



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016015518-1 B1



(22) Data do Depósito: 23/12/2014

(45) Data de Concessão: 11/01/2022

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE PLASTISOL À BASE DE PVC ISENTA DE FTALATOS PARA REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS DECORATIVOS EXIBINDO BAIXA EMISSÃO DE VOC, MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE PLASTISÓIS DE PVC ISENTOS DE FTALATOS, MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO SUPERFICIAL DECORATIVO COM A COMPOSIÇÃO DE PLASTISOL DE PVC ISENTA DE FTALATOS, E, REVESTIMENTO SUPERFICIAL DECORATIVO

(51) Int.Cl.: C08L 27/06; C08K 5/101; C08K 5/12; C08J 3/18.

(30) Prioridade Unionista: 03/01/2014 US 61/923,342; 20/02/2014 EP 14155971.6.

(73) Titular(es): TARKETT GDL.

(72) Inventor(es): DIEGO GOURDIN; DOMINIQUE ROBERT.

(86) Pedido PCT: PCT EP2014079226 de 23/12/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/101569 de 09/07/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 01/07/2016

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE PLASTISOL À BASE DE PVC ISENTA DE FTALATOS PARA REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS DECORATIVOS EXIBINDO BAIXA EMISSÃO DE VOC, MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE PLASTISÓIS DE PVC ISENTOS DE FTALATOS, MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO SUPERFICIAL DECORATIVO COM A COMPOSIÇÃO DE PLASTISOL DE PVC ISENTA DE FTALATOS, E, REVESTIMENTO SUPERFICIAL DECORATIVO A presente invenção está relacionada com composições de plastisol de cloreto de polivinila isentas de ftalatos melhoradas para a produção de revestimentos superficiais decorativos, em particular revestimentos de chão e paredes, com baixa emissão de compostos orgânicos voláteis, com um método para a preparação dos referidos plastisóis de PVC isentos de ftalatos e com um processo para a produção dos referidos revestimentos superficiais.

COMPOSIÇÃO DE PLASTISOL À BASE DE PVC ISENTA DE FTALATOS PARA REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS DECORATIVOS EXIBINDO BAIXA EMISSÃO DE VOC, MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE PLASTISÓIS DE PVC ISENTOS DE FTALATOS, MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO SUPERFICIAL DECORATIVO COM A COMPOSIÇÃO DE PLASTISOL DE PVC ISENTA DE FTALATOS, E, REVESTIMENTO SUPERFICIAL DECORATIVO

ÁREA DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção está relacionada com composições de plastisol de cloreto de polivinila isentas de ftalatos melhoradas para a produção de revestimentos superficiais decorativos, em particular revestimentos de chão e paredes, com baixa emissão de compostos orgânicos voláteis. A invenção está adicionalmente relacionada com um método para a preparação dos referidos plastisóis de PVC isentos de ftalatos e com um processo para a produção dos referidos revestimentos superficiais.

ESTADO DA TÉCNICA

[002] Os plastificantes têm sido usados durante décadas para o processamento de cloreto de polivinila. Os plastificantes são aditivos que são usados no processamento de polímeros e que melhoram a processabilidade, flexibilidade e extensibilidade. Os plastificantes para produção de cloreto de polivinila flexível são maioritariamente ésteres ftálicos, tais como os produtos para todos os propósitos ftalato de di-2-etilhexila (DEHP), ftalato de di-isononila (DINP) e ftalato de di-isodecila (DIDP).

[003] Recentemente, os requisitos colocados aos plastificantes se têm tornado mais rigorosos no que diz respeito ao desempenho e não toxicidade a humanos e ao

ambiente. O uso de ftalatos está sujeito a restrição continuamente crescente derivando de requisitos legais. Existe assim uma necessidade de uma substituição isenta de ftalatos dos plastificantes de éster de ftalato. A substituição de plastificantes à base de ftalatos por plastificantes isentos de ftalatos é forçada e já está a ser assunto de um número de publicações técnicas e literatura de patentes.

[004] O pedido de patente europeia EP1983024 A1 propõe uma combinação plastificante com baixa temperatura de solução e baixa volatilidade para processamento de plásticos tais como cloreto de polivinila. A combinação plastificante consiste em uma mistura de ésteres compreendendo ésteres de benzila e alquila de ácidos tri- e tetra-carboxílicos aromáticos.

[005] O pedido de patente europeia EP2039718A1 descreve misturas plastificantes à base de alquilsulfonato de arila e em dibenzoatos de diol. A propriedade particular destas misturas plastificantes é baixa volatilidade.

[006] O pedido de patente europeia EP2404962A1 proporciona uma mistura plastificante isenta de ftalatos para o processamento de plásticos, tal como cloreto de polivinila compreendendo 5 a 95 % por peso de um alquilsulfonato de arila e de 95 a 5 % por peso de um éster benzoico com um álcool monoídrico C9 ou C10. A combinação plastificante proporciona tempos de gelificação mais curtos do que os componentes individuais, usados sozinhos.

[007] O pedido de patente europeia EP2145914A1 divulga uma combinação plastificante para cloreto de polivinila compreendendo 5 a 50 % por peso de triacetina e de

50 a 95 % por peso de um ou mais plastificantes tendo uma temperatura de solução em cloreto de polivinila de menos do que 180 °C, que é um plastificante isento de ftalatos selecionado do grupo consistindo em estes de alquila de ácido benzoico, ésteres de dialquila de ácidos dicarboxílicos alifáticos, poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos e de di-, tri- e tetróis alifáticos, ésteres de trialquila de ácido cítrico, ésteres de trialquila acetilados de ácido cítrico, ésteres de glicerol, diésteres benzoicos de mono-, di-, tri- ou polialquilenos glicóis, ésteres de trimetilolpropano, ésteres de dialquila de ácidos ciclohexanodicarboxílicos, ésteres de dialquila de ácido tereftálico, ésteres de trialquila de ácido trimelítico, ésteres de triarila de ácido fosfórico, ésteres de diarila e dialquila de ácido fosfórico, ésteres de trialquila de ácido fosfórico e/ou ésteres de arila de ácidos alcanossulfônicos.

[008] Os pedidos de patentes europeias EP1415978A1 e EP1354867 A1 divulgam o uso de misturas plastificantes de respectivamente benzoatos de decila isoméricos e de benzoatos de nonila isoméricos com ftalato de dialquila, adipato de dialquila ou éster ciclohexanodicarboxílico.

[009] O pedido de patente dos EUA 2007/0027242 divulga uma mistura plastificante para cloreto de polivinila compreendendo pelo menos um éster de um ácido di- ou tricarboxílico alifático ou aromático tendo um componente de álcool C10 e compreendendo pelo menos um éster de um ácido di- ou tricarboxílico alifático ou aromático tendo um componente de álcool C7, onde o ácido di- ou tricarboxílico alifático ou aromático foi selecionado do grupo consistindo

em ácido cítrico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, e ácido trimelítico.

[0010] O pedido de patente europeia EP2231763A1 divulga uma composição compreendendo um polímero plastificável, tal como cloreto de polivinila, pelo menos um plastificante de baixa fusão selecionado de ésteres de ácido ciclohexanocarboxílico e pelo menos um plastificação de rápida fusão selecionado do grupo consistindo em benzoato de isodecila, benzoato de isononila, benzoato de 2-etilhexila, benzoato de iso-octila, benzoato de di-2-propilheptila, tereftalato de dibutila, ésteres de dibenzoato de dipropileno glicol, ésteres de dibenzoato de dietileno glicol, ésteres de álcool alifático C4-C7 de ciclohexanoatos, tributilcitrato de acetila, citrato de acetila e trihexila, citrato de butirila e tributila e suas mistura. Divulga uma combinação plastificante para cloreto de polivinila, compreendendo éster ciclohexanocarboxílico e outros plastificantes sem ftalatos.

[0011] A patente alemã DE 1962500 divulga uma combinação plastificante à base de benzoato de alquila e diésteres succínicos. O produto de cloreto de polivinila flexível final compreendendo a combinação plastificante exibe valores excelentes para a resistência à coloração.

[0012] A patente dos EUA 7,973,194 divulga uma combinação plastificante de elevada solvatação para plastisóis de cloreto de polivinila compreendendo uma mistura de ésteres de dibutila, ésteres de dibenzila e ésteres de butila e benzila de ácido dicarboxílico de 1,4-ciclohexano.

[0013] O Pedido de patente dos EUA 2009/0281220 se relaciona com plastificantes compreendendo ésteres (monoésteres e/ou diésteres) de ácido monocarboxílico de

poli(éter de trimetileno) glicol e seu uso na plastificação de uma variedade de polímeros base, tais como cloreto de polivinila. Os ésteres de poli(éter de trimetileno) glicol podem ser combinados com outros plastificantes de éster conhecidos tais como, por exemplo, ésteres sintéticos e naturais.

[0014] O pedido de patente dos EUA 2008/0242895 se relaciona com compostos de policetona e os seus produtos pelo menos parcialmente hidrogenados como plastificantes para polímeros tais como cloreto de polivinila. O polímero compreende adicionalmente pelo menos um composto plastificante selecionado de ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido adípico, ésteres de ácido trimelítico, ciclohexanoatos, ésteres dicarboxílicos de ciclohexano, e benzoatos.

[0015] O pedido de patente internacional WO 2013/048775 divulga um processo para produção de uma composição de combinação seca de cloreto de polivinila, compreendendo o processo mistura de cloreto de polivinila, um plastificante de base biológica isento de ftalatos e um enchimento. O plastificante de base biológica compreende uma combinação de um líquido de triglicerídeos epoxidado e éster C1-C14 de ácido graxo epoxidado.

[0016] A patente dos EUA 7,071,252 divulga uma composição de plastisol não aquosa compreendendo pelo menos um polímero orgânico, pelo menos um plastificante primário e pelo menos um plastificante secundário selecionado do grupo consistindo em monoésteres derivados de um álcool diídrico e um ácido monocarboxílico aromático; em que o referido plastificante primário é selecionado do grupo consistindo em

dibenzoato de dietileno glicol, dibenzoato de trietileno glicol e dibenzoato de dipropileno glicol e pelo menos uma porção do referido plastificante secundário é o monoéster correspondente e o total de todos os monoésteres constitui de 5 a 20 do peso total dos referidos plastificantes primários e secundários. A concentração do referido plastificante secundário é suficiente para reduzir a viscosidade exibida pelo referido plastisol na presença do referido plastificante sozinho enquanto permanece compatível com o referido plastisol.

[0017] A patente europeia EP2045286 B1 divulga composições de cloreto de polivinila melhoradas compreendendo uma combinação de um éster de um ácido policarboxílico de ciclohexano e um ou mais outros plastificantes, nas quais o outro plastificante é um plastificante de rápida fusão, selecionado de dibenzoato de dietileno glicol, ftalato de butila e benzila, dibenzoato de dipropileno glicol, ésteres de ácido sulfônico aromáticos tais como o éster de fenila ou cresila de ácido sulfônico de pentadecila, citratos, fosfato de tri-2-etila e hexila, fosfato de trioctila, fosfato de trifenila, fosfato de 2-etila, hexila e isodecila e fosfato de 2-di-etilhexila e fenila.

[0018] O pedido de patente internacional WO 2013/004265 divulga uma composição de cloreto de polivinila compreendendo pelo menos um plastificante não à base de ftalatos e pelo menos um plastificante à base de citratos, sendo o referido plastificante à base de citratos selecionado do grupo consistindo em citrato de trietila, citrato de acetila e trietila, citrato de tributila, citrato de acetila e tributila e citrato de acetila e tri-2-etilhexila.

[0019] Até agora, as composições de cloreto de polivinila isentas de ftalatos descritas na técnica prévia não cumprem satisfatoriamente os requisitos de processamento rápido e/ou consumo energético reduzido no processamento especialmente adaptado para a produção de revestimentos superficiais decorativos, e em particular revestimento de chão ou paredes. Igualmente, os produtos obtidos a partir do processamento destes plastisóis isentos de ftalatos não apresentam uma liberação de compostos orgânicos voláteis (VOC) suficientemente reduzida.

[0020] Sem contestar as vantagens associadas dos sistemas do estado da técnica é não obstante óbvio que existe ainda uma necessidade de plastisóis de PVC isentos de ftalatos melhorados, em particular plastisóis de PVC isentos de ftalatos que não mostrem qualquer uma das desvantagens existentes.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[0021] A presente invenção procura proporcionar combinações plastificantes isentas de ftalatos para plastisóis de PVC que não apresentem as desvantagens dos sistemas do estado da técnica, por outras palavras, proporcionar combinações plastificantes isentas de ftalatos para plastisóis de cloreto de polivinila com boas propriedades de gelificação, onde estas formulações permitam processamento rápido e/ou consumo energético reduzido no processamento.

[0022] Um objetivo adicional da presente invenção é proporcionar formulações de plastisol isentas de ftalatos para revestimentos superficiais decorativos exibindo uma baixa liberação de compostos orgânicos voláteis (VOC) e

um processo para a produção de tais revestimentos superficiais.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0023] Como é a prática habitual na área da tecnologia, as proporções dos diferentes ingredientes de composições estão indicadas em partes por peso, doravante referidas simplesmente como "partes" para brevidade. A presente invenção divulga uma composição de plastisol à base de PVC isenta de ftalatos para revestimentos superficiais decorativos exibindo baixa (reduzida) emissão de VOC, compreendendo a referida composição de 10 a 200 partes, preferencialmente de 20 a 150 partes, por 100 partes de cloreto de polivinila de uma combinação plastificante compreendendo:

- de 5 a 190 partes, preferencialmente de 10 a 160 partes, mais preferencialmente de 15 a 130 partes, o mais preferencialmente de 15 a 75 partes de um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos caracterizados por uma temperatura de solução no ponto de transparência compreendido entre 130 e 200 °C, preferencialmente 130 e 160 °C, e uma pressão de vapor a 25 °C de menos do que $6,67 \cdot 10^{-1}$ Pa ($5 \cdot 10^{-3}$ mmHg);

- de 1 a 100 partes, preferencialmente de 3 a 80 partes, mais preferencialmente de 5 a 60 partes, o mais preferencialmente de 5 a 50 partes de um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos caracterizados por uma temperatura de solução no ponto de transparência de menos do que 130 °C, preferencialmente compreendida entre 70 e 129 °C, e uma pressão de vapor a 25 °C de menos do que 13,33 Pa (10^{-1} mmHg);

sendo as temperaturas de solução do um ou mais plastificantes primários e secundários medidas de acordo com DIN 53408 em PVC em suspensão com um valor K de 71; sendo a pressão de vapor do um ou mais plastificantes primários e secundários medida de acordo com ASTM E1194-07,

sendo a pressão de vapor do um ou mais plastificantes primários e secundários medida de acordo com ASTM E1194-07

em que

a razão do conteúdo (peso) do referido um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos em relação ao conteúdo (peso) do referido um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos está compreendida entre 0,1 e 10, preferencialmente entre 0,5 e 7,5, de modo a reduzir a temperatura de gelificação exibida pelo referido plastisol na presença do referido um ou mais plastificantes primários sozinhos em pelo menos 5 °C

Formas de realização preferenciais da presente invenção divulgam uma ou mais das seguintes características:

- o referido um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos são caracterizados por um peso molecular entre 200 e 1000 g.mol⁻¹, preferencialmente entre 350 e 800 g.mol⁻¹;

- o referido um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos são caracterizados por um peso molecular entre 150 e 600 g.mol⁻¹, preferencialmente entre 200 e 450 g.mol⁻¹;

- o referido um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos são caracterizados por uma viscosidade

dinâmica a 20 °C compreendida entre 5 e 200 mPa.s, preferencialmente entre 10 e 150 mPa.s;

- o referido um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos são caracterizados por uma viscosidade dinâmica a 20 °C compreendida entre 1 e 150 mPa.s, preferencialmente entre 5 e 120 mPa.s;

- o um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos são caracterizados por uma pressão de vapor a 25 °C de menos do que $13,33 \cdot 10^{-4}$ Pa (10^{-5} mmHg), preferencialmente de menos do que $6,67 \cdot 10^{-4}$ Pa ($5 \cdot 10^{-6}$ mmHg);

- o referido um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos são caracterizados por uma pressão de vapor a 25 °C de menos do que $13,33 \cdot 10^{-1}$ Pa (10^{-2} mmHg), preferencialmente menos do que $13,33 \cdot 10^{-2}$ Pa (10^{-3} mmHg), mais preferencialmente menos do que $13,33 \cdot 10^{-3}$ Pa (10^{-4} mmHg);

- o referido um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos são selecionados do grupo consistindo nos ésteres de alquila de ácidos dicarboxílicos de ciclohexano, nos ésteres de dialquila de ácidos dicarboxílicos alifáticos e nos ésteres de alquila de ácidos di-, tri-, ou tetra-carboxílicos aromáticos, com a exceção de ácido ortoftálico;

- o referido um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos são selecionados do grupo consistindo nos ésteres de alquila inferior de diácidos aromáticos, benzoatos, citratos, fosfatos, e sulfonatos;

- a composição de plastisol de PVC isenta de ftalatos compreende 100 partes de cloreto de polivinila, 5 a 190 partes de um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos, 1 a 100 partes de um ou mais plastificantes

secundários isentos de ftalatos, até 250 partes de um enchimento, até 7 partes de estabilizante, até 5 partes de óleo vegetal epoxidado e até 100 partes de outros componentes selecionados do grupo consistindo em redutores da viscosidade, agentes de sopro, *kickers* líquidos, agentes antiestáticos, retardadores de fogo, corantes, pigmentos, lubrificantes e auxiliares de processamento;

[0024] A presente invenção divulga adicionalmente um método para a preparação de um plastisol de PVC isento de ftalatos compreendendo os passos de:

a) combinação de 100 partes de cloreto de polivinila, 5 a 190 partes de um ou mais plastificantes isentos de ftalatos para formar um plastisol;

b) determinação da diferença entre perfil de gelificação/fusão do plastisol isento de ftalatos do passo a) e de um plastisol à base de ftalatos, tomado como referência, usando um reômetro no modo oscilatório dinâmico com uma taxa de aquecimento controlada;

c) ajuste do perfil de gelificação/fusão do plastisol isento de ftalatos do passo a) ao perfil de gelificação/fusão do plastisol à base de ftalatos, tomado como referência, por adição gradual de 1 a 100 partes de um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos ao plastisol do passo a);

[0025] Em uma forma de realização preferencial do método para a preparação de acordo com a invenção:

- o plastisol do passo a) compreende adicionalmente até 250 partes de um enchimento, até 7 partes de estabilizante, até 5 partes de óleo vegetal epoxidado e até 100 partes de outros componentes selecionados do grupo

consistindo em redutores da viscosidade, agentes de sopro, *kickers* líquidos, agentes antiestáticos, retardadores de fogo, corantes, pigmentos, lubrificantes e auxiliares de processamento;

i. A presente invenção divulga adicionalmente um método para a preparação de um revestimento superficial decorativo usando o plastisol de PVC isento de ftalatos de acordo com a invenção compreendendo os passos de:

a. fornecimento de uma camada de suporte;
b. contato da camada de suporte com a composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7;

c. gelificação da referida composição a uma temperatura compreendida entre 130 °C e 200 °C;

Em uma forma de realização preferencial, o método para a preparação de um revestimento superficial decorativo compreende os passos adicionais de:

d. impressão de um desenho na camada gelificada do passo c)

e. contato da camada de PVC gelificada impressa do passo d) com uma camada de desgaste protetora;

[0026] Formas de realização preferenciais do método para a preparação de um revestimento superficial decorativo divulgam uma ou mais das seguintes características

- a camada de desgaste protetora é uma camada de cloreto de polivinila, uma camada de poliuretano ou uma

camada de cloreto de polivinila com uma camada de poliuretano por cima;

- o revestimento superficial decorativo, em particular revestimento de chão ou paredes, obtido a partir de processamento da composição de plastisol de PVC isenta de ftalatos, tem uma emissão de TVOC (composto orgânico volátil total) mais baixa do que $100 \mu\text{g.m}^{-3}$, preferencialmente uma emissão de VOC (composto orgânico volátil), sendo a soma da emissão de TVOC, da emissão de SVOC (composto orgânico semivolátil) e da emissão de formaldeído, mais baixa do que $10 \mu\text{g.m}^{-3}$, medida após 28 dias de acordo com um método de teste com base em ISO 16000-6, ISO 16000-9 ou ISO 16000-10.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

[0027] A Fig. 1 representa o perfil viscoelástico da gelificação e fusão de um plastisol preparado com respectivamente PVC/ftalato de di-isononila (linha contínua), plastificante primário de PVC/isento de ftalatos (linha pontilhada) e plastificante primário + secundário de PVC/isento de ftalatos (linha tracejada).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0028] O objetivo da presente invenção é proporcionar composições de plastisol de cloreto de polivinila isentas de ftalatos melhoradas, destinadas para revestimentos superficiais decorativos, em particular revestimentos de chão e paredes, com propriedades de gelificação/fusão comparáveis com ou melhores do que as propriedades de gelificação/fusão dos plastisóis à base de ftalatos otimizados de hoje em dia permitindo que os revestimentos superficiais decorativos obtidos a partir do processamento dos referidos plastisóis tenham uma liberação

reduzida de VOC, sendo a referida liberação de VOC abaixo de $100 \mu\text{g.m}^{-3}$, mais preferencialmente abaixo de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$, medida sob condições normalizadas.

[0029] Descobrimos que este objetivo é alcançado por plastisóis de PVC contendo 10 a 200 partes de combinação plastificante por 100 partes de PVC, compreendendo a referida combinação de 5 a 190 partes de um ou mais plastificantes primários particulares e de 1 a 100 partes de um ou mais plastificantes secundários particulares.

[0030] Um plastisol é um fluido ou uma pasta consistindo em uma mistura de cloreto de polivinila e um plastificante contendo opcionalmente vários aditivos. Um plastisol é usado para produzir camadas de cloreto de polivinila que são depois fundidas em artigos de cloreto de polivinila flexível. Os plastisóis contêm tipicamente 15 a 200 partes de plastificante por 100 partes de cloreto de polivinila.

[0031] Os plastisóis são usualmente preparados a partir de cloreto de polivinila que foi produzido por polimerização por emulsão ou polimerização por microcrossuspensão. O plastisol pode ser produzido pelo fabricante do cloreto de polivinila ou um preparador de compostos e enviado para o usuário na forma fluída. Alternativamente, o plastisol pode ser produzido pelo usuário.

[0032] Para o PVC preparado por polimerização por suspensão, o monômero de cloreto de polivinila é suspenso em água com agitação sob temperatura e pressão cuidadosamente controladas. O lote conterá também agentes de suspensão e iniciadores. Após polimerização completa, o lote é

descarregado para um lavador onde o monômero não reagido é removido. Finalmente, a suspensão é lavada e seca para se obter o cloreto de polivinila em suspensão. O cloreto de polivinila polimerizado em suspensão típico consiste em partículas aglomeradas de um tamanho na gama de 80 a 200 microns. Cloreto de polivinila de tamanho das partículas entre 1 e 40 microns pode ser produzido por polimerização por microssuspensão.

[0033] Para o PVC preparado por polimerização por emulsão, o monômero de cloreto de vinila é emulsificado tal que a polimerização resulte em partículas de látex. A razão de água em relação ao monômero de cloreto de vinila na polimerização em emulsão é maior do que a razão de água em relação ao monômero de cloreto de vinila na polimerização por suspensão. O cloreto de polivinila polimerizado por emulsão consiste também em partículas aglomeradas mas as partículas são geralmente mais pequenas do que as partículas de cloreto de polivinila polimerizadas em suspensão. Tipicamente, as partículas aglomeradas de cloreto de polivinila em emulsão têm um tamanho das partículas na gama de 15 a 20 microns. O cloreto de polivinila polimerizado por emulsão é geralmente usado na produção de plastisóis que são usados em operações de revestimento onde o plastisol é revestido em um substrato e é depois fundido por aquecimento.

[0034] Diferentes formas de cloreto de polivinila são usadas em diferentes aplicações. Uma propriedade importante é o peso molecular médio do polímero. Um fator conhecido como o "valor K" é usado para indicar o peso molecular médio de cloreto de polivinila. O valor K é a viscosidade de uma solução do cloreto de polivinila a 0,005 %

por peso em ciclohexanona a 25 °C como medida usando um viscosímetro Ubbelohde. O valor K é o padrão alemão DIN 53726.

[0035] O valor K do cloreto de polivinila impacta a temperatura de fusão e taxa de gelificação da composição de cloreto de polivinila plastificada. Tipicamente, quanto mais elevado o valor K, melhores as propriedades mecânicas mas mais pequena a flexibilidade.

[0036] Cloreto de polivinila polimerizado por emulsão e microcrossuspensão é preferencial para aplicações onde é requerido bom fluxo do cloreto de polivinila plastificado tal como revestimento por espalhamento, como usado na fabricação de revestimento de chão ou paredes. Para revestimento por espalhamento, um valor K 65 a 90 é preferencial.

[0037] O um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos são caracterizados por uma temperatura de solução no ponto de transparência compreendido entre 130 °C e 200 °C, preferencialmente entre 130 °C e 160 °C.

[0038] O um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos são caracterizados por uma temperatura de solução no ponto de transparência de menos do que 130 °C, preferencialmente entre 70 °C e 129 °C.

[0039] A temperatura de solução é a temperatura à qual uma fase homogênea é formada a partir de uma dispersão de cloreto de polivinila em um plastificante (L. Meier: "Weichmacher" ["Plastificantes"], em R. Gachter, H. Müller (Ed.): *Taschenbuch der Kunststoffadditive* [Manual de aditivos de plásticos], 3ª Edição, pp. 361-362, Hanser Verlag, Munique 1990). Os plastificantes com uma baixa temperatura de solução

permitem rápido processamento que poupa energia.

[0040] As temperaturas de solução do um ou mais plastificantes primários e secundários são medidas de acordo com DIN 53408 (1967) em PVC em suspensão com um valor K de 71.

[0041] Os plastificantes primários isentos de ftalatos são adicionalmente caracterizados por uma pressão de vapor a 25 °C de menos do que $6,67 \cdot 10^{-1}$ Pa ($5 \cdot 10^{-3}$ mmHg), preferencialmente menos do que $13,33 \cdot 10^{-4}$ Pa (10^{-5} mmHg), mais preferencialmente de menos do que $6,67 \cdot 10^{-4}$ Pa ($5 \cdot 10^{-6}$ mmHg), uma viscosidade dinâmica a 20 °C compreendida entre 5 e 200 mPa.s, preferencialmente entre 10 e 150 mPa.s, e um peso molecular compreendido entre 200 e 1000 g.mol⁻¹, preferencialmente entre 350 e 800 g.mol⁻¹.

[0042] Os plastificantes secundários isentos de ftalatos são adicionalmente caracterizados por uma pressão de vapor a 25 °C de menos do que 13,33 Pa (10^{-1} mmHg), preferencialmente menos do que $13,33 \cdot 10^{-1}$ Pa (10^{-2} mmHg), mais preferencialmente de menos do que $13,33 \cdot 10^{-2}$ Pa (10^{-3} mmHg), o mais preferencialmente $13,33 \cdot 10^{-3}$ Pa (10^{-4} mmHg), uma viscosidade dinâmica a 20 °C compreendida entre 1 e 150 mPa.s, preferencialmente entre 5 e 120 mPa.s, e um peso molecular compreendido entre 150 e 600 g.mol⁻¹, preferencialmente entre 200 e 450 g.mol⁻¹.

[0043] A pressão de vapor, que é a pressão exercida por um vapor em equilíbrio termodinâmico com sua fase condensada a uma dada temperatura em um sistema fechado, é medida de acordo com ASTM E1194-07 e se relaciona com a tendência de partículas de escaparem dessa fase condensada. Uma baixa pressão de vapor se relaciona com baixa liberação

de VOC.

[0044] A viscosidade dinâmica é medida de acordo com ASTM D2983 usando um viscosímetro rotativo de Brookfield.

[0045] Os plastificantes primários são preferencialmente selecionados do grupo consistindo nos ésteres de alquila de ácidos dicarboxílicos de ciclohexano, nos ésteres de dialquila de ácidos dicarboxílicos alifáticos e nos ésteres de alquila de ácidos di-, tri-, ou tetracarboxílicos aromáticos, com a exceção de ácido orto-ftálico.

[0046] Exemplos de ésteres de alquila de ácidos dicarboxílicos de ciclohexano são ésteres de di-isobutila-, di-isopentila-, di-isohexila-, di-2-etilhexila-, diciclohexila-, di-n-heptila-, di-isoheptila-, di-n-octila-, di-iso-octila-, di-n-nonila-, di-isononila-, di(3,5,5-trimetilhexil)-, di(2,6-dimetil-4-heptil)-, di-n-decila-, di-isodecila-, di-2-propilheptila-, di-n-undecila-, di-isoundecila-, di-n-dodecila-, di-isododecila-, di-n-tridecila-, di-isotridecila-, di-n-tetradecila-, di-n-hexadecila-, di-n-octadecila-, di-iso-octadecila de ácido dicarboxílico de 1,2-ciclohexano, de ácido dicarboxílico de 3-metil-1,2-ciclohexano, de ácido dicarboxílico de 4-metil-1,2-ciclohexano, de ácido dicarboxílico de 1,4-ciclohexano, e de ácido dicarboxílico de 3-metil-1,4-ciclohexano.

[0047] Exemplos de ésteres de dialquila de ácidos dicarboxílicos alifáticos são ésteres de diheptila-, dioctila-, dinonila-, dodecila-, diundecila-, didodecila-, ditridecila-, ditetradecila-, dihexadecila-, dioctadecila-, diciclohexila-, di-isoheptila-, di(3,5,5-trimetilhexil)-, di(2,6-dimetil-heptil)-, di-iso-octila-, di-isononila-, di-isodecila-, di-isoundecila-, di-isododecila-, di-

isotridecila-, di-2-etilhexila-, di-2-propilheptila-, di-iso-octadecila de ácido adípico e azelaico.

[0048] Exemplos de ésteres de alquila de ácidos di-, tri-, ou tetra-carboxílicos aromáticos, com a exceção de ácido ortoftálico, são ésteres de diciclohexila-, di-n-octila-, di-iso-octila-, di-2-etilhexila-, di-n-nonila-, di-isononila-, di-n-decila-, di-isodecila-, di-n-undecila-, di-isoundecila-, di-n-docecila-, di-isododecila-, di-n-octadecila-, di-iso-octadecila-, di-n-eicosila de ácido isoftálico e tereftálico, ésteres de triciclohexila-, tri-2-etilhexila-, tri-n-octila-, tri-iso-octila-, tri-n-nonila-, tri-isononila-, tri-n-decila-, tri-isodecila-, tri-n-undecila-, tri-isoundecila-, tri-n-dodecila-, tri-isododecila-, tri-n-octadecila-, tri-iso-octadecila-, tri-n-eicosila de ácido trimelítico ou seu anidrido, tetraciclohexila-, tetra-2-etilhexila-, tetra-n-octila-, tetraiso-octila-, tetra-n-nonila-, tetraisononila-, tetra-n-decila-, tetraisodecila-, tetra-n-undecila-, tetraisoundecila-, tetra-n-dodecila-, tetraisododecila-, tetra-n-octadecila-, tetraiso-octadecila-, tetra-n-eicosila de ácido piromelítico ou seu anidrido.

[0049] Ciclohexanoato de di-isononila, adipato de di-iso-octila, adipato de dioctila, tereftalato de dioctila e suas misturas são os plastificantes primários preferenciais da presente invenção.

[0050] Os plastificantes secundários são preferencialmente selecionados do grupo consistindo nos ésteres de alquila inferior de diácidos aromáticos, benzoatos, citratos, fosfatos, e sulfonatos.

[0051] Exemplos de ésteres de alquila inferior

de diácidos aromáticos são ésteres de dimetila-, dietila-, di-*n*-propila-, di-*n*-butila-, di-*tert*-butila-, di-isobutila-, diglicol de ácido isoftálico e ácido tereftálico.

[0052] Exemplos de benzoatos são dibenzoato de dietileno glicol, dibenzoato de trietileno glicol, e dibenzoato de tripropileno glicol, éster de ciclohexila-, *n*-heptila-, isoheptila-, *n*-octila-, iso-octila-, 2-etilhexila-, *n*-nonila-, isononila-, 3,5,5-trimetilhexila-, 2,6-dimetil-4-heptila, *n*-decila-, isodecila-, 2-propilheptila-, *n*-undecila-, isoundecila-, *n*-dodecila-, isododecila-, *n*-tridecila-, isotridecila-, *n*-tetradecila-, *n*-hexadecila-, *n*-octadecila-, iso-octadecila- de ácido benzoico.

[0053] Exemplos de citratos são citrato de trietila, citrato de acetila e trietila, citrato de tributila, citrato de acetila e tributila e citrato de acetila e tri-2-etilhexila.

[0054] Exemplos de fosfatos são fosfato de tri-2-etila e hexila, fosfato de trioctila, fosfato de trifenila, fosfato de 2-etilhexila e isodecila e fosfato de 2-di-etilhexila e fenila.

[0055] Exemplos de sulfonatos são o éster de fenila ou cresila de ácido sulfônico de pentadecila.

[0056] Benzoato de isononila, tereftalato de dibutila, dibenzoato de dietileno glicol, citrato de acetila e tributila e suas misturas são os plastificantes secundários preferenciais da presente invenção.

[0057] O plastisol isento de ftalatos da presente invenção compreende preferencialmente 10 a 160 partes, mais preferencialmente de 15 a 130 partes, o mais preferencialmente de 15 a 75 partes de um ou mais

plastificantes primários isentos de ftalatos e de 3 a 80 partes, mais preferencialmente de 5 a 60 partes, o mais preferencialmente 10 a 50 partes de um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos por 100 partes de cloreto de polivinila.

[0058] O plastisol isento de ftalatos da presente invenção compreende adicionalmente até 250 partes de enchimentos, até 7 partes de estabilizantes, até 5 partes de óleos vegetais epoxidados e até 100 partes de outros componentes selecionados do grupo consistindo em redutores da viscosidade, agentes de sopro, *kickers* líquidos, agentes antiestáticos, retardadores de fogo, corantes, pigmentos, lubrificantes e auxiliares de processamento.

[0059] Exemplos ilustrativos de enchimentos são carbonato de cálcio, argilas, silicato de cálcio, talco, sulfato de cálcio, óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de titânio, óxido de zinco, aluminossilicatos, dolomita, bauxita e sílica, terra diatomácea e crivos moleculares.

[0060] Exemplos de estabilizantes são compostos de benzotriazol e benzofenona para reduzir a degradação pela luz do sol e estabilizantes para proporcionar estabilidade durante processamento com calor que são tipicamente compostos de metal, particularmente sais de chumbo, compostos de organoestanho, sais de bário, cádmio e zinco e estabilizantes de cálcio/zinco.

[0061] Exemplos de óleos vegetais epoxidados são óleo de soja epoxidado, óleo de girassol, óleo de linhaça, óleo de milho, óleo de semente de borracha, óleo de nim e óleo de *mee*. Os óleos vegetais epoxidados podem ser misturados na composição de plastisol como plastificante

proporcionando estabilidade no calor e luz.

[0062] Exemplos de agentes redutores da viscosidade são hidrocarbonetos aromáticos tais como Viscobyk® 4010, 4013, 4015 e 4040, derivados de ácido carboxílico tais como Viscobyk® 5025, 5125 e 5050, Jayflex® 615 ou Exxsol® D100, benzeno de dodecila tais como Jayflex® 602, ésteres de especialidade à base de oleatos e lauratos, di-isobutirato 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 e suas misturas, tal como divulgado na patente dos EUA 7,741,395.

[0063] Exemplos de agentes de sopro incluem azodicarbonamida, oxibisbenzenossulfonilidrazida, azobisisobutironitrila, toluenossulfonilidrazida, bicarbonato de sódio e ácido cítrico que liberam por exemplo nitrogênio e dióxido de carbono e água quando aquecidos.

[0064] Exemplos de *kickers* incluem compostos de chumbo tais como ftalato de chumbo dibásico, óxido de zinco ou compostos de bário/cádmio. Os *kickers* controlam e diminuem a temperatura de decomposição do agente de sopro.

[0065] Exemplos de agentes antiestáticos têm natureza catiônica, não iônica ou aniônica e são geralmente selecionados do grupo consistindo em amidas e aminas, compostos de amônio quaternário, derivados de polialquileno glicol, sulfatos e sulfonatos, e éteres e ésteres variados.

[0066] Exemplos típicos de agentes antiestáticos são metossulfato de lauramidopropil-trimetilamônio, metossulfato de miristamidopropil-trimetilamônio, metossulfato de estearamidopropil-trimetilamônio e fosfato de diidrogênio de estearamidopropil-dimetil-beta-

hidroxietilamônio. Os agentes antiestáticos reduzem o acúmulo de cargas estáticas e para promover a dissipação de carga nos seus produtos.

[0067] Exemplos de retardadores de fogo que podem ser usados nas composições de plastisol isentas de ftalatos da presente invenção incluem compostos contendo halogênio e compostos orgânicos contendo fósforo tais como ésteres de fosfato de triarila, trialquila ou alquila e diarila. Outros materiais que podem ser usados incluem cloroparafinas, triidrato de alumínio ou óxidos de antimônio. Os retardadores de fogo são misturados com as composições da presente invenção de modo a aumentar o tempo de ignição, reduzir o espalhamento de chama e taxa de queima.

[0068] Uma variedade de corantes e pigmentos pode ser utilizada nas composições de plastisol isentas de ftalatos da invenção. Exemplos de pigmentos e corantes úteis são: óxidos metálicos tais como óxido de ferro, hidróxidos de metal, pós de metal, sulfetos, sulfatos, carbonatos, silicatos tais como silicato de amônio, negro de carbono, porcelana de argila, baritas, azúis de ferro, azúis de chumbo, avermelhados orgânicos e similares.

[0069] Exemplos de lubrificantes e auxiliares de processamento que podem ser usados nas composições de plastisol isentas de ftalatos da presente invenção incluem ácido esteárico, estearatos de metal, ceras de petróleo, óleo de silicone, óleo mineral, óleos sintéticos e ceras de polietileno.

[0070] As composições de plastisol isentas de ftalatos da presente invenção são preparadas usando qualquer método conveniente conhecido de um perito na técnica. Em

geral, o polímero de PVC finamente dividido e opcionalmente outros materiais sólidos finamente divididos são dispersos na combinação plastificante líquida formando uma pasta. Após aquecimento da dispersão até uma temperatura acima de 100 °C, o polímero se torna solúvel no plastificante após o que a dispersão de duas fases é transformada em um sistema de fase única. Tipicamente, os plastisóis de PVC são produzidos em processos em lote usando equipamento de mistura a elevado cisalhamento. A mistura é geralmente realizada durante um período de cerca de 15 a cerca de 60 minutos, após o que a combinação é resfriada. Em geral, tal processo é usado para fabricação de plastisóis que são imediatamente adicionalmente processados, uma vez que o nível de elevada fração dos elementos de mistura no plastisol resulta em aumento elevado da temperatura local que resulta geralmente na estabilidade na viscosidade fraca do plastisol após armazenamento.

[0071] Por outro lado, os plastisóis estáveis no armazenamento podem ser preparados por combinação do polímero de PVC finamente dividido, opcionalmente outros materiais sólidos finamente divididos, combinação plastificante líquida e opcionalmente outros materiais líquidos em um tanque de combinação com baixo cisalhamento. O plastisol pré-homogeneizado é recirculado a partir do tanque de combinação através de um misturador dinâmico de volta para o tanque de combinação. Esta recirculação é realizada até 10 vezes antes da descarga do plastisol final.

[0072] A presente invenção proporciona um método para a formulação da receita otimizada de plastisol de PVC com poucos VOC isento de ftalatos.

[0073] Aqui, um plastisol de PVC contendo

ftalatos otimizado de hoje em dia, em geral uma composição de plastisol compreendendo ftalato de di-isononila, é usado como referência. O plastisol de PVC compreendendo ftalato de di-isononila otimizado resulta em revestimentos superficiais decorativos com baixa liberação de VOC, em geral uma liberação de VOC igual a ou mais baixa do que $100 \mu\text{g.m}^{-3}$, medida após 28 dias de acordo com um método de teste à base de ISO 16000-6, ISO 16000-9 ou ISO 16000-10.

[0074] O plastisol de PVC compreendendo ftalato de di-isononila é depois sujeito a uma medição viscoelástica. Um Rheometrics Mechanical Spectrometer RMS-605 foi usado no modo oscilatório dinâmico com uma taxa de aquecimento controlada. A frequência de oscilação foi mantida a 1 Hz; o aquecimento foi iniciado a partir da temperatura ambiente até 200 °C com uma taxa de aumento programada de 5 °C por minuto. Após se terem permitido alguns minutos para equilíbrio até à temperatura desejada, as medições foram feitas (Figura 1, linha contínua).

[0075] O perfil de gelificação/fusão do plastisol de PVC compreendendo ftalato de di-isononila é preferencialmente obtido a partir da composição de plastisol compreendendo enchimento, plastificante, óleo vegetal epoxidado e outros constituintes auxiliares.

[0076] Subsequentemente, o ftalato de di-isononila é substituído por um plastificante primário isento de ftalatos, respondendo às características físicas como reivindicado na presente invenção onde a temperatura de solução, no ponto de transparência, e pressão de vapor a 25 °C são orientações-chave na seleção do plastificante primário mais apropriado.

[0077] A substituição é preferencialmente realizada em uma composição de plastisol que compreende enchimento, estabilizante, óleo vegetal epoxidado e outros constituintes auxiliares.

[0078] A composição do plastisol de PVC isento de ftalatos é assim idêntica ao plastisol de PVC à base de di-isononila com a exceção do plastificante.

[0079] Depois, o perfil de gelificação/fusão é determinado para o plastisol de PVC isento de ftalatos, usando condições de medição idênticas como aquelas usadas para o plastisol de PVC compreendendo ftalato de di-isononila, descrito no parágrafo 77 (Figura 1, linha pontilhada).

[0080] Em um passo subsequente, um plastificante secundário isento de ftalatos, respondendo às características físicas como reivindicado na presente invenção, é gradualmente adicionado até a curva representando o módulo elástico como uma função da temperatura (perfil de gelificação/fusão) coincidir com o perfil de gelificação/fusão do plastificante de PVC à base de ftalato de di-isononila (Figura 1, linha tracejada).

[0081] O tipo e quantidade do um ou mais plastificantes secundários são selecionados de um tal modo que o referido um ou mais plastificantes secundários permanecem compatíveis com o plastisol; assim, para uma razão de plastificante primário em relação ao secundário entre 0,1 e 10, preferencialmente entre 0,5 e 7,5, o plastisol tem de permanecer homogêneo e, uma vez convertido em uma camada de PVC, o plastificante secundário não pode exsudar para a superfície da referida camada.

[0082] Os plastisóis de PVC isentos de ftalatos se destinam a revestimento superficial decorativo, mais particularmente revestimento de chão e paredes.

[0083] Conformemente, a presente invenção proporciona um revestimento superficial decorativa compreendendo uma ou mais camadas compreendendo plastisol de PVC isento de ftalatos.

[0084] Em uma forma de realização preferencial, a presente invenção proporciona um revestimento superficial decorativa de múltiplas camadas de uma ou mais camadas de cloreto de polivinila plastificadas isentas de ftalatos adjacentes obtidas a partir do plastisol de PVC isento de ftalatos de acordo com a presente invenção. Tipicamente, estas camadas incluem uma camada de espuma, uma camada decorativa e uma camada de desgaste protetora límpida.

[0085] Ainda em uma forma de realização adicional, a presente invenção proporciona um método para a preparação de um revestimento superficial decorativa compreendendo espalhamento de pelo menos uma camada de plastisol de PVC isento de ftalatos de acordo com a presente invenção em uma camada de suporte e gelificação da referida pelo menos uma camada de plastisol de PVC isento de ftalatos a uma temperatura compreendida entre 130 °C e 200 °C. Aqui, o pelo menos um plastisol de PVC isento de ftalatos da presente invenção é espalhado em uma camada de suporte se movendo a em torno de 15 a 25 metros por minuto.

[0086] Para revestimentos superficiais decorativos de múltiplas camadas, o plastisol de PVC isento de ftalatos é espalhado na camada de suporte em várias camadas tal que o revestimento de chão seja literalmente

acumulado.

[0087] O produto de múltiplas camadas é em primeiro lugar gelificado por contato com um ou mais rolos aquecidos e depois passado em um forno onde são gelificadas e fundidas a uma temperatura de 130 °C a 200 °C.

[0088] Frequentemente, a gelificação é realizada após o espalhamento de cada camada individual começando com a camada de base. Após a gelificação, a próxima camada pode ser espalhada.

[0089] Após gelificação da camada decorativa, um desenho pode ser impresso antes da aplicação da camada de desgaste protetora.

[0090] A camada de desgaste protetora compreende em geral uma camada de PVC obtido a partir da gelificação/fusão de um plastisol de PVC.

[0091] Quando todas as camadas tiverem sido espalhadas, e gelificadas a uma temperatura compreendida entre 130 °C e 200 °C, o produto é passado em um forno para se obter fusão total de todas as camadas em conjunto e expansão adequada das camadas espumadas.

[0092] Após gelificação e fusão da pelo menos uma composição de plastisol de PVC isenta de ftalatos da presente invenção, o revestimento superficial decorativo é resfriado e é opcionalmente proporcionado com um revestimento, preferencialmente um revestimento de poliuretano de modo a melhorar a resistência ao desgaste e coloração. Preferencialmente, o revestimento de poliuretano é à base de água; mais preferencialmente, o revestimento é obtido a partir da irradiação actínica de dispersões de poliuretano curáveis por radiação. Em geral, a espessura do

revestimento de poliuretano está compreendida entre 5 e 50 microns, preferencialmente entre 15 e 40 microns.

[0093] Os revestimentos superficiais decorativos da presente invenção, sem o revestimento, preferencialmente o revestimento de poliuretano, são sujeitos a medição da liberação de VOC de acordo com ISO 16000, ISO 16000-6, ISO 16000-9 ou ISO 16000-10. Os compostos orgânicos voláteis totais (TVOC) e compostos orgânicos semivoláteis (SVOC) são medidos após 28 dias.

EXEMPLOS

[0094] Os seguintes exemplos ilustrativos se destinam meramente a exemplificar a presente invenção mas não se destinam a limitar ou de outro modo definir o escopo da presente invenção.

[0095] A tabela 1 representa uma formulação de plastisol de cloreto de polivinila à base de ftalatos otimizada (coluna 3) e isenta de ftalatos (coluna 4) que após gelificação é convertida em uma camada de cloreto de polivinila típica.

[0096] A tabela 2 representa uma formulação de plastisol de cloreto de polivinila à base de ftalatos otimizada (coluna 3) e isenta de ftalatos (coluna 4) que após gelificação é convertida em uma camada de espuma de cloreto de polivinila típica.

[0097] A tabela 3 representa uma formulação de plastisol de cloreto de polivinila à base de ftalatos otimizada (coluna 3) e isenta de ftalatos (coluna 4) que após gelificação é convertida em uma camada de desgaste de cloreto de polivinila típica. A otimização da formulação de plastisol de ftalatos foi realizada com base em critérios tais como

perfil de gelificação/fusão do plastisol e dureza, flexibilidade, rigidez, estabilidade no calor, estabilidade em UV e emissão de VOC da camada derivada.

[0098] As formulações de plastisol de PVC isentas de ftalatos são derivadas das correspondentes formulações à base de ftalatos por aplicação do procedimento como descrito nos parágrafos 75 a 83.

<u>Tabela 1</u>	Componente	À base de ftalatos	Isenta de Ftalatos
PVC	Microsuspensão de PVC em pasta	100,00	100,00
Plastificante primário	Ftalato de di-isononila	75,00	
	Ciclohexanoato de di-isononila		65,00
Plastificante secundário	Citrato de acetila e tributila		20,00
Diluyente	Éster de metila de ácido graxo	11,40	
Enchimento	Carbonato de cálcio	152,00	152,00
Outro componente	Aditivo de reologia	2,90	2,90

[0099] Na tabela 1, a microsuspensão de resina de PVC é Vestolit® P1415 K80 da Vestolit; o ftalato de di-isononila é Vestinol® 9 da Evonik; o ciclohexano de di-isononila é Hexamoll® DINCH da BASF; o citrato de acetila e tributila é Citrofol® B II da Jungbunzlauer; o éster de metila de ácido graxo é Viscobyk®-LP-R-21151 da Byk Chemie; o carbonato de cálcio é Mikhart® 10 da Provençale e o aditivo de reologia é composto por 0,40 partes de Aerosil® 200 da Evonik e 2,50 partes de Byk® 8070 da Byk Chemie.

[00100] As camadas de cloreto de polivinila obtidas após gelificação/fusão a uma temperatura de 170 °C durante um período de 30 segundos, a uma espessura de cerca de 200 micrômetros, são caracterizadas por:

- formulação à base de ftalatos: emissão de TVOC após 28 dias de menos do que $100 \mu\text{g.m}^{-3}$

- formulação isenta de ftalatos: emissão de TVOC, SVOC e formaldeído após 28 dias igual a ou mais baixa do que $10 \mu\text{g.m}^{-3}$.

<u>Tabela 2</u>	Componente	À base de ftalatos	Isenta de Ftalatos
PVC	Microsuspensão de PVC em pasta	100,00	100,00
Plastificante primário	Ftalato de di-isononila	53,00	
	Ciclohexanoato de di-isononila		55,00
Plastificante secundário	Benzoato de isononila	11,00	10,00
	Dibenzoato de dietileno glicol		7,00
Diluyente	Éster de metila de ácido graxo	9,00	
Enchimento	Carbonato de cálcio	160,00	160,00
Outro componente	Agente de sopro	2,90	2,90
	<i>Kicker</i>	1,70	1,70

[00101] Na tabela 2, a microsuspensão de resina de PVC é uma combinação de 59 partes de Vestolit® P1357 K da Vestolit e 41 partes de Lacovyl® PB 1156 da Arkema, o ftalato de di-isononila é Vestinol® 9 da Evonik, o ciclohexano de di-isononila é Hexamoll® DINCH da BASF, o benzoato de isononila é Vestinol® INB da Evonik, o dibenzoato de dietileno glicol é Benzoflex® 9-88 da Eastman, o éster de metila de ácido graxo é Viscobyk®-LP-R-21151 da Byk Chemie, o carbonato de cálcio é Mikhart® 40 da Provençale, o agente de sopro, azodicarbonamida, é Unifoam® Ultra 1035 da Hebron e o *kicker*, óxido de zinco, é Harzsiegel® 1001 da Norzinco.

[00102] As camadas de cloreto de polivinila obtidas após gelificação/fusão a uma temperatura de 180°C

durante um período de 60 segundos, a uma espessura de cerca de 2000 micrômetros, são caracterizadas por:

- formulação à base de ftalatos: emissão de TVOC após 28 dias igual a ou mais baixa do que $100 \mu\text{g.m}^{-3}$

- formulação isenta de ftalatos: emissão de TVOC após 28 dias igual a ou mais baixa do que $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ e emissão de SVOC após 28 dias igual a ou mais baixa do que $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$, o que está em conformidade com a regulação AgBB.

<u>Tabela 3</u>	Componente	À base de ftalatos	Isenta de Ftalatos
PVC	Microsuspensão de PVC em pasta	70,00	70,00
	Prolongador da resina de PVC em pasta	30,00	30,00
Plastificante primário	Ftalato de di-isononila	16,50	
	Ciclohexanoato de di-isononila		18,00
Plastificante secundário	Benzoato de isononila	7,00	10,00
Diluyente	Éster de metila de ácido graxo	4,70	
Estabilizante	Ca/Zn líquido	2,00	2,00
	Óleo de soja epoxidado	2,50	2,50
Outro componente	Aditivo de liberação de ar	0,60	0,60

[00103] Na tabela 3, a microsuspensão de resina de PVC é uma combinação de 60,00 partes de Lacovyl® PB 1704 H, 10 partes de Lacovyl® PB 1202 da Arkema e 30,00 partes de Vinnolit® EXT da Vinnolit, o ftalato de di-isononila é Vestinol® 9 da Evonik, o ciclohexano de di-isononila é Hexamoll® DINCH da BASF, o benzoato de isononila é Vestinol®

INB da Evonik, o éster de metila de ácido graxo é Viscobyk®-LP R 21151 da Byk Chemie, o estabilizante de Ca/Zn líquido é Lankromark® LZC 393 da Akcros, o óleo de soja epoxidado é Drapex® HSE da Galata Chemicals e o aditivo de liberação de ar Byk® 3160 da Byk Chemie.

[00104] As camadas de cloreto de polivinila obtidas após gelificação/fusão a uma temperatura de 170 °C durante um período de 40 segundos, a uma espessura de cerca de 300 micrômetros, são caracterizadas por:

- formulação à base de ftalatos: emissão de TVOC após 28 dias igual ou mais baixa do que 100 $\mu\text{g.m}^{-3}$

- formulação isenta de ftalatos: emissão de TVOC após 28 dias igual ou mais baixa do que 100 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

[00105] Os exemplos provam claramente que os plastisóis de PVC à base de ftalatos otimizados de hoje em dia podem ser substituídos por plastisóis isentos de ftalatos que podem ser convertidos em uma camada de PVC usando condições de processamento idênticas, sendo a referida camada de PVC caracterizada por emissões de VOC comparáveis com as correspondentes camadas de PVC compreendendo ftalatos.

[00106] A seleção certa e combinação apropriada de plastificantes primários e secundários isentos de ftalatos são a orientação-chave para o perfil de gelificação/fusão do plastisol isento de ftalatos para coincidir com o perfil de gelificação/fusão da referência à base de ftalatos.

[00107] Como foi surpreendentemente descoberto na presente invenção, a seleção certa de plastificantes primários e secundários adequados de modo a formular um plastisol tendo um perfil de gelificação/fusão idêntico ao perfil de gelificação/fusão da referência à base de ftalatos

e de modo a produzir camadas de cloreto de polivinila mostrando emissão de VOC comparável é ditada por um número particular de características físico-químicas.

[00108] Como surge a partir da Tabela 4, as características físico-químicas de interesse são a temperatura de solução no ponto de transparência, a pressão de vapor a 25 °C no primeiro caso e a viscosidade a 20 °C e o peso molecular no segundo caso.

<u>Tabela 4</u>	Temperatura de solução	Pressão de vapor @ 25 °C	Viscosidade @ 20 °C	Peso molecular
Ciclohexano de di-isononila	151	$9,75 \cdot 10^{-7}$	52,0	425
Citrato de acetila e tributila	105	$4,60 \cdot 10^{-6}$	33,0	402
Benzoato de isononila	128	$1,8 \cdot 10^{-4}$	8,4	248
Dibenzoato de dietileno glicol	75	$1,0 \cdot 10^{-5}$	105	342

[00109] Os plastisóis isentos de ftalatos da presente invenção permitem revestimentos superficiais decorativos, em particular revestimentos de chão e paredes, com propriedades tais como dureza, flexibilidade, estabilidade no calor, estabilidade em UV e emissão de VOC similares àquelas obtidas a partir de gelificação e fusão dos equivalentes de ftalatos.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO DE PLASTISOL À BASE DE PVC ISENTA DE FTALATOS PARA REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS DECORATIVOS EXIBINDO BAIXA EMISSÃO DE VOC (COMPOSTO ORGÂNICO VOLÁTIL), caracterizada pela referida composição compreender de 10 a 200 partes por 100 partes de cloreto de polivinila, de uma mistura de plastificante compreendendo os seguintes ingredientes em partes por peso:

- de 5 a 190 partes de um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos, em que uma temperatura de solução no ponto de transparência compreendido entre 130 e 200°C, e uma pressão de vapor a 25°C de menos do que $6,67 \cdot 10^{-1}$ Pa ($5 \cdot 10^{-3}$ mmHg);

- de 1 a 100 partes de um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos, em que apresenta uma temperatura de solução no ponto de transparência de menos do que 130°C, e uma pressão de vapor a 25°C de menos do que 13,33 Pa (10^{-1} mmHg);

sendo as temperaturas de solução do um ou mais plastificantes primários e secundários medidas de acordo com DIN 53408 em PVC em suspensão com um valor K de 71;

sendo a pressão de vapor do um ou mais plastificantes primários e secundários medida de acordo com ASTM E1194-07;

em que

a razão do conteúdo do referido um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos em relação ao conteúdo do referido um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos está compreendida entre 0,1 e 10, de modo a reduzir a temperatura de gelificação exibida pelo referido plastisol na presença do referido um ou mais plastificantes

primários sozinhos em pelo menos 5°C.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo referido um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos terem um peso molecular compreendido entre 200 e 1000 g.mol⁻¹, e em que o referido um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos têm um peso molecular compreendido entre 150 e 600 g.mol⁻¹.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo referido um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos terem uma viscosidade dinâmica a 20°C compreendida entre 5 e 200 mPa.s, e em que o referido um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos terem uma viscosidade dinâmica a 20°C compreendida entre 1 e 150 mPa.s, sendo a viscosidade dinâmica medida de acordo com ASTM D2983.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada por o um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos compreenderem uma pressão de vapor a 25°C de menos do que 13,33. 10⁻⁴ Pa (10⁻⁵ mmHg), e em que o referido um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos compreendem uma pressão de vapor a 25°C de menos do que 13,33. 10⁻¹ Pa (10⁻² mmHg).

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo referido um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos serem selecionados do grupo consistindo em ésteres de alquila de ácidos dicarboxílicos de ciclohexano, ésteres de dialquila de ácidos dicarboxílicos alifáticos e ésteres de alquila de ácidos di-, tri- ou tetra-carboxílicos aromáticos, com a exceção de ácido orto-ftálico.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo referido um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos serem selecionados do grupo consistindo em ésteres de alquila inferior de diácidos aromáticos, benzoatos, citratos, fosfatos e sulfonatos.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada por compreender 100 partes de cloreto de polivinila, 5 a 190 partes de um ou mais plastificantes primários isentos de ftalatos, 1 a 100 partes de um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos, até 250 partes de uma carga, até 7 partes de estabilizante, até 5 partes de óleo vegetal epoxidado e até 100 partes de outros componentes selecionados do grupo consistindo em redutores da viscosidade, agentes de sopro, *kickers* líquidos, agentes antiestáticos, retardadores de fogo, corantes, pigmentos, lubrificantes e auxiliares de processamento.

8. MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE PLASTISÓIS DE PVC ISENTOS DE FTALATOS, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por compreender as etapas de:

a) mistura de 100 partes de cloreto de polivinila, 5 a 190 partes de um ou mais plastificantes isentos de ftalatos para formar um plastisol;

b) determinação da diferença entre perfil de gelificação/fusão do plastisol isento de ftalatos da etapa a) e de um plastisol à base de ftalatos, tomado como referência, usando um reômetro no modo oscilatório dinâmico com uma taxa de aquecimento controlada;

c) ajuste do perfil de gelificação/fusão do

plastisol isento de ftalatos da etapa a) ao perfil de gelificação/fusão do plastisol à base de ftalatos, tomado como referência, por adição gradual de 1 a 100 partes de um ou mais plastificantes secundários isentos de ftalatos ao plastisol da etapa a).

9. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo plastisol da etapa a) compreender adicionalmente até 250 partes de uma carga, até 7 partes de estabilizante, até 5 partes de óleo vegetal epoxidado e até 100 partes de outros componentes selecionados do grupo consistindo em redutores da viscosidade, agentes de sopro, *kickers* líquidos, agentes antiestáticos, retardadores de fogo, corantes, pigmentos, lubrificantes e auxiliares de processamento.

10. MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO SUPERFICIAL DECORATIVO COM A COMPOSIÇÃO DE PLASTISOL DE PVC ISENTA DE FTALATOS, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por compreender as etapas de:

- a) fornecimento de uma camada de suporte;
- b) por em contato a camada de suporte com a composição, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7;
- c) gelificação da referida composição a uma temperatura compreendida entre 130°C e 200°C.

11. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por compreender as etapas adicionais de:

- d) impressão de um desenho na camada gelificada da etapa c);
- e) por em contato a camada de PVC gelificada

impressa da etapa d) com uma camada protetora de desgaste.

12. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pela camada protetora de desgaste ser uma camada de cloreto de polivinila, uma camada de poliuretano ou uma camada de cloreto de polivinila com uma camada de poliuretano por cima.

13. REVESTIMENTO SUPERFICIAL DECORATIVO, em particular revestimento de chão ou paredes, obtido a partir de processamento da composição de plastisol de PVC isenta de ftalatos, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo referido revestimento superficial ter uma emissão de TVOC (composto orgânico volátil total) mais baixa do que $100 \mu\text{g.m}^{-3}$, e uma emissão de VOC (composto orgânico volátil) mais baixa do que $10 \mu\text{g.m}^{-3}$, medidas após 28 dias de acordo com um método de teste com base em ISO 16000-6, ISO 16000-9 ou ISO 16000-10, em que a emissão de VOC é igual à soma da emissão de TVOC (composto orgânico volátil total), da emissão de SVOC (composto orgânico semi volátil) e da emissão de formaldeído.

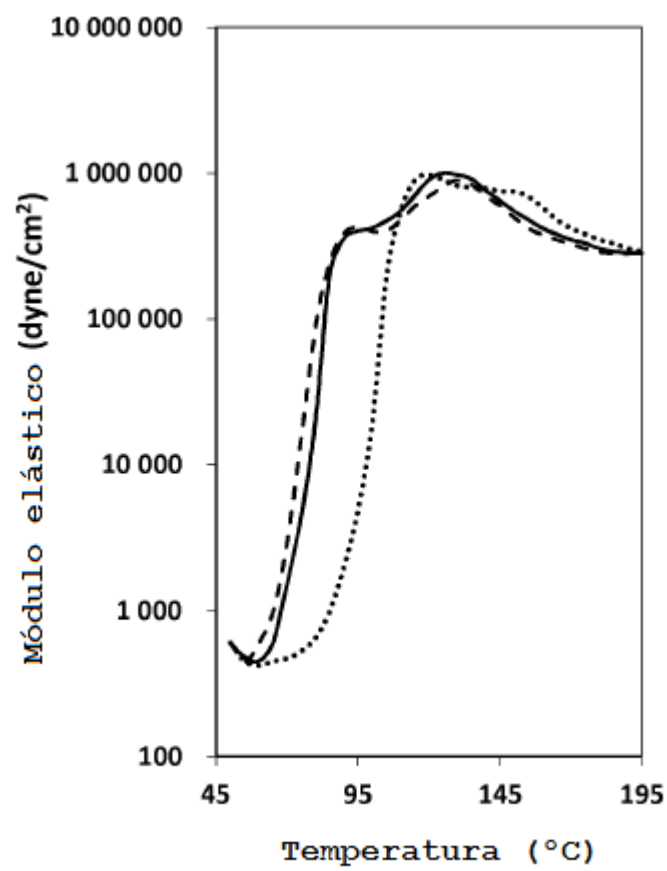


Figura 1