



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110891785 A

(43)申请公布日 2020.03.17

(21)申请号 201880046489.2

(22)申请日 2018.07.24

(30)优先权数据

62/536,485 2017.07.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/043372 2018.07.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/023161 EN 2019.01.31

(71)申请人 英威达纺织(英国)有限公司

地址 英国曼彻斯特

(72)发明人 桑达·莫汉·拉奥

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 李新红

(51)Int.Cl.

*B32B 37/14*(2006.01)

*G02B 1/14*(2006.01)

*B44C 5/04*(2006.01)

*E04C 2/20*(2006.01)

*E04C 2/30*(2006.01)

权利要求书4页 说明书9页

(54)发明名称

用于硬质表面的复合聚合物膜耐磨层

(57)摘要

本发明提供了一种用于用作表面保护层以赋予硬质表面基底低光泽度、较高耐刮擦性、耐磨性和在脚下的舒适性的应用的复合聚合物膜耐磨层。本发明还提供了用该复合材料制成的硬质表面基底以及用于该应用的方法。

1. 复合透明地板层,其包括:

a. 底层,所述底层包括第一聚合物连续相和第一不连续相,所述第一不连续相包含具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度的消光剂;

b. 顶部聚合物层,所述顶部聚合物层包括第二聚合物连续相和第二不连续相,所述第二不连续相包含耐磨颗粒,

其中所述顶部聚合物层具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度,并且其中所述顶层包含小于5%的消光剂;和

c. 中间缓冲层,所述中间缓冲层位于所述底部聚合物层和所述顶层之间。

2. 根据权利要求1所述的复合地板层,其中所述第一聚合物连续相包含聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、双轴取向聚丙烯、单轴取向聚乙烯、聚酯、双轴取向聚酯、尼龙、聚氯乙烯、聚乳酸、丙烯酸类聚合物、聚碳酸酯、生物基聚合物、可生物降解聚合物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯聚合物、缩醛聚合物、离聚物聚合物和/或乙烯甲基丙烯酸共聚物。

3. 根据权利要求2所述的复合地板层,其中所述第一不连续相包含选自二氧化硅、TiO<sub>2</sub>、碳酸钙、滑石、酯蜡、聚甲基丙烯酸甲酯、以及它们的组合中的消光剂。

4. 根据权利要求1所述的复合地板层,其中所述第二聚合物连续相包含聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、双轴取向聚丙烯、单轴取向聚乙烯、聚酯、双轴取向聚酯、尼龙、聚氯乙烯、聚乳酸、丙烯酸类聚合物、聚碳酸酯、生物基聚合物、可生物降解聚合物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯聚合物、缩醛聚合物、离聚物聚合物和/或乙烯甲基丙烯酸共聚物。

5. 根据权利要求4所述的复合地板层,其中所述第二不连续相包含选自氧化铝、金刚砂、碳化硅、合成金刚石、碳酸钙、均密石英岩、浮岩、红铁粉、沙石、石英、石榴石、砂岩、硅藻岩、粉末状长石、十字石、氮化硼、陶瓷铁氧化物、玻璃颗粒、玻璃珠、玻璃球体(中空或填充的)、塑性砂砾、硬质塑料颗粒、锆刚玉、碳化硼、矿渣、以及莫氏硬度为7或更大的其它颗粒、或它们的组合中的耐磨颗粒。

6. 根据权利要求1所述的复合地板层,其中所述底部聚合物层和所述顶层之间的所述中间缓冲层包含聚氯乙烯、聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、双轴取向聚丙烯、单轴取向聚乙烯、聚酯、双轴取向聚酯、尼龙、聚乳酸、丙烯酸类聚合物、聚碳酸酯、生物基聚合物、可生物降解聚合物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯聚合物、缩醛聚合物、离聚物聚合物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、发泡PVC、发泡聚丙烯、聚氨酯、弹性体聚氨酯、热塑性弹性体聚合物、有机硅橡胶、丁基橡胶、丁苯橡胶、聚丁二烯、天然聚异戊二烯和/或合成聚异戊二烯。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的复合地板层,其中所述中间缓冲层具有在20至100范围内,优选地在40至100范围内,并且最优选地在70至90范围内的肖氏00硬度等级。

8. 根据权利要求1-6中任一项所述的复合地板层,其中涂层施加在所述顶层的顶表面上。

9. 根据权利要求8所述的复合地板层,其中所述涂层为UV固化性聚氨酯。

10. 根据权利要求1所述的复合聚合物耐磨层,其中所述聚合物选自工业前再循环内容物、消费前再循环内容物、工业后再循环内容物、消费后再循环内容物、可再生聚合物内容

物、或它们的组合。

11. 根据权利要求1所述的复合聚合物耐磨层,其中所述底部聚合物层、顶部聚合物层和中间聚合物层包含相同的聚合物。

12. 根据权利要求1所述的复合聚合物耐磨层,其中所述底部聚合物层、顶部聚合物层和中间聚合物层中的至少两个包含不同的聚合物。

13. 根据权利要求1所述的复合聚合物耐磨层,其中所述底部聚合物层提供在2至50范围内的光泽度值。

14. 根据权利要求1所述的复合聚合物耐磨层,其中通过EN 16094测试方法所测量的,所述顶部聚合物层提供耐刮擦性,具有等于或优于使用程序B的MSR-B3的等级或具有等于或优于使用程序A的MSR-A3的等级。

15. 根据权利要求1所述的复合聚合物耐磨层,其包含40微米至3000微米的总厚度。

16. 根据权利要求1所述的复合聚合物耐磨层,其中所述底部聚合物层的厚度为5微米至250微米,优选地在10微米至150微米的范围内,并且最优选地在25微米至100微米的范围内。

17. 根据权利要求1所述的复合聚合物耐磨层,其中所述顶部聚合物层的厚度为5微米至250微米,优选地在10微米至150微米的范围内,并且最优选地在25微米至100微米的范围内。

18. 根据权利要求1所述的复合聚合物耐磨层,其中所述中间聚合物层的厚度为25微米至2000微米,优选地在100微米至1500微米的范围内,并且最优选地在250微米至1000微米的范围内。

19. 一种复合聚合物耐磨层,其包括:

- a. 底部聚合物层,所述底部聚合物层包含聚合物和消光剂;和
- b. 顶部聚合物层,所述顶部聚合物层包含聚合物和多个耐磨颗粒。

20. 一种硬质表面地板,其包括:

- a. 底部平衡层;
- b. 芯层,所述芯层位于所述底部平衡层上;
- c. 装饰性层或印刷层,所述装饰性层或印刷层位于所述芯层上;和
- d. 根据权利要求1所述的聚合物耐磨层,所述聚合物耐磨层位于所述装饰性层或印刷层上。

21. 根据权利要求20所述的硬质表面地板,其中所述底部平衡层、所述芯层和所述装饰性层或印刷层包含聚氯乙烯。

22. 根据权利要求20所述的硬质表面地板,其中所述底部平衡层、所述芯层和所述装饰性层或印刷层包含非乙烯基聚合物。

23. 根据权利要求20所述的硬质表面地板,其中所述底部平衡层包括木材,所述芯层包括芯平台,并且所述装饰性层或印刷层包括木材镶面。

24. 一种硬质表面地板,包括:

- a. 底部平衡层;
- b. 芯层,所述芯层位于所述底部平衡层上;
- c. 装饰性印刷层,所述装饰性印刷层位于所述芯层上,以及

d. 根据权利要求1所述的聚合物耐磨层,所述聚合物耐磨层位于所述芯层上。

25. 根据权利要求24所述的硬质表面地板,其中所述底部平衡层、所述芯层和所述装饰性层或印刷层包含聚氯乙烯。

26. 根据权利要求24所述的硬质表面地板,其中所述底部平衡层、所述芯层和所述装饰性层或印刷层包含非乙烯基聚合物。

27. 根据权利要求24所述的硬质表面地板,其中所述底部平衡层包括木材,所述芯层包括芯平台,并且所述装饰性层或印刷层包括木材镶面。

28. 一种硬质表面基底,包括:

a. 芯基底;和

b. 根据权利要求1至19中任一项所述的聚合物耐磨层。

29. 根据权利要求28所述的硬质表面基底,其中所述芯基底选自包装膜、台面、地板、壁面覆盖材料和家具。

30. 一种用于保护硬质表面基底的表面免受刮擦的方法,所述方法包括将根据权利要求1-19中任一项所述的复合聚合物耐磨层施加到所述硬质表面基底的表面。

31. 一种用于向硬质表面基底的表面赋予较低光泽度的方法,所述方法包括将根据权利要求1-19中任一项所述的复合聚合物耐磨层施加到所述硬质表面基底的表面。

32. 复合透明地板层,其包括:

a. 底层,所述底层包括第一聚合物连续相和第一不连续相,所述第一不连续相包含具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度的消光剂并且具有反向印刷以用作装饰性层;

b. 顶部聚合物层,所述顶部聚合物层包括第二聚合物连续相和第二不连续相,所述第二不连续相包含耐磨颗粒,

其中所述顶部聚合物层具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度,并且

其中所述弹性顶层包含小于5%的消光剂;和

c. 透明中间缓冲层,所述透明中间缓冲层位于所述底部聚合物层和所述顶层之间,具有在20至100范围内的硬度计肖氏00硬度。

33. 复合地板层,其包括:

a. 底部缓冲层,所述底部缓冲层具有在20至100范围内的硬度计肖氏00硬度;

b. 中间层,所述中间层包括第一聚合物连续相和第一不连续相,所述第一不连续相包含具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度的消光剂并且具有反向印刷以用作装饰性层;和

c. 顶部聚合物层,所述顶部聚合物层包括第二聚合物连续相和第二不连续相,所述第二不连续相包含耐磨颗粒;

其中所述顶部聚合物层具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度。

34. 复合地板层,其包括:

a. 底部缓冲层,所述底部缓冲层具有在20至100范围内的硬度计肖氏00硬度;

b. 中间层,所述中间层包括第一聚合物连续相和第一不连续相,所述第一不连续相包含具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度的消光剂;和

c. 顶部聚合物层,所述顶部聚合物层包括第二聚合物连续相和第二不连续相,所述第二不连续相包含耐磨颗粒,

其中所述顶部聚合物层具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度。

35. 复合地板层,其包括:

a. 顶部透明缓冲层,所述顶部透明缓冲层包括聚合物相,所述聚合物相具有在20至100范围内的硬度计肖氏00硬度并且包含耐磨颗粒;

b. 透明中间聚合物层,所述透明中间聚合物层包括第二聚合物连续相和第二不连续相,所述第二不连续相包含耐磨颗粒,其中所述聚合物层具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度并且其在所述底部处具有反向印刷的表面;和

c. 任选的透明弹性顶部涂层,所述任选的透明弹性顶部涂层包含小于5%的消光剂。

36. 复合地板层,其包括:

a. 透明底部缓冲层,所述透明底部缓冲层包括聚合物相,所述聚合物相具有在20至100范围内的硬度计肖氏00硬度并且包含耐磨颗粒;

b. 透明中间聚合物层,所述透明中间聚合物层包括第二聚合物连续相和第二不连续相,所述第二不连续相包含耐磨颗粒,其中所述聚合物层具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度;和

c. 任选的弹性透明顶部涂层,所述任选的弹性透明顶部涂层在所述中间层上并且包含小于5%的消光剂。

37. 根据权利要求35-36所述的复合地板层,其中所述任选的弹性顶部涂层为UV固化性聚氨酯。

## 用于硬质表面的复合聚合物膜耐磨层

[0001] 本专利申请要求2017年7月25日提交的美国临时申请序列号62/536,485的优先权,后者的内容全文以引用方式并入本文中。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及复合聚合物膜耐磨层。本发明的耐磨层可作为表面保护层施加,以向硬质表面基底赋予更低的光泽度和较高的耐刮擦性、耐磨性和舒适性。

### 背景技术

[0003] 诸如豪华乙烯基地板的硬质表面基底具有在底部处的平衡层,聚氯乙烯(PVC)和石灰石的芯层,PVC的印刷层,透光PVC的耐磨层,以及为可UV固化聚氨酯的顶层涂层。为了满足低光泽度的需要,顶层涂层通常包含颗粒尺寸直径为约1微米至约40微米的二氧化硅颗粒,其充当消光剂。涂层还具有耐磨剂诸如氧化铝,以抵抗刮痕。

[0004] 已经描述了用于施加到硬质表面基底上的各种涂层和方法。

[0005] 美国专利号8,658,274公开了具有任选的叠层的热塑性层压平面砖。叠层或耐磨层为叠层纸材,其在固定到平面砖的印刷层上时,外观是透光的。在浸渍有用于该热塑性塑料层压平面砖的氨基塑料树脂的纸材表面中嵌入的具有氧化铝的列出的优选的高磨料叠层包括得自具有产品编号TM0 361、461(70g/m<sup>2</sup>,优质叠层,得自Mead)和561的Mead Specialty Paper的那些。

[0006] 美国专利号9,156,233公开了具有通过防水粘合剂粘结到芯上的耐磨层的防水工程地板和壁板。耐磨层被公开为防水的,并且选自多种可能的材料,包括瓦或石材镶面、橡胶、装饰性塑料、装饰性乙烯基、油毡以及包封在乙烯基或树脂中的任何材料诸如软木、竹材或木材镶面,以使层防水并且耐磨。还公开了用氧化铝和聚氨酯施涂在三聚氰胺树脂的镶面上的任选的覆盖层。

[0007] 美国专利号8,800,245公开了一种用于地板的片材,其包括PVC耐磨层、图案层、基底层和背衬层。

[0008] 已公布的美国专利申请号2015/0375471公开了用于天花板、墙壁和地板的具有耐磨层的瓦,所述耐磨层包含任何合适的已知耐磨材料,诸如涂覆在其下面的层上的耐磨大分子材料,或已知的陶瓷珠涂层。另选地,耐磨层可包括有机聚合物层和/或无机材料层诸如紫外线涂层,或另一种有机聚合物层和紫外线涂层的组合。本发明所公开的示例是能够改善产品的耐刮擦性、光泽度、抗微生物性和其它特性的紫外线涂料。根据需要公开供包含的附加试剂包括有机聚合物、聚氯乙烯树脂和乙烯基树脂、增塑剂和其它加工添加剂。

[0009] 美国专利号4,176,210公开了一种具有PVC和聚氨酯耐磨层的装饰性片状覆盖材料,其通过在基底上形成胶凝的、可发泡PVC塑料溶胶或有机溶胶的片材,然后将不可发泡PVC塑料溶胶或有机溶胶层施加和胶凝但不固化到胶凝的可发泡层上来制备。然后将聚氨酯层施加到胶凝的不可发泡层上,并且将整个片材加热至足以分解可发泡层中的发泡剂并且固化PVC层和聚氨酯层两者的温度。

[0010] 欧洲专利号2 424 911公开了用于地板和其它应用的紫外(UV) V光谱发光二极管可固化涂层以增强它们的耐久性和光洁度。

[0011] PCT/US2008/071446公开了一种地板平面砖,其包括具有至少一个基底层的第一片材、位于基底层上方的印刷设计、以及位于所述印刷设计上方的至少一个耐磨层和粘附到所述第一片材的下表面的第二片材,其中第二片材的两个相邻侧面具有突出部以将彼此具有互补形状的相邻地板平面砖上的突出部与相邻地板平面砖上的对应突出部或凹槽连锁接合地互锁。本发明所公开的优选的耐磨层为约5密耳至约50密耳的透明PVC层。所公开的耐磨层的其他示例包括丙烯酸类聚合物、聚烯烃等。此外,公开了耐磨层表涂层可以是热固性层或热塑性层。耐磨层的附加示例公开于美国专利号4,333,987;4,180,615;4,393,187;4,507,188;以及8,591,696和公布的美国专利申请号2016/0201324中。

[0012] 然而,这些类型的涂层导致若干负面效果。例如,当使用具有100号粒度砂纸的Martindale刮擦测试仪刮擦表面45个循环时,其从涂层产生二氧化硅的白色粉末和聚合物粉尘和磨蚀剂,这是不可取的并且涉及消费者。此外,这些涂层是昂贵的,因为例如工业标准制造工艺必须包括用UV灯和任选的热退火完成的用于基底涂覆的生产线。此外,由于粘附性差,涂层有可能破裂或失效,从而产生不必要的浪费。

[0013] 在具有多达九个涂层的木地板中存在类似的问题,其中表涂层由可UV固化的聚氨酯组成。

[0014] 此外,与柔软表面(诸如毛毯和地毯)相比,已知硬质表面在脚下是不舒适的。长时间在硬地板上站立会导致更多疲劳,并可能导致关节疼痛。房主试图通过在厨房和需要长时间站立的其他地方的硬质表面上使用软凝胶垫来解决这个问题。在芯基底下方的垫层背衬在这方面没有帮助。

[0015] 因此,用于硬质基底表面的保护层最小化或消除了由于刮擦而产生的白色粉末,并且消除了昂贵的涂层化学品和施加涂层的附加工艺步骤,因此是人们长期以来的需要。此外,需要针对硬质表面具有在脚下更柔软且更舒适的感觉,同时保持现有的优点诸如设计和外观,并且易于安装点击锁接合部。

## 发明内容

[0016] 本发明的一个方面涉及用于硬质表面的复合聚合物膜耐磨层。

[0017] 在一个非限制性实施方案中,复合聚合物耐磨层包括底部聚合物层,所述底部聚合物层包含聚合物和分散于其中的消光剂,以及包含聚合物和多个耐磨颗粒的顶部聚合物层。在一些实施方案中,顶层还包含消光剂以降低光泽度。在一些实施方案中,底部聚合物层和顶部聚合物层之间为中间聚合物层。

[0018] 在另一个非限制性实施方案中,复合聚合物耐磨层包括底部聚合物层,所述底部聚合物层包含聚合物和分散于其中的消光剂,以及透光的透明聚合物层和包含聚合物和多个耐磨颗粒的顶部聚合物层。

[0019] 在另一个非限制性实施方案中,复合聚合物耐磨层包括底部聚合物层,所述底部聚合物层包含聚合物和分散于其中的消光剂,以及包含聚合物和多个耐磨颗粒的顶部聚合物层。这两个层可具有50至100的肖氏A硬度等级。在该非限制性实施方案中,底部聚合物层和顶部聚合物层之间是透光的且透明的中间聚合物层,其较软并且具有20至100的肖氏00

硬度等级。当将该层安装在硬质表面芯上时,这在脚下提供舒适性。可将该复合层安装在印刷层的顶部上,该印刷层继而安装在芯基底上或安装在数字印刷的芯基底上以产生地板。

[0020] 在另一个非限制性实施方案中,复合聚合物耐磨层包括底部聚合物层,所述底部聚合物层包含聚合物和分散于其中的消光剂,以及包含聚合物和多个耐磨颗粒的顶部聚合物层。在该非限制性实施方案中,底部聚合物层可被反向印刷以提供设计。这两个层可具有50至100的肖氏A硬度等级。底层下面是聚合物层,该聚合物层更柔软并且具有20至100的肖氏00硬度等级。这可能是透明的,也可能是不透明的。可将该复合层安装在硬质基底芯的顶部上以产生地板。

[0021] 本发明的另一方面涉及硬质表面地板。在一个非限制性实施方案中,硬质表面地板包括底部平衡层,位于底部平衡层的顶部上的芯层;位于芯层的顶部上的装饰性层或印刷层;和本发明的复合聚合物耐磨层。在一个非限制性实施方案中,硬质表面地板的底部平衡层、芯层和装饰性层或印刷层包含聚氯乙烯。在另一个非限制性实施方案中,硬质表面地板的底部平衡层、芯层和装饰性层或印刷层包含非乙烯基聚合物。在该硬质表面地板的另一个非限制性实施方案中,底部平衡层包括木材,芯层包括芯平台,并且装饰性层或印刷层包括木材镶面。

[0022] 本发明的另一方面涉及包括芯基底和本发明的复合聚合物耐磨层的硬质表面基底。可通过本发明保护的芯基底的非限制性示例包括包装膜、台面和家具。

[0023] 本发明的另一方面涉及通过将本发明的复合聚合物耐磨层施加到硬质表面基底来保护硬质表面基底的表面免于刮擦的方法。

[0024] 本发明的另一方面涉及通过将本发明的复合聚合物耐磨层施加到硬质表面基底而向硬质表面基底的表面赋予较低光泽度的方法。

### 具体实施方式

[0025] 在更详细地描述本公开之前,应当理解,本公开不限于所描述的具体实施方案,因为这些当然可以改变。还应当理解,本文所用的术语仅用于描述具体实施方案的目的,并非旨在进行限制,因为本公开的范围将仅由所附权利要求书来限制。

[0026] 除非另有定义,否则本文使用的所有技术和科学术语具有与本公开所属领域的普通技术人员通常理解的含义。尽管与本文所述的那些类似或等同的任何方法和材料也可用于实践或测试本公开,但现在描述优选的方法和材料。

[0027] 本说明书中引用的所有出版物和专利均以引用方式并入本文,就如同每个单独的出版物或专利被具体地和单独地指示以引用方式并入本文一样,并且以引用方式并入本文以公开和描述与引用了这些出版物有关的方法和/或材料。对任何出版物的引用都是为了在提交日期之前公开,并且不应理解为承认本公开不具有借助于先前公开而先于此类公布的资格。此外,所提供的公布日期可能与可能需要独立确认的实际公布日期不同。

[0028] 如在阅读本公开时对本领域的技术人员将显而易见的,在不脱离本公开的范围或实质的情况下,本文所述和所示的各个实施方案中的每一个均具有离散的部件和特征,该部件和特征可容易地与其他若干实施方案中的任一个的特征分离或组合。可以按所列举事件的顺序或按逻辑上可能的任何其他顺序来执行任何列举的方法。

[0029] 除非另外指明,否则本公开的实施方案将采用本领域技术范围内的化学、织物、纺

织、塑料等技术。此类技术在文献中有充分的解释。

[0030] 在详细描述本公开的实施方案之前,应当理解,除非另外指明,否则本公开不限于特定材料、试剂、反应材料、制造方法等,因为这些当然可以改变。还应当理解,本文使用的术语仅用于描述特定实施方案的目的,而不旨在限制。在本公开中,还可以在逻辑上可能的情况下以不同的顺序执行步骤。

[0031] 需注意,如在本说明书和所附权利要求书中所使用的,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数形式,除非上下文明确地另外指出。因此,例如,对“支撑件”的提及包括多个支撑件。在本说明书和随后的权利要求书中,将参考若干术语,这些术语应被定义为具有以下含义,除非明显存在相反的意图。

[0032] 本发明提供了一种复合聚合物膜耐磨层,其可被施加以用作表面保护层以赋予硬质表面基底较低的光泽度和较高的耐刮擦性、耐磨性和舒适性。

[0033] 在一个非限制性实施方案中,复合聚合物耐磨层包括底部聚合物层,所述底部聚合物层包含聚合物和分散于其中的消光剂。在一个非限制性实施方案中,底层包括第一聚合物连续相和含有消光剂的第一不连续相。

[0034] 可用于底层中的聚合物的非限制性示例包括但不限于PVC或多种膜生产聚合物。此类聚合物的示例包括:聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、双轴取向聚丙烯、单轴取向聚乙烯、聚酯、双轴取向聚酯、尼龙、聚氯乙烯、聚乳酸、丙烯酸类聚合物、聚碳酸酯、生物基聚合物、可生物降解聚合物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯聚合物、缩醛聚合物、离聚物聚合物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、以及其他合适的成膜聚合物。这些聚合物还可具有再循环内容物,包括工业前再循环内容物和工业后再循环内容物、可再生聚合物内容物、以及它们的组合。

[0035] 分散在该底层中的消光剂的非限制性示例包括二氧化硅、TiO<sub>2</sub>、碳酸钙、滑石、酯蜡、聚甲基丙烯酸甲酯、以及它们的组合。母料形式的消光剂可在挤出过程中结合到用于流延膜或吹塑膜的聚合物中。另一种制造方法需要以均匀的方式将消光剂颗粒散布在预成形的膜上,然后在加热下压制膜以将颗粒嵌入膜中。也可实施其他合适的制造方法。该膜的厚度可在约5微米至约250微米的范围内,优选地在约10微米至约150微米的范围内,并且最优选地在约25微米至约100微米的范围内。用于底层中的消光剂的浓度范围可为约1%至约50%,优选地5%至25%,并且最优选地5%至15%。

[0036] 在一个非限制性实施方案中,将底部聚合物层配制成提供2-50范围内的光泽度,其中光泽度由光泽计诸如微型三光泽仪型号4563(得自BYK-Gardner GmbH.)来测量。

[0037] 在该非限制性实施方案中,复合聚合物耐磨层还包括顶部聚合物层,所述顶部聚合物层包含聚合物和多个耐磨颗粒。在一个非限制性实施方案中,顶部聚合物层包括第二聚合物连续相和含有耐磨颗粒的第二不连续相。在一些实施方案中,顶部聚合物层还包含如本文所述的消光剂以降低光泽度。在一个非限制性实施方案中,该弹性顶层包含小于5%的消光剂。在一个非限制性实施方案中,顶部聚合物层具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度。

[0038] 可用于顶层的聚合物的非限制性示例包括PVC,或多种膜生产聚合物。此类聚合物的示例包括:聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、双轴取向聚丙烯、单轴取向聚乙烯、聚酯、双轴取向聚酯、尼龙、聚氯乙烯、聚乳酸、丙烯酸类聚

合物、聚碳酸酯、生物基聚合物、可生物降解聚合物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯聚合物、缩醛聚合物、离聚物聚合物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯、以及其他合适的成膜聚合物、它们的共聚物和共混物。这些聚合物还可具有再循环内容物,包括工业前再循环内容物和工业后再循环内容物、可再生聚合物内容物、以及它们的组合。

[0039] 使用程序A,将顶部聚合物层配制成通过工业标准测试,诸如EN-16094测试方法,最小等级为MSR-A3或更好,并且如果使用程序B,则最小等级为MSR-B3或更好。

[0040] 包括在该顶层中的耐磨颗粒的非限制性示例包括氧化铝、金刚砂、碳化硅、合成金刚石、碳酸钙、均密石英岩、浮岩、红铁粉、沙石、石英、石榴石、砂岩、硅藻岩、粉末状长石、十字石、氮化硼、陶瓷铁氧化物、玻璃颗粒、玻璃珠、玻璃球体(中空或填充的)、塑性砂砾、硬质塑料颗粒、锆刚玉、碳化硼、矿渣、以及莫氏硬度为7或更大的其它颗粒、或它们的组合。母料形式的耐磨颗粒可在挤出过程中结合到用于流延膜或吹塑膜的聚合物中。另一种有效的制造方法是将耐磨颗粒以均匀的方式散布在预成形的膜上,然后在加热下压制膜以将颗粒嵌入膜中。可实施其他合适的制造方法。该膜的厚度范围可为约5微米至约250微米,优选地在10微米至150微米的范围内,并且最优选地在25微米至100微米的范围内。浓度范围可为0.5%至75%,优选地5%至60%,并且最优选地10%至50%。

[0041] 在一个非限制性实施方案中,复合聚合物耐磨层的底部聚合物层和顶部聚合物层之间为中间聚合物层。在一个非限制性实施方案中,中间层为缓冲层。在一个非限制性实施方案中,中间缓冲层具有在20至100范围内,优选地在40至100范围内,并且更优选地在70至90范围内的肖氏00硬度等级。

[0042] 可用于中间层的聚合物的非限制性示例包括但不限于PVC或多种膜生产聚合物、聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、双轴取向聚丙烯、单轴取向聚乙烯、聚酯、双轴取向聚酯、尼龙、聚氯乙烯(PVC)、聚乳酸、丙烯酸类聚合物、聚碳酸酯、生物基聚合物、可生物降解聚合物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯聚合物、缩醛聚合物、离聚物聚合物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、以及其他合适的成膜聚合物、发泡PVC、发泡聚丙烯、聚氨酯、弹性体聚氨酯、热塑性弹性体聚合物、有机硅橡胶、丁基橡胶、丁苯橡胶、聚丁二烯、天然聚异戊二烯、乙烯-乙酸乙烯酯、合成聚异戊二烯共聚物以及其共混物。这些聚合物还可具有再循环内容物,包括工业前再循环内容物和工业后再循环内容物、可再生聚合物内容物、以及它们的组合。该膜的厚度范围可为约25微米至约2000微米,优选地在100微米至1500微米的范围内,并且最优选地在250微米至1000微米的范围内。聚合物层可以是透明的或不透明的和着色的。

[0043] 在一些实施方案中,中间聚合物层还包含如本文所述的消光剂。在一个非限制性实施方案中,该中间层包含小于5%的消光剂。

[0044] 在本发明的复合聚合物耐磨层的一个非限制性实施方案中,将包含聚合物和分散于其中的消光剂的底部聚合物层和透光的透明中间聚合物层合并为单层。然后将包含聚合物和多个耐磨颗粒的顶部聚合物层施加到该组合层。

[0045] 在另一个非限制性实施方案中,本发明的复合聚合物耐磨层可包括底部聚合物层,所述底部聚合物层包含聚合物和分散于其中的消光剂,以及包含聚合物和多个耐磨颗粒的顶部聚合物层。这两个层可具有50至100的肖氏A硬度等级。在该非限制性实施方案中,底部聚合物层和顶部聚合物层之间是透光的且透明的中间聚合物层,其较软并且具有20至

100的肖氏00硬度等级。当将该层安装在硬质表面芯上时,这在脚下提供舒适性。可将该复合层安装在印刷层的顶部上,该印刷层继而安装在芯基底上或安装在数字印刷的芯基底上以产生地板。

[0046] 在另一个非限制性实施方案中,本发明的复合聚合物耐磨层可包括底部聚合物层,所述底部聚合物层包含聚合物和分散于其中的消光剂,以及包含聚合物和多个耐磨颗粒的顶部聚合物层。在该非限制性实施方案中,底部聚合物层可被反向印刷以提供设计。这两个层可具有50至100的肖氏A硬度等级。底层下面是聚合物层,该聚合物层更柔软并且具有20至100的肖氏00硬度等级。这可能是透明的,也可能是不透明的。可将该复合层安装在硬质基底芯的顶部上以产生地板。

[0047] 如技术人员在阅读本公开时将会理解的,上述层及其功能可重新布置在这些复合材料中,并且可不是必需的,而是任选的,并且本发明不必受上文所述的层数和它们的顺序的约束。

[0048] 因此,本发明的复合材料的附加非限制性实施例包括:

[0049] 复合透明地板层,其包括底层,所述底层包括第一聚合物连续相和第一不连续相,所述第一不连续相包含具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度的消光剂并且具有反向印刷以用作装饰性层。该非限制性实施方案还可包括顶部聚合物层,所述顶部聚合物层包括第二聚合物连续相和第二不连续相,所述第二不连续相包含耐磨颗粒。该顶部聚合物层还具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度。此外,顶部聚合物层还可包含消光剂,优选小于5%的消光剂。此外,透明复合材料包括透明中间缓冲层,所述透明中间缓冲层位于所述底部聚合物层和所述顶层之间,具有在20至100范围内的硬度计肖氏00硬度;

[0050] 复合地板层,其包括:底部缓冲层,所述底部缓冲层具有在20至100范围内的硬度计肖氏00硬度。该非限制性实施方案还包括中间层,所述中间层包括第一聚合物连续相和第一不连续相,所述第一不连续相包含具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度的消光剂。在该非限制性实施方案中,中间层可具有反向印刷以用作装饰性层。该非限制性实施方案还包括顶部聚合物层,所述顶部聚合物层包括第二聚合物连续相和第二不连续相,所述第二不连续相包含耐磨颗粒,其中所述顶部聚合物层还具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度;

[0051] 复合地板层,其包括:底部缓冲层,所述底部缓冲层具有在20至100范围内的硬度计肖氏00硬度;中间层,所述中间层包括第一聚合物连续相和第一不连续相,所述第一不连续相包含具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度的消光剂;和顶部聚合物层,所述顶部聚合物层包括第二聚合物连续相和第二不连续相,所述第二不连续相包含耐磨颗粒,其中所述顶部聚合物层具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度;

[0052] 复合地板层,其包括:顶部透明缓冲层,所述顶部透明缓冲层包括聚合物相,所述聚合物相具有在20至100范围内的硬度计肖氏00硬度并且包含耐磨颗粒;和透明中间聚合物层,所述透明中间聚合物层包括第二聚合物连续相和第二不连续相,所述第二不连续相包含耐磨颗粒,其中所述聚合物层具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度。在该非限制性实施方案中,中间层可在底部处具有反向印刷表面。在该实施方案中,可任选地包含含有小于5%的消光剂的透明弹性顶部涂层;和

[0053] 复合地板层,其包括:透明底部缓冲层,所述透明底部缓冲层包括聚合物相,所述

聚合物相具有在20至100范围内的硬度计肖氏00硬度并且包含耐磨颗粒。该非限制性实施方案还包括透明中间聚合物层,所述透明中间聚合物层包括第二聚合物连续相和第二不连续相,所述第二不连续相包含耐磨颗粒。该中间聚合物层具有在50至100范围内的硬度计肖氏A硬度。在该实施方案中,包含小于5%的消光剂的弹性透明顶部涂层可任选地施加在中间层的顶部上。

[0054] 本发明的复合材料的总厚度在40微米至3000微米的范围内。

[0055] 用于层的聚合物材料可以是相同的材料,或对于每个层是不同的。例如,顶层可被区分以包括功能诸如抗微生物功效、防污性、高耐化学品性和自愈合特性。顶部聚合物层可由更昂贵的聚合物制成,因为该层较薄,并且它是将这些增强和区分的特性定位成有利于消费者的最有效位置。

[0056] 此外,在一些非限制性实施方案中,复合聚合物耐磨层还可包括具有粘合剂基底以提供与基底的良好粘附性。

[0057] 利用本发明的复合材料,在任何刮擦过程中,通常将只影响顶层。然而,与现有技术的涂层不同,本发明的复合材料的顶层不具有消光剂诸如二氧化硅颗粒以产生大量的白色粉末。因此,通过本发明使生成的任何粉末最小化。此外,本发明的复合材料的顶层中存在耐磨颗粒还使刮痕的影响最小化。本发明的复合材料中的中间层为透光的且完全透明的,提供对磨损的进一步抗性,并且在基于磨蚀的最终使用性能测试中提供高等级。复合材料的底层被设计成通过消光剂提供特定产品所需的光泽度,同时防止任何会经由顶层和中间层释放白色粉末的刮擦。

[0058] 此外,复合聚合物层可通过各种方式施加,包括但不限于共挤出方法,或者根据厚度,也可采用吹塑膜方法。

[0059] 另选地,复合材料层可单独制备,并且经由层压机层压以制备复合材料。然后可将层合物作为耐磨层以连续或批量方法施加到硬质表面基底诸如豪华乙烯基板或平面砖上。这消除了对具有多个涂层施加单元、用于储存涂层的多个槽和多个UV固化工位的涂层生产线的需求以及与此类涂层相关的健康和安全问题。

[0060] 另一种供应用的替代方案是将复合材料的各个层聚集在一起,并将它们与例如印刷层、芯层和平衡层堆叠在一起,然后在单个工艺中将所有层压制在一起,以形成豪华的乙烯基板(LVT)或豪华的乙烯基平面砖(LVP)。

[0061] 本发明还提供了由本文所述的聚合物耐磨层保护的硬质表面地板和其它硬质表面基底。

[0062] 可由本公开的耐磨层保护的硬质表面地板的非限制性示例可包括底部平衡层,位于底部平衡层的顶部上的芯层和位于芯层的顶部上的装饰性层或印刷层。在本发明中,根据本文所述的任何方法,将如本文所述的聚合物耐磨层施加在装饰性层或印刷层的顶部上。用于底部平衡层、芯层和装饰性印刷层中的组件是本领域的技术人员所熟知的,并且可包括但不限于包含聚氯乙烯的底部平衡层、芯层和装饰性层或印刷层,包含非乙烯基聚合物的底部平衡层、芯层和装饰性层或印刷层,以及包含木材的底部平衡层,包含芯平台的芯层,诸如高密度纤维板、或木材塑料复合物、或多层夹板、或矿物质板,和包含木材镶面的装饰性层或印刷层。

[0063] 可施加本发明的聚合物耐磨层的附加芯基底的非限制性示例包括包装膜、台面和

家具。

[0064] 此外,本发明还涉及用于将本发明的复合聚合物耐磨层施加到硬质表面基底以保护硬质表面基底免受刮擦和/或向硬质表面基底的表面赋予较低光泽度的方法。

[0065] 提出以下实施例和测试方法,以便为本领域的普通技术人员提供如何执行方法和使用本文所公开和受权利要求书保护的组合物和化合物的完整公开和描述。已做出努力以确保在数量(例如,量,温度等)方面的准确性,但应该考虑一些错误和偏差。除非另外指明,否则份数为重量份,温度以℃为单位,并且压力以大气压为单位。标准温度和压力被定义为25℃和1个大气压。

[0066] 测试方法

[0067] 使用Martindale刮痕测试仪根据ASTM D5178和EN 16094(“LAMINATE FLOOR COVERINGS-TEST METHOD FOR THE DETERMINATION OF MICRO-SCRATCH RESISTANCE”)进行测试。

[0068] 根据ASTM D2240,使用ASKER Super EX硬度计测量给定基底的肖氏A硬度。

[0069] 实施例

[0070] 实施例1

[0071] 使用具有45个循环的100号粒度砂纸的Martindale测试仪刮擦样品A,样品的顶部上具有PVC的耐磨层和可UV固化的聚氨酯涂层。该样品具有由BYK Tri光泽计4563测量为5.55光泽度单位的光泽度。砂纸显示出过量的白色粉末,并且在测量为3.0mg。在样品B上使用相同的测试方法,该样品仅具有PVC的耐磨层并且不具有涂层。该样品的光泽度测量为6.60光泽度单位。耐磨层不具有如本发明中所述的耐磨颗粒或消光剂。样品B生成的粉末的量测量为1.6mg。因此,图1中所示的图像示出了在刮擦测试期间产生的粉末含量较高以及在视觉上比样品B更多刮痕的样品A,样品B具有较低的粉末生成水平和视觉上较低的刮痕水平。因此,仅具有耐磨层而不具有在耐磨层的顶部上的涂层的概念示出了令人惊讶的有益效果。然而,样品B的光泽度较高,并且为了将其降至样品A的光泽度水平,本发明将使用复合聚合物耐磨层作为保护层。这将不仅提供所需的光泽度降低,而且还改善由于耐磨顶层而造成的耐刮擦性。

[0072] 实施例2

[0073] 使用ASKER Super EX硬度计测量肖氏A硬度。硬度计测量由给定的力在标准化压脚上所产生的材料中的压痕的深度。其标度上的数值越高表明对压痕的抗性越大,从而材料越硬,而较低的数值表示硬度较小,较软的材料。样品C是STAINMASTER®6"×48"豪华乙烯基平面砖,带有点击锁接合部。通过将具有耐磨层的Renolit PVC印刷层安装在样品C的顶部上来制备样品D。样品E通过首先将0.08"厚的交联聚丙烯泡沫层(FloorMuffler)安装在样品C上,然后将具有耐磨层的Renolit PVC印刷层安装在顶部上来制备。聚丙烯泡沫层的肖氏A硬度测量为40。这转化为约78的肖氏00硬度等级。对样品C、D和E进行六次硬度计测量重复,并记录在表1中。

[0074] 表1各样品上的硬度计肖氏硬度A读数

[0075]

样品	测试1	测试2	测试3	测试4	测试5	测试6	平均值
C	95	96	96	97	95	97	96
D	97	96	95	97	96	93	95.6

E	82	81	84	83	80	82	82
---	----	----	----	----	----	----	----

[0076] 样品E的肖氏A硬度显著小于样品C或D。较小的数表示较软的基底性质。这表明,向芯中添加中间层基本上改善地板的柔软性。

[0077] 将样品C、D和E的平面砖放置在地板上,并要求三个人每次在样品上行走六次,并且要求对行走时的舒适度水平进行评分。与样品C或D相比,每个个体评定样品E在脚下具有最大的舒适度。

[0078] 应当指出的是,比率、浓度、量和其他数值数据可在本文中以范围格式表示。应当理解,使用此类范围格式是为了方便和简洁,并且因此,应当以灵活的方式来解释,以不但包括明确列举为范围限制的数值,而且包括涵盖在该范围内的所有单个数值或子范围,就像明确列举每个数值和子范围一样。为了说明,“约0.1%至约5%”的浓度范围应解释为不但包括明确列举的约0.1重量%至约5重量%的浓度,而且包括各个浓度(例如,1%、2%、3%和4%)以及在指定范围内的子范围(例如,0.5%、1.1%、2.2%、3.3%和4.4%)。术语“约”可包括被修改的一个或多个数值的 $\pm 1\%$ 、 $\pm 2\%$ 、 $\pm 3\%$ 、 $\pm 4\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 8\%$ 或 $\pm 10\%$ 。此外,短语“约‘x’至‘y’”包括“约‘x’至约‘y’”。虽然已经具体描述了本发明的例示性实施方案,但是应当理解,在不脱离本公开的实质和范围的情况下,本发明能够具有其他和不同的实施方案,并且各种其他修改将对于本领域的技术人员显而易见并可易于进行。因此,不旨在使本发明的权利要求书的范围限于本文列出的实施例和具体实施方式,而是将权利要求书解释为涵盖本公开中存在的可取得专利新颖性的所有特征,包括本发明所属领域的技术人员将视为其等同物的所有特征。