



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108367554 B

(45) 授权公告日 2022.04.15

(21) 申请号 201680071138.8

(22) 申请日 2016.10.12

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108367554 A

(43) 申请公布日 2018.08.03

(30) 优先权数据  
15190125.3 2015.10.16 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.06.04

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2016/074436 2016.10.12

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/064108 EN 2017.04.20

(73) 专利权人 塔吉特GDL公司  
地址 卢森堡朗茨维勒

(72) 发明人 弗雷德里克·派尔勒  
皮埃尔·巴斯廷 安德烈·策勒

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 武晶晶 郑霞

(51) Int.Cl.  
*B32B 27/16* (2006.01)  
*B32B 27/18* (2006.01)  
*B32B 27/22* (2006.01)  
*B32B 27/30* (2006.01)  
*B32B 27/36* (2006.01)  
*B32B 3/30* (2006.01)  
*C08L 33/06* (2006.01)  
*C08L 67/04* (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103897260 A, 2014.07.02  
CN 102947521 A, 2013.02.27  
苏桂仙等. 聚丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸甲酯  
共聚物改性聚乳酸的研究.《工程塑料应用》.2015,

审查员 聂萍萍

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

包含聚乳酸的装饰性多层表面覆盖物

(57) 摘要

本发明涉及包含耐磨层的装饰性多层表面覆盖物,其中所述耐磨层包含聚合物共混物,所述聚合物共混物包含聚乳酸和一种/或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物。

1. 一种装饰性多层表面覆盖物,所述装饰性多层表面覆盖物包含耐磨层,所述耐磨层是透明的且包含聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

-按重量计从20%至80%的聚乳酸(i);

-按重量计从80%至20%的一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物(ii)或者一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物和一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物(iii)的混合物;

该聚合物共混物中的聚合物的总量代表按重量计100%,其中所述耐磨层通过压延制备。

2. 根据权利要求1所述的装饰性多层表面覆盖物,其中该一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物(ii)选自以下各项的组:

- (ii.a) 包含按重量计至少60%的(甲基)丙烯酸甲酯的(甲基)丙烯酸酯均聚物或无规(共)聚合物;

- (ii.b) 该(甲基)丙烯酸酯共聚物是嵌段共聚物,该嵌段共聚物包含甲基丙烯酸酯单元的一个或多个嵌段和丙烯酸酯单元的一个或多个嵌段;

- (ii.c) 包含按重量计从50%至95%的一种或多种烯烃以及按重量计从5%至50%的一种或多种(甲基)丙烯酸 $C_1-C_8$ 烷基酯的烯烃/(甲基)丙烯酸酯共聚物;

- (ii.d) 包含按重量计从40%至80%的一种或多种烯烃和按重量计从5%至60%的一种或多种(甲基)丙烯酸 $C_1-C_8$ 烷基酯以及按重量计3%至30%的一氧化碳的烯烃/(甲基)丙烯酸烷基酯/一氧化碳共聚物;以及

- (ii.a)、(ii.b)、(ii.c)和(ii.d)的混合物。

3. 根据权利要求1或2所述的装饰性多层表面覆盖物,其中该一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物(iii)选自下组,该组由以下各项组成:

- (iii.a) 包含按重量计60%或更多的乙酸乙烯酯的链烷酸乙烯酯均聚物或共聚物;

- (iii.b) 包含按重量计60%或更多的链烷酸乙烯酯的烯烃/链烷酸乙烯酯共聚物;

- (iii.c) 包含按重量计40%至80%的一种或多种烯烃、按重量计5%至60%的一种或多种链烷酸乙烯酯以及按重量计3%至30%的一氧化碳的烯烃/链烷酸乙烯酯/一氧化碳共聚物;以及

- (iii.a)、(iii.b)和(iii.c)的混合物。

4. 根据权利要求1至2中任一项所述的装饰性多层表面覆盖物,包含对于100重量份的聚合物共混物从2至100重量份的一种或多种选自下组的增塑剂,该组由以下各项组成:环己烷二羧酸的二烷基酯;脂肪族二羧酸的二烷基酯;芳香族单羧酸、二羧酸、三羧酸或四羧酸的烷基酯;磷酸低级烷基酯;磷酸低级烷基芳基酯;磺酸烷基酯和生物增塑剂。

5. 根据权利要求1至2中任一项所述的装饰性多层表面覆盖物,其中该耐磨层包含一种或多种选自下组的生物增塑剂,该组由乙酰化的甘油单酯、柠檬酸 $C_1-C_8$ 烷基酯、乙酰柠檬酸 $C_1-C_8$ 烷基酯和环氧化的植物油组成。

6. 根据权利要求1至2中任一项所述的装饰性多层表面覆盖物,包含对于100重量份的该聚合物共混物从0.01至3重量份的抗氧化剂,所述抗氧化剂是单独的受阻酚型抗氧化剂或者受阻酚型抗氧化剂和亚磷酸酯型抗氧化剂的混合物。

7. 根据权利要求1至2中任一项所述的装饰性多层表面覆盖物,其中该耐磨层不含聚氯

乙烯。

8. 根据权利要求1至2中任一项所述的装饰性多层表面覆盖物,其包含

- 与该耐磨层的底部表面接触的印刷层,
- 与该印刷层的顶部表面接触的芯层,
- 与该芯层的底部表面接触的背衬层,

其中所述背衬层、芯层和印刷层中的至少一个包含聚乳酸和/或一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物和/或一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物。

9. 根据权利要求8所述的装饰性多层表面覆盖物,其中该背衬层、该印刷层和该芯层中的至少一个不含聚氯乙烯。

10. 根据权利要求1至2中任一项所述的装饰性多层表面覆盖物,其包含在该耐磨层的顶部表面上的交联的顶层,所述顶层包含聚氨酯链。

11. 根据权利要求10所述的装饰性多层表面覆盖物,其中该交联的顶层包含一种或多种类型的微米级颗粒和/或一种或多种类型的纳米级颗粒。

12. 根据权利要求1至2中任一项所述的装饰性多层表面覆盖物,其包括压花结构。

13. 根据权利要求3所述的装饰性多层表面覆盖物,包含对于100重量份的聚合物共混物从2至100重量份的一种或多种选自下组的增塑剂,该组由以下各项组成:环己烷二羧酸的二烷基酯;脂肪族二羧酸的二烷基酯;芳香族单羧酸、二羧酸、三羧酸或四羧酸的烷基酯;磷酸低级烷基酯;磷酸低级烷基芳基酯;磺酸烷基酯和生物增塑剂。

14. 根据权利要求3所述的装饰性多层表面覆盖物,其中该耐磨层包含一种或多种选自下组的生物增塑剂,该组由乙酰化的甘油单酯、柠檬酸 $C_1-C_8$ 烷基酯、乙酰柠檬酸 $C_1-C_8$ 烷基酯和环氧化的植物油组成。

15. 根据权利要求3所述的装饰性多层表面覆盖物,包含对于100重量份的该聚合物共混物从0.01至3重量份的抗氧化剂,所述抗氧化剂是单独的受阻酚型抗氧化剂或者受阻酚型抗氧化剂和亚磷酸酯型抗氧化剂的混合物。

16. 根据权利要求3所述的装饰性多层表面覆盖物,其中该耐磨层不含聚氯乙烯。

17. 根据权利要求3所述的装饰性多层表面覆盖物,其包含

- 与该耐磨层的底部表面接触的印刷层,
- 与该印刷层的顶部表面接触的芯层,
- 与该芯层的底部表面接触的背衬层,

其中所述背衬层、芯层和印刷层中的至少一个包含聚乳酸和/或一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物和/或一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物。

18. 根据权利要求3所述的装饰性多层表面覆盖物,其包含在该耐磨层的顶部表面上的交联的顶层,所述顶层包含聚氨酯链。

19. 根据权利要求18所述的装饰性多层表面覆盖物,其中该交联的顶层包含一种或多种类型的微米级颗粒和/或一种或多种类型的纳米级颗粒。

20. 根据权利要求3所述的装饰性多层表面覆盖物,其包括压花结构。

21. 根据权利要求1所述的装饰性多层表面覆盖物,所述聚合物共混物包含按重量计从25%至75%的聚乳酸(i)。

22. 根据权利要求1所述的装饰性多层表面覆盖物,所述聚合物共混物包含按重量计从

30%至70%的聚乳酸(i)。

23. 根据权利要求1所述的装饰性多层表面覆盖物,所述聚合物共混物包含按重量计从75%至25%的一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物(ii)或者一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物和一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物(iii)的混合物。

24. 根据权利要求1所述的装饰性多层表面覆盖物,所述聚合物共混物包含按重量计从70%至30%的一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物(ii)或者一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物和一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物(iii)的混合物。

25. 根据权利要求1所述的装饰性多层表面覆盖物,其中所述装饰性多层表面覆盖物为装饰性多层地板覆盖物。

26. 一种用于制备根据权利要求1至25中任一项所述的装饰性多层表面覆盖物的方法,该方法包括以下步骤:

a) 在包括在140°C与240°C之间的温度下熔融混合这些耐磨层成分以形成耐磨糊料;

b) 在包括在100°C与200°C之间的温度下使用压延法将步骤a)的该耐磨糊料转化成该耐磨层;

c) 将步骤b)的该耐磨层的底部表面与一个或多个层接触并且粘接,其中所述层中的至少一个包含聚乳酸和/或丙烯酸酯聚合物,所述接触和粘接通过压延法在包括在100°C与220°C之间的温度下进行,以形成装饰性多层堆叠体。

27. 根据权利要求26所述的方法,该方法包括使该耐磨层的顶部表面经受等离子体处理的附加步骤,该处理被调整以提供根据ASTM D2578的至少38mN/m的表面能。

28. 根据权利要求26或27所述的方法,该方法包括使该耐磨层的顶部表面与顶层接触的附加步骤,作为光化照射可辐射固化的涂料组合物的结果,由干燥和/或交联聚氨酯涂料配制品获得所述顶层,所述可辐射固化的组合物包含烯键式不饱和的聚氨酯和一种或多种烯键式不饱和的包含酯、醚或尿烷的低聚物和/或单体。

29. 根据权利要求26至27中任一项所述的方法,该方法包括以下的附加步骤

对步骤c)的该装饰性多层堆叠体进行机械压花

-在施用该可辐射固化的组合物之前,或者

-在交联该可辐射固化的组合物之前。

30. 根据权利要求28所述的方法,该方法包括以下的附加步骤

对步骤c)的该装饰性多层堆叠体进行机械压花

-在施用该可辐射固化的组合物之前,或者

-在交联该可辐射固化的组合物之前。

## 包含聚乳酸的装饰性多层表面覆盖物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含耐磨层的装饰性多层表面覆盖物,所述耐磨层包含聚乳酸和一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物。本发明进一步涉及一种用于生产所述表面覆盖物的方法。

### 背景技术

[0002] 合成地板已经获得广泛的商业接受,并且由各种地板组合物制成,这些地板组合物可以包含各种各样的树脂或树脂的混合物。

[0003] 地板材料必须满足若干技术标准,例如像耐磨性和耐擦伤性,耐污性,在硬度与柔性之间的良好平衡,与附加辅助剂例如像增塑剂、填充剂、UV稳定剂、颜料和着色剂、阻燃剂和抗静电剂的相容性,其易于工业加工的可能性,以及经济上有吸引力的原料成本。

[0004] 尽管诸如贴砖等地板经常被制成单层,但也可以使用表现出不同使用特性的多层施工组合物。

[0005] 典型的多层地板可以含有例如从下到上看到的芯层、着色的和/或印刷的界面层、透明的耐磨层以及有可能地聚氨酯或聚(甲基)丙烯酸酯的额外的顶部耐磨层。这种地板可以任选地与形式稳定元件(例如像,玻璃纤维毡和背衬层)组合。

[0006] 许多当前的合成地板组合物的主要组分是可以以各种形式施用的聚氯乙烯(PVC),例如像增塑的PVC和PVC泡沫。事实上,PVC几乎是广泛用于地板材料中的唯一聚合物。

[0007] 出于环境和其他原因,存在开发用于地板的具有大大减少的氯含量的适当的树脂组合物的持续努力。

[0008] 与PVC装饰性覆盖段有关的生态关注涉及再循环能力或能量回收、挥发性有机物含量水平和重金属稳定剂的使用。

[0009] 来自重金属稳定剂分解的氯化氢和重金属灰是来自与PVC基覆盖材料的制造和安装相关的废料的焚烧的不希望的结果。

[0010] 因此,即使PVC在其到地板覆盖物的应用中提供了优异的机械、隔音和隔热折中,这些覆盖物的制造商一直在寻找其替代物,提供对以下三个关注点的答案:

[0011] -在燃烧时不释放有毒气体,诸如氯气、盐酸、二氧化硫或氮氧化物;

[0012] -具有与现今用PVC获得的特性相同量级的特性,尤其是机械特性和耐火性;

[0013] -能够在现有设备上加工或制造,尤其是通过挤出、压延等。

[0014] 近年来,不含PVC的地板和墙壁覆盖物材料已经变得流行并且已经成为相当多专利的主题,例如像EP 0257796 (B1)、EP 0742098 (B1)、EP 0850272 (B1)、EP1611201 (B1)、US 4,379,190、US 4,403,007、US 4,438,228、US 5,409,986、US 6,214,924、US 6,187,424、US 2011/0305886、JP 2004168860、JP 2002276141、JPH 07125145、JPH 06128402、JP 2000063732、JPH 1148416、JP 2000045187、JPH 0932258、JPS 6092342以及JPH 09302903。

[0015] 鉴于日益增长的环保意识,有利的是,最大程度地替换石油化学塑料并且具有生

态友好的“绿色”材料,如聚乳酸(PLA)作为用于地板应用的一种或多种原料,从而提供具有希望的物理和机械特性的地板。

[0016] PLA(聚乳酸)已经成为大多数商业上成功的生物塑料之一,并且将其引入地板和墙壁覆盖物中已经成为许多专利的主题。

[0017] US 2005/0136259涉及基于聚丙烯交酯的产品,并且更具体地涉及耐久的贴砖或薄片形式的地板覆盖物,这些地板覆盖物由适合于例如在延长的时间段内的国内行人交通和/或其他情形的聚合物的一个或多个层制成。

[0018] US 2010/0015420涉及一种生物层压复合组件,其包括一个或多个生物层压层、非塑料刚性基板以及与该基板和该一个或多个生物层压层接触的粘合剂层。生物层压件是指包括与任选的添加剂、着色剂、填充剂、增强剂、矿物和其他输入组合的衍生自天然或生物组分的材料如聚乳酸的一个或多个薄层。

[0019] US 2013/004751披露了一种使用聚乳酸树脂的地板材料,其包含基础层、在该基础层顶部上形成并且在其上侧上具有印刷图案的印刷层、以及在该印刷层顶部上形成的透明层,其中该基础层、该印刷层、以及该透明层中的一个或多个包括聚乳酸树脂。

[0020] EP 1361039 B1披露了聚合物材料以及由这些聚合物材料制备的产物,这些聚合物材料包括与增塑剂和增容剂组合的聚乳酸基聚合物,并且任选地包括填充剂。该聚合物材料可以包括在约30至约50重量百分比之间的聚氯乙烯、聚乙二醇、聚乙交酯、乙烯-乙酸乙烯酯、聚碳酸酯、聚己酸内酯、聚羟基链烷酸酯和用极性基团改性的聚烯烃如离聚物。该增塑剂典型地是环氧化的植物油或者酯化的并且环氧化的植物油,并且典型地以按重量计在约10%与约50%之间的量存在。包含用一个或多个极性官能团改性的聚烯烃的增容剂典型地以按重量计在约5%与约10%之间的量存在。该材料可以在装饰性表面覆盖物如地板覆盖物中使用,特别是当它呈聚合物薄片的形式时。

[0021] WO 2007/089451和WO 2009/045564涉及一种或多种可生物降解聚合物与按重量计从0.1%至15%的量的一种或多种丙烯酸共聚物的共混物,为了改进所述一种或多种可生物降解聚合物的良好的金属释放特性以及其他改进的特性如熔体强度的目的。例如聚丙烯交酯的一个问题是其差的熔体强度,导致在随后熔融加工中的困难。

[0022] WO 92/04412涉及多羧基酸聚合物(如聚乳酸)以及特征为具有足够数量和分布的亲水基团的其他相容的热塑性聚合物(如共聚醚酯、包含乙烯乙二醇的共聚物和聚烯烃)的共混物的膜,以及这些膜通过熔融加工的生产。

[0023] 用“绿色”替代物代替PVC通常需要接受关于衍生的装饰性表面覆盖物的技术性能的折中。

[0024] 使用聚乳酸作为聚氯乙烯替代物导致过低的熔体粘度,使得观察到在常规加工条件下使用常规设备的压延问题。

[0025] 发明目的.

[0026] 本发明的目的是提供一种装饰性地板和墙壁覆盖物,其包含聚乳酸,该装饰性地板和墙壁覆盖物没有呈现出现有技术的包含绿色聚合物的装饰性表面覆盖物的缺陷。

[0027] 本发明的目的是提供一种包含耐磨层的多层装饰性表面覆盖物,该耐磨层由包含聚乳酸的聚合物共混物制备,其中不同于该耐磨层并且构成该装饰性表面覆盖物的这些层中的至少一个包含生物基聚合物和/或衍生自石油化学产品的聚合物。

[0028] 此外,本发明的目的在于提供一种包含耐磨层的多层装饰性表面覆盖物,该耐磨层包含生物基增塑剂。

[0029] 本发明的进一步目的是提供使用常规加工设备和加工条件的所述多层装饰性表面覆盖物,其中所述装饰性表面覆盖物的特征为与在现有的PVC基装饰性表面覆盖物中已经实现的粘附性可比较的在该耐磨层与下面的层(印刷层)之间的粘附性、以及在该项涂层与该耐磨层之间的粘附性。

## 发明内容

[0030] 本发明披露了一种包含耐磨层的装饰性多层表面覆盖物,所述耐磨层包含聚合物共混物,所述聚合物共混物包含:

[0031] -按重量计从20%至80%、优选按重量计从25%至75%、更优选按重量计从30%至70%的聚乳酸(i);

[0032] -按重量计从80%至20%、优选按重量计从75%至25%、更优选按重量计从70%至30%的一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物(ii)或者一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物和一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物(iii)的混合物;

[0033] 该聚合物共混物中的聚合物的总量代表按重量计100%。

[0034] 本发明的优选实施例披露了以下特征中的一项或多项:

[0035] -该一种或多种包含(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物(ii)选自以下各项的组:

[0036] - (ii.a) 包含按重量计至少60%、优选按重量计至少70%、更优选至少80重量份的(甲基)丙烯酸甲酯的(甲基)丙烯酸酯均聚物或无规(共)聚合物;

[0037] - (ii.b) 该(甲基)丙烯酸酯共聚物是嵌段共聚物,该嵌段共聚物包含甲基丙烯酸酯单元的一个或多个嵌段和丙烯酸酯单元的一个或多个嵌段;

[0038] - (ii.c) 包含按重量计从50%至95%的一种或多种烯烃以及按重量计从5%至50%的一种或多种(甲基)丙烯酸 $C_1-C_8$ 烷基酯的烯烃/(甲基)丙烯酸酯共聚物;

[0039] - (ii.d) 包含按重量计从40%至80%的一种或多种烯烃和按重量计从5%至60%的一种或多种(甲基)丙烯酸 $C_1-C_8$ 烷基酯以及按重量计3%至30%的一氧化碳的烯烃/(甲基)丙烯酸烷基酯/一氧化碳共聚物;以及

[0040] - (ii.a)、(ii.b)、(ii.c)和(ii.d)的混合物。

[0041] -该一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物(ii)选自下组,该组由以下各项组成:

[0042] - (iii.a) 包含按重量计60%或更多、优选70%或更多、更优选80%或更多、最优选90%或更多的乙酸乙烯酯的链烷酸乙烯酯均聚物或共聚物;

[0043] - (iii.b) 包含按重量计60%或更多、优选70%或更多、更优选80%或更多、最优选85%或更多的链烷酸乙烯酯的烯烃/链烷酸乙烯酯共聚物;

[0044] - (iii.c) 包含按重量计40%至80%的一种或多种烯烃、按重量计5%至60%的一种或多种链烷酸乙烯酯以及按重量计3%至30%的一氧化碳的烯烃/链烷酸乙烯酯/一氧化碳共聚物;以及

[0045] - (iii.a)、(iii.b)和(iii.c)的混合物。

[0046] -该耐磨层包含对于100重量份的聚合物共混物从2至100重量份、优选从3至70重量份、更优选从4至55重量份并且最优选从5至40重量份的一种或多种选自下组的增塑剂,

该组由以下各项组成：环己烷二羧酸的二烷基酯；脂肪族二羧酸的二烷基酯；芳香族单羧酸、二羧酸、三羧酸或四羧酸的烷基酯；磷酸低级烷基酯；磷酸低级烷基芳基酯；磺酸烷基酯和生物增塑剂。

[0047] -该耐磨层包含一种或多种选自下组的生物增塑剂，该组由乙酰化的甘油单酯、柠檬酸 $C_1-C_8$ 烷基酯、乙酰柠檬酸 $C_1-C_8$ 烷基酯和环氧化的植物油组成。

[0048] -该耐磨层包含对于100重量份的该聚合物共混物从0.01至3重量份、优选从0.1至20重量份的抗氧化剂，所述抗氧化剂是单独的受阻酚型抗氧化剂或者受阻酚型抗氧化剂和亚磷酸酯型抗氧化剂的混合物。

[0049] -耐磨层不含聚氯乙烯。

[0050] -该装饰性多层表面覆盖物包含：

[0051] -与该耐磨层的底部表面接触的印刷层，

[0052] -与该印刷层的顶部表面接触的芯层，

[0053] -与该芯层的底部表面接触的背衬层，

[0054] 其中所述背衬层、芯层和印刷层中的至少一个包含聚乳酸和/或一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物和/或一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物。

[0055] -该背衬层、该印刷层和该芯层中的至少一个不含聚氯乙烯。

[0056] -该装饰性多层表面覆盖物包含在该耐磨层的顶部表面上的交联的顶层，所述顶层包含聚氨酯链。

[0057] -该交联的顶层包含一种或多种类型的微米级颗粒和/或一种或多种类型的纳米级颗粒。

[0058] -该装饰性多层表面覆盖物包括压花结构。

[0059] 本发明进一步披露了一种用于制备该装饰性多层表面覆盖物的方法，该方法包括以下步骤：

[0060] a) 在包括在140°C与240°C之间的温度下熔融混合这些耐磨层成分以形成耐磨糊料；

[0061] b) 在包括在100°C与200°C之间的温度下使用压延法将步骤a)的该耐磨糊料转化成该耐磨层；

[0062] c) 将步骤b)的该耐磨层的底部表面与一个或多个层接触并且粘接，其中所述层中的至少一个包含聚乳酸和/或丙烯酸酯聚合物，所述接触和粘接通过压延法在包括在100°C与220°C之间的温度下进行，以形成装饰性多层堆叠体。

[0063] 该用于制备所述多层装饰性表面覆盖物的方法的优选实施例披露了以下特征中的一项或多项：

[0064] -该方法包括使该耐磨层的顶部表面经受等离子体处理、优选电晕等离子体处理的附加步骤，该处理被调整以提供根据ASTM D2578至少38mN/m、优选至少40mN/m、更优选至少42mN/m的表面能。

[0065] -该方法包括使该耐磨层的顶部表面与顶层接触的附加步骤，所述顶层由干燥和/或交联聚氨酯涂料配制品获得，优选作为光化照射的结果由交联可辐射固化的涂料组合物获得，所述可辐射固化的组合物包含烯键式不饱和的聚氨酯和一种或多种烯键式不饱和的包含酯、醚或尿烷的低聚物和/或单体。



- [0066] -该方法包括对步骤c)的该装饰性多层堆叠体进行机械压花的附加步骤
- [0067] -在施用该可辐射固化的组合物之前,或者
- [0068] -在交联该可辐射固化的组合物之前。

### 具体实施方式

[0069] 本发明提供了一种装饰性多层表面覆盖物,其包含背衬层、在该背衬层顶部上形成的芯层、在该芯层的顶部上形成的印刷层、以及在该印刷层顶部上形成的透明耐磨层,所述印刷层任选地具有在其顶部表面和/或其底部表面上的印刷图案,其中该耐磨层包括包含PLA和一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物或者PLA和一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物和一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物的聚合物共混物,并且优选地是增塑的。

[0070] 诸位发明人已经发现,将一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物和任选地一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物与PLA组合使得能够在标准PVC条件下压延,而不引入不合适的特性。

[0071] 该地板材料可以进一步包括在该透明耐磨层顶部上形成的表面处理层。

[0072] 本发明的装饰性多层表面覆盖物进一步特征在于,不同于该耐磨层并且构成所述多层表面覆盖物的层的至少一个包含PLA和/或一种或多种丙烯酸酯聚合物。

[0073] 优选地,该耐磨层不含聚氯乙烯。

[0074] 优选地,该背衬层、该芯层和该印刷层中的至少一个不含聚氯乙烯;更优选地,该装饰性多层表面覆盖物不含聚氯乙烯。

[0075] 用于本发明的组合物中的聚乳酸(i) (PLA)是指衍生自2-羟基乳酸酯(乳酸)或丙交酯(环二酯)的热塑性聚酯。亚单元的式是:  $-[O-CH(CH_3)-CO]-$

[0076] 单体  $(CH_3CH(OH)CO_2H)$  的 $\alpha$ 碳是光学活性的,所述单体通过发酵法使用从玉米、土豆等中提取的糖产生。聚乳酸典型地选自下组,该组由以下各项组成:D-聚乳酸、L-聚乳酸、D,L-聚乳酸、内消旋聚乳酸、及其任何组合。

[0077] 总体上PLA被分类为结晶PLA和无定形PLA。无定形特征随外消旋含量的增加而增加。

[0078] 用于本发明的聚合物共混物中的典型的PLA(i)是有可能包括一定的结晶度并且特征为包括在15,000与300,000之间、优选在50,000与250,000之间的数均分子量的无定形树脂。

[0079] 用于本发明的耐磨层的聚合物共混物中的包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物(ii)选自下组,该组由以下各项组成:(甲基)丙烯酸烷基酯均聚物和无规共聚物(ii.a);(甲基)丙烯酸烷基酯嵌段共聚物(ii.b);烯炔/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物(ii.c);烯炔/(甲基)丙烯酸烷基酯/一氧化碳共聚物(ii.d)及其混合物。

[0080] 这些(甲基)丙烯酸烷基酯(共)聚物(ii.a)包含甲基丙烯酸甲酯的均聚物、和/或甲基丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基酯的无规共聚物,所述(甲基)丙烯酸 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基酯选自下组,该组由以下各项组成:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯;所述共聚物含有按重量计至少60%、优选按重量计至少70%、更优选至少

80重量份的甲基丙烯酸甲酯。

[0081] 优选使用聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)。

[0082] 这些(甲基)丙烯酸烷基酯嵌段共聚物(ii.b)包含按重量计从10%至90%、优选按重量计从20%至80%的一个或多个包含甲基丙烯酸烷基酯单体的嵌段,和按重量计从90%至10%、优选按重量计从80%至20%的一个或多个包含丙烯酸烷基酯单体的嵌段。

[0083] 优选地,包含甲基丙烯酸烷基酯的嵌段的玻璃化转变温度(根据ASTM D3418以20°C/分钟的加热梯度通过差示扫描量热法测量的)包括在70°C与110°C之间、更优选在80°C与110°C之间、并且最优选在90°C与110°C之间。包含丙烯酸烷基酯的嵌段的玻璃化转变温度包括在-70°C与-20°C之间、优选在-60°C与-30°C之间、并且更优选在-50°C与-40°C之间。

[0084] 优选地,该(甲基)丙烯酸烷基酯嵌段共聚物是二嵌段共聚物,该二嵌段共聚物包括含有丙烯酸烷基酯单体的嵌段和含有甲基丙烯酸烷基酯单体的嵌段,例如像包括含有丙烯酸正丁酯单体的嵌段和含有甲基丙烯酸甲酯单体的嵌段的二嵌段共聚物。

[0085] 该(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物更优选地是三嵌段共聚物,该三嵌段共聚物包括一个含有丙烯酸烷基酯单体的嵌段和两个含有甲基丙烯酸烷基酯单体的嵌段,例如像包括一个含有丙烯酸正丁酯单体的嵌段和两个含有甲基丙烯酸甲酯单体的嵌段的三嵌段共聚物。

[0086] 这些烯烃/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物(ii.c)包含按重量计从50%至95%的一种或多种烯烃以及按重量计从5%至50%的一种或多种(甲基)丙烯酸 $C_1-C_8$ 烷基酯,其中该一种或多种烯烃由通式 $R_1R_2C=CR_3R_4$ 定义,其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 独立地是氢或含有从1至4个碳原子的烷基,并且优选选自下组,该组由乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、2-甲基-1-丁烯、2,3-二甲基-1-戊烯组成;并且其中这些(甲基)丙烯酸 $C_1-C_8$ 烷基酯选自如在(甲基)丙烯酸烷基酯(共)聚合物(ii.a)中定义的组。

[0087] 优选地,该烯烃/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物是乙烯/丙烯酸甲酯或乙烯/丙烯酸丁酯共聚物。

[0088] 这些烯烃/(甲基)丙烯酸烷基酯/一氧化碳共聚物(ii.d)包含按重量计从40%至80%的一种或多种烯烃和按重量计从5%至60%的一种或多种(甲基)丙烯酸 $C_1-C_8$ 烷基酯以及按重量计从3%至30%的一氧化碳,其中该一种或多种烯烃和该一种或多种(甲基)丙烯酸 $C_1-C_8$ 烷基酯选自如在(ii.c)中定义的组。

[0089] 优选地,该烯烃/(甲基)丙烯酸烷基酯/一氧化碳共聚物(ii.d)是乙烯/丙烯酸乙酯/一氧化碳、乙烯/丙烯酸正丁酯/一氧化碳或乙烯/丙烯酸2-乙基己基酯/一氧化碳共聚物。

[0090] 用于本发明的耐磨层的聚合物共混物中的包含链烷酸乙烯酯的聚合物(iii)选自下组,该组由以下各项组成:链烷酸乙烯酯均聚物和共聚物(iii.a)、烯烃/链烷酸乙烯酯共聚物(iii.b)、烯烃/链烷酸乙烯酯/一氧化碳共聚物(iii.c)及其混合物。

[0091] 这些包含链烷酸乙烯酯的均聚物和共聚物(iii.a)包含一种或多种链烷酸乙烯酯单体,这些单体由通式 $RCOOCH=CH_2$ 定义,其中R是含有从1至20个碳原子的烷基,并且优选选自下组,该组由以下各项组成:甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、辛酸乙酯和硬脂酸乙酯。

[0092] 优选地,这些包含链烷酸乙烯酯的共聚物(iii.a)包含按重量计至少60%、更优选按重量计至少70%、最优选按重量计至少80%或甚至按重量计至少90%的乙酸乙酯。优

选地,该链烷酸乙烯酯聚合物是聚乙酸乙烯酯。

[0093] 这些烯炔/链烷酸乙烯酯共聚物(iii.b)包含一种或多种烯炔和一种或多种链烷酸乙烯酯,其中该一种或多种烯炔是如在(ii.c)中定义的,并且其中该一种或多种链烷酸乙烯酯单体是如在这些链烷酸乙烯酯均聚物和共聚物(iii.a)中定义的。

[0094] 优选地,该烯炔/链烷酸乙烯酯共聚物(iii.b)包含按重量计至少60%、更优选按重量计至少70%、最优选按重量计至少80%、或甚至按重量计至少85%的一种或多种链烷酸乙烯酯,以及40%或更少、优选30%或更少、更优选20%或更少、最优选15%或更少的一种或多种1-烯炔。

[0095] 优选地,该烯炔/链烷酸乙烯酯共聚物(iii.b)是乙烯/乙酸乙烯酯共聚物,该乙烯/乙酸乙烯酯共聚物包含按重量计至少60%、优选按重量计至少70%、更优选按重量计至少80%、最优选按重量计至少85%的乙酸乙烯酯。

[0096] 这些烯炔/链烷酸乙烯酯/一氧化碳共聚物(iii.c)包含按重量计40%至80%的一种或多种烯炔、按重量计5%至60%的一种或多种链烷酸乙烯酯以及按重量计3%至30%的一氧化碳,其中该一种或多种烯炔和该一种或多种链烷酸乙烯酯是如在烯炔/链烷酸乙烯酯共聚物(iii.b)中定义的。

[0097] 优选地,该烯炔/链烷酸乙烯酯/一氧化碳共聚物(iii.c)是乙烯/乙酸乙烯酯/一氧化碳共聚物。

[0098] 根据本发明的装饰性表面覆盖物的耐磨层的聚合物共混物包含:

[0099] -按重量计从20%至80%、优选按重量计从25%至75%、更优选按重量计从30%至70%的聚乳酸(i);

[0100] -按重量计从80%至20%、优选按重量计从75%至25%、更优选按重量计从70%至30%的一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物(ii)或者一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物(ii)和一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物(iii)的混合物。

[0101] 根据本发明的耐磨层的组合物进一步包含多种成分,如增塑剂(优选生物增塑剂)、以及一种或多种添加剂,如改性树脂、热和光稳定剂、阻燃剂,或其任何组合。

[0102] 可以使用能够增塑包含PLA和一种或多种丙烯酸酯聚合物的组合物的任何增塑剂。合适的增塑剂选自下组,该组由以下各项组成:环己烷二羧酸的二烷基酯;脂肪族二羧酸的二烷基酯;芳香族单羧酸、二羧酸、三羧酸或四羧酸的烷基酯;柠檬酸低级烷基酯;磷酸低级烷基酯;磷酸低级烷基芳基酯;磺酸烷基酯和在常规聚氯乙烯应用中使用的其他增塑剂。

[0103] 优选地,这些增塑剂包含多元羧酸的烷基酯、更优选芳香族多元羧酸的烷基酯。

[0104] 优选地,这些增塑剂包含环氧化的或者以其他方式衍生的植物油,例如环氧化的大豆油如环氧化的大豆油酸 $C_1-C_{10}$ 烷基酯、环氧化的亚麻籽油、环氧化的大豆油、环氧化的妥尔油等。

[0105] 优选地,该增塑剂是生态友好的柠檬酸基增塑剂,其包括柠檬酸酯和衍生的植物油的共混物。

[0106] 优选地,该增塑剂是乙酰化的甘油单酯,例如像蓖麻油酸的乙酰化的甘油单酯。

[0107] 对于100重量份的聚合物共混物,该增塑剂典型地以最高达100重量份、优选从2至100重量份、更优选从3至70重量份、最优选从4至55重量份或甚至从5至40重量份的量存在。

[0108] 本发明的耐磨层的组合物进一步包含对于100重量份的聚合物共混物包括在0.01至3重量份之间、优选从0.1至2重量份的量的一种或多种抗氧化剂。

[0109] 用于本发明的装饰性表面覆盖物中的抗氧化剂包含一种或多种位阻酚或者一种或多种位阻酚和一种或多种亚磷酸酯的混合物。

[0110] 优选用于本发明的装饰性表面覆盖物中的位阻酚是二者都由巴斯夫公司 (BASF) 供应的十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基) 丙酸酯 (Irganox<sup>®</sup> 1076); 季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基) 丙酸酯] (Irganox<sup>®</sup> 1010); 以及4,4'-亚甲基-双(2,6-二叔丁基苯酚)。

[0111] 优选用于本发明的装饰性表面覆盖物中的亚磷酸酯是由Addivant<sup>™</sup>供应的三壬基苯基亚磷酸酯 (Weston<sup>®</sup> TNPP); 由巴斯夫公司 (BASF, Ltd.) 供应的三(2,4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯 (Irgafos<sup>®</sup> 168) 以及由妙春实业有限公司 (Everspring Chemical Co., Ltd.) 供应的双(2,4-二叔丁基苯基季戊四醇) 二磷酸酯 (Everfos<sup>®</sup> -626)。

[0112] 本发明的装饰性表面覆盖物的耐磨层可以进一步包含单独使用或作为混合物使用的硬脂酸类型、脂肪酸酯类型、脂肪酸酰胺类型、石蜡烃类型、环烷烃类型、金属皂类型、硅酮类型、聚乙二醇类型以及蜡的一种或多种润滑剂。优选的润滑剂包含硬脂酸类型和硅酮类型润滑剂的混合物。

[0113] 优选的硬脂酸类型润滑剂包括硬脂酸和硬脂酸锌。

[0114] 优选的硅酮类型润滑剂包括包含二甲基硅氧烷单元、甲基氢硅氧烷单元、二苯基硅氧烷单元、苯基甲基硅氧烷单元、二甲基氢硅氧烷单元和三甲基硅氧烷单元的硅氧烷均聚物或共聚物。优选的硅酮是聚二甲基硅氧烷。

[0115] 本发明的装饰性表面覆盖物的耐磨层可以包含对于100份的聚合物共混物最高达10重量份的量的润滑剂, 优选包括在0.5与5重量份之间、更优选在1.5与4.5重量份之间、最优选在2与4重量份之间的量的润滑剂。

[0116] 除该耐磨层之外, 本发明的装饰性多层表面覆盖物还包含背衬层、芯层和印刷层, 各自具有顶部表面和底部表面, 其中该背衬层的顶部表面被粘接到该芯层的底部表面上, 其中该芯层的顶部表面被粘接到该印刷层的底部表面上; 其中该印刷层的顶部表面被粘接到该耐磨层的底层上, 并且其中该耐磨层的顶部表面覆盖有保护性顶涂层。

[0117] 优选地, 该背衬层、该芯层和该印刷层中的至少一个包含PLA。

[0118] 该背衬层、该芯层和该印刷层可以进一步包含:

[0119] -选自下组的一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物, 该组由以下各项组成: (甲基)丙烯酸酯均聚物或无规(共)聚合物; (甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物; 烯炔/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物; 烯炔/(甲基)丙烯酸烷基酯/一氧化碳共聚物;

[0120] -选自下组的一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物, 该组由以下各项组成: 链烷酸乙烯酯均聚物或共聚物; 烯炔/链烷酸乙烯酯共聚物; 烯炔/链烷酸乙烯酯/一氧化碳共聚物;

[0121] -一种或多种烯炔均聚物或共聚物;

[0122] -一种或多种包含极性基团的聚烯炔;

[0123] -包含一种或多种乙烯基芳香族单体的序列和一种或多种烯炔(alkylene)的序列

的一种或多种热塑性弹性体。

[0124] 优选地,该背衬层、该芯层和该印刷层中的至少一个不含聚氯乙烯。

[0125] 用于在该耐磨层的顶部表面上使用的保护性顶涂层配制品可以选自常规用于涂覆聚氯乙烯表面覆盖物的标准聚氨酯配制品。

[0126] 所述标准配制品的实例是二组分溶剂基、水基或无溶剂的聚氨酯配制品,溶剂基空气干燥或可湿固化的单组分配制品和水性聚氨酯分散体,其中干燥和/或交联最后与强制空气条件组合在室温或更高温度下进行。

[0127] 该保护性顶涂层优选由在光化照射的影响下交联包含烯键式不饱和的聚氨酯聚合物和/或一种或多种烯键式不饱和的低聚物和/或单体的可辐射固化的组合物获得,所述低聚物和单体包含一个或多个酯、醚和/或尿烷基团。

[0128] 该可辐射固化的组合物优选包含可辐射固化的水性聚氨酯分散体。

[0129] 任选地使该耐磨层的顶部表面经受等离子体处理、优选电晕等离子体处理,该处理被调整以提供根据ASTM D2578至少38mN/m、优选至少40mN/m、更优选至少42mN/m的表面能。

[0130] 电晕等离子体处理理想地是紧挨着施用聚氨酯顶涂层配制品之前在线进行的。

[0131] 该保护性顶涂层优选包含耐磨颗粒。这些耐磨颗粒优选是透明的并且特征在于至少4、优选至少6、更优选至少8和最优选至少9的莫氏硬度 (Mohs' hardness)。

[0132] 优选地,这些透明的耐磨颗粒是选自下组的材料,该组由以下各项组成: $\alpha$ -氧化铝、电熔刚玉、烧结刚玉、完全退火的氧化铝、溶胶-凝胶刚玉、硅酸铝、玻璃球体、硅砂及其混合物。因此,单个粒级也可以涵盖不同的固体颗粒并且可以由固体颗粒的混合物组成。任选地,使耐磨颗粒经受化学表面处理。用 $\alpha$ -氧化铝、电熔刚玉或完全退火的氧化铝获得了特别好的结果。

[0133] 这些耐磨颗粒的特征为包括在0.2与100 $\mu\text{m}$ 之间、优选在0.5与30 $\mu\text{m}$ 之间、更优选在2与20 $\mu\text{m}$ 之间的平均粒度d50。

[0134] 接触根据本发明的耐磨层的顶部表面的保护性顶涂层可以包含按重量计最高达25%、优选按重量计在0.5%与20%之间的透明耐磨颗粒。

[0135] 本发明提供了一种用于制备所述装饰性表面覆盖物的方法。

[0136] 总体上,使用压延方法,其中以这样的方式将熔融聚合物共混物进料到一系列的两个或更多个加热辊以便产生具有均匀厚度的聚合物层。

[0137] 通过以下方式制备用于制备该耐磨层的热聚合物共混物:在适合的加热的混合器中(例如在双螺杆挤出机或单螺杆挤出机、具有加热的夹套的混料罐、班伯里密炼机、连续混合器、螺条混合器或其任何组合中)在包括在140 $^{\circ}\text{C}$ 与240 $^{\circ}\text{C}$ 之间、优选在160 $^{\circ}\text{C}$ 与220 $^{\circ}\text{C}$ 之间、更优选在170 $^{\circ}\text{C}$ 与210 $^{\circ}\text{C}$ 之间的内部温度下将PLA、一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物和/或一种或多种包含链烷酸乙烯酯的聚合物、一种或多种增塑剂(优选生物增塑剂)、以及一种或多种抗氧化剂、任选地与一种或多种润滑剂和添加剂(例如像阻燃剂和抗静电剂)一起混配以形成共混物。

[0138] 内部温度意指不含PVC糊料的实际温度并且不是用于制备并且加工所述不含PVC糊料的设备的设定温度。

[0139] 然后将该均匀的热物质排放到一个或多个加工机器中,该一个或多个加工机器包

含一系列的两个或更多个加热的辊以产生具有均匀厚度的聚合物层。

[0140] 压延辊的设定温度包括在100°C与200°C之间、优选在120°C与190°C之间、更优选在130°C与180°C之间。

[0141] 该背衬层、芯层和印刷层由熔融混合和熔融压延相应的聚合物共混物、一种或多种增塑剂和任选的颜料、填充剂和添加剂来制备。

[0142] 该印刷层提供有一个或多个印刷物。该一个或多个印刷物可以在该聚合物层的顶部表面上或底部表面上提供。另外一个或多个印刷物可以在所述层的两个表面上提供。

[0143] 可以使用包含一种或多种聚合物和/或低聚物和一种或多种染料和/或颜料的用于PVC应用的标准油墨(如含溶剂的、基于水的或无溶剂的油墨),该一种或多种聚合物和/或低聚物例如选自下组,该组由以下各项组成:聚烯烃、聚(甲基)丙烯酸类、聚酯、聚酰胺、聚氯乙烯、乳胶、聚碳酸酯、聚氨酯、聚醚、醇酸树脂及其混合物。

[0144] 这些油墨组合物是可干燥的和/或可固化的。通过可干燥的油墨组合物,本发明意指任选通过施加热量(如对流热和/或中红外线和/或短红外线)加速的空气干燥。对于可固化的油墨组合物,本发明意指在空气、热量和/或光化辐射的影响下交联。

[0145] 印刷物可以是装饰性设计。该装饰性设计可以是自然的设计和图案,例如木纹图案或石头纹图案。该装饰性设计也可以是幻想设计或图案或照片。

[0146] 印刷物可以从常规的印刷过程获得,例如像胶版印刷、柔版印刷、轮转凹版印刷或数字印刷过程(例如单程和多程印刷)。

[0147] 在包括在25°C与60°C之间、优选在30°C与50°C之间的温度下进行印刷。

[0148] 然后在随后的压延步骤中接触并且粘接该背衬层、芯层、印刷层和耐磨层。

[0149] 压延在以下条件下进行:

[0150] -包括在100°C与200°C之间、优选在120°C与190°C之间、更优选在130°C与180°C之间的温度;

[0151] -包括在2与100m/min之间、优选在10与50m/min之间、更优选在10与20m/min之间的速度。

[0152] 该耐磨层的厚度包括在100至1000 $\mu\text{m}$ 之间、优选在200至700 $\mu\text{m}$ 之间。

[0153] 优选将保护性顶涂层施用于该耐磨层的顶部表面上。该保护性顶涂层优选地是交联的,更优选通过光化照射交联。

[0154] 将可辐射固化的组合物、优选可辐射固化的水性聚氨酯分散体均匀地施用于该装饰性基材的顶部表面上,在包括在25°C与60°C之间、优选在30°C与50°C之间的温度下静置。

[0155] 这些可辐射固化的组合物可以通过本领域普通技术人员已知的任何合适的涂覆方法施用,例如通过直接凹版涂布、反向凹版涂布、胶版凹版涂布(offset gravure coating)、光辊涂布、幕式涂布、喷涂及其组合。直接凹版涂布和光辊涂布是优选的。

[0156] 在水蒸发后,在约100°C的对流烘箱中,将包括聚氨酯顶层的装饰性基材任选地加热到包括在100°C与200°C之间的温度,并且随后在交联之前进行机械压花。

[0157] 对于其中可辐射固化的组合物不是基于水的例如像100%固体或近似100%固体组合物的特定情况,优选将所述组合物施用到装饰性基材上并在压花步骤之后进行交联。

[0158] 机械压花是通过将纹理压制到在顶部包括聚氨酯层的装饰性表面覆盖物中进行的。压花是在包括在10与25 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 之间的压力和包括在100°C与200°C之间、优选在130°C与

200°C之间的表面温度下进行的。

[0159] 用于对基材进行机械压花的装置通常包括冷却的压花辊和可操作地放置在该压花辊内的支承辊,使得在该支承辊与该压花辊之间形成辊隙,由此基材可以穿过辊隙并且接合该压花辊用于赋予机械压花图案。该装置进一步包括能够在对基材进行压花时量化机械压花图案的轮廓仪。

[0160] 通常,从机械压花获得的纹理的特征为包括在约10至100µm之间的深度、包括在约125至400µm之间的宽度、包括在约5至40度之间的壁角度(相对于表面的角度)和每cm约4至20个特征的频率。

[0161] 包括未固化的聚氨酯涂层的压花的装饰性基材随后被冷却到包括在30°C与70°C之间、优选在30°C与60°C之间的温度,并经受光化辐射以形成装饰性基材覆盖物。

[0162] 光化辐射可以通过暴露于例如紫外线(UV)辐射的光化辐射来施用,其具有的波长为例如250nm至600nm,从例如中压和高压汞蒸汽灯、激光、脉冲灯(闪光灯)、卤素灯、准分子发射器、LED灯获得。

[0163] 另一方面,光化辐射包括用在例如150-300keV下的高能电子束(EB)的轰击。

[0164] 已经观察到,在该耐磨层与该印刷层之间的结合强度与当前包含聚氯乙烯的表面覆盖物的包含PVC的层之间的结合强度相当。

[0165] 还已经观察到,在该耐磨层与该交联的顶层之间的结合强度与包含聚氯乙烯的层与交联的包含聚氨酯的层之间的结合强度相当。

[0166] 在本发明的层之间的结合的特征为根据ISO 24345:12(弹性地板覆盖物-耐剥离性的确定(Resilient floor coverings-determination of peel resistance))的超过50N/5cm的剥离强度。在该印刷层与该芯层之间测量了剥离强度的类似值。

[0167] 实例

[0168] 以下说明性实例仅仅旨在举例说明本发明,而并非意欲限制或以其他方式限定本发明的范围。

[0169] 表1说明了根据本发明(实例1至15)连同对比实例16至19的印刷层的组成和粘附性能

成分	实例															对比实例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
聚乳酸	30	20	80	75	70	50	30	50	25	30	60	30	25	20	20	85	90	15	10
(甲基)丙烯酸酯	70	80	20	25	30	30	40	25	75	30	40	70	75	80	80	15	10	85	90
链烷酸乙酯						20	30	25		40									
增塑剂	5	40	15	15	25	20	40	10	10	10	30	35	35	40	55	30	30	30	30
加工 - 熔体强度																			
优异的					X	X	X			X	X	X							
良好的				X				X	X				X	X	X				
中等的	X	X	X																
差的																X	X	X	X

[0171] 表1

[0172] 在表1中,该聚合物共混物的热塑性聚合物的总和等于100份。

[0173] 增塑剂的量以对于100份的聚合物共混物的份数表示。

[0174] 实例1至15是根据本发明的;实例16至19是对比的。

[0175] 所有实例和对比实例包含对于100份的聚合物共混物0.3份的抗氧化剂。该抗氧化剂是Irganox 1010、Irganox 1076或二者的1/1混合物。

[0176] 所有实例和对比实例包含0.8份的硬脂酸类型润滑剂(来自欧林公司(Olean)的Radiacid® 444);此外,实例1包含1份的硅酮类型润滑剂(来自瓦克化学公司(Wacker Chemie)的Wacker® AK 100000)。

[0177] 聚乳酸是来自萘琪沃克公司(NatureWorks)的Ingeo™ (4043D或4060D)。

[0178] 该包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物((甲基)丙烯酸酯均聚物或无规(共)聚合物)是用于实例2、5、6、8、12、16和18的来自钟渊公司(Kaneka)的Kane ACE® PA-210,用于实例3、4、10、13和14的来自钟渊公司的Kane ACE® PA-211和/或Kane ACE® PA-210,以及用于实例7、11、15、17和19的来自LG化工公司(LG Chemicals)的PA 910。

[0179] 在实例1中,该包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物是包含按重量计30%的来自LG化工公司的PA 910以及按重量计70%的来自杜邦公司(Dupont)的Vamac® D(烯炔/(甲基)丙烯酸酯共聚物)的混合物。

[0180] 在实例9中,该包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物是包含按重量计66.6%的来自钟渊公司的Kane ACE® PA-210以及按重量计33.3%的来自杜邦公司的Elvaloy® 441HP(烯炔/(甲基)丙烯酸酯/一氧化碳共聚物)的混合物。

[0181] 该包含链烷酸乙烯酯的聚合物是用于实例6的来自瓦克公司的Vinnex® 2510(包含按重量计至少60%的乙酸乙烯酯的链烷酸乙烯酯聚合物),用于实例7的来自瓦克公司的Vinnex® 2525(包含按重量计至少60%的乙酸乙烯酯的链烷酸乙烯酯聚合物),用于实例8的来自朗盛公司(Lanxess)的Levapren® 900(包含按重量计90%的乙酸乙烯酯的烯炔/链烷酸乙烯酯共聚物),以及用于实例10的包含按重量计25%的来自瓦克公司的Vinnex® 2525和按重量计75%的来自杜邦公司的Elvaloy® 742(烯炔/链烷酸乙烯酯/一氧化碳共聚物)的混合物。

[0182] 在这些聚合物共混物中引入的增塑剂是用于实例8和13的来自永本兹劳尔公司(Jungbunzlauer)的Citrofol® AII(乙酰柠檬酸C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基酯),用于实例10和15的来自永本兹劳尔公司的Citrofol® BII(乙酰柠檬酸C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基酯),用于实例2、3、16和18的来自丹尼斯克公司(Danisco)的Grinsted® Soft-N-Safe(乙酰化的甘油单酯),用于实例12和14的来自伊士曼公司(Eastman)的Eastman™ TOTM增塑剂(芳香族三羧酸的三烷基酯),用于实例5的来自朗盛公司的Disflamoll® DPO(磷酸低级烷基芳基酯),用于实例6和9的来自巴斯夫公司的Plastimoll® DOA(芳香族二羧酸的二烷基酯),用于实例7和11的来自加拉塔化工公司(Galata Chemical)的Drapex® 3.2(环氧化的植物油),以及用于实例1、4、17和19的来自加拉塔化工公司的Drapex® 6.8(环氧化的植物油)。



[0183] 根据表1,似乎根据本发明的聚合物共混物(实例1至15)的特征为中等至优异的熔体强度,并且允许在现有设备上根据常规加工条件进行顺利且没有问题的加工。

[0184] 相反,不是根据本发明的聚合物共混物(实例16至19)不具有熔体强度并且不允许压延加工。

[0185] 通过在挤出机中在170°C的温度下熔融混合并在辊磨机中在170°C的温度下压延来制备厚度为0.5mm的聚合物层。

[0186] 在热压/冷压步骤中在160°C下在大约4巴的压力下将包括包含按重量计20%的聚乳酸、按重量计10%的聚乙烯醇缩丁醛、按重量计35%的包含(甲基)丙烯酸酯的聚合物和按重量计35%的包含链烷酸乙烯酯的聚合物的聚合物共混物的(0.25mm的)的印刷层粘合到该耐磨层的底部表面上,随后冷却至25°C。

[0187] 与其中测量了低于50N/5cm的剥离强度的对比实例16至19相反,对于实例1至15,根据ISO 24345:12测量了超过50N/5cm的剥离强度。

[0188] 在实例1至15和对比实例16至19的耐磨层上,在具有包括在10 $\mu$ m与12 $\mu$ m之间的干涂层厚度的条件下通过光辊涂布工艺施用了具有如表2中的组成的可辐射固化的水性聚氨酯分散体。

	组分	按重量计%
[0189]	UV-PUD	75.2
	pH 稳定剂	0.2
	流变剂	0.5
[0190]	消光剂	2.9
	消泡剂	0.8
	润湿剂	1.3
	光引发剂	1.9
	活性稀释剂	6.0
	磨料颗粒	6.5
	水	4.7

[0191] 表2

[0192] 在表2中:紫外线可固化的聚氨酯分散体是来自拜耳公司(Bayer)的 Bayhydrol<sup>®</sup> UV 2720/1XP,其特征在于40%的固体含量;pH稳定剂是来自伊士曼公司的 Advantex<sup>®</sup>胺;消光剂是来自Deuteron的 Deuteron<sup>®</sup>MK和来自赢创公司(Evonik)的 Acematt<sup>®</sup>TS 100的55/45混合物;消泡剂是来自帝斯曼涂料树脂公司(DSM Coating Resins)的 Neocryl<sup>®</sup> AP 2861;润湿剂是来自毕克化学公司(Byk Chemie)的 Disperbyk<sup>®</sup> 190和 Byk<sup>®</sup>-348的69/31混合物;光引发剂是来自宁柏迪公司(Lamberti)的 Esacure<sup>®</sup>KIP100F;活性稀释剂是来自阿科玛公司(Arkema)的SR 259(聚乙二醇200二丙烯酸酯)和SR 238(己二醇二丙烯酸酯)的68/32混合物并且磨料颗粒是来自伊美瑞公司(Imerys)的 Alodur<sup>®</sup>ZWSK F 320。

[0193] 将可辐射固化的聚氨酯分散体施用在约50°C下静置的耐磨层的电晕处理的顶部

表面上。

[0194] 在蒸发水后,在约100℃的对流烘箱中,使包含未固化的烯键式不饱和聚氨酯树脂的耐磨层在约15kg·cm<sup>-2</sup>的压力下进行机械压花,同时在约160℃的温度下静置并且随后经受由160W/cm中压汞蒸气UV-灯(辐深紫外线系统公司(Fusion UV Systems Ltd))发射的紫外线的照射持续6秒钟,其中总UV剂量为1500mJ/cm<sup>2</sup>,同时在40℃的温度下静置。

[0195] 通过横切测试根据ISO 2409-2013 09E2“用于通过横切测试测量粘附性的标准测试方法(Standard Test Method for Measuring Adhesion by the Cross-Cut Test)”来评估聚氨酯顶涂层与耐磨层的顶部表面的粘附性。

[0196] 使用包括6个边缘的多-横切切割器以限定方式以直角将涂层切割出一系列数个切口,其中切割距离为2mm。

[0197] 通过检查将涂层从基底材料剥离(沿着切割边缘和/或完整的正方形)的方式和借助于评价表进行比较来视觉上评价获得的正方形图案(网格)。

[0198] 还通过胶带测试根据ASTM D3359-09E2“用于通过胶带测试测量粘附性的标准测试方法(Standard Test Method for Measuring Adhesion by the Tape Test)”来评估聚氨酯顶涂层与耐磨层的顶部表面的粘附性。

[0199] 对于正方形图案的切口,如根据ISO 2409-2013进行的,然后将25.4mm宽Tesa Scotch 4124压敏胶带牢固地施用并且迅速去除。

[0200] 在去除压敏胶带之后,通过检查将涂层从基底材料剥离(沿着切割边缘和/或完整的正方形)的方式和借助于评价表进行比较来视觉上评价所得的正方形图案。

[0201] 对于两种测试,ISO 2409-2013和ASTM D335909E2,应用以下评价标准:

[0202] -等级5:切口的边缘是完全光滑的;没有网格的正方形脱离。

[0203] -等级4:在相交处小的涂层薄片脱离;小于5%的区域受影响。

[0204] -等级3:沿着边缘并且在切口相交处小的涂层薄片脱离。受影响的区域为网格的5%至15%。

[0205] -等级2:涂层沿着边缘和在正方形的一部分上成片剥落。受影响的区域为网格的15%至35%。

[0206] -等级1:涂层沿着切口边缘以大条带的形式成片剥落并且整个正方形脱离。受影响的区域为网格的35%至65%。

[0207] -等级0:比等级1更坏的成片剥落和脱离。

[0208] 对于根据本发明(实例1至15)的耐磨层,对于横切测试和胶带测试二者来说,记录了在4.5与5之间的等级值。

[0209] 对于对比实例(实例16至19)的耐磨层,对于横切测试和胶带测试二者来说,记录了在3与4之间的等级值。

[0210] 横切测试和胶带测试在10个不同的样品上进行。