado es de entre 1000 y 100 000 g.mol⁻¹, preferiblemente entre 3000 y 80 000 g.mol⁻¹, más preferiblemente entre 3000 y 60 000 g.mol⁻¹.

20 La dispersión acuosa opcionalmente contiene diluyentes reactivos que contienen al menos un grupo que puede experimentar polimerización de radicales libres. Los diluyentes reactivos se emplean hasta el punto de entre el 0 y el 65 % en peso del poliuretano etilénicamente insaturado y los diluyentes reactivos que suman hasta el 100 por ciento en peso.

Los diluyentes reactivos se pueden agregar antes de la realización de la dispersión o después. La mayoría de las veces se prefiere la adición antes.

25 Los diluyentes reactivos son, por ejemplo, los alcoholes metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, dihidrodiciclopentadienol, alcohol de tetrahidrofurfurilo, 3,3,5-trimetilhexanol, octanol, decanol, dodecanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), glicerol, trimetileletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol esterificado completamente con ácido (met)acrílico, y los derivados etoxilados y/o propoxilados de dichos alcoholes esterificados completamente con ácido (met)acrílico y las mezclas de grado técnico obtenidas durante la (met)acrilación de los compuestos mencionados anteriormente.

30 Los diluyentes reactivos adecuados adicionales son, por ejemplo, epoxi (met)acrilatos, (met)acrilatos de poliuretano, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliéster y (met)acrilatos de policarbonato que tienen un peso molecular promedio en número preferible comprendido entre 500 y 10 000 g.mol⁻¹.

La composición acuosa curable por radiación en general contiene entre el 20 y el 80 % en peso, preferiblemente entre el 25 y el 60 % en peso, de poliuretano y diluyente reactivo opcional.

40 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento que comprende al menos una dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación como se describió anteriormente. Dicha composición además puede comprender aditivos, tales como fotoiniciadores, aceleradores de curado, agentes de flujo, agentes humectantes, agentes antiespumantes, agentes de nivelación, agentes mateantes, rellenos y otros auxiliares de recubrimiento habituales.

Los fotoiniciadores para ser utilizados en la formulación de recubrimiento de la presente invención son del tipo unimolecular (tipo I) o del tipo bimolecular (tipo II).

45 Los sistemas (tipo I) adecuados son compuestos de cetona aromática, tales como, p. ej., benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados.

50 Los iniciadores (tipo II), tales como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilgloxílico, canforquinona, alfa-aminoalquilfenonas, alfa,alfa-dialcoxiacetofenonas y alfa-hidroxi alquilfenonas, también son adecuados.

Se prefieren los fotoiniciadores que se pueden incorporar fácilmente a las composiciones de recubrimiento acuosas. Dichos productos son, por ejemplo, Irgacure® 500 (una mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil) fenilo cetona, Ciba, Lampertheim, DE), Irgacure® 819 DW óxido de (fenil-bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, Ciba, Lampertheim,

DE), Esacure® KIP EM (oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)-fenil]-propanona], Lamberti, Aldizzate, Italia). También se pueden utilizar mezclas de estos compuestos.

5 La composición de recubrimiento según la presente invención comprende entre 0,5 y 8 % en peso, preferiblemente entre 2 y 5 % en peso de fotoiniciador que puede comprender uno o más fotoiniciadores. La cantidad de fotoiniciadores es relativa al grupo etilénicamente insaturado que comprende compuestos (poliuretano y diluyentes reactivos opcionales).

La presente invención proporciona un revestimiento de superficie decorativa, más particularmente, un revestimiento de pisos y paredes que comprende una capa de cloruro de polivinilo plastificada y una capa superior de poliuretano.

10 La presente invención proporciona un revestimiento de superficie decorativa que comprende una o más capas de cloruro de polivinilo plastificadas adyacentes y una capa superior de poliuretano. Para un sistema de varias capas, estas capas de cloruro de polivinilo típicamente incluyen una capa de espuma, una capa decorativa y una capa de desgaste protectora transparente.

15 En otra realización, la presente invención proporciona un método para la preparación de un revestimiento de superficie decorativa que comprende extender al menos una capa de plastisol en una capa de soporte y gelificar dicha capa de plastisol de PVC a una temperatura comprendida entre 130 °C y 200 °C. En este caso, el al menos un plastisol se extiende sobre una capa de soporte que se mueve a aproximadamente 15 a 25 metros por minuto.

Para los revestimientos de superficies decorativas de varias capas, el plastisol de PVC se extiende en la capa de soporte en varias capas para que el revestimiento de pisos se forme literalmente.

20 El producto de varias capas se gelifica primero por contacto con uno o más rodillos calientes y después se pasa a un horno donde se gelifica y se funde a una temperatura de 130°C a 200°C.

A menudo la gelificación se realiza después de la aplicación de cada una de las capas, empezando por la capa base. Después de la gelificación, se puede aplicar la siguiente capa.

Después de la gelificación de la capa decorativa se puede imprimir un diseño antes de la aplicación de la capa de desgaste protectora.

25 La capa de desgaste protectora en general comprende una capa de PVC obtenida de la gelificación/fusión de un plastisol de PVC.

Cuando todas las capas se han aplicado y gelificado a una temperatura comprendida entre 130 °C y 200 °C, el producto se pasa a un horno para obtener una fusión completa de todas las capas juntas y una expansión adecuada de las capas de espuma.

30 Después de la gelificación y la fusión de la al menos una composición de plastisol de PVC, se aplica de forma homogénea una dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación sobre el revestimiento de superficie decorativa a una temperatura comprendida entre 25 y 60 °C, preferiblemente entre 30 °C y 50 °C.

35 Después de la evaporación del agua, en un horno de convección a (aproximadamente) 100°C, el revestimiento de superficie decorativa que comprende la capa superior de resina de poliuretano, que se encuentra a una temperatura comprendida entre 130 y 200°C, primero se graba mecánicamente, después se somete a radiación actínica y, por último, se enfría a (aproximadamente) temperatura ambiente.

40 Las composiciones curables por radiación de la presente invención se pueden aplicar a la capa inferior de PVC a través de cualquier proceso de recubrimiento adecuado conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, mediante recubrimiento de huecograbado directo, recubrimiento de huecograbado inverso, recubrimiento de huecograbado offset, recubrimiento con rodillo uniforme, recubrimiento de cortina, recubrimiento de pulverización y combinaciones de estos. Se prefieren el recubrimiento de huecograbado directo y el recubrimiento con rodillo uniforme.

45 El grabado mecánico se realiza mediante el prensado de una textura en la capa de cloruro de polivinilo plastificado que comprende la capa de poliuretano etilénicamente insaturado encima. El grabado se realiza a una presión comprendida entre 10 y 25 kg.cm⁻³ y a una temperatura de superficie comprendida entre 130 °C y 200 °C.

50 El aparato para el grabado mecánico de un sustrato en general incluye un rodillo de grabado enfriado y un rodillo de respaldo posicionado operativamente dentro del rodillo de grabado de tal manera que se forme una muesca entre el rodillo de respaldo y el rodillo de grabado, por lo que el sustrato puede pasar a través de la muesca y enganchar el rodillo de grabado para impartir un patrón grabado mecánicamente. El aparato incluye además un perfilómetro capaz de cuantificar el patrón grabado mecánicamente a medida que se graba el sustrato.

En general, la textura obtenida del grabado mecánico se caracteriza por una profundidad comprendida entre (aproximadamente) 10 y 100 μm, un ancho comprendido entre (aproximadamente) 125 y 400 μm, un ángulo de

pared (ángulo con respecto a la superficie) comprendido entre (aproximadamente) 5 y 40 grados y una frecuencia de (aproximadamente) 4 a 20 trazos por centímetro.

Después del grabado mecánico de la resina de poliuretano etilénicamente insaturada, a una temperatura comprendida entre 20 y 70 °C se reticula mediante exposición a radiación actínica tal como radiación ultravioleta (UV) con una longitud de onda de, por ejemplo, 250-600 nm.

Algunos ejemplos de fuentes de radiación son las lámparas de vapor de mercurio de presión media y alta, los láseres, las lámparas pulsadas (linternas), las lámparas halógenas y los emisores de excímeros.

Preferiblemente, dentro del contexto de la presente invención, se utilizan uno o más radiadores UV de vapor de mercurio a presión media de al menos 80 a 250 W/cm lineal. Preferiblemente, dichos radiadores UV de vapor de mercurio a presión media se colocan a una distancia de (aproximadamente) 5 a 20 cm del sustrato. El período de irradiación está comprendido preferiblemente entre 1 y 60 segundos para tener una dosis de radiación en el intervalo de 80 a 3000 mJ/cm².

Por otro lado, la capa de poliuretano etilénicamente insaturado se puede curar mediante bombardeo con haces de electrones de alta energía (EB), por ejemplo, a 150-300 keV. Para este caso en particular, las formulaciones de recubrimiento que no comprenden fotoiniciadores se curan. Desde el punto de vista económico, el curado por haces de electrones es menos atractivo.

En general, el espesor de la capa superior de poliuretano está comprendido entre 3 y 30 μm (3 y 30 micrones), preferiblemente entre 8 y 20 μm (8 y 20 micrones).

El revestimiento de superficie decorativa obtenido de esta manera se caracteriza por una resistencia excepcional (o mejorada) al desgaste y a las manchas y una liberación de VOC significativamente reducida (en comparación con los revestimientos de superficies decorativas obtenidos por los métodos descritos en la técnica).

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustrativos simplemente pretenden ejemplificar la presente invención pero no están destinados a limitar o definir de otro modo el alcance de la presente invención.

Se preparan una formulación de plastisol de PVC basada en ftalato y una formulación de plastisol de PVC libre de ftalato, según las formulaciones proporcionadas en la tabla 1, mediante la aplicación del procedimiento como se describe en los párrafos de 59 a 61.

Tabla 1

	Componente	Plastisol I	Plastisol (II)
PVC	Microsuspensión de PVC en pasta	100,00	70,00
	Diluyente de resina de PVC en pasta		30,00
Plastificante primario	Ftalato de diisononilo	53,00	
	Ciclohexanoato de diisononilo		16,00
Plastificante secundario	Benzoato de isononilo	11,00	7,00
Diluyente	Isobutirato de texanol	9,00	
	Parafina ramificada		5,00
Relleno	Carbonato de calcio	160,00	
Estabilizadores	Ca/Zn líquido		2,00
	Aceite de semilla de soja epoxidado		2,50
Otro componente	Liberación de aire		0,60
	Agente de soplado	2,90	
	Acelerador	1,70	

En la tabla 1:

• para plastisol (I): la microsuspensión de resina de PVC es una mezcla de 59 partes de Vestolit® P1357 K de Vestolit y 41 partes de Lacovyl® PB 1156 de Arkema; el ftalato de diisononilo es Vestinol® 9 de Evonik; el benzoato de isononilo es Vestinol® INB de Evonik; el isobutirato de Texanol es diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-

pentanodiol de Eastman Chemical; el carbonato de calcio es Mikhart® 40 de Provençale; el agente de soplado, azodicarbonamida, es Unifoam® Ultra 1035 de Hebron y el acelerador, óxido de cinc, es Harzsiegel® 1001 de Norzinco.

- para plastisol (II): la microsuspensión de resina de PVC es una mezcla de 60,00 partes de Lacovyl® PB 1704 H y 10 partes de Lacovyl® PB 1202 de Arkema; el diluyente de resina de PVC en pasta es Vinnolit® EXT de Vinnolit; ciclohexano de diisonilo es Hexamoll® DINCH de BASF; el benzoato de isononilo es Vestinol® INB de Evonik; la parafina ramificada, incluidos alcanos, isoalcanos y cíclicos normales, es EXXSOM™ D100 de Exxon Mobil; el estabilizador Ca/Zn líquido es Lankromark® LZC 393 de Akros; el aceite de semilla de soja epoxidado es Drapex® HSE de Galata Chemicals y el aditivo de liberación de aire es Byk® 3160 de Byk Chemie.

10 Las capas de cloruro de polivinilo obtenidas después de la gelificación/fusión a una temperatura de 170 °C durante un período de 30 segundos, en un espesor de (aproximadamente) 200 micrómetros, se caracterizan por la emisión de TVOC después de 28 días de más de 100 µg.m⁻³.

La medición de liberación de VOC se realiza según ISO 16000, ISO 16000-6, ISO 16000-9 o ISO 16000-10.

15 Posteriormente, se aplica una dispersión acuosa de poliuretano etilénicamente insaturada, en respuesta a la composición proporcionada en la tabla 2, en la capa de cloruro de polivinilo, obtenida a partir de plastisol (I) y plastisol (II).

El recubrimiento se aplica a través de un proceso de recubrimiento con rodillo uniforme en condiciones para tener un espesor de recubrimiento seco comprendido entre 10 y 12 µm.

Tabla 2

20

	Formulación de recubrimiento (I)	Formulación de recubrimiento (II)
UV-PUD	400	400
Estabilizador de pH	1,6	1,6
Agente mateante	10	10
Agente antiespumante	5	5
Agente humectante	5	5
Fotoiniciador	10	10
Diluyente reactivo		10
agua	15	55

25 En la tabla 2: la dispersión de poliuretano curable ultravioleta es Bayhydrol® UV 2720/1 XP de Bayer caracterizada por un contenido sólido del 40 %; el estabilizador de pH es AMP 90™, 2-Amino-2-metil-1-propanol, de DOW; el agente mateante es una mezcla 4/1 de Deuteron® MK de Deuteron y Acematt®TS 100 de Evonik; el agente antiespumante es Neocryl AP 2861 de DSM Coating Resins; el agente humectante es Byk-348 de Byk Chemie; el fotoiniciador es Irgacure® 2100 de Ciba Speciality Chemicals para la formulación de recubrimiento (I) y Esacure® KIP 100 F de Lamberti para la formulación de recubrimiento (II); el diluyente reactivo es SR 238 (DiAcrilato de HexanoDiol) de Arkema utilizado en la formulación de recubrimiento (II) para disolver el fotoiniciador con el fin de dosificarlo adecuadamente.

30 La formulación de recubrimiento (I) se aplica en la capa de PVC obtenida a partir de la fusión y gelificación del plastisol (I); la formulación de recubrimiento (II) se aplica en la capa de PVC obtenida a partir de la fusión y gelificación del plastisol (II). Las dispersiones de poliuretano curables por radiación se aplican a las capas de PVC respectivas, en reposo a (aproximadamente) 50 °C.

35 Después de la evaporación del agua, en un horno de convección a (aproximadamente) 100 °C, la capa de PVC, que comprende la resina de poliuretano etilénicamente insaturada no curada, se graba mecánicamente a una presión de (aproximadamente) 15 kg.cm⁻³ mientras se encuentra en reposo a una temperatura de (aproximadamente) 160 °C y, posteriormente, se somete durante 6 segundos a irradiación con luz ultravioleta emitida por una bombilla UV de vapor de mercurio a presión media de 160 W/cm (Fusion UV Systems Ltd) con una dosis de UV total de 1500 mJ/cm².

40 Todos los revestimientos de superficie decorativa de la presente invención, que comprenden la capa superior de poliuretano reticulada, se caracterizan por que la suma de emisión de TVOC, SVOC y formaldehído después de 28 días es inferior a 10 µg.m⁻³.

Los recubrimientos de superficie decorativa de la presente invención además demuestran una extraordinaria resistencia al desgaste, examinada por una prueba de resistencia a la abrasión de Taber con ruedas abrasivas CS-17 en una carga de 1 kg según JIS K 7204 (buena después de 15 000 revoluciones) y resistencia a las manchas, examinada según EN 423 (no afectado a muy poco afectado dependiendo de la sustancia química utilizada).

REIVINDICACIONES

1. Un revestimiento de superficie decorativa, en particular un revestimiento de pisos o paredes, que presenta emisión de VOC baja, donde dicho revestimiento de superficie comprende una o más capas de cloruro de polivinilo plastificadas adyacentes y una capa superior de poliuretano que comprende grupos de sales aniónicas o catiónicas,
- 5 caracterizado por que dicho revestimiento de superficie comprende una estructura de patrones y/o texturada por grabado mecánico, en donde dicha capa superior de poliuretano es una capa superior de poliuretano homogénea reticulada obtenida mediante curado por radiación de dispersiones de poliuretano curables por radiación.
2. El revestimiento de superficie decorativa según la reivindicación 1 que tiene una capa de emisión de compuestos orgánicos volátiles totales (TVOC) inferior a $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, medida después de 28 días según ISO 16000-6, ISO 16000-9 o ISO 16000-10.
- 10 3. El revestimiento de superficie decorativa según la reivindicación 1 o 2, en donde la suma de la emisión de compuestos orgánicos volátiles totales (TVOC), la emisión de compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC) y la emisión de formaldehído es inferior a $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, medidas después de 28 días según ISO 16000-6, ISO 16000-9 o ISO 16000-10.
- 15 4. El revestimiento de superficie decorativa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que una o más capas de cloruro de polivinilo comprenden 100 partes de cloruro de polivinilo y 5 a 250 partes de uno o más plastificantes.
- 20 5. El revestimiento de superficie decorativa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la capa superior de poliuretano se obtiene de curado por radiación de una dispersión de poliuretano curable por radiación acuosa que comprende entre el 20 y el 80 % en peso, preferiblemente entre el 25 y el 60 % en peso de compuestos curables por radiación, donde dichos compuestos comprenden al menos una resina de poliuretano etilénicamente insaturada y opcionalmente uno o más diluyentes reactivos, y entre el 0,5 y el 8 % en peso, preferiblemente entre el 2 y el 5 % en peso, con respecto a los compuestos curables por radiación, de al menos un fotoiniciador.
- 25 6. El revestimiento de superficie decorativa según la reivindicación 5, en donde dicho poliuretano etilénicamente insaturado se prepara a partir de la reacción de:
- 30 a) al menos un poliisocianato,
- b) al menos un compuesto hidrofílico que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con los grupos isocianato y al menos un grupo capaz de hacer que el poliuretano sea dispersable en un medio acuoso ya sea directamente o después de una reacción con un agente neutralizante para proporcionar una sal,
- 35 c) al menos un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y
- d) al menos un compuesto que difiere del compuesto (c) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato.
- 40 7. El revestimiento de superficie decorativa según la reivindicación 6, en donde el componente d) del poliuretano etilénicamente insaturado, comprende un poliéster oligomérico o polimérico que tiene un peso molecular promedio en peso comprendido entre 300 y $4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, preferiblemente entre 500 y $2500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 45 8. Un proceso para la preparación del revestimiento de superficie decorativa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las etapas de:
- I. suministrar una capa de soporte;
- II. poner en contacto la capa de soporte con una composición de plastisol que comprende cloruro de polivinilo y uno o más plastificantes;
- III. fusionar y gelificar dicha composición de plastisol;
- IV. aplicar la dispersión de poliuretano curable por radiación acuosa de la reivindicación 5;
- V. evaporar el agua de la dispersión de poliuretano acuosa;
- VI. grabar la capa de cloruro de polivinilo que comprende la resina de poliuretano etilénicamente insaturada no curada;
- VII. irradiar la resina de poliuretano etilénicamente insaturada.
- 50 9. El proceso según la reivindicación 8, en donde la etapa (II) comprende más de una capa de plastisol adyacente y en donde la fusión y la gelificación en la etapa (III) se realizan después de la aplicación de cada capa de plastisol separada o después de la aplicación de todas las capas de plastisol

10. El proceso según la reivindicación 8 o 9, que comprende fusionar y gelificar la o las capas de plastisol adyacentes en la etapa (III) a una temperatura comprendida entre 130 °C y 200 °C.

5 11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende aplicar la dispersión de poliuretano curable acuosa en la etapa (IV) a una temperatura comprendida entre 25 °C y 60 °C y, preferiblemente, entre 30 °C y 50 °C.

12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende realizar el grabado mecánico en la etapa (VI) a una temperatura de superficie comprendida entre 130 °C y 200 °C.

13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, que comprende irradiar el recubrimiento seco en la etapa (VII) a una temperatura comprendida entre 20 °C y 70 °C.