(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 720 355**

(51) Int. CI.:

C09D 175/04 (2006.01)
E04F 15/00 (2006.01)
E04F 13/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2015 PCT/EP2015/057700**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15158596**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2015 E 15716474 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3131988**

(54) Título: **Recubrimiento de poliuretano curado por radiación actínica para cubiertas superficiales decorativas**

(30) Prioridad:

18.04.2014 EP 14165309

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2019

(73) Titular/es:

TARKETT G.D.L. S.A. (100.0%)
Z.I. Eselborn - 2 Op der Sang
9559 Lentzweiler , LU

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

DESCRIPCIÓN

Recubrimiento de poliuretano curado por radiación actínica para cubiertas superficiales decorativas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a cubiertas de suelo y de pared decorativas a base de poli(cloruro de vinilo) que comprenden una capa superior de barrera obtenida a partir del curado de composiciones de poliuretano curables por radiación al 100% sólidas. La invención se refiere además a un método para la producción de dichas cubiertas superficiales.

Estado de la técnica

Los productos de solado de poli(cloruro de vinilo) se preparan habitualmente a partir de plastisoles. La mayoría de los plastisoles para productos de solado de vinilo se formulan usando resinas de emulsión de poli(cloruro de vinilo) (PVC) mezcladas con plastificantes primarios y secundarios, agentes expansores, estabilizadores y otros aditivos. Tras aplicarse a un sustrato, por ejemplo, mediante recubrimiento por extensión, la capa de plastisol se funde y se gelifica calentando hasta una temperatura elevada.

Las capas termoplásticas elaboradas a partir de plastisoles de poli(cloruro de vinilo) (PVC) muestran diversas limitaciones y desventajas, tales como retención de brillo insuficiente, resistencia al desgaste y a la abrasión insuficiente, resistencia a las manchas, resistencia al rayado y resistencia a diversos agentes químicos entre otras.

Un método para remediar estas deficiencias consiste en la aplicación de un recubrimiento, obtenido a partir del curado térmico y/o por radiación de una composición líquida de monómeros y/o polímeros, como la capa superficial más externa sobre una capa de poli(cloruro de vinilo) (PVC). En general, estos recubrimientos son a base de poliuretano, poliéster, poliéter, poli(met)acrilato de policarbonato y/o epoxi.

El documento US 6.586.108 da a conocer un material de solado o una cubierta de pared recubierta con una capa de desgaste que es una composición de recubrimiento curada por calor y curada por radiación, incluyendo la composición una resina de poli(cloruro de vinilo), un compuesto acrílico o metacrílico, y un oligómero de uretano reactivo con la radiación, estando la composición sustancial o completamente libre de plastificantes internos o externos. El grosor de la capa curada depende de su aplicación pretendida. Para capas de desgaste individuales para materiales de solado el grosor de recubrimiento más preferible es de aproximadamente 250 µ.

El documento FR 2.379.323 da a conocer una composición de recubrimiento superior que contiene, además de los polímeros de poliuretano habituales, un compuesto etilénicamente insaturado. Tras aplicarse a un sustrato espumable, pero antes de curarse térmicamente, la composición se irradia con luz UV o una radiación ionizante o se calienta hasta una temperatura baja mediante radiación infrarroja. Esto provoca la polimerización del compuesto etilénicamente insaturado, lo que aumenta la viscosidad de la masa fundida caliente de la composición y la cambia a un estado sólido. La composición parcialmente reticulada crea una película de barrera al flujo de masa fundida a alta temperatura que impide el escape de gases de la capa inferior espumada cuando esta última se funde a una temperatura alta. Los compuestos etilénicamente insaturados usados para este propósito son todos monómeros muy caros.

El documento US 4.393.187 da a conocer un recubrimiento de poliuretano que es esencialmente una macromolécula de estructura homogénea en la que los átomos de nitrógeno de los grupos uretano están unidos a anillos alicíclicos y/o cadenas alifáticas lineales y las cadenas de poliuretano principales se reticulan mediante tres tipos de reticulaciones: 1) por medio de residuos de isocianato y residuos de triol o tetrol, reactivos tras el curado mediante la exposición a calor; 2) por medio de dobles enlaces en compuestos de vinilo reactivos, tras el curado mediante la exposición a radiación, con grupos acrilo incorporados como ésteres de acrilato en las estructuras de poliuretano; y 3) por medio de grupos urea formados por la acción de humedad sobre grupos isocianato que no han reaccionado en las etapas de curado por calor y por radiación. Un sustrato particularmente adecuado son artículos de patio de poli(cloruro de vinilo) resilientes, espumados, estampados en relieve, tales como los usados para una cubierta de suelo.

El documento US 2013/0230729 da a conocer un recubrimiento, que comprende un componente de base biológica que incluye acrilato de uretano, vinil éter o acrilato de poliéster. La composición de recubrimiento incluye al menos aproximadamente el 5% en peso de contenido renovable o de base biológica. La composición de recubrimiento es curable por radiación, se forma acrilando un acrilato de poliol de base biológica y haciendo reaccionar el acrilato de poliol de base biológica con poliisocianato para formar una resina de base biológica. El producto de suelo incluye un sustrato, tal como linóleo y una lámina resiliente entre otros.

El documento KR20010016758 (A) da a conocer una composición de recubrimiento curable por radiación para un material de suelo de PVC que es resistente a la luz de un cigarrillo, que es excelente en la resistencia a la tensión, resistencia a productos químicos, resistencia a la abrasión y resistencia al calor. La composición de recubrimiento

curable por radiación comprende del 40 al 60% en peso de oligómeros curables por radiación que comprenden acrilato de uretano y acrilato de melamina, del 10 al 15% en peso de monómeros reactivos que tienen más de dos funciones, del 20 al 35% en peso de un diluyente reactivo que tiene de una única función a múltiples funciones, del 2 al 5% en peso de un fotoiniciador y del 1 al 5% en peso de aditivos que contienen un antioxidante y un agente de extinción.

Para cubiertas superficiales decorativas estampadas en relieve, el recubrimiento se aplica en general sobre la(s) capa(s) de PVC, antes o después del estampado en relieve. Cuando la formulación de recubrimiento se aplica antes del estampado en relieve, el curado del recubrimiento puede realizarse antes o después del estampado en relieve.

El documento US 4.598.009 da a conocer un método para producir un material estampado en relieve que comprende las etapas de: (a) aplicar a un sustrato un recubrimiento que puede estamparse en relieve y reticulable que comprende un poliuretano lineal en combinación con un fotoiniciador que es eficaz a la hora de reticular el poliuretano tras la exposición a radiación actínica, conteniendo dicho poliuretano lineal sitios insaturados solo en la estructura principal polimérica del mismo; (b) estampar en relieve el recubrimiento para formar de ese modo un patrón deseado sobre el mismo; y (c) irradiar el recubrimiento estampado en relieve con radiación actínica para reticular de ese modo el recubrimiento de poliuretano y fijar de manera permanente el patrón estampado en relieve.

El documento US 4.100.318 da a conocer un proceso para producir un producto de bienes de lámina acolchado que comprende las etapas de: A) recubrir un sustrato con una composición de vinilo espumable y calentar hasta gelificar la composición espumable, B) aplicar un patrón decorativo a la superficie del recubrimiento gelificado, C) recubrir un revestimiento de vinilo transparente sobre el patrón decorativo, y hacer pasar a través de un horno de alta temperatura para fundir el revestimiento de vinilo transparente y expandir la espuma hasta el grosor requerido, D) enfriar la superficie de la lámina hasta una temperatura que permite la unión con un recubrimiento curable por radiación actínica, E) aplicar una composición de recubrimiento curable por radiación actínica que está esencialmente libre de disolvente y comprende al menos un compuesto orgánico que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados fotopolimerizables por molécula y capaces de curarse tras la exposición a radiación actínica para formar un recubrimiento continuo, F) exponer la lámina así recubierta a radiación actínica hasta que tal recubrimiento se haya endurecido, mediante lo cual se potencian la resistencia a las manchas, la resistencia al arañado y al rayado, la resistencia a la abrasión y las propiedades de retención de brillo añadiendo el recubrimiento curable por radiación actínica. El recubrimiento curado por radiación actínica contiene grupos polares, tales como uretano, éteres, ésteres, amidas, epoxis y combinaciones de los mismos.

El documento JP 2008-000973 da a conocer una lámina de resina de cloruro de vinilo transparente que se prensa en caliente sobre el patrón y/o la superficie de una lámina de resina de cloruro de vinilo de color, imprimiéndose los patrones y/o la superficie para formar el material decorativo para materiales de construcción. Los patrones y/o la superficie de la lámina de resina de cloruro de vinilo a color se forman usando tintas a base de agua usando una resina de uretano acuoso como aglutinante. En el material decorativo, se describe que el valor medido de compuestos orgánicos volátiles (COV) medidos mediante un método de cromatografía de gases está por debajo de 3 mg/m^2. También se proporciona el material de solado que usa el material decorativo.

Kremer, W. *et al* en “Water-soluble systems. Two-component and UV polyurethanes with low VOC emissions for wood varnishes.”, Pinturas y Acabados Industriales (2000), 42(258), 36-42 describen el desarrollo de poliuretanos a base de agua con el foco sobre poliisocianatos solubles en agua de nueva generación y dispersiones de aglutinante a base de poliacrilato y/o poliéster-poliuretanos. Se describen polioles de secado rápido, por ejemplo, dispersiones primarias y dispersiones secundarias (poliuretanos y poliésteres acrílicos y vinílicos). Se resumen las características de sistemas de poliuretano soluble en agua curable por UV, incluyendo formulaciones sin disolventes que cumplen con las normas de emisión de COV y tienen una buena resistencia al desgaste, pero un escaso secado y requieren cantidades mayores de fotoiniciador. Se describe que los poliuretanos solubles en agua curables por UV son especialmente útiles para perfiles y molduras de madera, escaleras, parqué, puertas, sillas, marcos de puerta, muebles montados en fábrica, armarios de cocina, solado de PVC, barnices de cuero, tintas flexográficas y barnices de sobreimpresión.

El documento WO 2009/067384 da a conocer composiciones poliméricas de cloruro de vinilo, opcionalmente plastificadas, que contienen un polímero hidrófilo (por ejemplo, un polímero de poliuretano hidrófilo o de vinilo hidrófilo) para su uso como recubrimientos y películas con propiedades de transmisión por vapor de humedad y/o de disipación estática aumentadas. Se describe que las películas a partir de este material son útiles como barreras de fluido que permiten la difusión de vapores de humedad. Se describe que pueden hacerse modificaciones similares a un polímero de acrilato y uretano.

Los plastificantes usados convencionalmente para composiciones de PVC incluyen ftalatos de dialquilo, por ejemplo, ftalato de dioctilo. Estos plastificantes convencionales han demostrado ser insatisfactorios por diversos motivos, uno de los cuales es que tengan una tendencia a migrar hasta la superficie y exudar desde la superficie.

Recientemente, los requisitos impuestos a los plastificantes se han vuelto más estrictos con respecto al rendimiento y la no toxicidad para seres humanos y el entorno. El uso de ftalatos está sujeto a una restricción que crece de manera continua que se deriva de los requisitos legales.

Por tanto, existe una necesidad o bien de un reemplazo libre de ftalato de los plastificantes de éster de ftalato o bien de medios que impidan que los plastificantes de éster de ftalato migren a y exuden desde la superficie.

El reemplazo de plastificantes a base de ftalato por plastificantes libres de ftalato ya es el objeto de varias publicaciones técnicas y de bibliografía de patentes. Aun así, los productos obtenidos a partir del procesamiento de estos plastisoles libres de ftalato no presentan una liberación suficientemente reducida de compuestos orgánicos volátiles.

La migración de plastificantes a la superficie y la exudación desde la superficie pueden reducirse aplicando un recubrimiento sobre la capa de PVC.

El documento WO 2012/049003 da a conocer el uso de una capa a base de poli(alcohol vinílico) como capa de barrera sobre la capa de desgaste a base de PVC de una cobertura superficial a base de PVC para reducir o para impedir la liberación de compuestos orgánicos volátiles (COV). El recubrimiento de barrera se obtiene a partir del calentamiento de dicha capa de desgaste y una composición de recubrimiento que comprende poli(alcohol vinílico) y un compuesto de silano que comprende al menos una función amina a una temperatura igual o superior a 150ºC durante de 1 a 3 minutos. Cuando se aplica a una temperatura por debajo de 150ºC, se requiere otra etapa de calentamiento a una temperatura igual o superior a 150ºC para conseguir una adhesión entre la capa de barrera y la capa de desgaste a base de PVC. La falta de adhesión puede dar como resultado propiedades de barrera de moderadas a pobres.

Para ciertos procesos de producción, específicos para líneas de producción particulares, la capa superior, diferente de la capa de desgaste de PVC, se aplica a temperatura ambiente sobre cubiertas superficiales a base de PVC estampadas en relieve o no estampadas en relieve. Desde el punto de vista económico, los recubrimientos curables por radiación son ventajosos dado que el curado, realizado en la mayoría de los casos a alrededor de temperatura ambiente, es casi inmediato. Aun así se producen problemas de adhesión entre el recubrimiento curado por radiación y la capa de PVC, dando como resultado una barrera de moderada a pobre.

Objetivos de la invención

La presente invención pretende proporcionar cubiertas de suelo y de pared decorativas, en particular aquellas obtenidas a partir de plastisoles que comprenden ftalato de fusión y de gelificación, sustancialmente libres de migración y exudación de plastificante y que presentan una baja liberación de compuestos orgánicos volátiles (COV). Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de tales cubiertas superficiales.

Sumario de la invención

La presente invención da a conocer una cubierta superficial decorativa, en particular cubierta de suelo o de pared, que exhibe (es decir, que tiene, presenta o muestra) una baja emisión de COV, comprendiendo dicha cubierta superficial una o más capas de poli(cloruro de vinilo) plastificadas adyacentes y una capa superior de poliuretano que comprende funcionalidades ácido.

Las realizaciones preferidas de la presente invención dan a conocer una o más de las siguientes características:

- dicha cubierta superficial decorativa se caracteriza por una emisión de compuestos orgánicos volátiles totales (COVT) inferior a 100 $\mu g.m^{-3}$, medida tras 28 días según la norma ISO 16000-6, ISO 16000-9 o ISO 16000-10;

- dicha cubierta superficial decorativa se caracteriza porque la suma de la emisión de compuestos orgánicos volátiles totales (COVT), la emisión de compuestos orgánicos semivolátiles (COSV) y la emisión de formaldehído es inferior a 10 $\mu g.m^{-3}$, medida tras 28 días según la norma ISO 16000-6, ISO 16000-9 o ISO 16000-10;

- dicha cubierta superficial decorativa comprende una estructura con textura y/o con patrón estampada en relieve mecánica;

- dicha cubierta superficial decorativa se caracteriza porque una o más capas de poli(cloruro de vinilo) comprenden 100 partes de poli(cloruro de vinilo) y de 5 a 250 partes de uno o más plastificantes;

- dicha cubierta superficial decorativa se caracteriza porque la capa superior de poliuretano comprende funcionalidades ácidos seleccionados del grupo que consiste en -SO3H, -OSO3H, -COOH, -OPO3H2 y -OPO2HO-.

- dicha cubierta superficial decorativa se caracteriza porque la capa superior de poliuretano se obtiene a partir del curado por radiación de una formulación de poliuretano curable por radiación que comprende desde el 50 hasta el 100% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 90% en peso de compuestos que comprenden grupos etilénicamente insaturados, comprendiendo dichos compuestos:

  a) desde el 5 hasta el 95% en peso, preferiblemente desde el 20 hasta el 80% en peso de al menos un poliuretano curable por radiación,

  b) desde el 0,1 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 8% en peso de al menos un promotor de la adhesión ácido,

  c) desde el 5 hasta el 90% en peso, preferiblemente desde el 20 hasta el 75% en peso de al menos un diluyente reactivo mono- y/o polifuncional.

- el poliuretano curable por radiación (a) de la formulación de poliuretano curable por radiación es un poliacrilato de uretano alifático.

- el promotor de la adhesión ácido (b) de la formulación de poliuretano curable por radiación comprende uno o más grupos ácido carboxílico.

- el diluyente reactivo (c) de la formulación de poliuretano curable por radiación comprende al menos dos grupos etilénicamente insaturados, preferiblemente al menos dos grupos (met)acrilato.

La presente invención da a conocer además un proceso para la preparación de dicha cubierta superficial decorativa que comprende las etapas de:

I. suministrar una capa de refuerzo;

II. poner en contacto la capa de refuerzo con una composición de plastisol que comprende poli(cloruro de vinilo) y uno o más plastificantes;

III. fundir y gelificar dicha composición de plastisol;

IV. enfriar la capa de plastisol fundida y gelificada;

V. aplicar una formulación de poliuretano curable por radiación que comprende desde el 50 hasta el 100% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 90% en peso de compuestos que comprenden grupos etilénicamente insaturados, comprendiendo dichos compuestos:

  a) desde el 5 hasta el 95% en peso, preferiblemente desde el 20 hasta el 80% en peso de al menos un poliuretano curable por radiación,

  b) desde el 0,1 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 8% en peso de al menos un promotor de la adhesión ácido,

  c) desde el 5 hasta el 90% en peso, preferiblemente desde el 20 hasta el 75% en peso de al menos un diluyente reactivo mono- y/o polifuncional;

VI. irradiar dicha formulación de poliuretano curable por radiación.

Las realizaciones preferidas del proceso para la preparación de dichas cubiertas superficiales decorativas dan a conocer una o más de las siguientes características:

- la etapa (II) comprende más de una capa de plastisol adyacente y la fusión y gelificación en la etapa (III) se realiza tras la aplicación de cada capa de plastisol independiente o tras la aplicación de todas las capas de plastisol.

- la una o más capas de plastisol adyacentes se funden y se gelifican en la etapa (III) a una temperatura comprendida entre 130ºC y 200ºC.

- el estampado en relieve mecánico se realiza a una temperatura superficial comprendida entre 130ºC y 200ºC tras fundir y gelificar la composición de plastisol y antes del enfriamiento en la etapa (IV)

- enfriar la una o más capas de plastisol adyacentes fundidas y gelificadas en la etapa (IV) hasta una temperatura comprendida entre 15ºC y 40ºC.

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar cubiertas de suelo y de pared decorativas a base de poli(cloruro de vinilo) que exhiben (es decir, que tienen, presentan o muestran) una liberación de COV reducida, estando preferiblemente dicha liberación de COV por debajo de 100 $\mu g.m^{-3}$, más preferiblemente por debajo de 10 $\mu g.m^{-3}$, medida tras 28 días según la norma ISO 16000-9 o ISO16000-10.

El objeto de la presente invención es tener dicha liberación de COV reducida desde cubiertas de suelo y de pared de PVC obtenidas de la gelificación y fusión de plastisoles, en particular plastisoles que comprenden plastificantes a base de ftalato.

Hemos encontrado ahora sorprendentemente que dicha liberación de COV reducida se obtiene a partir de cubiertas de suelo y de pared decorativas que tienen una capa superior de poliuretano, obteniéndose dicha capa superior de poliuretano de composiciones de recubrimiento de poliuretano curables por radiación fluidas particulares que son sólidas al 100%.

En general, una composición de recubrimiento que tiene componentes de composición diferentes de la capa subyacente exhibe una adhesión de moderada o pobre a dicha capa subyacente.

En la presente invención, se obtiene una capa superior de poliuretano homogénea a partir de (el curado por radiación de) una composición de poliuretano curable por radiación sólida al 100%. En el contexto de la presente invención, refiriéndose el 100% de sólidos a la ausencia de agua y/o disolventes orgánicos en la composición (o formulación) (es decir que tiene un contenido en sólidos del 100%).

En la presente invención, dicha capa superior de poliuretano comprende funcionalidades ácido.

Hemos encontrado que el uso de las composiciones de poliuretano curable por radiación particulares de la presente invención permite recubrimientos con una adhesión excelente a cubiertas superficiales decorativas a base de PVC estampadas en relieve y no estampadas en relieve, dando como resultado una barrera de liberación de COV muy eficiente. La aplicación y el curado se llevan preferiblemente a temperatura ambiente, pero también puede realizarse a temperaturas mayores que la temperatura ambiente siempre que ningún componente de recubrimiento se evapore de la formulación.

Las cubiertas superficiales decorativas de la presente invención comprenden una o más capas de PVC, obtenidas de la fusión y gelificación de plastisoles, y una capa de poliuretano, obtenida del curado por radiación de una composición de poliuretano curable por radiación con un 100% de sólidos, encima.

Un plastisol es un fluido o una pasta que consiste en una mezcla de poli(cloruro de vinilo) y un plastificante que contiene opcionalmente diversos aditivos. Un plastisol se usa para producir capas de poli(cloruro de vinilo) que entonces se funden para dar artículos de poli(cloruro de vinilo) flexible. Los plastisoles contienen normalmente de 15 a 200 partes de un plastificante combinado con 100 partes de poli(cloruro de vinilo), comprendiendo dicha mezcla desde 5 hasta 190 partes de un o más plastificantes primarios particulares y desde 1 hasta 100 partes de uno o más plastificantes secundarios particulares.

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

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

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

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

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

El poli(cloruro de vinilo) usado en los plastisoles de la presente invención se produce mediante polimerización en emulsión o polimerización en microsuspensión.

El poli(cloruro de vinilo) polimerizado en suspensión típico consiste en partículas aglomeradas de un tamaño en el intervalo de 80 a 200 µm (de 80 a 200 micras). El poli(cloruro de vinilo) de tamaño de partícula de entre 1 y 40 µm (entre 1 y 40 micras) pueden producirse mediante polimerización en microsuspensión.

Normalmente, las partículas aglomeradas de poli(cloruro de vinilo) en emulsión tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 15 a 20 µm (de 15 a 20 micras).

Diferentes formas de poli(cloruro de vinilo) se usan en diferentes aplicaciones. Una propiedad importante es el peso molecular medio del polímero. Un factor conocido como el “valor K” se usa para indicar el peso molecular medio de poli(cloruro de vinilo). El valor K es la viscosidad de una disolución al 0,005% en peso del poli(cloruro de vinilo) en ciclohexanona a 25ºC medida usando un viscosímetro Ubbelhode. El valor K es la norma alemana DIN 53726.

El valor K del poli(cloruro de vinilo) afecta a la temperatura de fusión y la tasa de gelificación de la composición de poli(cloruro de vinilo) plastificada. Normalmente, cuando mayor sea el valor K, mejor serán las propiedades mecánicas, pero menor será la fluidez.

El poli(cloruro de vinilo) polimerizado en emulsión y en microsuspensión se prefiere para aplicaciones en las que se requiere un buen flujo del poli(cloruro de vinilo) plastificado, tal como recubrimiento por extensión, tal como se usa en la fabricación de cubierta de suelo o de pared. Para un recubrimiento por extensión se prefiere un valor K de 65 a 90.

Los plastisoles de la presente invención comprenden además hasta 250 partes de cargas, hasta 7 partes de estabilizadores, hasta 5 partes de aceites vegetales epoxidados y hasta 100 partes de otros componentes seleccionados del grupo que consiste en reductores de la viscosidad, agentes expansores, activadores líquidos, agentes antiestáticos, retardadores de la llama, colorantes, pigmentos, lubricantes y elementos auxiliares de procesamiento.

Ejemplos ilustrativos de cargas son carbonato de calcio, arcilla, silicato de calcio, talco, sulfato de calcio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de cinc, aluminosilicatos, dolomita, bauxita y sílice, tierra de diatomeas y tamices moleculares.

Ejemplos de estabilizadores son compuestos de benzotriazol y benzofenona para reducir la degradación mediante la luz solar y estabilizadores para proporcionar estabilidad durante el procesamiento térmico que son normalmente compuestos de metal, particularmente sales de plomo, compuestos de organoestaño, sales de bario, cadmio y cinc y estabilizadores de calcio/cinc.

Ejemplos de aceites vegetales epoxidados son aceite de soja epoxidado, aceite de girasol, aceite de semilla de lino, aceite de maíz, aceite de semilla de caucho, aceite de neem y aceite de meen. Los aceites vegetales epoxidados pueden mezclarse en la composición de plastisol como plastificante que proporciona estabilidad frente al calor y a la luz.

Ejemplos de agentes reductores de la viscosidad son hidrocarburos alifáticos, tales como Viscobyk® 4010, 4013, 4015 y 4040, derivados de ácido carboxílico tales como Viscobyk®5025, 5125 y 5050, Jayflex® 615 o Exxsol® D100, dodecilbenceno tal como Jayflex® 602, ésteres especiales a base de oleatos y lauratos, diisobutirato de 2,2,4-trimetilpentanodiol, ésteres C3 a C17 de 1,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, ésteres de C3 a C17 de monoisobutirato de 1,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y mezclas de los mismos, tal como se da a conocer en la patente estadounidense 7.741.395.

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

Los ejemplos de activadores incluyen compuestos de plomo, tales como ftalato de plomo dibásico, óxido de cinc o compuestos de bario/cadmio. Los activadores controlan y bajan la temperatura de descomposición del agente expansor.

Ejemplos de agentes antiestáticos son de naturaleza catiónica, no iónico o aniónica y generalmente se seleccionan del grupo que consiste en amidas y aminas, compuestos de amonio cuaternario, derivados de polialquilenglicol, sulfatos y sulfonatos, y éteres y ésteres mixtos.

Ejemplos típicos de agentes antiestáticos son metosulfato de lauramidopropil-trimetilamonio, metosulfato de miristamidopropil-trimetilamonio, metosulfato de estearamidopropil-trimetilamonio y dihidrogenofosfato de

estearamidopropil-dimetil-beta-hidroxi-etilamonio. Los agentes antiestáticos reducen la acumulación de cargas estáticas y promueven la disipación de carga en sus productos.

Ejemplos de retardadores de la llama que pueden usarse en las composiciones de plastisol libres de ftalato de la presente invención incluyen compuestos que contienen halógeno y compuestos orgánicos que contienen fósforo, tales como ésteres de fosfato de triaril, trialquil o alquildiarilo. Otros materiales que pueden usarse incluyen cloroparafinas, aluminio trihidratado u óxidos de antimonio.

Los retardadores de la llama se mezclan con las composiciones de la presente invención con el fin de aumentar el tiempo de ignición, reducir la propagación de la llama y la tasa de quemado.

Una variedad de colorantes y pigmentos pueden utilizarse en las composiciones de plastisol de la invención. Ejemplos de pigmentos y colorantes útiles son: óxidos metálicos, tales como óxido de hierro, hidróxidos de metal, polvos de metal, sulfuros, sulfatos, carbonatos, silicatos tales como silicato de amonio, negro de carbono, caolín, baritina, azules de hierro, azules de plomo, rojos orgánicos (y) granates orgánicos.

Los ejemplos de lubricantes y elementos auxiliares de procesamiento que pueden usarse en las composiciones de plastisol libres de ftalato de la presente invención incluyen ácido esteárico, estearatos de metal, ceras de petróleo, aceite de silicio, aceite mineral, aceites sintéticos y ceras de polietileno.

Las composiciones de plastisol de la presente invención se preparan usando cualquier método conveniente conocido por el experto en la técnica. En general, el polímero de PVC finamente dividido y opcionalmente otros materiales sólidos divididos finamente se dispersan en la combinación de plastificante líquido formando una pasta. Al calentar la dispersión hasta una temperatura por encima de 100ºC, el polímero se vuelve soluble en el plastificante, con lo que la dispersión de dos fases se transforma en un sistema de una sola fase.

Normalmente, los plastisoles de PVC se producen en procesos discontinuos usando un equipo de mezclado de alta cizalladura. El mezclado se realiza generalmente durante un periodo de desde 15 hasta 60 minutos, tras lo cual se enfría la combinación. En general, tal proceso se usa para preparar plastisoles que se producen adicionalmente de manera inmediata, dado que el alto nivel de fricción de los elementos de mezclado en el plastisol da como resultado un alto aumento de temperatura local, que generalmente da como resultado una mala estabilidad de viscosidad del plastisol en almacenamiento.

Por otro lado, pueden prepararse plastisoles estables en almacenamiento combinando el polímero de PVC finamente dividido, opcionalmente otros materiales sólidos finamente divididos, una combinación de plastificante líquido y opcionalmente otros materiales líquidos en un tanque de combinación con baja cizalladura. El plastisol homogeneizado previamente se recircula desde el tanque de combinación a través de una mezcladora dinámica de vuelta al tanque de combinación. Esta recirculación se realiza hasta 10 veces antes de descargar el plastisol final.

La formulación de poliuretano curable por radiación para su uso en la presente invención está compuesta en general de:

a) al menos un poliuretano curable por radiación,

b) al menos un promotor de la adhesión ácido,

c) al menos un diluyente reactivo mono- y/o polifuncional.

La preparación de resinas de poliuretano curables por radiación se describe, por ejemplo, en los documentos US 3.929.929; US 4.174.307; US 4.309.526; US 4.312.798 y US 4.607.084.

Los poliuretanos curables por radiación (a) usados según la invención tienen un peso molecular promedio en número de entre 500 y 25 000 $g.mol^{-1}$, preferiblemente entre 1000 y 20000 $g.mol^{-1}$, más preferiblemente entre 1500 y 15000 $g.mol^{-1}$.

Los poliuretanos curable por radiación se preparan a partir de monómeros y/o polímeros que contienen hidroxilo y compuestos que de una sola vez contiene al menos un grupos reactivos con isocianato (por ejemplo, alcohol, amina o tiol) y al menos un grupo acrilato polimerizable, mediante la reacción con poliisocianatos. Contienen tanto grupos uretano como grupos acrilato.

Los monómeros que contienen hidroxilo adecuados se eligen del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutanoico, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), dioles derivados de ácidos grasos diméricos, ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico (éster

2,2-dimetil-3-hidroxipropílico), glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano y/o aceite de ricino. Se prefieren el neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexaneodimetanol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano.

Los polímeros que contienen hidroxilo adecuados incluyen, en particular, poliésteres, poliéteres, poliéter-ésteres, policarbonatos, polietercarbonatopolioles y policarbonato-poliésteres que tienen una funcionalidad de desde 1,0 hasta 3,0, en cada caso con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 300 hasta 4.000, preferiblemente de 500 a 2.500 $g.mol^{-1}$. Se prefieren particularmente poliésteres y polieterdioles hidroxilofuncionales.

Los polieterdioles útiles en esta invención son poli(óxidos de alquileno) dihidroxiterminados que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquileno. Tales poliéter-dioles se preparan polimerizando óxido de etileno, óxido de propileno o óxido de butileno, o mezclas de los mismos para formar copolímeros de bloque, con un iniciador dihídrico. Tales iniciadores son etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol (y similares). Un polieterdiol preferido se prepara polimerizando tetrahidrofurano para dar un polieterdiol que tiene 4 átomos de carbono en cada grupo alquileno. Los polietedioles útiles tienen pesos moleculares de 800 a 2000. El polieterdiol más preferido tiene un peso molecular de 1000.

Los poliésteres que contienen hidroxilo se preparan mediante la policondensación de ácidos dicarboxílicos y dioles adecuados. La condensación tiene lugar convencionalmente en una atmósfera de gas inerte a temperaturas de desde 180 hasta 260ºC, preferiblemente de 200 a 230ºC, en la masa fundida o en modo azeotrópico.

Los ácidos carboxílicos que se prefieren para la preparación de poliéster pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y pueden sustituirse si se desea por átomos de halógeno y/o insaturarse. Los ejemplos de los mismos incluyen lo siguiente: ácido succínico, adípico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, tereftálico, isoftálico, trimelítico, piromelítico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, hexahidrotereftálico, dicloroftálico y tetracloroftálico, endometilentetrahidroftálico y glutárico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y – cuando pueden obtenerse – sus anhídridos o ésteres. Son especialmente adecuados el ácido adípico y el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

Los ejemplos de polioles adecuados incluyen monoetilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4- y 2,3-butilenglicol, di-beta-hidroxietilbutanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, decanodiol, dodecanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodiol, bis(hidroximetil)triciclo(5.2.1.0(2,6))decano (dicidol), 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2-bis[4-(beta-hidroxi-etoxi)fenil]propano, 2-metilpropano-1,3-diol, 2-metil-pentano-1,5-diol, 2,2,4(2,4,4)-trimetil-hexano-1,6-diol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, hexano-1,2,6-triol, butano-1,2,4-triol, isocianurato de tris(beta-hidroxietilo), pentaeritritol, manitol y sorbitol, y también dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, xililenglicol, e hidroxipivalato de neopentilglicol. Se da preferencia al monoetilenglicol, neopentilglicol, dicidol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano y glicerol.

Los poliésteres preparados de esta manera tienen un índice OH de 15 a 750 mg KOH/g. También pueden usarse mezclas de poliésteres.

Para preparar acrilatos de uretano, los poliisocianatos usados son diisocianatos de estructura (ciclo)alifática o aromática. Ejemplos representativos de poliisocianatos (ciclo)alifáticos son 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno (MPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), 1,6-diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), en particular 2,2,4- y el isómero 2,4,4 y mezclas técnicas de ambos isómeros, 4,4'-metilenbis(isocianato de ciclohexilo) (H_{12}MDI), diisocianato de norbornano (NBDI) y 3,3,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometil-ciclohexano (IPDI). Igualmente, son altamente adecuados también los poliisocianatos que pueden obtenerse haciendo reaccionar poliisocianatos con ellos mismos por medio de grupos isocianato, tales como isocianuratos, que se producen a través de la reacción de tres grupos isocianato. Los poliisocianatos pueden contener igualmente grupos biuret o grupos alofanato. IPDI y/o el trímero de IPDI es especialmente adecuado.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos son 1,4-diisocianatobenceno (BDI), 2,4-diisocianatotolueno (2,4-TDI), 2,6-diisocianatotolueno (2,6-TDI), 1,1'-metilen-bis[4-isocianatobenceno] (MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de tolidina (TODI) y diisocianato de p-fenileno (PPDI). Se da preferencia a poliuretanos (ciclo)alifáticos.

Ejemplos de compuestos polimerizables adecuados que tienen al menos un grupo OH libre y un grupo (met)acrilato polimerizable incluyen los productos de esterificación de polioles alifáticos y/o aromáticos, teniendo el ácido (met)acrílico una funcionalidad hidroxilo promedio residual de (aproximadamente) 1. Se prefieren los productos de esterificación parcial de ácido (met)acrílico con polioles tri-, tetra-, penta- o hexahídricos o mezclas de los mismos. En este contexto, también es posible usar productos de reacción de tales polioles con óxido de etileno y/u óxido de propileno o mezclas de los mismos, o productos de reacción de tales polioles con lactonas, que se añaden a estos polioles en una reacción de apertura de anillo.

Ejemplos de lactonas adecuadas son gamma-butirolactona y, en particular delta-valerolactona y épsilon-caprolactona. Estos polioles modificados o no modificados se esterifican parcialmente con ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos hasta alcanzar la funcionalidad hidroxilo residual deseada.

Se prefieren particularmente compuestos que comprenden al menos dos funciones (met)acrilo, tales como diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de glicerol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados.

Otros compuestos adecuados son los ésteres (met)acrílicos con polioles lineales y ramificados, en los que al menos una funcionalidad hidroxilo permanece libre, como (met)acrilatos de hidroxialquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Moléculas preferidas en esta categoría son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo.

También pueden usarse (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliéter-éster, (met)acrilatos de policarbonato y (met)acrilatos de polietercarbonato hidroxilofuncionales, que comprenden al menos una funcionalidad hidroxilo.

Para preparar el acrilato de uretano a partir de los monómeros y/o polímeros que contienen OH, poliisocianatos y el componente de acrilato, en primer lugar se introduce todo el poliisocianato, se añaden un catalizador adecuado (por ejemplo, DBTL) y un inhibidor de polimerización (por ejemplo, IONO®L CP, Shell), y el componente de acrilato, acrilato de hidroxietilo, por ejemplo, se añade en una razón NCO:OH de 2,5 a 1:1. Después de esto, los monómeros y/o polímeros que contienen OH, preferiblemente el poliéster se añade al producto de reacción, en una razón de NCO:OH residual de 0,5 a 0,95:1, y la reacción se completa a de 40 a 120ºC, de modo que se obtiene un contenido en NCO por debajo del 0,1%.

El promotor de la adhesión ácido (b), usado según la invención, comprende generalmente una o más funcionalidades ácido y una o más funcionalidades (met)acrílicas. La una o más funcionalidades ácido se seleccionan del grupo que consiste en SO_3H, OSO_3H, COOH, OPO_3H_2 y OPO_2HO. Opcionalmente el hidrógeno ácido se sustituye por un metal alcalino o una base de amonio.

El promotor de la adhesión ácido es el producto de reacción de dicha una o más funcionalidades ácido que comprenden componentes con uno o más (met)acrilatos funcionalizados.

Ejemplos son poliésteres y poliuretanos etilénicamente insaturados que comprenden una o más funcionalidades -SO_3H, -OSO_3H, -COOH, -OPO_3H_2 y-OPO_2HO. Los poliésteres que comprenden una o más de dichas funcionalidades ácido se preparan a partir de uno o más componentes de poliol y uno o más componentes de ácido polibásico, conteniendo al menos uno o más componentes de diol y/o uno o más componentes de ácido dibásico una o más funcionalidades -SO_3H, -OSO_3H, -COOH y -OPO_3H_2.

Los ejemplos de funcionalidad -SO_3H, -OSO_3H, -COOH y -OPO_3H_2 que comprende ácido polibásico o poliol incluyen ácido 5-sulfoisoftálico, ácido 2-sulfoisoftálico, ácido 4-sulfoftálico, ácido 3-sulfoftálico, ácido 5-sulfoisoftalato de dialquilo, un 2-sulfoftalato de dialquilo, un ácido alquil-4-sulfoftálico, un ácido alquil-3-sulfoftálico, y una sal de sodio o potasio de estos compuestos; y ácido dimetilolpropiónico. Opcionalmente puede usarse la sal de sodio, de potasio o de amonio.

Los poliésteres que comprenden uno o más grupos fosfato en la cadena de poliéster se preparan a partir de la condensación de uno o más polioles y uno o más ácidos polibásicos en presencia de ácido fosfórico.

La resina de poliuretano etilénicamente insaturada que tiene una o más funcionalidades ácido, para su uso en la presente invención, se sintetiza a partir de la reacción de un compuesto de poliisocianato, un componente de poliol que tiene una o más funcionalidades ácido, por ejemplo, un poliesterpoliol que tiene una o más funcionalidades ácidas y/o ácido dimetilolpropiónico, y un compuesto que tiene una funcionalidad hidroxilo y al menos un doble enlace etilénicamente insaturado, tal como, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo.

Los poliésteres hidroxilofuncionales que tienen una o más funcionalidades ácido se convierte en poliésteres etilénicamente insaturados que tienen una o más funcionalidades ácido a través de la reacción con ácido (met)acrílico.

Los poliésteres con funcionalidad ácido que una o más funcionalidades -SO_3H, -OSO_3H, -COOH, -OPO_3H_2 y -OPO_2HO- se convierten en poliésteres etilénicamente insaturados que tienen una o más de dichas funcionalidades ácido a través de la reacción con (met)acrilato de glicidilo o (met)acrilato de hidroxietilo.

Otros ejemplos de promotor de la adhesión ácido, usado según la invención, es el producto de reacción de acrilato de hidroxietilo y pentóxido de fósforo que forman fosfato de 2-acriloiletilo, el producto de reacción de acrilato de 2-hidroxietilo y anhídrido succínico, el producto de reacción de un oligómero de poliéster que comprende

funcionalidades hidroxilo y carboxilo con ácido acrílico o el producto de reacción de un oligómero de poliéster funcionalizado con carboxilo con (met)acrilato de hidroxietilo.

El promotor de la adhesión ácido (b), usado según la invención, tiene preferiblemente un peso molecular de menos de 10000 $g.mol^{-1}$, más preferiblemente de menos de 7500 $g.mol^{-1}$ o menos, y lo más preferiblemente de menos de 5000 $g.mol^{-1}$.

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

Diluyentes reactivos adicionales adecuados son, por ejemplo, (met)acrilatos de epoxi, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliéster y (met)acrilatos de policarbonato que tienen un peso molecular promedio en número comprendido preferiblemente entre 500 y 10000 $g.mol^{-1}$. Se prefieren particularmente diluyentes reactivos que comprenden más de un grupo etilénicamente insaturado.

Los fotoiniciadores que pueden usarse según la invención pueden ser sustancialmente cualquier fotoiniciador. Los fotoiniciadores habituales son el tipo que generan radicales libres cuando se exponen a energía de radiación. Los fotoiniciadores adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos de cetona aromáticos, tales como benzofenonas, alquilbenzofenonas, cetona de Michler, benzofenonas halogenadas con antrona.

Los compuestos adecuados adicionales incluyen, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, ésteres del ácido fenilglioxílico, antraquinona y los derivados de los mismos, bencilcetales y hidroxialquilfenonas. De manera ilustrativa de fotoiniciadores adecuados adicionales incluyen 2,2-dietoxiacetofenona; 2- o 3- o 4-bromoacetofenona; 3- o 4-alil-acetofenona; 2-acetonaftona; benzaldehído; benzoína; los éteres de alquilbenzoína; benzofenona; benzoquinona; 1-cloroantraquinona; p-diacetil-benceno; 9,10-dibromoantraceno, 9,10-dicloroantraceno; 4,4-diclorobenzofenona; tioxantona; isopropiltioxantona; metiltioxantona; alfa,alfa,alfa-tricloro-para-t-butilacetofenona; 4-metoxibenzofenona; 3-cloro-8-nonilxantona; 3-yodo-7-metoxixantona; carbazol; 4-cloro-4'-bencilbenzofenona; fluoroena; fluoroenona; 1,4-naftilfenilcetona; 1,3-pentanodiona; 2,2-di-sec-butoxiacetofenona; dimetoxifenilacetofenona; propiofenona; isopropiltioxantona; clorotioxantona; xantona; maleimidas y sus derivados; y mezclas de los mismos.

Hay varios fotoiniciadores adecuados disponibles comercialmente de Ciba incluyendo Irgacure® 184 (1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona), Irgacure® 819 (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina), Irgacure® 1850 (una mezcla 50/50 de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil-fosfina y 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona), Irgacure® 1700 (una mezcla 25/75 de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona), Irgacure® 907 (2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolonopropan-1-ona), Darocur® MBF (un éster metílico de ácido fenilglioxílico), combinación de fotoiniciador Irgacure® 2020 (el 20% en peso de óxido de fenilbis(2,3,6-trimetilbenzoil)fosfina y el 80% en peso de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona) y Darocur® 4265 (una mezcla 50/50 de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona). Las listas anteriores pretender ser solo ilustrativas y no pretender excluir ningún fotoiniciador adecuado.

Los fotoactivadores pueden usarse en combinación con los fotoiniciadores mencionados anteriormente. Los fotoactivadores se conocen ampliamente en la técnica y se eligen, por ejemplo, de metilamina, tributilamina, metildietanolamina, 2-aminoetiletanolamina, alilamina, ciclohexilamina, ciclopentadienilamina, difenilamina, ditolilamina, trixililamina, tribencilamina, n-ciclohexiletilenimina, piperidina, N-metilpiperazina, 2,2-dimetil-1,3-bis(3-N-morfolinil)-propioniloxipropano, y mezclas de los mismos.

Tal como se conocen en la técnica, pueden usarse aditivos adicionales. Tales aditivos incluyen agentes dispersantes, agentes de ayuda al flujo, agentes espesantes, agentes desespumantes, agentes de desaireación, pigmentos, cargas, agentes de alisado, agentes mateantes y agentes humectantes.

La composición de recubrimiento curable por radiación según la presente invención comprende:

- i) del 50 a 100% en peso, preferiblemente del 60 al 90% en peso de una formulación curable por radiación, comprendiendo dicha formulación curable por radiación:
    - desde el 5 hasta el 95% en peso, preferiblemente desde el 20 hasta el 80% en peso de al menos un poliuretano curable por radiación (a),

- desde el 0,1 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 8% en peso de al menos un promotor de la adhesión ácido (b) y

- desde el 5 hasta el 90% en peso, preferiblemente desde el 20 hasta el 75% en peso de al menos un diluyente reactivo mono- y/o polifuncional (c).

- ii) del 0 al 15% en peso, preferiblemente desde el 2 hasta el 10% en peso de al menos un fotoiniciador opcionalmente combinado con al menos un fotoactivador.

- iii) del 0 al 35% en peso, preferiblemente desde el 5 hasta el 30% en peso de aditivos adicionales.

La presente invención proporciona una cubierta superficial decorativa, más particularmente cubierta de suelo y de pared, que comprende una capa de poli(cloruro de vinilo) plastificada y una capa superior de poliuretano.

En una realización adicional preferida, la presente invención proporciona una cubierta superficial decorativa que comprende una o más capa(s) de poli(cloruro de vinilo) plastificantes adyacentes y una capa superior de poliuretano. Para un sistema de múltiples capas, estas capas de poli(cloruro de vinilo) comprenden normalmente una capa de espuma, una capa decorativa y una capa de desgaste protectora transparente.

En aún una realización adicional, la presente invención proporciona un método para la preparación de una cubierta superficial decorativa que comprende extender al menos una capa de plastisol sobre una capa de refuerzo y gelificar dicha capa de plastisol de PVC a una temperatura comprendida entre 130ºC y 200ºC. Para esto, el al menos un plastisol se extiende sobre una capa de refuerzo que se mueve a alrededor de 15 a 25 metros por minuto.

Para cubiertas superficiales decorativas de múltiples capas, el plastisol de PVC se extiende sobre la capa de refuerzo en varias capas, de modo que se acumula literalmente la cubierta de suelo.

El producto de múltiples capas se gelifica en primer lugar en contacto con uno o más rodillo(s) calentado(s) y entonces se hace pasar a un horno, en el que se gelifican y se funden a una temperatura de desde 130ºC hasta 200ºC.

A menudo, la gelificación se realiza tras la extensión de cada capa individual empezando con la capa de base. Tras la gelificación, la siguiente capa puede extenderse.

Tras la gelificación de la capa decorativa, puede imprimirse un diseño antes de la aplicación de la capa de desgaste protectora.

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

Cuando se han extendido todas las capas, y han gelificado a una temperatura comprendida entre 130ºC y 200ºC, el producto se hace pasar a un horno para obtener la fusión completa de todas las capas entre sí y una expansión adecuada de las capas espumadas.

Tras gelificar y fundir la al menos una composición de plastisol de PVC, la (multi)capa de PVC, estando a una temperatura comprendida entre 130 y 200ºC, opcionalmente se estampa en relieve mecánicamente.

El estampado en relieve mecánico se realiza presionando una textura en la capa de poli(cloruro de vinilo) plastificada que comprende la capa de poliuretano etilénicamente insaturada encima. El estampado en relieve se lleva a cabo a una presión comprendida entre 10 y 25 $kg.cm^{-3}$ y una temperatura superficial comprendida entre 130ºC y 200ºC.

El aparato para estampar en relieve mecánicamente un sustrato incluye en general un rodillo de estampación en relieve enfriado y un rodillo de refuerzo situado operativamente dentro del rodillo de estampación en relieve, de modo que se forma una línea de contacto entre el rodillo de refuerzo y el rodillo de estampación en relieve, con lo que el sustrato puede pasar a través de la línea de contacto y engancharse con el rodillo de estampación en relieve para conferir un patrón de estampación en relieve. El aparato incluye además un profilómetro que puede cuantificar el patrón estampado en relieve mecánicamente a medida que se estampa en relieve a medida que el sustrato está estampándose en relieve.

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

Tras el estampado en relieve mecánico, la (multi)capa de PVC se enfría con el fin de aplicar y curar de manera homogénea la formulación de poliuretano curable por radiación sólida al 100%. La aplicación y el curado se lleva a cabo preferiblemente a temperatura ambiente, pero también puede realizarse a temperaturas superiores a temperatura ambiente siempre que ningún componente de recubrimiento se evapore de la formulación.

La formulación de poliuretano curable por radiación sólida al 100% se aplica a un grosor de película comprendido en general entre 3 y 30 µm (3 y 30 micras), preferiblemente entre 8 y 20 µm (8 y 20 micras).

Las composiciones curables por radiación de la presente invención pueden aplicarse sobre la capa inferior de PVC mediante cualquier proceso de recubrimiento adecuado conocido por los expertos habituales en la técnica, por ejemplo, mediante recubrimiento por huecograbado directo, recubrimiento por huecograbado inverso, recubrimiento por huecograbado offset, recubrimiento con rodillos lisos, recubrimiento por cortina, recubrimiento por cuchilla de aire, recubrimiento por pulverización y combinaciones de los mismos. Se prefiere el proceso de recubrimiento por cuchilla de aire.

Tras la aplicación, la formulación de poliuretano se somete a radiación actínica tal como radiación ultravioleta (UV) con una longitud de onda de, por ejemplo, 250-600 nm, tras lo cual se completa la reticulación.

Ejemplos de fuentes de radiación son lámparas de vapor de mercurio de presión media y alta, láseres, lámparas pulsadas (destello), lámparas halógenas y emisores de excímero.

Preferiblemente, dentro del contexto de la presente invención se usan uno o más radiadores UV de vapor de mercurio de presión media de al menos 80 a 250 W/cm lineal. Preferiblemente, dicho(s) radiador(es) UV de vapor de mercurio de presión media se sitúa(n) a una distancia de desde 5 hasta 20 cm con respecto al sustrato. El periodo de tiempo de irradiación está comprendido preferiblemente entre 1 y 60 segundos para tener una dosis de radiación en el intervalo de desde 80 hasta 3000 mJ/cm^2.

Por otro lado, la capa de poliuretano etilénicamente insaturada puede curarse mediante bombardeo con haces de electrones de alta energía (EB) a, por ejemplo, 150-300 keV. Para este caso particular, las formulaciones de recubrimiento no comprenden fotoiniciadores. Desde el punto de vista económico, el curado por haz de electrones es todavía menos atractivo, ya que el equipo es bastante caro.

La cubierta superficial decorativa, obtenida mediante el método de la presente invención, se caracteriza por una resistencia al desgaste y a las manchas excelente (o mejorada) y una liberación de COV significativamente reducida (en comparación con cubiertas superficiales decorativas obtenidas mediante métodos descritos en la técnica).

Ejemplos

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

Se prepararon una formulación de plastisol de PVC a base de ftalato y una libre de ftalato, según las formulaciones facilitadas en la tabla 1, aplicando el procedimiento descrito en los párrafos 54 a 56.

Tabla 1	**Componente**	**Plastisol I**	**Plastisol (II)**
PVC	Microsuspensión de PVC en pasta	100,00	70,00
	Extensor de resina de PVC en pasta		30,00
Plastificador principal	Ftalato de diisononilo	53,00	
	Ciclohexanoato de diisononilo		16,00
Plastificador segundario	Benzoato de isononilo	11,00	7,00
Diluyente	Isobutirato de texanol	9,00	
	Parafina ramificada		5,00
Carga	Carbonato de calcio	160,00	
Estabilizantes	Ca/Zn líquido		2,00
	Aceite de soja epoxidado		2,50
Otro componente	Liberación de aire		0,60
	Agentes expansor	2,90	
	Activador	1,70	

En la tabla 1:

- Para el plastisol (I): la microsuspensión de resina de PVC es una mezcla de 59 partes de Vestolit® P1357 K de Vestolit y 41 partes de Lacovyl® PB 1156 de Arkema; el ftalato de diisononilo es Vestinol® 9 de Evonik; el benzoato de isononilo es Vestinol® INB de Evonik; el isobutirato de texanol es diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol de Eastman Chemical; el carbonato de calcio es Mikhart® 40 de Provençale; el agente expansor, azodicarbonamida, es Unifoam® Ultra 1035 de Hebron y el activador, óxido de cinc, es Harzsiegel® 1001 de Norzinco.

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

Las capas de poli(cloruro de vinilo) obtenidas tras gelificar/fundir a una temperatura de 170ºC durante un periodo de 30 segundos, a un grosor de (aproximadamente) 200 micrómetros se caracterizan por una emisión de COVT after 28 días de más de 100 $\mu g.m^{-3}$.

La medición de la realización de COV se lleva a cabo según la norma ISO 16000, ISO 16000-6, ISO 16000-9 o ISO 16000-10.

Posteriormente, una formulación de poliuretano etilénicamente insaturada, que responde a la composición facilitada en la tabla 2, se aplica sobre la capa de poli(cloruro de vinilo), obtenida a partir de plastisol (I) y plastisol (II).

El recubrimiento se aplica mediante un proceso de recubrimiento por cuchilla de aire en condiciones para tener un grosor de recubrimiento comprendido entre 10 y 12 µm.

Tabla 2	**Formulación de recubrimiento**	**% en peso**
Poliuretano	Desmolux® U 100	26,11
Diluyente reactivo	HDDA	28,74
	OTA 480	13,09
Promotor de la adhesión ácido	Ebecryl™ 770	1,06
Fotoiniciador	Esacure KIP 100 F	3,50
	Additol® BP	2,59
	Ebecryl™ P 116	1,76
Aditivos adicionales	Disperbyk® 185	1,85
	Syloid® Rad 2005	6,09
	Deuteron MK	2,20
	Orgasol 2002 DNAT 1	10,00
	Alodur® F 800	3,00

En la tabla 2: el poliuretano curable por ultravioleta es Desmolux® U 10, un acrilato de uretano alifático, de Bayer; HDDA es acrilato de hexanodiol y OTA 480 es un diluyente reactivo triacrilado a base de un derivado de glicerol, ambos de Allnex; Ebecryl™ 770 es un oligómero de acrilato de poliéster carboxilado diluido con el 40% de monómero de metacrilato de hidroxietilo de Allnex; Esacure KIP 100 F es una mezcla de oligo[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona] y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona de Lamberti; Additol® BP es benzofenona de Allnex; Ebecryl™ es un fotoactivador a base de amina de Allnex; Disperbyk® 185 es un aditivo humectante y dispersante de Byk Chemie; Syloid® Rad 2005 es un agente mateante de Grace; Deuteron® MK es un agente mateante de Deuteron; Orgasol® 2002 DNAT 1 es un polvo esferoide de la poliamida 12 usada como agente de refuerzo y mateante de Arkema; Alodur® F 800 es óxido de aluminio a partir de Imerys.

La formulación de recubrimiento de la tabla 2 se aplica sobre la capa de PVC obtenida a partir de la fusión y la gelificante de Plastisol (I) y Plastisol (II). La formulación de poliuretano curable por radiación se aplica sobre las respectivas capas de PVC, levantándose a (aproximadamente) 25ºC, mediante un proceso de recubrimiento por cuchilla de aire.

La capa de PVC, que comprende la formulación de poliuretano etilénicamente insaturado sin curar, estando a una temperatura de (aproximadamente) 25ºC, posteriormente se somete 6 segundos a irradiación con luz ultravioleta cerrada mediante una lámpara 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/cm^2.

Las cubiertas superficiales decorativas de la presente invención, que comprenden la capa superior de poliuretano reticulada, se caracterizan todas por una COVT, una COSV y la emisión de formaldehído tras 28 días de menos de 10 $\mu g.m^{-3}$.

Los recubrimientos superficiales decorativos de la presente invención muestran además una resistencia al desgaste excelente, examinada por medio de una prueba de resistencia a la abrasión Taber, con ruedas abrasivas CS-17 bajo una carga de 1 kg según la norma JIS K 7204 (buena tras 15000 revoluciones) y resistencia a las manchas, examinada según la norma EN 423 (de no afectada a muy ligeramente afectada, dependiendo de la sustancia química usada).

REIVINDICACIONES

1.- Cubierta superficial decorativa que tiene una baja emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV), comprendiendo dicha cubierta superficial una o más capas de poli(cloruro de vinilo) plastificadas adyacentes y una capa superior de poliuretano que comprende funcionalidades ácido.

2.- Cubierta superficial decorativa según la reivindicación 1, que tiene una emisión de compuestos orgánicos volátiles totales (COVT) inferior a 100 $\mu g.m^{-3}$, medida tras 28 días según la norma ISO 16000-6, ISO 16000-9 o ISO 16000-10.

3.- Cubierta superficial decorativa según la reivindicación 1 o 2, en la que la suma de la emisión de compuestos orgánicos volátiles totales (COVT), la emisión de compuestos orgánicos semivolátiles (COSV) y la emisión de formaldehído es inferior a 10 $\mu g.m^{-3}$, medida tras 28 días según la norma ISO 16000-6, ISO 16000-9 o ISO 16000-10.

4.- Cubierta superficial decorativa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende una estructura con textura y/o con patrón estampada en relieve mecánica.

5.- Cubierta superficial decorativa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque una o más capas de poli(cloruro de vinilo) comprenden 100 partes de poli(cloruro de vinilo) y de 5 a 250 partes de uno o más plastificantes.

6.- Cubierta superficial decorativa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la capa superior de poliuretano comprende funcionalidades ácido seleccionadas del grupo que consiste en $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-COOH$, $-OPO_3H_2$ y $-OPO_2HO-$.

7.- Cubierta superficial decorativa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la capa superior de poliuretano es una capa superior de poliuretano curada por radiación de una formulación de poliuretano curable por radiación que comprende desde el 50 hasta el 100% en peso de compuestos que comprenden grupos etilénicamente insaturados, comprendiendo dichos compuestos:

a) desde el 5 hasta el 95% en peso de al menos un poliuretano curable por radiación,

b) desde el 0,1 hasta el 10% en peso de al menos un promotor de la adhesión ácido,

c) desde el 5 hasta el 90% en peso de al menos un diluyente reactivo mono- y/o polifuncional.

8.- Cubierta superficial decorativa según la reivindicación 7, en la que la formulación de poliuretano curable por radiación comprende desde el 60 hasta el 90% en peso del grupo etilénicamente insaturado.

9.- Cubierta superficial decorativa según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en la que los compuestos comprenden desde el 20 hasta el 80% en peso del al menos un poliuretano curable por radiación.

10.- Cubierta superficial decorativa según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en la que los compuestos comprenden desde el 1 hasta el 8% en peso del al menos un promotor de la adhesión ácido.

11.- Cubierta superficial decorativa según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en la que los compuestos comprenden desde el 20 hasta el 75% en peso de al menos un diluyente reactivo mono- y/o polifuncional.

12.- Cubierta superficial decorativa según la reivindicación 7, en la que el poliuretano curable por radiación (a) de la formulación de poliuretano curable por radiación es un poliacrilato de uretano alifático.

13.- Cubierta superficial decorativa según la reivindicación 7, en la que el promotor de la adhesión ácido (b) de la formulación de poliuretano curable por radiación comprende uno o más grupos ácido carboxílico.

14.- Cubierta superficial decorativa según la reivindicación 7, en la que el diluyente reactivo (c) de la formulación de poliuretano curable por radiación comprende al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

15.- Cubierta superficial decorativa según la reivindicación 14, en la que el diluyente reactivo (c) de la formulación de poliuretano curable por radiación comprende al menos dos grupos (met)acrilato.

16.- Cubierta superficial decorativa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que la cubierta superficial decorativa es una cubierta de suelo o de pared.

17.- Proceso para la preparación de la cubierta superficial decorativa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende las etapas de:

I. suministrar una capa de refuerzo;

II. poner en contacto la capa de refuerzo con una composición de plastisol que comprende poli(cloruro de vinilo) y uno o más plastificantes;

III. fundir y gelificar dicha composición de plastisol;

IV. enfriar la capa de plastisol fundida y gelificada;

V. aplicar la formulación de poliuretano curable por radiación según la reivindicación 7,

VI. irradiar dicha formulación de poliuretano curable por radiación.

18.- El proceso según la reivindicación 17, en el que la etapa (II) comprende más de una capa de plastisol adyacente y en el que la fusión y gelificación en la etapa (III) se realiza tras la aplicación de cada capa de plastisol independiente o tras la aplicación de todas las capas de plastisol.

19.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18, que comprende fundir y gelificar la una o más capas de plastisol adyacentes en la etapa (III) a una temperatura comprendida entre 130ºC y 200ºC.

20.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, que comprende la etapa adicional de estampar en relieve la capa de plastisol fundida y gelificada antes del enfriamiento en la etapa (IV).

21.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, que comprende enfriar la una o más capas de plastisol adyacentes fundidas y gelificadas en la etapa (IV) hasta una temperatura comprendida entre 15ºC y 40ºC.