

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 225**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| B32B 27/16 | (2006.01) |
| B32B 27/18 | (2006.01) |
| B32B 27/22 | (2006.01) |
| B32B 27/30 | (2006.01) |
| B32B 27/36 | (2006.01) |
| B32B 3/30 | (2006.01) |
| C08L 33/06 | (2006.01) |
| C08L 67/04 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2016 PCT/EP2016/074436**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.04.2017 WO17064108**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2016 E 16781399 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3362286**

54 Título: **Revestimiento de superficie de múltiples capas decorativo que comprende poliácido láctico**

30 Prioridad:

16.10.2015 EP 15190125

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

16.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PAILLER, FRÉDÉRIC;
BASTIN, PIERRE y
ZELER, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 748 225 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 superficie de múltiples capas decorativo que comprende poliácido láctico

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a revestimientos de superficie de múltiples capas decorativos que comprenden una capa de desgaste, comprendiendo dicha capa de desgaste poliácido láctico y polímero o polímeros que comprenden (met)acrilato.

La invención se refiere además a un método para la producción de dichos revestimientos de superficie.

Estado de la técnica

10 El solado sintético ha ganado una aceptación comercial amplia, y está hecho de diversas composiciones de solado que pueden comprender todo tipo de resinas o mezclas de resinas.

15 Los materiales del solado tienen que satisfacer varios criterios técnicos, tales como, por ejemplo, resistencia a la abrasión y a los arañazos, resistencia a las manchas, un buen equilibrio entre dureza y flexibilidad, compatibilidad con adyuvantes adicionales tales como, por ejemplo, plastificantes, cargas, estabilizantes de la radiación UV, pigmentos y agentes colorantes, retardantes de la llama y agentes antiestáticos, la posibilidad de su procesamiento industrial fácil, y un coste de las materias primas económicamente atractivo.

Aunque los solados tales como baldosas están hechas frecuentemente como una monocapa, también se pueden usar composiciones de ejecuciones de múltiples capas que exhiben diferentes propiedades en uso.

20 Un solado de múltiples capas típico puede contener, por ejemplo, visto desde la parte inferior a la parte superior, una capa central, una capa de interfaz coloreada y/o impresa, una capa de desgaste transparente, y posiblemente una capa de desgaste superior extra de poliuretano o poli(met)acrilatos. Este solado se puede combinar opcionalmente con un elemento que estabilice la forma, tal como, por ejemplo, una estera de fibra de vidrio y una capa de soporte.

Un componente importante de muchas composiciones de solado sintético actuales es el policloruro de vinilo (PVC), que se puede aplicar en diversas formas, tales como, por ejemplo, PVC plastificado y espuma de PVC. De hecho, el PVC es virtualmente el único polímero que se usa ampliamente en materiales de solado.

25 Por razones medioambientales y otras razones, existe un esfuerzo continuado para desarrollar composiciones de resina adecuadas para el solado, con un contenido sustancialmente reducido de cloro.

Los problemas ecológicos relacionados con el segmento de revestimiento decorativo con PVC se refieren a la capacidad de reciclado o recuperación de energía, niveles de contenido de orgánicos volátiles, y el uso de estabilizantes de tipo metales pesados.

30 El cloruro de hidrógeno y la ceniza de metales pesados procedentes de la descomposición de los estabilizantes de tipo metales pesados son consecuencias indeseadas de la incineración de los desechos asociados con la fabricación e instalación de materiales de revestimiento a base de PVC.

35 En consecuencia, incluso aunque el PVC ofrece un compromiso excelente de aislamiento mecánico, acústico y térmico en su aplicación a revestimientos del suelo, los fabricantes de estos revestimientos han estado buscando un sustituto para él, que proporcione una respuesta a los siguientes tres puntos de preocupación:

- ausencia de liberación de gases tóxicos cuando se quema, tales como cloro, ácido clorhídrico, dióxido de azufre u óxidos de nitrógeno;
- que tenga propiedades, especialmente propiedades mecánicas y de resistencia al fuego, del mismo orden como las obtenidas actualmente con el PVC;
- 40 - que sea capaz de procesarse o de fabricarse en los equipos existentes, especialmente mediante extrusión, calandrado, y similar.

45 En años recientes, los materiales de revestimiento de suelos y de paredes libres de PVC se han hecho muy populares, y ya han sido objeto de un número considerable de patentes tales como, por ejemplo, EP 0257796 (B1), EP 0742098 (B1), EP 0850272 (B1), EP1611201 (B1), US 4.379.190, US 4.403.007, US 4.438.228, US 5.409.986, US 6.214.924, US 6.187.424, US 2011/0305886, JP 2004168860, JP 2002276141, JPH 07125145, JPH 06128402, JP 2000063732, JPH 1148416, JP 2000045187, JPH 0932258, JPS 6092342 y JPH 09302903.

A la luz de la conciencia medioambiental creciente, es ventajoso sustituir plásticos petroquímicos al máximo y tener materiales "verdes" ecológicamente amigables, tales como poliácido láctico (PLA), como materia o materias primas para aplicaciones de solado que proporcionen al suelo propiedades físicas y mecánicas deseables.

El PLA (poliácido láctico) ha sido uno de los bioplásticos más comercialmente exitosos, y su introducción en revestimientos de suelos y de paredes ya es objeto de un número de patentes.

5 El documento US 2005/0136259 se refiere a productos a base de polilactida, y más particularmente a revestimientos de suelo duraderos con forma de baldosa o de lámina hechos de una o más capas de polímeros adecuados, por ejemplo, para el tráfico pedestre en situaciones domésticas y/u otras situaciones a lo largo de un período de tiempo prolongado.

10 El documento US 2010/0015420 se refiere a un montaje de material compuesto biolaminado, que incluye una o más capas de biolaminado, un sustrato rígido no plástico, y una capa adhesiva en contacto con el sustrato y la una o más capas de biolaminado. Biolaminado se refiere a una o más capas delgadas que incluyen materiales que derivan de componentes naturales o biológicos, tales como poliácido láctico, en combinación con aditivos, colorantes, cargas, refuerzos, minerales, y otras contribuciones opcionales.

15 El documento US 2013/004751 describe un material de solado que usa resina de poliácido láctico que comprende una capa base, una capa de impresión que se forma sobre la capa base, y tiene un patrón de impresión sobre un lado superior de la misma, y una capa transparente que se forma sobre la capa de impresión, en el que una o más de la capa base, la capa de impresión, y la capa transparente incluyen resina de poliácido láctico.

20 El documento EP 1361039 B1 describe materiales poliméricos y productos preparados a partir de materiales poliméricos, incluyendo un polímero a base de poliácido láctico en combinación con un plastificante y un agente de compatibilización, y opcionalmente incluyen una carga. El material polimérico puede incluir entre alrededor de 30 y alrededor de 50 por ciento en peso de policloruro de vinilo, polietilenglicol, poliglicolida, etileno-acetato de vinilo, policarbonato, policaprolactona, polihidroxialcanoatos y poliolefinas modificadas con grupos polares, tales como un ionómero. El plastificante es típicamente un aceite vegetal epoxidado o aceite vegetal esterificado y epoxidado, y está presente típicamente en una cantidad de entre alrededor de 10 y alrededor de 50% en peso. El agente de compatibilización, que comprende una poliolefina modificada con uno o más grupos funcionales polares, está presente típicamente en una cantidad de entre alrededor de 5 y alrededor de 10% en peso. El material se puede usar en revestimientos de superficie decorativos, tales como revestimientos de suelos, particularmente cuando está en forma de una lámina polimérica.

30 Los documentos WO 2007/089451 y WO 2009/045564 se refieren a una mezcla de uno o más polímeros biodegradables con uno o más copolímeros acrílicos, en una cantidad de 0,1 a 15% en peso, con el fin de mejorar las buenas propiedades de liberación de metales así como otras propiedades mejoradas, tales como resistencia de la masa fundida, de dicho uno o más polímeros biodegradables. Un problema, por ejemplo con la polilactida, es su mala resistencia de la masa fundida, que conduce a problemas en el procesamiento subsiguiente de la masa fundida.

35 El documento WO 92/04412 se refiere a películas de mezclas de polímero de polihidroxiácido, tal como poliácido láctico, y otros polímeros termoplásticos compatibles caracterizados por tener un número y distribución suficientes de grupos hidrófilos, tales como copolietésteres, copolímeros que comprenden etileno-alcohol vinílico, y poliolefinas, y su producción mediante procesamiento en estado fundido.

La sustitución de PVC por alternativas “verdes” necesita en general aceptar compromisos con respecto a los comportamientos técnicos de los revestimientos de superficie decorativos derivados.

40 El uso de poliácido láctico como alternativa al policloruro de vinilo da como resultado una viscosidad de la masa fundida demasiado baja, de manera que se observan problemas de calandrado en condiciones de procesamiento convencionales usando un equipo convencional.

Objetivos de la invención

45 La presente invención tiene como objetivo proporcionar revestimientos de suelos y de paredes decorativos, que comprenden poliácido láctico, que no presentan los inconvenientes de los revestimientos de superficie decorativos del estado de la técnica que comprenden polímeros verdes.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un revestimiento de superficie decorativo de múltiples capas que comprende una capa de desgaste preparada a partir de una mezcla de polímeros que comprende poliácido láctico, en el que al menos una de las capas, diferente de la capa de desgaste y que constituye el revestimiento de superficie decorativo, comprende polímeros de base biológica y/o polímeros derivados de sustancias petroquímicas.

50 Además, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un revestimiento de superficie decorativo de múltiples capas que comprende una capa de desgaste que comprende plastificantes de base biológica.

La presente invención tiene como objetivo además proporcionar dichos revestimientos de superficie decorativos de múltiples capas usando un equipo de procesamiento y condiciones de procesamiento convencionales, en el que dichos revestimientos de superficie decorativos se caracterizan por una adhesión entre la capa de desgaste y la

capa subyacente (capa impresa), y una adhesión entre el revestimiento superior y la capa de desgaste, que es comparable a lo que se ha realizado en revestimientos de superficie decorativos a base de PVC existentes.

Sumario de la invención

5 La presente invención describe un revestimiento de superficie de múltiples capas decorativo que comprende una capa de desgaste, comprendiendo dicha capa de desgaste una mezcla de polímeros, comprendiendo dicha mezcla de polímeros:

- de 20 a 80% en peso, preferiblemente de 25 a 75% en peso, más preferiblemente de 30 a 70% en peso de poliláctico (i);
- 10 - de 80 a 20% en peso, preferiblemente de 75 a 25% en peso, más preferiblemente de 70 a 30% en peso de uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato (ii), o de una mezcla de uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato y uno o más polímeros que comprenden alcanoato de vinilo (iii);

representando la cantidad total de polímero en la mezcla de polímeros 100% en peso.

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

- el uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato de alquilo (ii) se seleccionan del grupo de:
 - 15 - (ii.a) el homo- o un (co)polímero al azar de (met)acrilato, que comprende al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 80 partes en peso de (met)acrilato de alquilo;
 - (ii.b) el copolímero de (met)acrilato es un copolímero de bloques que comprende uno o más bloques de unidades de éster metacrílico y uno o más bloques de unidades de éster acrílico;
 - 20 - (ii.c) el copolímero de alqueno/(met)acrilato que comprende de 50 a 95% en peso de uno o más alquenos y de 5 a 50% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₈;
 - (ii.d) los copolímeros de alqueno/(met)acrilato de alquilo/monóxido de carbono que comprenden de 40 a 80% en peso de uno o más alquenos y de 5 a 60% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₈ y 3 a 30% en peso de monóxido de carbono; y
 - 25 - mezclas de (ii.a), (ii.b), (ii.c) y (ii.d).
- el uno o más polímeros que comprenden alcanoato de vinilo (ii) se seleccionan del grupo que consiste en:
 - (iii.a) los homo- o copolímeros de alcanoato de vinilo que comprenden 60% en peso o más, preferiblemente 70% o más, más preferiblemente 80% o más, lo más preferible 90% o más de acetato de vinilo;
 - 30 - (iii.b) los copolímeros de alqueno/alcanoato de vinilo que comprenden 60% en peso o más, preferiblemente 70% o más, más preferiblemente 80% o más, lo más preferible 85% o más de alcanoato de vinilo;
 - (iii.c) el copolímero de alqueno/alcanoato de vinilo/monóxido de carbono que comprende 40 a 80% en peso de uno o más alquenos, 5 a 60% en peso de uno o más alcanoatos de vinilo y 3 a 30% en peso de monóxido de carbono; y
 - 35 - mezclas de (iii.a), (iii.b) y (iii.c).
- la capa de desgaste comprende de 2 a 100 partes en peso, preferiblemente de 3 a 70 partes en peso, más preferiblemente de 4 a 55 partes en peso, y lo más preferible de 5 a 40 partes en peso de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en ésteres dialquílicos de ácidos ciclohexanodicarboxílicos; ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos; ésteres alquílicos de ácidos mono-, di-, tri-, o tetracarboxílicos aromáticos; fosfatos de alquilo inferior; fosfatos de alquil-arilo inferior; sulfonatos de alquilo y bioplastificantes para 100 partes en peso de la mezcla de polímeros.
- la capa de desgaste comprende uno o más bioplastificantes seleccionados del grupo que consiste en monoglicéridos acetilados, citrato de alquilo de C₁-C₈, acetilcitrato de alquilo de C₁-C₈, y aceites vegetales epoxidados.
- 45 - la capa de desgaste comprende de 0,01 a 3 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso de un antioxidante, siendo dicho antioxidante un antioxidante de tipo fenol impedido solo, o una mezcla de un antioxidante de tipo fenol impedido y un antioxidante de tipo fosfito, para 100 partes en peso de la mezcla de polímeros.

- la capa de desgaste está libre de policloruro de vinilo.
 - el revestimiento de superficie de múltiples capas decorativo comprende:
 - una capa impresa en contacto con la superficie inferior de la capa de desgaste,
 - una capa central en contacto con la superficie inferior de la capa impresa,
 - 5 - una capa de soporte en contacto con la superficie inferior de la capa central,
- en el que al menos una de dicha capa de soporte, central e impresa comprende poliácido láctico y/o uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato y/o uno o más polímeros que comprenden alcanato de vinilo.
- al menos una de la capa de soporte, de la capa impresa y de la capa central está libre de policloruro de vinilo.
 - los revestimientos de superficie de múltiples capas decorativos comprenden una capa superior reticulada sobre la superficie superior de la capa de desgaste, comprendiendo dicha capa superior cadenas de poliuretano.
 - 10 - la capa superior reticulada comprende uno o más tipos de partículas de escala micrométrica y/o uno o más tipos de partículas de escala nanométrica.
 - el revestimiento de superficie de múltiples capas decorativo comprende una estructura en relieve.
- 15 La presente invención describe además un método para la preparación de los revestimientos de superficie de múltiples capas decorativos, que comprende las etapas de:
- a) mezclar en estado fundido los constituyentes de la capa de desgaste a una temperatura comprendida entre 140 y 240°C, para formar una pasta de desgaste;
 - 20 b) convertir la pasta de desgaste de la etapa a) en una capa de desgaste usando un procedimiento de calandrado a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C;
 - c) poner en contacto y fijar la superficie inferior de la capa de desgaste de la etapa b) con una o más capas, en el que al menos una de dichas capas comprende poliácido láctico y/o polímero de acrilato, llevándose a cabo dicha puesta en contacto y fijación a través de un procedimiento de calandrado, a una temperatura comprendida entre 100 y 220°C, para formar un apilamiento de múltiples capas decorativo.
- 25 Realizaciones preferidas del método para la preparación de dicho revestimiento de superficie decorativo de múltiples capas describen una o más de las siguientes características:
- el método comprende la etapa adicional de someter la superficie superior de la capa de desgaste a un tratamiento de plasma, preferiblemente un tratamiento de plasma de corona, ajustado para proporcionar una energía de superficie de al menos 38 mN/m, preferiblemente de al menos 40 mN/m, más de al menos 42 mN/m, según ASTM D2578.
 - 30 - el método comprende la etapa adicional de poner en contacto la superficie superior de la capa de desgaste con una capa superior, obteniéndose dicha capa superior a partir del secado y/o reticulación de una formulación de revestimiento de poliuretano, preferiblemente a partir de la reticulación, como resultado de la irradiación actínica, de una composición de revestimiento curable por radiación, comprendiendo dicha composición curable por radiación un poliuretano etilénicamente insaturado y uno o más oligómeros y/o monómeros que comprenden éster etilénicamente insaturado, éter o uretano.
 - 35 - el método comprende la etapa adicional de grabar mecánicamente en relieve el apilamiento de múltiples capas decorativo de la etapa c)
 - antes de la aplicación de la composición curable por radiación, o
 - 40 - antes de la reticulación de la composición curable por radiación.

Descripción detallada de la invención

- 45 La presente invención proporciona un revestimiento de superficie de múltiples capas decorativo que comprende una capa de soporte, una capa central formada sobre la capa de soporte, una capa de impresión formada sobre la capa central, teniendo dicha capa impresa opcionalmente un patrón impreso sobre su superficie superior y/o sobre su superficie inferior, y una capa de desgaste transparente formada sobre la capa impresa, en el que la capa de desgaste comprende una mezcla de polímeros que comprende PLA y uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato, o PLA y uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato y uno o más polímeros que comprenden alcanato de vinilo, y está preferiblemente plastificada.

Los inventores han encontrado que combinando polímero o polímeros que comprenden (met)acrilato y opcionalmente polímero o polímeros que comprenden alcanato de vinilo con PLA, es posible calandrar en condiciones de PVC estándar sin introducir propiedades inconvenientes.

5 El material de solado puede incluir además una capa de tratamiento de superficie, formada sobre la capa de desgaste transparente.

El revestimiento de superficie de múltiples capas decorativo de la presente invención se caracteriza además por que al menos una de las capas, diferente de la capa de desgaste y que constituye dicho revestimiento de superficie de múltiples capas, comprende PLA y/o uno o más polímeros de acrilato.

Preferiblemente, la capa de desgaste está libre de policloruro de vinilo.

10 Preferiblemente, al menos una de la capa de soporte, la capa central y la capa de impresión está libre de policloruro de vinilo; más preferiblemente, el revestimiento de superficie de múltiples capas decorativo está libre de policloruro de vinilo.

15 El poliácido láctico (i) (PLA), para ser usado en la composición de la presente invención, se refiere a un poliéster termoplástico derivado de 2-hidroxilactato (ácido láctico) o lactida (diéster cíclico). La fórmula de la subunidad es: -[O-CH(CH₃)-CO]-

El carbono alfa del monómero (CH₃CH(OH)CO₂H) es ópticamente activo, siendo producido dicho monómero mediante un método de fermentación que usa un azúcar extraído de maíz, patatas, o similar. El poliácido láctico se selecciona típicamente del grupo que consiste en ácido D-poliláctico, ácido L-poliláctico, ácido D,L-poliláctico, ácido meso-poliláctico, y cualquier combinación de los mismos.

20 En general, el PLA se clasifica en PLA cristalino y PLA amorfo. El carácter amorfo aumenta a medida que aumenta el contenido racémico.

Un PLA típico (i), para ser usado en la mezcla de polímeros de la presente invención, es una resina amorfa, que comprende posiblemente cierta cristalinidad, y se caracteriza por un peso molecular medio numérico comprendido entre 15.000 y 300.000, preferiblemente entre 50.000 y 250.000.

25 Los polímeros que comprenden (met)acrilato (ii), para ser usados en la mezcla de polímeros de la capa de desgaste de la presente invención, se seleccionan del grupo que consiste en homo- y copolímeros al azar de (met)acrilato de alquilo (ii.a); copolímeros de bloques de (met)acrilato de alquilo (ii.b); copolímeros de alqueno/(met)acrilato de alquilo (ii.c); copolímeros de alqueno/(met)acrilato de alquilo/monóxido de carbono (ii.d); y mezclas de los mismos.

30 Los (co)polímeros de (met)acrilato de alquilo (ii.a) comprenden homopolímeros de metacrilato de metilo y/o copolímeros al azar de metacrilato de metilo y (met)acrilato de alquilo de C₁ a C₈, seleccionándose dichos (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₈ del grupo que consiste en (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, y (met)acrilato de 2-etilhexilo; conteniendo dichos copolímeros al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 80 partes en peso de metacrilato de metilo.

35 Preferiblemente, se usa poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

Los copolímeros de bloques de (met)acrilato de alquilo (ii.b) comprenden de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 20 a 80% en peso de uno o más bloques que comprenden monómeros de metacrilato de alquilo, y de 90 a 10% en peso, preferiblemente de 80 a 20% en peso de uno o más bloques que comprenden monómeros de acrilato de alquilo.

40 Preferiblemente, la temperatura de transición vítrea (medida mediante calorimetría de barrido diferencial, según ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 20°C por minuto) de los bloques que comprenden metacrilato de alquilo está comprendida entre 70 y 110°C, más preferiblemente entre 80 a 110°C, y lo más preferible entre 90 y 110°C. La temperatura de transición vítrea de los bloques que comprenden acrilato de alquilo está comprendida entre -70 y -20°C, preferiblemente entre -60 y -30°C, y más preferiblemente entre -50 y -40°C.

45 Preferiblemente, el copolímero de bloques de (met)acrilato de alquilo es un copolímero de dibloques que comprende un bloque que comprende monómeros de acrilato de alquilo y un bloque que comprende monómeros de metacrilato de alquilo, tal como, por ejemplo, un copolímero de dibloques que comprende un bloque que comprende monómeros de acrilato de n-butilo y un bloque que comprende monómeros de metacrilato de metilo.

50 El copolímero de (met)acrilato de alquilo es más preferiblemente un copolímero de tribloques que comprende un bloque que comprende monómeros de acrilato de alquilo y dos bloques que comprenden monómeros de metacrilato de alquilo, tal como, por ejemplo, un copolímero de tribloques que comprende un bloque que comprende monómeros de acrilato de n-butilo y dos bloques que comprenden monómeros de metacrilato de metilo.

- Los copolímeros de alqueno/(met)acrilato de alquilo (ii.c) comprenden de 50 a 95% en peso de un alqueno y de 5 a 50% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₈, en los que el uno o más alquenos se definen por la fórmula general R₁R₂C=CR₃R₄, en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ es independientemente un hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 2-metil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-penteno; y en los que los (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₈ se seleccionan del grupo como se define en los (co)polímeros de (met)acrilato de alquilo (ii.a).
- 5 Preferiblemente, el copolímero de alqueno/(met)acrilato de alquilo es un copolímero de etileno/acrilato de metilo o de etileno/acrilato de butilo.
- Los copolímeros de alqueno/(met)acrilato de alquilo/monóxido de carbono (ii.d) comprenden de 40 a 80% en peso de uno o más alquenos y de 5 a 60% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₈ y de 3 a 30% en peso de monóxido de carbono, en los que el uno o más alquenos y el uno o más (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₈ se seleccionan del grupo como se define en (ii.c).
- 10 Preferiblemente, el copolímero de alqueno/(met)acrilato de alquilo/monóxido de carbono (ii.d) es un copolímero de etileno/acrilato de etilo/monóxido de carbono, un copolímero de etileno/acrilato de n-butilo/monóxido de carbono, o un copolímero de etileno/acrilato de 2-etilhexilo/monóxido de carbono.
- 15 Los polímeros que comprenden alcanoato de vinilo (iii), para ser usados en la mezcla de polímeros de la capa de desgaste de la presente invención, se seleccionan del grupo que consiste en homo- y copolímeros de alcanoato de vinilo (iii.a), copolímeros de alqueno/alcanoato de vinilo (iii.b), copolímeros de alqueno/alcanoato de vinilo/monóxido de carbono (iii.c), y mezclas de los mismos.
- Los homo- y copolímeros que comprenden alcanoato de vinilo (iii.a) comprenden uno o más monómeros de alcanoato de vinilo, definidos por la fórmula general RCOOCH=CH₂, en la que R es un radical alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, octanoato de vinilo y estearato de vinilo.
- 20 Preferiblemente, los copolímeros que comprenden alcanoato de vinilo (iii.a) comprenden al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso, lo más preferible al menos 80% en peso, o incluso al menos 90% en peso de acetato de vinilo. Preferiblemente, el polímero de alcanoato de vinilo es poliacetato de vinilo.
- 25 Los copolímeros de alqueno/alcanoato de vinilo (iii.b) comprenden uno o más alquenos y uno o más alcanoatos de vinilo, en los que el uno o más alquenos se definen como en (ii.c), y en los que el uno o más monómeros de alcanoato de vinilo se definen como en los homo- y copolímeros de alcanoato de vinilo (iii.a).
- Los copolímeros de alqueno/alcanoato de vinilo (iii.b) comprenden uno o más alquenos y uno o más alcanoatos de vinilo, en los que el uno o más alquenos se definen como en (ii.c), y en los que el uno o más monómeros de alcanoato de vinilo se definen como en los homo- y copolímeros de alcanoato de vinilo (iii.a).
- 30 Preferiblemente, el copolímero de alqueno/alcanoato de vinilo (iii.b) comprende al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso, lo más preferible al menos 80% en peso, o incluso al menos 85% en peso de uno o más alcanoatos de vinilo, y 40% o menos, preferiblemente 30% o menos, más preferiblemente 20% o menos, lo más preferible 15% o menos de uno o más 1-alquenos.
- Preferiblemente, el copolímero de alqueno/alcanoato de vinilo (iii.b) es un copolímero de etileno/acetato de vinilo que comprende al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso, lo más preferible al menos 85% en peso de acetato de vinilo.
- 35 Los copolímeros de alqueno/alcanoato de vinilo/monóxido de carbono (iii.c) comprenden 40 a 80% en peso de uno o más alquenos, 5 a 60% en peso de uno o más alcanoatos de vinilo, y 3 a 30% en peso de monóxido de carbono, en los que el uno o más alquenos y el uno o más alcanoatos de vinilo se definen como en los copolímeros de alqueno/alcanoato de vinilo (iii.b).
- 40 Preferiblemente, el copolímero de alqueno/alcanoato de vinilo/monóxido de carbono (iii.c) es un copolímero de etileno/acetato de vinilo/monóxido de carbono.
- La mezcla de polímeros de la capa de desgaste del revestimiento de superficie decorativo según la presente invención comprende:
- 45 - de 20 a 80% en peso, preferiblemente de 25 a 75% en peso, más preferiblemente de 30 a 70% en peso de poliácido láctico (i);
- de 80 a 20% en peso, preferiblemente de 75 a 25% en peso, más preferiblemente de 70 a 30% en peso de uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato (ii), o de una mezcla de uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato (ii), y uno o más polímeros que comprenden alcanoato de vinilo (iii).
- 50 La composición de la capa de desgaste según la presente invención comprende además ingredientes tales como plastificantes, preferiblemente bioplastificantes, y uno o más aditivos, tales como resinas modificadoras, estabilizantes térmicos y de la luz, retardantes de la llama, o cualquier combinación de los mismos.

- 5 Se puede usar cualquier plastificante capaz de plastificar la composición que comprende un PLA y uno o más polímeros de acrilato. Los plastificantes adecuados se seleccionan del grupo que consiste en ésteres dialquílicos de ácidos ciclohexanodicarboxílicos; ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos; ésteres alquílicos de ácidos mono-, di-, tri-, o tetracarboxílicos aromáticos; citratos de alquilo inferior; fosfatos de alquilo inferior; fosfatos de alquil-arilo inferior; sulfonatos de alquilo, y otros plastificantes usados en aplicaciones convencionales de policloruro de vinilo.
- Preferiblemente, los plastificantes comprenden ésteres alquílicos de poliácidos carboxílicos, más preferiblemente ésteres alquílicos de poliácidos carboxílicos aromáticos.
- 10 Preferiblemente, los plastificantes comprenden un aceite vegetal epoxidado o derivatizado de otro modo, por ejemplo aceites de soja epoxidados, tales como sojato de alquilo de C₁-C₁₀ epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de soja epoxidado, taloil epoxidado, y similar.
- Preferiblemente, el plastificante es un plastificante a base de citrato ecológicamente amigable, que incluye una mezcla de citrato y aceite vegetal derivatizado.
- 15 Preferiblemente, el plastificante es un monoglicérido acetilado, tal como, por ejemplo, el monoglicérido acetilado del ácido ricinoleico.
- El plastificante está presente típicamente en una cantidad de hasta 100 partes en peso, preferiblemente de 2 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 3 a 70 partes en peso, lo más preferible de 4 a 55 partes en peso, o incluso de 5 a 40 partes en peso, por 100 partes en peso de mezcla de polímeros.
- 20 Las composiciones de la capa de desgaste de la presente invención comprenden además uno o más antioxidantes en una cantidad comprendida entre 0,01 y 3 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 2 partes en peso, por 100 partes en peso de la mezcla de polímeros.
- El antioxidante para ser usado en los revestimientos de superficie decorativos de la presente invención comprende uno o más fenoles impedidos estéricamente, o una mezcla de uno o más fenoles impedidos estéricamente y uno o más fosfitos.
- 25 Los fenoles impedidos estéricamente, usados preferiblemente en los revestimientos de superficie decorativos de la presente invención, son 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo (Irganox® 1076); tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol (Irganox® 1010), ambos suministrados por BASF; y 4,4'-metileno-bis(2,6-di-t-butilfenol).
- 30 Los fosfitos usados preferiblemente en los revestimientos de superficie decorativos de la presente invención son fosfito de trisonilfenilo (Weston® TNPP) suministrado por Addivant™; fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo) (Irgafos® 168) suministrado por BASF, Ltd., y difosfato de bis(2,4-di-t-butilfenilpentaeritritol) (Everfos® -626) suministrado por Everspring Chemical Co., Ltd.
- 35 La capa de desgaste de los revestimientos de superficie decorativos de la presente invención puede comprender además uno o más lubricantes del tipo ácido esteárico, del tipo éster de ácido graso, del tipo amida de ácido graso, del tipo hidrocarburo parafínico, del tipo hidrocarburo nafténico, del tipo jabón metálico, del tipo silicona, del tipo polietilenglicol, y ceras, usados solos o como una mezcla. Los lubricantes preferidos comprenden una mezcla de lubricantes del tipo ácido esteárico y del tipo silicona.
- Los lubricantes del tipo ácido esteárico preferidos incluyen ácido esteárico y estearato de cinc.
- 40 Los lubricantes del tipo silicona preferidos incluyen homopolímeros o copolímeros de siloxano que comprenden unidades de dimetilsiloxano, unidades de metilhidrogenosiloxano, unidades de difenilsiloxano, unidades de fenilmethylsiloxano, unidades de dimetilhidrogenosiloxano, y unidades de trimetilsiloxano. Una silicona preferida es polidimetilsiloxano.
- 45 La capa de desgaste de los revestimientos de superficie decorativos de la presente invención pueden comprender lubricantes en una cantidad hasta 10 partes en peso, preferiblemente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 5 partes en peso, más preferiblemente entre 1,5 y 4,5 partes en peso, lo más preferible entre 2 y 4 partes en peso, por 100 partes de la mezcla de polímeros.
- 50 Además de la capa de desgaste, los revestimientos de superficie de múltiples capas decorativos de la presente invención comprenden una capa de soporte, una capa central y una capa impresa, teniendo cada una una superficie superior y una superficie inferior, en los que la superficie superior de la capa de soporte está fijada a la superficie inferior de la capa central, en los que la superficie superior de la capa central está fijada a la superficie inferior de la capa impresa, en los que la superficie superior de la capa impresa está fijada a la capa inferior de la capa de desgaste, y en los que la superficie superior de la capa de desgaste está cubierta con un revestimiento superior protector.
- Preferiblemente, al menos una de la capa de soporte, de la capa central y de la capa impresa comprende PLA.

ES 2 748 225 T3

La capa de soporte, la capa central y la capa impresa pueden comprender además:

- uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato seleccionados del grupo que consiste en homo- o un (co)polímero aleatorio de (met)acrilato; copolímeros de bloques de (met)acrilato; copolímeros de alquilo/(met)acrilato de alquilo; copolímeros de alqueno/(met)acrilato de alquilo/monóxido de carbono;
- 5 - uno o más polímeros que comprenden alcanoato de vinilo seleccionados del grupo que consiste en homo- o copolímeros de alcanoato de vinilo; copolímeros de alqueno/alcanoato de vinilo; copolímeros de alqueno/alcanoato de vinilo/monóxido de carbono;
- uno o más homo- o copolímeros de alqueno;
- una o más poliolefinas que comprenden un grupo polar;
- 10 - uno o más elastómeros termoplásticos que comprenden secuencias de uno o más monómeros vinilaromáticos y secuencias de uno o más alquilenos.

Preferiblemente, al menos una de la capa de soporte, de la capa central y de la capa impresa está libre de policloruro de vinilo.

- 15 Las formulaciones de revestimiento superior protector para ser usadas sobre la superficie superior de la capa de desgaste se puede seleccionar de la formulación de poliuretano estándar usada convencionalmente para revestir revestimientos de superficie de policloruro de vinilo.

- 20 Los ejemplos de dichas formulaciones estándar son formulaciones de poliuretano de dos componentes a base de disolventes, a base de agua, o libres de disolventes, formulaciones de un componente que se secan al aire o curables por humedad a base de disolventes, y dispersiones poliuretánicas acuosas, en las que el secado y/o la reticulación se lleva a cabo a temperatura ambiente o mayor, eventualmente en combinación con condiciones de aire forzado.

- 25 El revestimiento superior protector se obtiene preferiblemente a partir de la reticulación bajo la influencia de irradiación actínica, de una composición curable por radiación que comprende polímeros de poliuretano etilénicamente insaturados y/o uno o más oligómeros y/o monómeros etilénicamente insaturados, comprendiendo dichos oligómeros y monómeros grupo o grupos éster, éter y/o uretano.

La composición curable por radiación comprende preferiblemente una dispersión de poliuretano acuosa curable por radiación.

- 30 La superficie superior de la capa de desgaste se somete opcionalmente a un tratamiento de plasma, preferiblemente un tratamiento de plasma de corona, ajustado para proporcionar una energía de superficie de al menos 38 mN/m, preferiblemente de al menos 40 mN/m, más preferiblemente de al menos 42 mN/m, según ASTM D2578.

El tratamiento de plasma de corona se realiza idealmente en línea inmediatamente antes de la aplicación de la formulación de revestimiento superior de poliuretano.

- 35 El revestimiento superior protector comprende preferiblemente partículas resistentes al desgaste. Las partículas resistentes al desgaste son preferiblemente transparentes, y se caracterizan por una dureza de Mohs de al menos 4, preferiblemente al menos 6, más preferiblemente al menos 8, y lo más preferible al menos 9.

- 40 Preferiblemente, las partículas resistentes al desgaste transparentes son materiales escogidos del grupo que consiste en óxido de aluminio α , corindón fundido, corindón sinterizado, óxidos de aluminio totalmente recocidos, corindón en forma de sol-gel, silicatos de aluminio, esferas de vidrio, arena de sílice, y mezclas de los mismos. Las fracciones individuales de tamaños de grano también pueden englobar de ese modo partículas sólidas diferentes, y pueden consistir en mezclas de partículas sólidas. Opcionalmente, las partículas resistentes al desgaste se someten a un tratamiento químico de la superficie. Se obtienen resultados particularmente buenos con óxido de aluminio α , corindón fundido u óxidos de aluminio completamente recocidos.

Las partículas resistentes al desgaste se caracterizan por un tamaño medio de partículas d_{50} comprendido entre 0,2 y 100 μm , preferiblemente entre 0,5 y 30 μm , más preferiblemente entre 2 y 20 μm .

- 45 El revestimiento superior protector, que está en contacto con la superficie superior de la capa de desgaste según la presente invención, puede comprender hasta 25% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 20% en peso de partículas resistentes al desgaste transparentes.

La presente invención proporciona un método para la preparación de dichos revestimientos de superficie decorativos.

- 50 En general se usa el procedimiento de calandrado, en el que se alimenta una mezcla fundida de polímeros a una serie de dos o más rodillos calentados, de tal manera para producir una capa polimérica de grosor uniforme.

- 5 La mezcla caliente de polímeros para la preparación de la capa de desgaste se prepara componiendo PLA, uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato y/o polímeros que comprenden alcanoato de vinilo, uno o más plastificantes, preferiblemente bioplastificantes, y uno o más antioxidantes, opcionalmente junto con uno o más lubricantes y aditivos, tales como, por ejemplo, retardantes de la llama y agentes antiestáticos, en una mezcladora calentada adecuada, por ejemplo en una extrusora de doble tornillo o de un solo tornillo, un bol de mezclamiento con camisa calentada, una mezcladora Banbury, una mezcladora continua, una mezcladora de cinta, o cualquier combinación de las mismas, a una temperatura interna comprendida entre 140 y 240°C, preferiblemente entre 160 y 220°C, más preferiblemente entre 170 y 210°C, para formar una mezcla.
- 10 Por temperatura interna se quiere decir la temperatura real de la pasta libre de PVC, y no las temperaturas establecidas del equipo para preparar y procesar dicha pasta libre de PVC.
- La masa caliente uniforme se descarga entonces sobre una o más máquinas de procesamiento, que comprenden una serie de dos o más rodillos calentados, a fin de producir una capa polimérica de grosor uniforme.
- La temperatura ajustada de los cilindros del calandrado está comprendida entre 100 y 200°C, preferiblemente entre 120 y 190°C, más preferiblemente entre 130 y 180°C.
- 15 La capa de soporte, la capa central y la capa impresa se preparan a partir del mezclamiento en estado fundido y del calandrado en estado fundido de la mezcla de polímeros correspondiente, plastificante o plastificantes, y pigmentos, cargas y aditivos opcionales.
- 20 La capa impresa se proporciona con una o más impresiones. Las una o más impresiones se pueden proporcionar sobre la superficie superior o sobre la superficie inferior de la capa polimérica. En su defecto, se pueden proporcionar una o más impresiones en ambas superficies de dicha capa.
- 25 Se pueden usar tintas estándar para la aplicación de PVC, tales como tintas que contienen disolvente, tintas a base de agua, o tintas sin disolvente, que comprenden uno o más polímeros y/u oligómeros seleccionados, por ejemplo, del grupo que consiste en poliolefinas, poli(met)acrílicos, poliésteres, poliamidas, policloruro de vinilo, látex, policarbonatos, poliuretanos, poliéteres, resinas alquídicas, y mezclas de los mismos, y uno o más colorantes y/o pigmentos.
- Las composiciones de tinta son secables y/o curables. Por composición de tinta secable, la presente invención quiere decir secada al aire, opcionalmente acelerado por aplicación de calor, tal como calor y/o medio de convección y/o infrarrojo corto. Por composición de tinta curable, la presente invención significa reticulación bajo la influencia de aire, calor y/o radiación actínica.
- 30 La impresión puede ser un diseño decorativo. El diseño decorativo puede ser diseños naturales y patrones tales como un patrón de madera o patrón de piedra. El diseño decorativo también puede ser un diseño o patrón de fantasía, o una fotografía.
- 35 La impresión se puede obtener a partir de un procedimiento de impresión convencional, tal como, por ejemplo, impresión offset, flexografía, rotograbado o un procedimiento de impresión digital, tal como una sola pasada y múltiples pasadas.
- La impresión se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 25 y 60°C, preferiblemente entre 30°C y 50°C.
- La capa de soporte, la capa central, la capa impresa y la capa de desgaste se ponen entonces en contacto y se adhieren entre sí en una etapa de calandrado subsiguiente.
- El calandrado se lleva a cabo a:
- 40 - una temperatura comprendida entre 100 y 200°C, preferiblemente entre 120 y 190°C, más preferiblemente entre 130 y 180°C;
- una velocidad comprendida entre 2 y 100 m/min., preferiblemente entre 10 y 50 m/min., más preferiblemente entre 10 y 20 m/min.
- El grosor de la capa de desgaste está comprendido entre 100 y 1000 µm, preferiblemente entre 200 y 700 µm.
- 45 Sobre la superficie superior de la capa de desgaste se aplica preferiblemente un revestimiento superior protector. El revestimiento superior protector está preferiblemente reticulado, más preferiblemente, está reticulado mediante irradiación actínica.
- 50 Una composición curable por radiación, preferiblemente una dispersión de poliuretano acuosa curable por radiación, se aplica homogéneamente sobre la superficie superior del sustrato decorativo que permanece a una temperatura comprendida entre 25 y 60°C, preferiblemente entre 30°C y 50°C.

5 Las composiciones curables por radiación se pueden aplicar mediante cualquier procedimiento de revestimiento adecuado conocido por aquellos de pericia normal en la técnica, por ejemplo mediante revestimiento de grabado directo, revestimiento de grabado inverso, revestimiento de grabado por offset, revestimiento con rodillo liso, revestimiento en cortina, revestimiento por pulverización, y combinaciones de los mismos. Se prefieren el revestimiento de grabado directo y el revestimiento con rodillo liso.

Tras la evaporación del agua, en un horno de convección a alrededor de 100°C, el sustrato decorativo que comprende la capa superior de poliuretano se calienta opcionalmente hasta una temperatura comprendida entre 100 y 200°C, y subsiguientemente se graba en relieve mecánicamente antes de la reticulación.

10 Para el caso particular en el que la composición curable por radiación no sea a base de agua, tal como, por ejemplo, una composición con 100% de sólidos o una composición con casi 100% de sólidos, dicha composición se aplica preferiblemente al sustrato decorativo y se reticula tras la etapa de grabado en relieve.

15 El grabado mecánico en relieve se lleva a cabo presionando una textura en el revestimiento de superficie decorativo que comprende la capa de poliuretano. La grabación en relieve se lleva a cabo a una presión comprendida entre 10 y 25 kg.cm⁻², y una temperatura de la superficie comprendida entre 100°C y 200°C, preferiblemente entre 130°C y 200°C.

20 El aparato para grabar mecánicamente en relieve un sustrato incluye en general un rodillo de grabado en relieve enfriado y un rodillo de respaldo situado operativamente en el rodillo de grabado en relieve, de tal manera que se forma una línea de contacto entre el rodillo de respaldo y el rodillo de grabado en relieve, con lo que el sustrato puede pasar a través de la línea de contacto y acoplarse al rodillo de grabado en relieve para impartir un patrón grabado mecánicamente en relieve. El aparato incluye además un perfilómetro capaz de cuantificar el patrón grabado mecánicamente en relieve a medida que el sustrato está siendo grabado en relieve.

25 En general, la textura obtenida a partir del grabado mecánico en relieve se caracteriza por una profundidad comprendida entre alrededor de 10 y 100 µm, una anchura comprendida entre alrededor de 125 y 400 µm, un ángulo de pared (ángulo con relación a la superficie) comprendido entre alrededor de 5 y 40 grados, y una frecuencia de alrededor de 4 a 20 rasgos por cm.

El sustrato decorativo grabado en relieve, que comprende el revestimiento de uretano sin curar, se enfría subsiguientemente hasta una temperatura comprendida entre 30 y 70°C, preferiblemente entre 30 y 60°C, y se somete a radiación actínica para formar el revestimiento de sustrato decorativo.

30 La radiación actínica se puede aplicar mediante exposición a radiación actínica tal como radiación ultravioleta (UV) con una longitud de onda de, por ejemplo, 250-600 nm, obtenida, por ejemplo, de lámparas de vapor de mercurio de presión media y alta, láseres, lámparas pulsadas (luz de destello), lámparas de halógeno, emisores de excímeros, lámparas LED.

Por otro lado, la irradiación actínica comprende bombardeo con haces de electrones (EB) de alta energía, por ejemplo a 150-300 keV.

35 Se ha observado que la resistencia de unión entre la capa de desgaste y la capa impresa es comparable a la resistencia de unión entre las capas que comprenden PVC de los actuales revestimientos de superficie que comprenden policloruro de vinilo. También se ha observado que la resistencia de unión entre la capa de desgaste y la capa superior reticulada es comparable a la resistencia de unión entre una capa que comprende policloruro de vinilo y una capa que comprende poliuretano reticulada.

40 La unión entre las capas de la presente invención se caracteriza por una resistencia al pelado, según ISO 24345:12 (revestimientos de suelos resilientes – determinación de la resistencia al pelado), en exceso de 50 N/5 cm.

Se miden valores similares de la resistencia al pelado entre la capa de impresión y la capa central.

Ejemplos

45 Los siguientes ejemplos ilustrativos pretenden meramente ejemplificar la presente invención, y no están destinados a limitar o definir de otro modo el alcance de la presente invención.

La tabla 1 ilustra la composición y los comportamientos de adhesión de las capas impresas según la invención (Ejemplos 1 a 15) junto con los ejemplos comparativos 16 a 19.

Tabla 1

| Constituyente | Ejemplos | | | | | | | | | | | | | | | Ejemplos Comp. | | | |
|--|----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----------------|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| Poliácido láctico | 30 | 20 | 80 | 75 | 70 | 50 | 30 | 50 | 25 | 30 | 60 | 30 | 25 | 20 | 20 | 85 | 90 | 15 | 10 |
| (Met)acrilato | 70 | 80 | 20 | 25 | 30 | 30 | 40 | 25 | 75 | 30 | 40 | 70 | 75 | 80 | 80 | 15 | 10 | 85 | 90 |
| Alcanoato de vinilo | | | | | | 20 | 30 | 25 | | 40 | | | | | | | | | |
| Plastificante | 5 | 40 | 15 | 15 | 25 | 20 | 40 | 10 | 10 | 10 | 30 | 35 | 35 | 40 | 55 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Procesamiento – Resistencia de la masa fundida | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Excelente | | | | | X | X | X | | | X | X | X | | | | | | | |
| Bueno | | | | X | | | | X | X | | | | X | X | X | | | | |
| Medio | X | X | X | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Malo | | | | | | | | | | | | | | | | X | X | X | X |

En la tabla 1, la suma de los polímeros termoplásticos de la mezcla de polímeros es igual a 100 partes.

La cantidad de plastificante se expresa en partes por 100 partes de mezcla de polímeros.

5 Los ejemplos 1 a 15 son según la invención; los ejemplos 16 a 19 son comparativos.

Todos los ejemplos y ejemplos comparativos comprenden 0,3 partes de antioxidante por 100 partes de mezcla polimérica. El antioxidante es Irganox 1010, Irganox 1076, o una mezcla 1/1 de ambos.

10 Todos los ejemplos y ejemplos comparativos comprenden 0,8 partes de un lubricante de tipo esteárico (Radiacid® 444 de Olean); adicionalmente, el ejemplo 1 comprende 1 parte de un lubricante de tipo silicona (Wacker® AK 100000 de Wacker Chemie).

El poliácido láctico es Ingeo™ de NatureWorks (4043D o 4060D).

El polímero que comprende (met)acrilato (homo- o un (co)polímero al azar de (met)acrilato) es Kane ACE® PA-210 de Kaneka para los ejemplos 2, 5, 6, 8, 12, 16 y 18, Kane ACE®PA-211 y/o Kane ACE® PA-210 de Kaneka para los ejemplos 3, 4, 10, 13 y 14, y PA 910 de LG Chemicals para los ejemplos 7, 11, 15, 17 y 19.

15 En el ejemplo 1, el polímero que comprende (met)acrilato es una mezcla que comprende 30% en peso de PA 910 de LG Chemicals y 70% en peso de Vamac® D de Dupont (copolímero de alqueno/(met)acrilato).

En el ejemplo 9, el polímero que comprende (met)acrilato es una mezcla que comprende 66,6% en peso de Kane ACE® PA-210 de Kaneka y 33,3% en peso de Elvaloy® 441 HP de Dupont (copolímero de alqueno/(met)acrilato/monóxido de carbono).

20 El polímero que comprende alcanoato de vinilo es Vinnex® 2510 de Wacker (polímero de alcanoato de vinilo que comprende al menos 60% en peso de acetato de vinilo) para el ejemplo 6, Vinnex® 2525 de Wacker (polímero de alcanoato de vinilo que comprende al menos 60% en peso de acetato de vinilo) para el ejemplo 7, Levapren® 900 de Lanxess (copolímero de alqueno/alcanoato de vinilo que comprende 90% en peso de acetato de vinilo) para el ejemplo 8, y una mezcla que comprende 25% en peso de Vinnex® 2525 de Wacker y 75% en peso de Elvaloy® 742 de Dupont (copolímero de alqueno/alcanoato de vinilo/monóxido de carbono) para el ejemplo 10.

30 Los plastificantes introducidos en las mezclas de polímero son Citrofol® All de Jungbunzlauer (acetilcitrato de alquilo de C₁-C₈) para los ejemplos 8 y 13, Citrofol® Bil de Jungbunzlauer (acetilcitrato de alquilo de C₁-C₈) para los ejemplos 10 y 15, Grinsted® Soft-N-Safe de Danisco (monoglicéridos acetilados) para los ejemplos 2, 3, 16 y 18, plastificante Eastman™ TOTM de Eastman (éster trialquílico de ácido tricarbóxico aromático) para los ejemplos 12 y 14, Disflamoll® DPO de Lanxess (fosfatos de alquil-arilo inferior) para el ejemplo 5, Plastimoll® DOA de BASF (éster dialquílico de ácido dicarbóxico aromático) para los ejemplos 6 y 9, Drapex® 3.2 de Galata Chemical (aceite vegetal epoxidado) para los ejemplos 7 y 11, y Drapex® 6.8 de Galata Chemical (aceite vegetal epoxidado) para los ejemplos 1, 4, 17 y 19.

A partir de la tabla 1, parece que la mezcla de polímeros según la presente invención (ejemplos 1 a 15) se caracteriza por una resistencia de la masa fundida media a excelente, y permite un procesamiento suave y sin problemas en el equipo existente según las condiciones del procedimiento convencionales.

5 Por el contrario, las mezclas de polímeros que no están de acuerdo con la presente invención (ejemplos 16 a 19) no tienen resistencia de la masa fundida, y no permiten el procedimiento de calandrado.

Se preparó una capa polimérica de 0,5 mm de grosor a través del mezclado en estado fundido en una extrusora a una temperatura de 170°C y el calandrado en un rodillo laminador a una temperatura de 170°C.

10 Una capa impresa (de 0,25 mm), que comprende una mezcla de polímeros que comprende de 20% en peso de poliácido láctico, 10% en peso de polivinilbutiral, 35% en peso de polímero que comprende (met)acrilato, y 35% en peso de polímero que comprende alcanoato de vinilo, se unió a la superficie inferior de la capa de desgaste en una etapa de prensado en caliente/frío a 160°C a una presión de aproximadamente 4 bares, seguido del enfriamiento hasta 25°C.

15 Para los ejemplos 1 a 15 se midió una resistencia al pelado, según ISO 24345:12, por encima de 50 N/5 cm, contrariamente a los ejemplos comparativos 16 a 19, en los que se midió una resistencia al pelado menor que 50 N/5 cm.

A la capa de desgaste de los ejemplos 1 a 15 y ejemplos comparativos 16 a 19, se aplicó una dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación con una composición como en la tabla 2, mediante un procedimiento de revestimiento con rodillo liso en las condiciones para obtener un grosor de revestimiento seco comprendido entre 10 y 12 µm.

20

Tabla 2

| Componente | % en peso |
|----------------------|-----------|
| UV-PUD | 75,2 |
| Estabilizante del pH | 0,2 |
| Agente de reología | 0,5 |
| Agente matificante | 2,9 |
| Agente antiespumante | 0,8 |
| Agente humectante | 1,3 |
| Fotoiniciador | 1,9 |
| Diluyente reactivo | 6,0 |
| Grano abrasivo | 6,5 |
| Agua | 4,7 |

25 En la tabla 2: la dispersión de poliuretano curable por radiación ultravioleta es Bayhydrol® UV 2720/1 XP de Bayer, caracterizada por un contenido de sólidos de 40%; el estabilizante del pH es la amina Advantex® de Eastman; el agente matificante es una mezcla 55/45 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 una mezcla 69/31 de Disperbyk® 190 y Byk®-348 de BykChemie; el fotoiniciador es Esacure® KIP 100 F de Lamberti; el diluyente reactivo es una mezcla 68/32 de SR 259 (diacrilato de polietilenglicol 200) y SR 238 (diacrilato de hexanodiol) de Arkema, y el grano abrasivo es Alodur®ZWSK F 320 de Imerys.

30 La dispersión de poliuretano curable por radiación se aplica sobre la superficie superior tratada con corona de la capa de desgaste que se encuentra a alrededor de 50°C.

35 Tras la evaporación del agua, en un horno de convección a alrededor de 100°C, la capa de desgaste, que comprende la resina de poliuretano etilénicamente insaturada no curada, se graba mecánicamente en relieve a una presión de alrededor de 15 kg.cm⁻² mientras permanece a una temperatura de alrededor de 160°C, y subsiguientemente se somete durante 6 segundos a irradiación con luz ultravioleta emitida por una bombilla de UV de vapor de mercurio de presión media de 160 W/cm (Fusion UV Systems Ltd) con una dosis de UV total de 1500 mJ/cm² mientras se encuentra a una temperatura de 40°C.

ES 2 748 225 T3

La adhesión de la capa superior de poliuretano a la superficie superior de la capa de desgaste se evaluó mediante un ensayo de corte cruzado según ISO 2409-2013 09E2 "Método de Ensayo Estándar para Medir la Adhesión Mediante el Ensayo de Corte Cruzado".

5 El revestimiento se cortó a través de una serie de varios cortes en ángulos rectos de una manera definida usando un Multi-Cross Cutter que comprende 6 bordes con una distancia de corte de 2 mm.

El patrón cuadrado (red) que se obtiene se evalúa visualmente examinando la manera en la que el revestimiento se ha roto del material base (a lo largo de los bordes de corte y/o los cuadrados completos) y comparando con la ayuda de la tabla de evaluación.

10 La adhesión de la capa del revestimiento superior de poliuretano a la superficie superior de la capa de desgaste también se evaluó mediante el ensayo de cinta según ASTM D3359-09E2 "Método de Ensayo Estándar para Medir la Adhesión Mediante el Ensayo de Cinta".

Al patrón cuadrado de cortes, realizado según ISO 2409-2013, se aplicó entonces firmemente una cinta sensible a la presión Tesa Scotch 4124 de 25,4 mm de anchura, y después se retiró rápidamente.

15 El patrón cuadrado resultante, tras la retirada de la cinta sensible a la presión, se evalúa visualmente examinando la manera en la que el revestimiento se ha roto del material base (a lo largo de los bordes de corte y/o cuadrados completos), y comparando con la ayuda de la tabla de evaluación.

Para ambos ensayos, ISO 2409-2013 y ASTM D335909E2, se aplican los criterios de evaluación a continuación:

- grado 5: los bordes de los cortes son completamente lisos; no se despega ninguno de los cuadrados de la red.
- 20 - grado 4: se despegan en las intersecciones escamas pequeñas del revestimiento; se ve afectada menos de 5% del área.
- grado 3: se despegan pequeñas escamas del revestimiento a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes. El área afectada es 5 a 15% de la red.
- 25 - grado 2: el revestimiento se escama a lo largo de los bordes y en partes de los cuadrados. El área afectada es 15 a 35% de la red.
- grado 1: el revestimiento se escama a lo largo de los bordes de los cortes en grandes cintas, y se han despegado cuadrados completos. El área afectada es 35 a 65% de la red.
- grado 0: escamación y despegado peor que el grado 1.

30 Para la capa de desgaste, según la presente invención (ejemplos 1 a 15), se registró un valor de grado entre 4,5 y 5 tanto para el ensayo de corte cruzado como el de cinta.

Para la capa de desgaste de los ejemplos comparativos (ejemplos 16 a 19), se registró un valor de grado entre 3 y 4 para ambos ensayos de corte cruzado como de cinta.

Los ensayos de corte cruzado y de cinta se llevaron a cabo sobre 10 muestras diferentes.

REIVINDICACIONES

1. Revestimiento de superficie de múltiples capas decorativo que comprende una capa de desgaste, comprendiendo dicha capa de desgaste una mezcla de polímeros, comprendiendo dicha mezcla de polímeros:

- 5
- de 20 a 80% en peso, preferiblemente de 25 a 75% en peso, más preferiblemente de 30 a 70% en peso de poliácido láctico (i);
 - de 80 a 20% en peso, preferiblemente de 75 a 25% en peso, más preferiblemente de 70 a 30% en peso de uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato (ii), o de una mezcla de uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato y uno o más polímeros que comprenden alcanoato de vinilo (iii);

representando la cantidad total de polímero en la mezcla de polímeros 100% en peso.

10 2. Los revestimientos de superficie decorativos según la reivindicación 1, en los que el uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato de alquilo (ii) se seleccionan del grupo de:

- (ii.a) el homo- o un (co)polímero al azar de (met)acrilato, que comprende al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 80 partes en peso de (met)acrilato de alquilo;
- 15 - (ii.b) el copolímero de (met)acrilato es un copolímero de bloques que comprende uno o más bloques de unidades de éster metacrílico y uno o más bloques de unidades de éster acrílico;
- (ii.c) el copolímero de alqueno/(met)acrilato que comprende de 50 a 95% en peso de uno o más alquenos y de 5 a 50% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₈;
- 20 - (ii.d) los copolímeros de alqueno/(met)acrilato de alquilo/monóxido de carbono que comprenden de 40 a 80% en peso de uno o más alquenos y de 5 a 60% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₈ y 3 a 30% en peso de monóxido de carbono; y
- mezclas de (ii.a), (ii.b), (ii.c) y (ii.d).

3. El revestimiento de superficie de múltiples capas decorativo según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el uno o más polímeros que comprenden alcanoato de vinilo (ii) se seleccionan del grupo que consiste en:

- 25 - (iii.a) los homo- o copolímeros de alcanoato de vinilo que comprenden 60% en peso o más, preferiblemente 70% o más, más preferiblemente 80% o más, lo más preferible 90% o más de acetato de vinilo;
- (iii.b) los copolímeros de alqueno/alcanoato de vinilo que comprenden 60% en peso o más, preferiblemente 70% o más, más preferiblemente 80% o más, lo más preferible 85% o más de alcanoato de vinilo;
- 30 - (iii.c) el copolímero de alqueno/alcanoato de vinilo/monóxido de carbono que comprende 40 a 80% en peso de uno o más alquenos, 5 a 60% en peso de uno o más alcanoatos de vinilo y 3 a 30% en peso de monóxido de carbono; y
- mezclas de (iii.a), (iii.b) y (iii.c).

35 4. Los revestimientos de superficie decorativos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprenden de 2 a 100 partes en peso, preferiblemente de 3 a 70 partes en peso, más preferiblemente de 4 a 55 partes en peso, y lo más preferible de 5 a 40 partes en peso de uno o más plastificantes seleccionados del grupo que consiste en ésteres dialquílicos de ácidos ciclohexanodicarboxílicos; ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos; ésteres alquílicos de ácidos mono-, di-, tri-, o tetracarboxílicos aromáticos; fosfatos de alquilo inferior; fosfatos de alquil-arilo inferior; sulfonatos de alquilo y bioplastificantes por 100 partes en peso de mezcla de polímeros.

40 5. Los revestimientos de superficie decorativos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en los que la capa de desgaste comprende uno o más bioplastificantes seleccionados del grupo que consiste en monoglicéridos acetilados, citrato de alquilo de C₁-C₈, acetilcitrato de alquilo de C₁-C₈, y aceites vegetales epoxidados.

45 6. Los revestimientos de superficie decorativos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprenden de 0,01 a 3 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso de un antioxidante, siendo dicho antioxidante un antioxidante de tipo fenol impedido solo, o una mezcla de un antioxidante de tipo fenol impedido y un antioxidante de tipo fosfito, por 100 partes en peso de la mezcla de polímeros.

7. El revestimiento de superficie de múltiples capas decorativo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende

- una capa impresa en contacto con la superficie inferior de la capa de desgaste,
- una capa central en contacto con la superficie inferior de la capa impresa,

- una capa de soporte en contacto con la superficie inferior de la capa central,

en el que al menos una de dicha capa de soporte, central e impresa comprende poliácido láctico y/o uno o más polímeros que comprenden (met)acrilato y/o uno o más polímeros que comprenden alcanato de vinilo.

- 5 8. Los revestimientos de superficie de múltiples capas decorativos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en los que la capa de desgaste está libre de policloruro de vinilo, o según la reivindicación 7, en los que al menos una de la capa de desgaste, la capa de soporte, la capa impresa y la capa central está libre de policloruro de vinilo.
9. Los revestimientos de superficie de múltiples capas decorativos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprenden una capa superior reticulada sobre la superficie superior de la capa de desgaste, comprendiendo dicha capa superior cadenas de poliuretano.
- 10 10. Los revestimientos de superficie de múltiples capas decorativos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en los que la capa superior reticulada comprende uno o más tipos de partícula o partículas de escala micrométrica y/o uno o más tipos de partícula o partículas de escala nanométrica.
11. El revestimiento de superficie de múltiples capas decorativo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende una estructura en relieve.
- 15 12. Método para preparar revestimientos de superficie de múltiples capas decorativos según las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas de:
- a) mezclar en estado fundido los constituyentes de la capa de desgaste a una temperatura comprendida entre 140 y 240°C, para formar una pasta de desgaste;
- 20 b) convertir la pasta de desgaste de la etapa a) en una capa de desgaste usando un procedimiento de calandrado a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C;
- c) poner en contacto y fijar la superficie inferior de la capa de desgaste de la etapa b) con una o más capas, en el que al menos una de dichas capas comprende poliácido láctico y/o polímero de acrilato, llevándose a cabo dicha puesta en contacto y fijación a través de un procedimiento de calandrado, a una temperatura comprendida entre 100 y 220°C, para formar un apilamiento de múltiples capas decorativo.
- 25 13. El método según la reivindicación 12, que comprende la etapa adicional de someter la superficie superior de la capa de desgaste a un tratamiento de plasma, preferiblemente un tratamiento de plasma de corona, ajustado para proporcionar una energía de superficie de al menos 38 mN/m, preferiblemente de al menos 40 mN/m, más preferiblemente de al menos 42 mN/m, según ASTM D2578.
- 30 14. El método según la reivindicación 12 o 13, que comprende la etapa adicional de poner en contacto la superficie superior de la capa de desgaste con una capa superior, obteniéndose dicha capa superior del secado y/o reticulación de una formulación de revestimiento de poliuretano, preferiblemente de la reticulación, como resultado de la irradiación actínica, de una composición de revestimiento curable por radiación, comprendiendo dicha composición curable por radiación un poliuretano etilénicamente insaturado y uno o más oligómeros y/o monómeros que comprenden éster etilénicamente insaturado, éter o uretano.
- 35 15. El método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende la etapa adicional de grabar mecánicamente en relieve el apilamiento de múltiples capas decorativo de la etapa c)
- antes de la aplicación de la composición curable por radiación, o
 - antes de la reticulación de la composición curable por radiación.