



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 164647

(51) Int. Cl.³ B 32 B 27/00, 27/18,
D 06 N 7/00

(21) Patentsøknad nr. 841605
(22) Inngivelsesdag 18.04.84
(24) Løpedag 18.04.84
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver EUROFLOOR SA,
Rue Neuve,
LU-9501 Wiltz,
LU.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 26.10.84
(44) Utlegningsdag 23.07.90

(72) Oppfinner JEAN-FRANCOIS COURTOY, Wiltz,
DANIEL MARCHAL, Esch sur Alzette,
LU.

(74) Fullmektig Onsagers Patentkontor AS, Oslo.

(30) Prioritet begjært 25.04.83, LU, nr. 84766,
11.08.83, LU, nr. 84957.

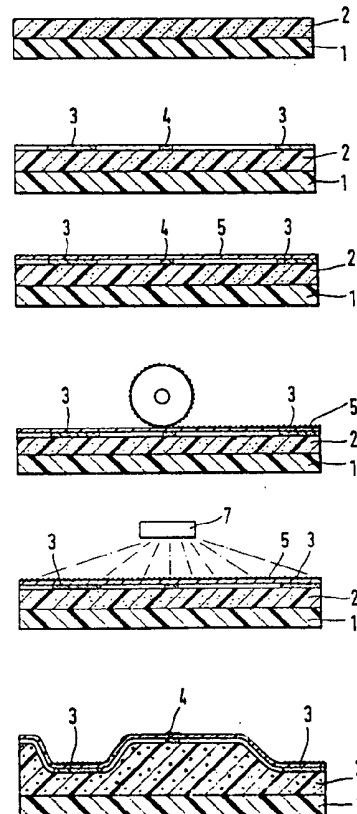
(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE TIL Å OPPNÅ MATTE OG GLATTE
SONER PÅ ET SYNTETISK BELEGG.

(57) Sammendrag

På et skumbart eller ikke-skumbart underlag avsettes, ved en første sone (3), et overtrekk eller trykk som inneholder i det minste en bestrålningsinitiator for polymerisasjon, og ved en annen sone (4) et overtrekk som baserer seg på en fornettbar monomer, en forgeleringsbehandling og i det minste en lokal slipebehandling, idet der fremskaffes polymerisasjon av overtrekket ved den første sone ved bestrålningsinitiering for derved å fikserte denne sonens utseende og idet der deretter utføres en geleringsbehandling ved bevirking av fluidisering av fennisset, hvilket får det slipte utseende i den ikke-fornettede sone til å forsvinne, og som også kan bevirke en ekspansjon. Fremgangsmåten finner anvendelse ved produksjon av veggkledninger og gulvbelegg.

(56) Anførte publikasjoner

USA (US) patent nr. 4187131.



Den foreliggende oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte som har til hensikt å oppnå soner og glatte soner på et syntetisk belegg, mer spesielt et gulvbelegg eller en veggkledning basert på PVC.

Hovedandelen av plastbelegg oppviser ikke på deres overflate en tilstrekkelig forskjell mellom blankhet og matthet til å gi visse soner av overflaten et spesielt utseende. De nevnte soner kan f.eks. være et mønster som påføres ved trykking på belegget eller en imitasjon av en skjøt i tilfellet av et belegg som er en etterligning av et keramisk flisegulv.

I US patentskrift 4.273.819 oppnår man mattering av skjøtene mellom flisene av imiterte keramikkfliser, ved tilsetning av en vinylmonomer og en termisk initiator til hele overflateskiktet og varmesliping av denne overflate. Trykkskiktet som inneholder en katalysator som senker nedbrytningstemperaturen hos den termiske initiator, bibeholder det matte (slipte) utseende, mens de andre soner mister sin oppskrapte eller slipte virkning under gelering.

Denne fremgangsmåte er beheftet med den ulempe at den i høy grad er avhengig av slipetemperaturen. Dersom temperaturen er bare litt for høy, eksisterer der en fare for initiering av en fornetting over hele produktets overflate og bibeholdelse av et matt utseende over hele produktet. På den annen side gir en altfor lav temperatur ikke noe matt utseende, selv ikke ved skjøtene. Idet man har gitt kinetikken for nedbrytningen av initiatoren, vil en altfor lang slipetid selv ved den riktige temperatur medføre fare for presentasjon av det samme problem (nemlig fullstendig sliping).

En annen teknikk som også gjør det mulig å oppnå en matt/blank virkning, er beskrevet i FR patentpublikasjon 2.531.009.

Den foreliggende oppfinnelse skaffer en forbedret fremgangsmåte for å oppnå matte og glatte soner på et syntetisk beleggs overflate, uavhengig av slipe- eller geleringstemperatur og uavhengig av slipetiden.

I henhold til den foreliggende oppfinnelse oppnåes denne

164647

2

hensikt ved fremskaffelsen av en prosess som er kjennetegnet ved at det på et skumbart eller ikke skumbart underlag lokalt utfelles minst ett overtrekk eller -trykk som inneholder minst én bestrålingsinitiator for polymerisasjon og på hele flaten til underlaget minst ett overtrekk eller belegg basert på en fornettbar monomer, at en forgelering av det oppnådde produkt gjennomføres etter den andre utfelling ved en temperatur som er lavere enn temperaturen for dekomponering og svekning av bestanddelen i produktet, og at det i hvert fall lokalt gjennomføres en slipeoperasjon, at bare belegget som inneholder den fornettbare monomer polymeriseres ved bestrålingsinitiering på den flate som dekker bestrålingsinitiatoren for å fikse utseende ved fornetting og at deretter en gelering gjennomføres som ved å bevirke fluidisering av det ikke fornettede belegg, bevirker at det slippede utseende på den ikke fornettede plate forsvinner og at eventuelt en ekspansjon gjennomføres.

Ved uttrykket "bestrålings"-initiator skal der forstås en hvilken som helst passende initiator som spaltes eller modifiseres ved energibestråling, f.eks. ved hjelp av ultrafiolette stråler for dannelsen av frie radikaler eller ioner som er nødvendig for kjedeforplantning i en polymerisasjonsreaksjon.

I henhold til en foretrukken utførelsesform for den foreliggende oppfinnelse vil et fargestoff eller et drøymiddel som inneholder en ultrafiolett polymerisasjonsinitiator bli avsatt på et skumbart eller ikke-skumbart underlag i det minste ved en første sone.

På denne måte er det mulig å initiere polymerisasjon lokalt, dvs. i det området hvor den ultrafiolette initiator er avsatt etter slipning for å gjøre overflaten av den første sone stivere og bibeholde det matte utseende av denne flate under de påfølgende operasjoner.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen innebærer også den fordel at den tillater slipning av hele overflaten uten at det er nødvendig å fremskaffe en spesiell slipevalse som styres i henhold til designen eller dekorasjonen på belegget, fordi sonen som ikke er polymerisert etter slipningen, vil bli fluidi-

sert under den etterfølgende geleringsbehandling og vil bli glatt ved overflatespenning.

Som eksempler på monomerer som passer for utførelse av den foreliggende oppfinnelse kan følgende sammensetninger nevnes (uten at denne opprømsing innbefatter noen begrensning): etylen-glykoldimetakrylat, etylenglykoldiakrylat, dietylenglykoldi-metakrylat, dietylenglykoldiakrylat, dietylenglykoldimetakrylat, trietylenglykoldiakrylat, tetraetylenglykoldimetakrylat, tetra-etylendiakrylat, polyetylenglykoldimetakrylat, polyetylenglykol-diakrylat, 1,3-butylenglykoldimetakrylat, 1,4-butylenglykoldi-metakrylat, 1,3-butylenglykoldiakrylat, 1,4-butylenglykoldi-akrylat, 1,6-heksandioldimetakrylat, 1,6-heksandioldiakrylat, neopentylglykoldiakrylat, neopentylglykoldimetakrylat, (etoksy-latert) bis-fenol-A-metakrylat, divinylbenzen, divinyltoluen, trimetylolpropantrimetakrylat, trimetylolpropantriakrylat, penta-erytritoltiakrylat, glyceryltrimetakrylat, pentaerytritoltet-rakrylat og pentaeryttritoltetrametakrylat.

Til disse sammensetninger som har i det minste to for-plantingssteder, kan der tilsettes en viss mengde av monomere sammensetninger som innbefatter ett forplantingssted.

Spesielt foretrukne sammensetninger er 1,4-butylenglykol-dimetakrylat og trimetylolpropantrimetakrylat.

I det tilfelle hvor der ønskes en matt virkning i området for skjøtene i belegget som imiterer keramikkfliser, vil det fargestoff som inneholder bestrålningsinitiatoren, også inneholde en ekspansjonsinhibitor.

I tilfellet hvor der ønskes en matt virkning i området for et mønster som påføres en skummet sone, kan fargestoffet eller drøyemiddelet selvsagt ikke inneholde ekspansjonsinhibitoren.

Det er spesielt mulig å bruke vanlige ekspansjonsinhi-bitorer, fortrinnsvis trimellitikanhydrid (TMA).

I tilfellet av ultraviolet polymerisasjonsinitiator blir der fortrinnsvis benyttet 2 hydroxy-2-metyl-1-fenyl-propan-1-on eller 1-(4-isopropylfenyl 1)-2-hydroxy-2-metyl-propan-1-on (markedsføres av Merck med varebetegnelsene "DAROCUR" 1173 og "DAROCUR" 1116) i mengder på 1-50%, fortrinnsvis i størrelsesorden 20 vektprosent av fargestoffet eller drøyingsmiddelet.

Andre sammensetninger, som f.eks. de følgende, kan også

benyttes (uten at denne opprømsing innbefatter noen begrensning): benzofenon, 2-kloro-tioksanton, 2-metyl-tioksanton, 2-isopropyl-tioksanton, benzoin, 4,4'-dimetoksybenzoin, benzoinetyleter, benzoinisopropyleter, benzyldemetylketal, 1,1,1-trikloro-acetofenon, 1-fenyl-1,2-propandion-2-(etoksykarbonyl)-oksim, dietoksyacetofenon, dibenzosuberone, "Darocur" 1398, "Darocur" 1174 og "Darocur" 1020.

Bruken av i det minste to forskjellige bestrålningsinitiatorer i en og samme sone eller i forskjellige soner og i forskjellige skikt, ligger også innenfor oppfinnelsens ramme.

Overtrekket som inneholder de fornettbar monomerer inneholder 1-50%, fortrinnsvis ca. 11% referert til vekt av monomer som innbefatter i det minste to kjedeforplantningssteder passende blandet med monomerer som inneholder ett kjedeforplantningssted.

Oppfinnelsen vil nå bli beskrevet i detalj under henvisning til den vedføyde tegning.

Fig. 1 anskueliggjør det underlag som benyttes for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Fig. 2 anskueliggjør det første trinn i fremgangsmåten.

Fig. 3 viser belegget etter at den annen sone er blitt overtrukket.

Fig. 4 viser slipetrinnet.

Fig. 5 viser bestrålningsinitieringen av polymerisasjonen.

Fig. 6 viser det ferdige produkt.

Det skal gjøres oppmerksom på at den følgende beskrivelse tatt i forbindelse med spesielle foretrukne utførelsesformer for oppfinnelsen bare blir gitt som et eksempel og er ikke på noen måte begrensende for den foreliggende oppfinnelses omfang. Fremgangsmåten vedrørende mattering anvendt på relieffprodukter fremskaffet ved silketrykkmetoden, vil også falle innenfor den foreliggende oppfinnelses ramme.

I henhold til en variant av oppfinnelsen er et også mulig å fullføre glattingen ved overflatespenning som opptrer under geleringen enten ved utførelse av en mekanisk glattebehandling med en valse, eller ved utførelse av en - fortrinnsvis svak - varmeslipesoperasjon.

Det ligger også innenfor oppfinnelsens ramme å utsette

produktet for infrarød bestråling ved slutten av behandlingen, f.eks. når produktet forlater ekspansjonsovn, for derved å bidra til den operasjon som går ut på å glatte produktets overflate.

En ytterligere utførelsesform går ut på i den hensikt å forenkle operasjonene ved fremskaffelsen av gulvbelegget eller veggkledningen og muliggjøre initieringen av fornettingstrinnene forskjellige fra hverandre, at den annen sone kan initieres direkte eller ved hjelp av et middel til energioverføring ved stråling, slik at hver av initieringstrinnene kan utløses ved en fysisk-kjemisk effekt som er spesiell for trinnet. På denne måte blir det mulig å separere polymerisasjonsinitieringen i de aktuelle soner i henhold til de initiatorer og/eller fysisk/kjemiske initieringsvirkninger som blir benyttet, slik at den polymerisasjonsinitieringsenergi som fremskaffes ved stråling i en første sone, ikke gjør det mulig å initiere polymerisasjonen av den annen sone.

Denne separering av virkningene gjør det således mulig å polymerisere en sone og fiksure utseendet av denne, og deretter polymerisere den annen sone uten forringelse av den første soner utseende.

Fordelaktig kan initieringen av polymerisasjonen av den annen sone ved direkte stråling eller ved en energioverføringsinnretning utføres ved hjelp av X-stråler ved en elektronstråle eller gammautstråling.

For at energioverføringsinnretningen eller -middelet skal være i stand til å utøve sin fulle virkning, må den virke på et produkt hvor der sikres tilstrekkelig mobilitet av de fornettbare monomerer.

Denne betingelse realiseres best ut ifra et industrielt synspunkt ved oppvarming av produktet i en ovn, fortrinnsvis i den ovn hvori geleringen og/eller eventuelt ekspansjon blir utført på vanlig måte, eller umiddelbart etter at produktet forlater ovnen når produktet fremdeles har en tilstrekkelig høy temperatur.

På denne måte vil polymerisasjonen i den første sone kunne utføres ved hjelp av teknikker som er beskrevet ovenfor og deretter kan polymerisasjonen i den annen sone fremskaffes ved passende fysisk-kjemiske midler, og dette kan utføres uten

vesentlige modifikasjoner ved eksisterende produksjonslinjer for gulvbelegg.

De monomerer som benyttes, de lokaliserte påføringsteknikker i de forskjellige soner og generelt den totale teknologiske prosess, er make, mutatis mutandis, til det som er beskrevet ovenfor.

Den teknikk som benyttes for utførelse av initiering i den annen sone ved strålingsorganer under bruk av trimetylolpropantrimetakrylat som monomeren, kan være den som er beskrevet f.eks. av Salmon og Loan, J. i Appl. Polym. Sci. 16, 671 (1972).

For praktisk utførelse av teknikker som innbefatter bruken av elektronstråler, er det spesielt mulig å benytte det "ELECTROCURTAIN"-apparat som fremstilles av Ateliers de Charmilles (Energy Sciences International) i Geneve (Sveits), under bruk av tilstrekkelig energi for inntrengning i en dybde av laget som ikke skal fornettes, f.eks. ved bruk av energi i størrelsesorden 175 KV for doser av 2 Mrad.

EKSEMPEL 1

Fortrinnsvis består underlaget av et substrat 1 og et belegg 2 som omfatter en skumbar plastisol i en mengde av 500 g/m². På dette skumbare plastisolbelegg er der (fig. 2) i ett eller flere trinn ved en første sone og i henhold til en dekorasjon som er en imitiasjon av et flisekjøtemønster 3, påført et vanlig fargemiddel som inneholder en ekspansjonsinhibitor og ca. 20% av den ultrafiolette initiator "DAROCUR" 1173 eller 1116, og, i henhold til et hvilket som helst ønsket dekorativt mønster 4, påført et fargemiddel som inneholder en ultrafiolett initiator. Det er selvsagt at fargestoffet kan erstattes av et drøymiddel (dvs. en oppløsning uten fargestoff eller pigment) avhengig av den dekorative virkning som det er ønsket å oppnå. Fordelaktig kan denne påføring (av fargestoff eller drøymiddel) bli utført ved en fotograveringsstrykketeknikk.

Deretter blir der over hele overflaten påført (fig. 3) et transparent plastisolbelegg som tjener som slitebelegg 5, idet dette belegg inneholder en akrylisk monomer ("ROCRYL" 980) eller en annen monomer som er forenelig med den valgte initiator. Deretter blir der utført forgelering ved en temperatur som

er vanlig for denne type operasjoner, dvs. ved mellom 100 og 160°.

Fig. 4 viser det trinn som går ut på å slipe hele overflaten ved hjelp av en slipevalse ved en temperatur som er vanlig for denne type operasjon, dvs. ved en temperatur over 100°C, under et trykk som er avhengig av den grad av matthet man ønsker. Forgeleringen og slipetrinnene kan utføres i ett eneste trinn under bruk av en tilstrekkelig oppvarmet slipevalse.

Ved passering under en lampe 7 (fig. 5), som avgir ultrafiolett lys, blir det mulig å fornette den sone som inneholder den ultrafiolette initiator, slik at den (slipte) tilstand av denne sone blir fiksert ved fornetting.

Deretter blir produktet ført gjennom en ovn ved ca. 200°C i fra 1 til 2,5 minutt, idet man her tar sikte på å ekspandere det skumbare belegg 2 i de områder som ikke inneholder en ekspansjonsinhibitor, slik at den sone som ikke er blitt polymerisert under den ultrafiolette initiering, vil bli underkastet gatering og fluidisering, hvilket har den virkning at den slipte overflate gattes ut, samtidig som den sone som er blitt slipt og fornettet under den ultrafiolette initiering, bibeholder sin slipte (matte) tilstand. Det produkt som er vist på fig. 6, blir resultatet.

EKSEMPEL 2

Prosedyren ifølge eksempel 1 ble fulgt, men PVC-materialet ble erstattet med en kopolymer av vinylklorid (95%) og vinylacetat (5%), idet alle de andre komponenter forble som før.

Følgende sammensetning ble brukt:

	Vektdeler
- VC/VA kopolymerharpiks inneholdende 5% vinylacetat	100.00
- Stabilisator (barium/zink)	3.00
- Monomer (trimetylolpropan-trimetakrylat)	20,00
- Myknere	57,00
- Utluftningsmiddel	3,3

164647

8

Forgelering blir fordelaktig utført på en valse ved 130°C, idet denne temperatur til og med kan overskrides, avhengig av fremføringshastigheten av produktet.

Det er funnet at denne sammensetning gjør det mulig å oppnå en bedre gelering og en bedre glatting.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte til å oppnå matte soner og glatte soner på et syntetisk belegg,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det på et skumbart eller ikke skumbart underlag lokalt utfelles minst ett overtrekk eller -trykk som inneholder minst én bestrålingsinitiator for polymerisasjon og på hele flaten til underlaget minst ett overtrekk eller belegg basert på en fornettbar monomer, at en forgelering av det oppnådde produkt gjennomføres etter den andre utfelling ved en temperatur som er lavere enn temperaturen for dekomponering og svekning av bestanddelen i produktet, og at det i hvert fall lokalt gjennomføres en slipeoperasjon, at bare belegget som inneholder den fornettbare monomer polymeriseres ved bestrålingsinitiering på den flate som dekker bestrålingsinitiatoren for å fiksere dens utseende ved fornetting og at deretter en gелering gjennomføres som ved å bevirke fluidisering av det ikke fornettede belegg, bevirker at det sligte utseende på den ikke fornettede plate forsvinner og at eventuelt en ekspansjon gjennomføres.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det som bestrålingsinitiator for polymerisasjonen benyttes en ultrafiolett polymeriseringsinitiator som påføres i et fargemiddel eller et drøymiddel.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det som ultrafiolett initiator benyttes enten 2 hydroxy-2- metyl-1-fenyl-propan-1-on eller 1-(4-isopropylfenyl 1)-2-hydroxy-2-mentyl-propan-1-on.

4. Fremgangsmåte ifølge et av de foranstående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at i hvert fall belegget, dvs. overtrekket eller -trykket som inneholder bestrålingsinitiatoren også inneholder en inhibitor for ekspansjon av underlaget, og spesielt trimelittisk anhydrid (TMA).

164647

10

5. Fremgangsmåte ifølge krav 2 eller 3.
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som fargemiddel benyttes et som inneholder 1-50 vektprosent, fortrinnsvis 20 vektprosent 2 hydroxy-2- metyl-1-fenyl-propan-1-on.
6. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det benyttes et belegg som er basert på fornettbar monomer og som inneholder 2-50 vektprosent, fortrinnsvis i størrelsesorden 11 vektprosent monomer som har i det minste to forplantningssteder.
7. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at en plastisol utfelles i samsvar med en trykkeprosess for oppnåelse av et relieff.
8. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at fargemiddelet eller drøyemiddelet utfelles med fotogravering eller silketrykk-teknikken eller en fleksografisk trykketeknikk.
9. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at forgeleringen gjennomføres i et område mellom 100 og 160°C.
10. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at slipingen gjennomføres ved en temperatur over 100°C ved et trykk som er avhengig av den ønskede matthetsgrad.
11. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det til slutt gjennomføres en ekspansjon av det skumbare underlag ved ca. 200°C i 1-2,5 min.
12. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at forgeleringstrinnet og slipetrinnet gjennomføres som et enkelt trinn ved bruk av en oppvarmet slipevalse.

13. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at produktet oppvarmes på
overflaten ved utsettelse for infrarød bestråling, fortrinnsvis
ved anbringelse i en ekspansjonsovn.

14. Fremgangsmåte ifølge ett av kravene 1-13,
k a r a k t e r i s e r t v e d at glattingen som skyldes
overflatestrekk som skraver seg fra fluidiseringen som opptrer
undre geleringen, fullføres med en mekanisk behandling ved bruk
av en glatt eller teksturert valse.

