



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120095** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)
C09D 175/04 (2006.01)
E04F 15/00
E04F 13/00

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2016 11239	(72) Винахідник(и):	Гурдін Дієго (LU), Роберт Домінік (LU), Пер Рішар (BE), Сімон Жан-Ів (LU)
(22) Дата подання заявки:	09.04.2015	(73) Власник(и):	ТАРКЕТТ ГДЛ, Z. I. Eselborn, 2 Op der Sang, L-9779 Lentzweiler, Luxembourg, Luxembourg (LU)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.10.2019	(74) Представник:	Кислиця Тетяна Олегівна, реєстр. №425
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	14165309.7	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	JP2008000973, A, 10.01.2008 KREMER, WOLFGANG ET AL, "Water-soluble systems. Two-component and UV polyurethanes with low VOC emissions for wood varnishes", CA, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US, Database accession no. 2000:497264, URL: STN, XP002729699 [Y] 1,6,8-10 * abstract * KR20010016758, A, 05.03.2001 WO2009067384, A1, 28.05.2009
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	18.04.2014		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.03.2017, Бюл.№ 5		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.10.2019, Бюл.№ 19		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2015/057700, 09.04.2015		

**(54) ОТВЕРДЖУВАНЕ АКТИНІЧНИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ ПОЛІУРЕТАНОВЕ ПОКРИТТЯ ДЛЯ
ДЕКОРАТИВНИХ ОБЛИЦЮВАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ**

(57) Реферат:

Даний винахід належить до декоративних облицювальних покриттів, зокрема підлогових або настінних покриттів, які мають низьке виділенням летких органічних сполук (ЛОС), які містять один або більше прилеглих пластифікованих полівінілхлоридних шарів і поліуретановий верхній шар, де зазначений верхній шар одержаний в результаті радіаційного отверджування твердого поліуретанового складу зі 100 % сухим залишком.

UA 120095 C2

Область техніки

Даний винахід відноситься до декоративних підлогових і настінних покриттів на основі полівінілхлориду, що містять бар'єрний верхній шар, що одержаний в результаті отверджування радіаційно-отверджуваних поліуретанових композицій зі 100 % сухим залишком. Винахід

5 додатково відноситься до способу одержання згаданих облицювальних покриттів.

Попередній рівень техніки

Полівінілхлоридні підлогові покриття зазвичай одержують з пластизолів. Більшість пластизолів для підлогових покриттів на основі вінілу одержують за допомогою полівінілхлоридних (ПВХ) емульсійних смол, що змішані з первинними і вторинними

10 пластифікаторами, наповнювачами, стабілізаторами і іншими добавками. Після нанесення на субстрат, наприклад, за допомогою шпредінгування, шар пластизолу плавлять і желатинізують за допомогою нагрівання до підвищеної температури.

Термопластичні шари, що одержані з полівінілхлоридних (ПВХ) пластизолів, володіють

15 різними обмеженнями і недоліками, такими як, серед іншого, недостатня стійкість блиску, недостатня зносостійкість і стійкість до стирання, стійкість до утворення плям, стійкість до механічних ушкоджень і стійкість до різних хімічних агентів.

Спосіб, що усуває дані недоліки, полягає в нанесенні покриття, яке одержано в результаті термічного і/або радіаційного отверджування рідкої композиції мономерів і/або полімерів як зовнішній поверхневий шар на шар полівінілхлориду (ПВХ). Зазвичай дані покриття базуються

20 на поліуретані, складному поліефірі, простому поліефірі, полікарбонаті, полі(мет)акрилаті і/або епоксі.

US 6,856,108 розкриває підлоговий матеріал або настінне покриття, яке покрите шаром зносу, який є отверджуваною нагріванням і радіаційно-отверджуваною композицією для покриття, де композиція включає полівінілхлоридну смолу, акрилову або метакрилову сполуку і

25 реакційноздатний під впливом випромінювання уретановий олігомер, причому композиція практично або повністю вільна від внутрішніх і зовнішніх пластифікаторів. Товщина отверджуваного шару залежить від передбачуваного застосування. Для окремих шарів зносу в підлогових матеріалах найбільш переважна товщина покриття приблизно 250 мікрон.

FR 2,379,323 розкриває композицію верхнього покриття, яка на додаток до звичайних поліуретанових полімерів містить етиленненасичену сполуку. Після нанесення на спінювальний субстрат, але перед термічним отверджуванням, композицію опромінюють УФ-

30 випромінюванням або іонізуючою радіацією, або нагрівають до низької температури за допомогою ІЧ-випромінювання. Дане призводить до полімеризації етиленненасиченої сполуки, що підвищує в'язкість розплаву композиції і переводить її в твердий стан. Частково перехресно-

35 зшита композиція створює бар'єрну плівку з високою температурою течії розплаву, яка запобігає виходу газів із спінювального нижчезосташованого шару, коли останній розплавляють при високій температурі. Усі етиленненасичені сполуки, які застосовуються для даної мети, є дуже дорогими мономерами.

US 4,393,187 розкриває поліуретанове покриття, яке по суті є однією макромолекулою гомогенної структури, де атоми азоту уретанових груп приєднані до аліциклічних кілець і/або

40 прямих аліфатичних ланцюгів, і основні поліуретанові ланцюги перехресно зшиті трьома типами перехресних зв'язків: 1) через ізоціанатні залишки і залишки тріолу або тетролу, які реагують при отверджуванні під дією тепла; 2) через подвійні зв'язки вінілових сполук, що реагують при отверджуванні під впливом випромінювання з акрило-групами, що включені у вигляді

45 акрилатних складних ефірів в поліуретанові структури; і 3) через групи сечовини, що утворені за рахунок дії вологості на ізоціанатні групи, які не прореагували на етапах теплового і радіаційного отверджування. Один особливо відповідний субстрат є еластичними, спіненими, тисненими полівінілхлоридними полотнами, такі як вживані для підлогових покриттів.

US 2013/0230729 розкриває покриття, що містить компонент на біоснові, який включає уретанакрилат, вініловий ефір або складний поліефірний акрилат. Композиція покриття включає

50 щонайменше приблизно 5 мас. % відновлюваного вмісту або вмісту на біологічній основі. Композиція покриття є радіаційно-отверджуваною, яка одержана в результаті акрилування біоосновного поліолакрилату і реакції біоосновного поліолакрилату з поліізоціанатом з одержанням біоосновної смоли. Підлоговий продукт включає субстрат, такий, серед іншого, як

55 лінолеум і еластичне покриття.

KR20010016758 (A) розкриває композицію радіаційно-отверджуваного покриття для підлогового матеріалу на основі ПВХ, що стійкий до сигаретного вогню, який є чудово стійким до деформації, хімічно стійким, стійким до стирання і стійким до нагрівання. Композиція радіаційно-

60 отверджуваного покриття містить 40-60 мас. % радіаційно-отверджуваних олігомерів, що містять уретанакрилат і меламінакрилат, 10-15 мас. % реактивних мономерів, що мають більше

двох функціональних груп, 20-35 мас. % активного розчинника, що має від однієї до множини функціональних груп, 2-5 мас. % фотоініціатора і 1-5 мас. % добавок, що містять антиокислювач або тушильник.

Для тиснених поверхневих декоративних облицювальних покриттів покриття зазвичай 5 наносяться на ПВХ шар(и) до або після тиснення. У разі, коли склад покриття наноситься до тиснення, отверджування покриття може бути проведене до або після тиснення.

US 4,598,009 розкриває спосіб одержання тисненого матеріалу, що включає наступні стадії: (а) нанесення на субстрат перехресно зшиваного покриття, яке може бути піддане тисненню, містить лінійний поліуретан у поєднанні з фотоініціатором, який є ефективним при 10 перехресному зшиванні поліуретану під дією актинічного випромінювання, де вказаний лінійний поліуретан містить ненасичені ділянки тільки у своєму полімерному скелеті; (b) тиснення покриття для одержання на ньому бажаного малюнка; і (c) опромінення тисненого покриття актинічним випромінюванням для перехресного зшивання поліуретанового покриття і безповоротної фіксації тисненого малюнка.

15 US 4,100,318 розкриває спосіб одержання амортизованих листових продуктів, що включає наступні стадії: А) покриття субстрату еластичною спінювальною вініловою композицією і нагрівання для желатинізування спінювальної композиції; нанесення декоративного малюнка на поверхню желатинізованого покриття; С) покриття прозорим вініловим верхнім шаром поверх 20 декоративного малюнка, і пропускання через високотемпературну піч для плавлення прозорого вінілового верхнього шару і розширення піни до необхідної товщини; D) охолодження поверхні листа до температури, що дозволяє зв'язування з отверджуванням актинічним випромінюванням покриття; Е) нанесення композиції отверджуваного актинічним випромінюванням покриття, по суті вільної від розчинників і такої, що містить щонайменше одну органічну сполуку, яка має щонайменше дві фотополімеризуючі етиленненасичені групи на молекулу, і здатною 25 отверджуватися під впливом актинічного випромінювання з утворенням неперервного покриття; F) нараження покритого таким чином листа дії актинічного випромінювання до тих пір, поки таке покриття не захопоне, таким чином за рахунок додавання отверджуваного актинічним випромінюванням покриття підвищується стійкість до утворення плям, стійкість до подряпин і механічних ушкоджень, стійкість до стирання і стійкість блиску. Покриття, які отверджували 30 актинічним випромінюванням, містять полярні групи, такі як уретанові, ефірні, складноефірні, амідні, епоксі і їх комбінації.

JP 2008-000973 розкриває прозорий лист на основі вінілхлоридної смоли, який гарячим пресуванням наноситься на малюнок і/або поверхню забарвленого листа на основі вінілхлоридної смоли з нанесеними малюнками і/або поверхню для одержання декоративного будівельного 35 матеріалу. Малюнки і/або поверхня забарвленого листа на основі вінілхлоридної смоли одержують за рахунок застосування чорнила на водній основі з використанням водної уретанової смоли як зв'язувальної речовини. Виміряне значення летких органічних сполук (ЛОС) в декоративному матеріалі, що одержане за допомогою газової хроматографії, складає менше 3 мг/м². Також запропонований підлоговий матеріал із застосуванням декоративного 40 матеріалу.

Kremer W. et.al. в "Water soluble systems. Two component and UV polyurethanes with low VOC emissions for wood varnishes ", Pinturas y Acabados Industriales (2000), 42(258), 36-42 описують розробку поліуретанів на водній основі з упором на нове покоління водорозчинних поліізоціанатів і зв'язуючих дисперсій на основі поліакрилату і/або поліуретанів на основі 45 складних поліефірів. Описані швидко висихаючі поліолі, наприклад первинні дисперсії і вторинні дисперсії (акрилові, вінілові поліефіри і поліуретани). Описані характеристики УФ-отверджуваних водорозчинних поліуретанових систем, включаючи склад без розчинників, які задовольняють вимогам стандартів виділень ЛОС і мають хорошу зносостійкість, але недостатнє висушування, і вимагають великих кількостей фотоініціатора. Зазначено, що УФ-отверджені водорозчинні поліуретани є особливо корисними для дерев'яних профілів і 50 кромek, сходів, паркету, дверей, стільців, дверних коробок, що збираються на заводі меблів, елементів кухонної гарнітури, підлогового покриття на основі ПВХ, лаку для шкіри, анілінової друкарської фарби і лаку для нанесення поверх друку.

WO 2009/067384 розкриває композиції вінілхлоридного полімеру, які необов'язково 55 пластифіковані, такі, що містять гідрофільний полімер (наприклад, гідрофільний поліуретан або гідрофільний вініловий полімер) для застосування як покриттів і плівок з підвищеним пропусканням водяної пари і/або струморозсіюючими властивостями. Описані плівки з даного матеріалу, корисні як бар'єри для рідини, які роблять можливою дифузію водяної пари. Описано, що схожі модифікації можуть бути застосовані до акрилатного і уретанового полімеру.

Пластифікатори, які зазвичай застосовуються для ПВХ композицій, включають диалкілфталати, наприклад, диоктилфталат. Доведено, що дані скрізь використовувані пластифікатори є незадовільними з різних причин, одна з яких полягає в тому, що вони мають тенденцію мігрувати до поверхні і виділятися з поверхні.

Нещодавно вимоги до пластифікаторів стали більш жорсткими відносно до характеристик і нетоксичності для людини і довкілля. Застосування фталатів є предметом постійно збільшуваних обмежень, що впливають з нормативних вимог.

Таким чином, необхідно або заміщення фталатних складноєфірних пластифікаторів на нефталатні пластифікатори, або засоби відвертання міграції і виділення з поверхні фталатних складноєфірних пластифікаторів.

Заміщення пластифікаторів на основі фталата нефталатними пластифікаторами вже є предметом ряду технічних публікацій і патентної літератури. Проте, продукти, що одержані в результаті обробки даних нефталатних пластифікаторів, не проявляють досить зниженого виділення летких органічних сполук.

Міграція пластифікаторів до поверхні і виділення з поверхні може бути знижена за допомогою нанесення покриття на шар ПВХ.

WO 2012/049003 розкриває застосування шару на основі полівінілового спирту як бар'єрний шар на шар зносу на основі ПВХ облицювального покриття на основі ПВХ для зниження або відвертання виділення летких органічних сполук (ЛОС). Бар'єрне покриття одержують в результаті нагрівання згаданого шару зносу і композиції покриття, що містить полівініловий спирт і сіланову сполуку, яка містить щонайменше одну функціональну аміногрупу, при температурі, яка рівна або перевищує 150 °C, впродовж 1-3 хвилин. У разі нанесення при температурі менше 150 °C потрібна ще одна стадія нагрівання при температурі, яка рівна або перевищує 150 °C, для досягнення поліпшеної адгезії між бар'єрним шаром і шаром зносу на основі ПВХ. Недостатня адгезія може призводити до понижених або погіршених бар'єрних властивостей.

Для певних технологічних процесів, які специфічні для конкретних етапів виробництва, застосовують верхній шар, що відмінний від ПВХ шару зносу, при кімнатній температурі на тиснених або нетиснених облицювальних покриттях на основі ПВХ.

З економічної точки зору радіаційно-отверджувані покриття є переважними, оскільки отверджування, що зазвичай проводиться при приблизно кімнатній температурі, відбувається практично вмиг. Проте, виникає проблема адгезії між радіаційно-отверджуваним покриттям і ПВХ-шаром, що призводить до погіршення бар'єрних властивостей.

Завдання винаходу

Завданням даного винаходу є одержання підлогових і настінних декоративних покриттів, які зокрема одержані за допомогою плавлення і желатинізування фталатовмісних пластифікаторів, що практично вільні від міграції і виділення пластифікаторів і мають низьке виділення летких органічних сполук (ЛОС). Додатковим завданням даного винаходу є одержання способу одержання таких облицювальних покриттів.

Короткий опис винаходу

Даний винахід розкриває декоративне облицювальне покриття, зокрема підлогове або настінне покриття, що має (тобто, яке має, демонструє або проявляє) низьке виділення ЛОС, причому згадане облицювальне покриття містить один або більше прилеглих пластифікованих полівінілхлоридних шарів і поліуретановий верхній шар, що містить кислотні функціональні групи.

Переважні варіанти здійснення даного винаходу розкривають один або більше з наступних ознак:

- вказане декоративне облицювальне покриття характеризується виділенням загальних летких органічних сполук (ЗЛОС), що виміряні через 28 днів відповідно до ISO 16000-6, ISO 16000-9 або ISO 16000-10, менше ніж 100 мкг/м³;

- вказане декоративне облицювальне покриття характеризується тим, що сума виділення загальних летких органічних сполук (ЗЛОС), виділення напівлетких органічних сполук (НЛОС) і виділення формальдегіду, що виміряна через 28 днів відповідно до ISO 16000-6, ISO 16000-9 або ISO 16000-10, складає менше 10 мкг/м³;

- вказане декоративне облицювальне покриття має механічно тиснену текстуровану і/або рисунчасту структуру;

- вказане декоративне облицювальне покриття відрізняється тим, що один або більше полівінілхлоридних шарів містять 100 частинок полівінілхлориду і 5-250 частинок одного або більше пластифікаторів;

- вказане декоративне облицювальне покриття відрізняється тим, що поліуретановий верхній шар містить кислотні функціональні групи, що вибрані з групи, яка складається з $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-COOH$, $-OPO_3H_2$ і $-OPO_2HO$;

- вказане декоративне облицювальне покриття відрізняється тим, що поліуретановий верхній шар одержують в результаті радіаційного отвердження радіаційно-отвердженого поліуретанового складу, що містить 50-100 мас. %, переважно 60-90 мас. % сполук, що містять етиленненасичену групу, де вказані сполуки включають:

а) 5-95 мас. %, переважно 20-80 мас. % щонайменше одного радіаційно-отвердженого поліуретану

б) 0,1-10 мас. %, переважно 1-8 мас. % щонайменше одного кислотного підсилювача адгезії,

в) 5-90 мас. %, переважно 20-75 мас. % щонайменше одного моно- і/або поліфункціонального реактивного розчинника.

- радіаційно-отверджуваний поліуретан (а) радіаційно-отвердженого поліуретанового складу є аліфатичним поліуретановим акрилатом.

- кислотний підсилювач адгезії (б) радіаційно-отвердженого поліуретанового складу містить одну або більше карбоксильних груп.

- реактивний розчинник (в) радіаційно-отвердженого поліуретанового складу містить щонайменше дві етиленненасичені групи, переважно щонайменше дві (мет)акрилатні групи.

Даний винахід додатково розкриває спосіб одержання вказаного декоративного облицювального покриття, що включає наступні стадії:

I. забезпечення підкладки;

II. приведення підкладки в контакт з пластизольною композицією, яка містить полівінілхлорид і один або більше пластифікаторів;

III. плавлення і желатинізування вказаної пластизольної композиції;

IV. охолодження розплавленого і желатинізованого пластизольного шару;

V. нанесення радіаційно-отвердженого поліуретанового складу, що містить 50-100 мас. %, переважно 60-90 мас. % сполук, які містять етиленненасичену групу, де вказані сполуки включають:

а) 5-95 мас. %, переважно 20-80 мас. % щонайменше одного радіаційно-отвердженого поліуретану,

б) 0,1-10 мас. %, переважно 1-8 мас. % щонайменше одного кислотного підсилювача адгезії,

в) 5-90 мас. %, переважно 20-75 мас. % щонайменше одного моно- і/або поліфункціонального реактивного розчинника;

VI. опромінення вказаного радіаційно-отвердженого поліуретанового складу.

Переважні варіанти здійснення способу одержання вказаних декоративних облицювальних покриттів розкривають один або більше з наступних ознак:

- стадія (II) містить більше ніж один прилеглий пластизольний шар, і плавлення і желатинізування на стадії (III) виконують після нанесення кожного окремого пластизольного шару або після нанесення усіх пластизольних шарів.

- один або більше прилеглих пластизольних шарів плавлять і желатинізують на стадії (III) при температурі 130-200 °C.

- механічне тиснення виконують при температурі поверхні 130-200 °C після плавлення і желатинізування пластизольної композиції, і до охолодження на стадії (IV).

- охолодження одного або більше розплавлених і желатинізованих прилеглих пластизольних шарів на стадії (IV) до температури 15-40 °C.

Детальний опис винаходу

Завданням даного винаходу є одержання підлогових або настінних декоративних покриттів на основі полівінілхлориду, які володіють (тобто, які мають, демонструючи або проявляючи) зменшеним виділенням ЛОС, де вказане виділення ЛОС, яке виміряне через 28 днів відповідно до ISO 16000-9 або ISO 16000-10, складає переважно менше 100 мкг/м³, більш переважніше менше 10 мкг/м³.

Завданням даного винаходу є забезпечення згаданого зменшеного виділення ЛОС з підлогових або настінних ПВХ покриттів, що одержані в результаті желатинізування і плавлення пластизолів, зокрема пластизолів, які містять пластифікатори на основі фталата.

Автори винаходу несподівано виявили, що вказане зменшене виділення ЛОС досягається за рахунок декоративних підлогових або настінних покриттів, що мають поліуретановий верхній шар, де вказаний поліуретановий верхній шар одержують з певних текучих радіаційно-отверджуваних композицій поліуретанового покриття з 100 % сухим залишком.

В цілому композиція покриття, яка має інші композиційні інгредієнти, ніж нижчезташований шар, володіє зниженою або погіршеною адгезією до вказаного нижчезташованого шару.

У даному винаході гомогенний поліуретановий верхній шар одержують з (радіаційно отверджують) радіаційно-отверджуваної поліуретанової композиції з 100 % сухим залишком.

У контексті даного винаходу "з 100 % сухим залишком" відноситься до відсутності води і/або органічних розчинників в композиції (або у складі) (тобто, які мають 100 % вміст сухих речовин).

У даному винаході вказаний верхній поліуретановий шар містить кислотні функціональні групи.

Автори винаходу виявили, що застосування певних радіаційно-отверджуваних поліуретанових композицій за даним винаходом дозволяє одержувати покриття з чудовою адгезією до тиснених і нетиснених декоративних облицювальних покриттів на основі ПВХ, що в результаті приводить до одержання дуже ефективного бар'єру проти виділення ЛОС. Нанесення і отверджування переважно проводять при кімнатній температурі, але також вони можуть бути виконані при температурах вище за кімнатну, за умови, що компоненти покриття не випаровуватимуться із складу.

Декоративні облицювальні покриття за даним винаходом містять один або більше ПВХ шарів, що одержані в результаті плавлення і желатинізування пластизолів, і поверх них поліуретановий шар, що одержаний в результаті радіаційного отверджування радіаційно-отверджуваної поліуретанової композиції з 100 % сухим залишком.

Пластизол є рідиною або пастою, що складається з суміші полівінілхлориду і пластифікатора, що необов'язково містить різні добавки. Пластизол застосовують для одержання шарів полівінілхлориду, які потім наплавляють на вироби з еластичного полівінілхлориду. Пластизолі зазвичай утримують 15-200 частинок суміші пластифікаторів на 100 частинок полівінілхлориду, де вказана суміш містить 5-190 частинок одного або більше первинних пластифікаторів і 1-100 частинок одного або більше вторинних пластифікаторів.

Пластизолі за даним винаходом можуть містити один або більше основаних на фталаті і/або вільних від фталата первинних пластифікаторів і один або більше вторинних пластифікаторів.

Основані на фталаті первинні пластифікатори, які використовуються в пластизолах за даним винаходом, є складними ефірами фталевої кислоти, що переважно вибрані з групи, яка складається з ди-(2-етилгексил) фталата, діізонанілфталата, дибутилфталата, діізодецилфталата, ди-н-октилфталата і бензилбутилфталата.

Вільні від фталата первинні пластифікатори, які використовуються в пластизолах за даним винаходом, вибрані з групи, яка складається з алкілових складних ефірів циклогександикарбонових кислот, диалкілових складних ефірів аліфатичних дикарбонових кислот і алкілових складних ефірів ароматичних ди-, три- або тетракарбонових кислот, за винятком ортофталевої кислоти.

Вторинні пластифікатори, що використовуються в пластизолах за даним винаходом, переважно вибрані з групи, яка складається з нижчих алкілових складних ефірів ізофталевої і терефталевої кислот, бензоатів, цитратів, фосфатів і сульфонатів.

Пластизол за даним винаходом переважно містить 10-160 частинок, більш переважно 15-130 частинок, більш переважно 15-75 частинок одного або більше основаних на фталаті і/або вільних від фталата первинних пластифікаторів і 3-80 частинок, 5-60 частинок, більш переважно 10-50 частинок одного або більше вторинних пластифікаторів на 100 частинок полівінілхлориду.

Полівінілхлорид, що застосовується в пластизолах за даним винаходом, одержують за допомогою емульсійної полімеризації або мікросуспензійної полімеризації.

Зазвичай суспензійного-полімеризуючий полівінілхлорид складається з агломерованих частинок розміру в діапазоні 80-200 мкм (80-200 мікрон). Розмір частинок полівінілхлориду 1-40 мкм (1-40 мікрон) може бути одержаний за допомогою мікросуспензійної полімеризації.

Зазвичай агломеровані частинки емульсійного полівінілхлориду мають розмір частинок в діапазоні 15-20 мкм (15-20 мікрон).

Різні форми полівінілхлориду використовують для різних застосувань. Однією важливою властивістю є середня молекулярна маса полімеру. Фактор, відомий як "значення К", застосовують для позначення середньої молекулярної маси полівінілхлориду. Значення К є в'язкістю 0,005 мас. % розчину полівінілхлориду в циклогексаноні при 25 °С, яка виміряна за допомогою віскозиметра Убеллоде. Значення К є німецьким стандартом DIN 52736.

Значення К полівінілхлориду впливає на температуру плавлення і швидкість желатинізування пластифікованої полівінілхлоридної композиції. Звичайне більш високе значення К означає переважні механічні властивості, але нижчу текучість.

Емульсійний і мікросуспензійно-полімеризований полівінілхлорид переважний для застосувань, де потрібна хороша текучість пластифікованого полівінілхлориду, такого як шпредінгване покриття, вживане при виробництві підлогового або настінного покриття. Для шпредінгваного покриття переважніше значення К від 65 до 90.

5 Пластизолі за даним винаходом додатково містять до 250 частинок наповнювачів, до 7 частинок стабілізаторів, до 5 частинок епоксидованих рослинних олій і до 100 частинок інших компонентів, що вибрані з групи, яка складається з понижувачів в'язкості, газотвірних речовин, рідких поглиначів речовин, антистатичних агентів, антипіренів, барвників, пігменту, лубрикантів і допоміжних речовина.

10 Ілюструючими прикладами наповнювачів є карбонат кальцію, глини, силікат кальцію, тальк, сульфат кальцію, оксид кальцію, оксид магнію, оксид титану, оксид цинку, алюмосилікати, доломіт, боксит і діоксид кремнію, діатомова земля і молекулярні сита.

15 Приклади стабілізаторів є сполуки бензотриазолу і бензофенону для зменшення руйнування під впливом сонячного світла, і стабілізатори для забезпечення стабільності в процесі теплової обробки, які зазвичай є сполуками металів, зокрема, солі свинцю, оловоорганічні сполуки, солі барії, кадмію і цинку і кальцій/цинкові стабілізатори.

20 Приклади епоксидованих рослинних олій є епоксидованою олією соєвих бобів, олією соняшнику, олією насіння льону, кукурудзяною олією, олією насіння каучуконосів, олією насіння маргози і олія мадуки довголистої (*Madhusa longfolia*). Епоксидовані рослинні олії можуть бути додані в пластизольну композицію як пластифікатор, що забезпечує тепло- і світлостабільність.

25 Приклади понижувачів в'язкості є аліфатичними вуглеводнями, такі як Viscoblyk[®] 4010, 4013, 4015 і 4040, похідні карбонових кислот, такі як Viscoblyk[®] 5025, 5125 і 5050, Jayflex[®] 615 або Ehxsoi[®] D100, додецилбензол, такий як Jayflex[®] 602, спеціальні складні ефіри на основі олеатів і лауратів, 2,2,4-триметилпентандіолдіізобутират, C3-C17 складні ефіри 1,2,4-триметил-1,3-пентандіола, C3-C17 складні ефіри 1,2,4-триметил-1,3-пентандіолмоноізобутирату і їх суміші, такі як розкриті в патенті US 7,741,395.

Приклади газотвірних речовин включають азодикарбонамід, оксибісбензолсульфонілгідразид, азобісизобутиронітрил, толуолсульфонілгідразид, бікарбонат натрію і лимонну кислоту, які вивільняють, наприклад, азот і діоксид вуглецю і воду при нагріванні.

30 Приклади поглиначів речовин включають сполуки свинцю, такі як двоосновний фталат свинцю, оксид цинку або сполуки барії/кадмію. Поглиначі речовин контролюють і знижують температуру розкладання газотвірної речовини.

35 Прикладами антистатичних речовин є катіонні, неіонні або аніонні за своєю природою речовини, і зазвичай вони вибрані з групи, яка складається з амідів і амінів, четвертинних амонієвих сполук, похідних поліалкіленгліколя, сульфатів і сульфонатів, і інших ефірів і складних ефірів.

40 Звичайними прикладами антистатичних агентів є лаурамідопропіл-триметиламоній метосульфат, міристамідопропіл-триметиламоній метосульфат, стеарамідопропіл-триметиламоній метосульфат і стеарамідопропіл-диметил-бета-гідрокси етиламінний дигідрофосфат. Антистатичні агенти зменшують накопичення статичних зарядів і сприяють розсіянню заряду в продуктах, що утримують їх.

45 Приклади антипіренів, які можуть бути застосовані у вільних від фталату пластизольних композиціях за даним винаходом, включають галогеновмісні сполуки і фосфоровмісні органічні сполуки, такі як складні ефіри триарил, триалкіл або алкілдиарилфосфат. Інші матеріали, які можуть бути застосовані, включають хлорпарафіни, тригідрат алюмінію або триоксид сурми.

Антипірени домішують до композицій за даним винаходом з метою збільшення часу займання, зменшення поширення полум'я і швидкості горіння.

50 Різні барвники і пігменти можуть бути застосовані в пластизольних композиціях за винаходом. Прикладами корисних пігментів і барвників є: оксиди металів, такі як оксид заліза, гідроксиди металів, порошки металів, сульфід, сульфати, карбонати, силікати, такі як алюмосилікат, вуглецева сажа, каолін, барити, залізна блакить, свинцевий синій пігмент, органічні червоні барвники, органічні каштанові барвники (і т.п.).

55 Приклади лубрикантів і допоміжних речовин, які можуть бути застосовані у вільних від фталата пластизольних композиціях за даним винаходом, включають стеаринову кислоту, стеарати металів, нафтовий віск, силіконову олію, мінеральну олію, синтетичні олії і поліетиленовий віск.

60 Пластизольні композиції згідно із даним винаходом одержують за допомогою будь-якого звичайного способу, що відомий фахівцям в даній області техніки. Зазвичай дрібнодисперсний ПВХ полімер і необов'язково інші дрібнодисперсні тверді матеріали диспергують в рідкій суміші пластифікатора з утворенням пасти. При нагріванні дисперсії до температури вище 100 °C

полімер стає розчинним в пластифікаторі, внаслідок чого двофазна дисперсія переходить в однофазну систему.

Зазвичай ПВХ пластизолів одержують періодичним способом із застосуванням змішувального устаткування з великим зусиллям зсуву. Змішування зазвичай виконують впродовж періоду від (приблизно) 15 до (приблизно) 60 хвилин, після чого суміш охолоджують. Зазвичай такий спосіб застосовують для одержання пластизолів, які в подальшому негайно обробляються, оскільки великий коефіцієнт тертя елементів, що змішуються, в пластизолі призводить до високого локального підвищення температури, яке зазвичай призводить до низької стабільності в'язкості пластизолу при зберіганні.

З іншої сторони, пластизолі, стабільні при зберіганні, можуть бути одержані за допомогою змішування дрібнодисперсного ПВХ полімеру, необов'язково інших дрібнодисперсних твердих матеріалів, суміші рідкого пластифікатора і необов'язково інших рідких матеріалів в змішувальному чані з низьким зусиллям зрушення. Прегомогенізований пластизол рециркулює зі змішувального чана через динамічний змішувач назад в змішувальний чан. Дану рециркуляцію проводять до 10 разів перед розвантаженням кінцевого пластизолу.

Радіаційно-отверджуваний поліуретановий склад для застосування за даним винаходом зазвичай складається з:

а) щонайменше одного радіаційно-отверджуваного поліуретану

б) щонайменше одного кислотного підсилювача адгезії

в) щонайменше одного моно- і/або поліфункціонального реактивного розчинника.

Одержання радіаційно-отверджуваних поліуретанових смол описане, наприклад, в US 3,929,929; US 4,174,307; US 4,309,526; US 4,312,798 і US 4,607,084.

Радіаційно-отверджені поліуретани (а), що використовуються згідно з винаходом, мають середню молекулярну масу в діапазоні 500-25000 г/міль, переважно 1000-20000 г/міль, переважніше 1500-15000 г/міль.

Радіаційно-отверджені поліуретани одержують з гідроксильовмісних мономерів і/або полімерів і сполук, які в одиниці і той же час містять щонайменше одну ізоціанат-реактивну групу (наприклад, спиртову, аміно- або тіольну) і щонайменше одну полімеризуючу акрилатну групу, за рахунок реакції з поліізоціанатами. Вони містять як уретанові, так і акрилатні групи.

Переважні гідроксильовмісні мономерні вибрано з групи, яка складається з метанолу, етанолу, 1-пропанолу, 1-бутанолу, 1-пентанолу, 1-гексанолу, 2-пропанолу, 2-бутанолу, 2-етилгексанолу, етиленгліколю, діетиленгліколю, триетиленгліколю, тетраетиленгліколю, дипропіленгліколю, трипропіленгліколю, 1,2-пропандіолу, 1,3-пропандіолу, 1,4-бутандіолу, неопентилгліколю, 2-етил-2-бутилпропандіолу, триметилпентандіолу, 1,3-бутиленгліколю, 1,4-циклогександиметанолу, 1,6-гександіолу, 1,2- і 1,4-циклогександіолу, 2,2-диметилпропіонової кислоти, 2,2-диметилбутанової кислоти, гідрогенізованого бісфенолу А (2,2-біс(4-гідроксициклогексил)пропану), діолів, що одержані з димерів жирних кислот, 2,2-диметил-3-гідроксипропіонової кислоти (2,2-диметил-3-гідроксипропілового складного ефіру), гліцерину, триметилполетану, триметилпропану, триметилполбутану і/або касторової олії. Неопентилгліколь, 1,4-бутандіол, 1,4-циклогександиметанол, 1,6-гександіол і/або триметилпропан переважніші.

Відповідні гідроксильовмісні полімери включають, зокрема, складні поліефіри, поліефіри, поліефір-складні ефіри, полікарбонати, поліефір карбонат поліолі і полікарбонат складні поліефіри, що мають функціональність 1,0-3,0, у кожному разі з середньою молекулярною масою 300-4000, переважно 500-2500 г/моль. Гідроксильні функціональні складні поліефіри і поліефірдіолі особливо переважніші.

Поліефірдіолі, корисні в даному винаході, є оксидами поліалкілену з двома кінцевими гідроксильними групами, мають 2-4 атома вуглецю в кожній алкіленовій групі. Такі поліефірні діолі одержують шляхом полімеризації етиленоксиду, пропіленоксиду або бутиленоксиду, або їх суміші для утворення блокових сополімерів, за допомогою двухосновного ініціатора. Такі ініціатори є етиленгліколем, диетиленгліколем, 1,2-пропіленгліколем, 1,4-бутандіолом (і т.п.). Переважний поліефірдіол одержують шляхом полімеризації тетрагідрофурану до поліефірдіолу, який має чотири атоми вуглецю в кожній алкіленовій групі. Корисні поліефірдіолі мають молекулярну масу від (приблизно) 800 до (приблизно) 2000. Найбільш переважний поліефірдіол володіє молекулярною масою (приблизно) 1000.

Гідроксильовмісні складні поліефіри одержують шляхом поліконденсації відповідних дикарбонових кислот і діолів. Конденсація зазвичай відбувається в атмосфері інертного газу при температурі 180-260 °C, переважно 200-230 °C в розплаві, або азеотропним способом.

Карбонові кислоти, які переважні для одержання складних поліефірів, можуть бути аліфатичними, циклоаліфатичними, ароматичними і/або гетероциклічними за своєю природою, і

можуть при бажанні бути заміщені атомами галогену і/або ненасиченими. Їх приклади включають такі кислоти: бурштинову, адипінову, суберінову, азелаїнову, себацінову, фталеву, терефталеву, ізофталеву, тримелітову, піромелітову, тетрагідрофталеву, гексагідрофталеву, гексагідротерефталеву, дихлорфталеву і тетрахлорфталеву, ендометилентетрагідрофталеву і глутарову кислоту, 1,4-циклогександикарбонову кислоту і – у випадках, коли вони одержувані – їх ангідриди або складні ефіри. Особливо переважними є адипінова кислота і 1,4-циклогександикарбонова кислота.

Приклади відповідних поліолів включають моноетиленгліколь, 1,2- і 1,3-пропіленгліколь, 1,4- і 2,3-бутиленгліколь, ді-бета-гідроксиетилбутандіол, 1,5-пентандіол, 1,6-гександіол, 1,8-октандіол, декандіол, додекандіол, неопентилгліколь, циклогександіол, біс(гідроксиметил)трицикло(5.2.1.0(2,6))декан (Діцидол), 1,4-біс(гідроксиметил)циклогексан, 2,2-біс-(4-гідроксициклогексил)пропан, 2,2-біс[4-(бета-гідроксиетокси)феніл]пропан, 2-метилпропан-1,3-діол, 2-метил-пентан-1,5-діол, 2,2,4-(2,4,4)-триметил-гексан-1,6-діол, гліцерин, триметилпропан, триметилолетан, гексан-1,2,6-тріол, бутан-1,2,4-тріол, трис(бета-гідроксиетил)ізоціанурат, пентаеритритол, маніт і сорбіт, а також диетиленгліколь, триетиленгліколь, тетраетиленгліколь, дипропіленгліколь, поліпропіленгліколі, полібутиленгліколі, ксиліленгліколь і неопентилглікольгідроксипівалат. Перевага віддається моноетиленгліколю, неопентилгліколю, дицидолу, циклогександиметанолу, триметилпропану і гліцерину.

Одержані таким чином складні поліефіри мають ОН число 15-750 мг КОН/г. Також можуть використовуватися суміші складних поліефірів.

Застосовуються для одержання уретанових акрилатів поліізоціанати є діізоціанатом (цикло)аліфатичної або ароматичної структури. Репрезентативні приклади (цикло)аліфатичних поліізоціанатів є 2-метилпентаметилом, 1,5-діізоціанатом (MPDI), гексаметилендіізоціанатом (HDI), триметилгексаметилен-1,6-діізоціанатом (TMDI), зокрема 2,2,4- і 2,4,4-ізомером і технічними сумішами обох ізомерів, 4,4'-метиленбіс(циклогексилізоціанат) (H_{12} MDI), норборнандіізоціанат (NBDI) і 3,3,5-триметил-1-ізоціанато-3-ізоціанатометил-циклогексан (IPDI). Також добре підходять поліізоціанати, що одержуються реакцією поліізоціанатів самі з собою за допомогою ізоціанатних груп, такі як ізоціанурати, які утворюються в результаті реакції трьох ізоціанатних груп. Також поліізоціанати можуть містити біуретові або алофанатні групи. Триммер IPDI і/або IPDI є особливо відповідним.

Приклади ароматичних поліізоціанатів є 1,4-діізоціанатобензолом (BDI), 2,4-діізоціанатотолуолом (2,4-TDI), 2,6-діізоціанатотолуолом (2,6-TDI), 1,1'-метиленбіс[4-ізоціанатобензол] (MDI), ксилілендіізоціанатом (XDI), тетраметилксилілендіізоціанатом (TMXDI), 1,5-нафталендіізоціанатом (NDI), толідиндіізоціанатом (TODI) і п-фенілендіізоціанат (PPDI). Перевагу віддають (цикло)аліфатичним поліуретанам.

Приклади відповідних полімеризуючих сполук, які мають щонайменше одну вільну ОН групу і полімеризуючу (мет)акрилатну групу, включають продукти етерифікації аліфатичних і/або ароматичних поліолів з (мет)акриловою кислотою, що мають залишкову середню гідроксильну функціональність (приблизно) 1. Переважні продукти часткової етерифікації (мет)акрилової кислоти з трьох-, чотирьох-, п'яти або шестиатомними поліолами або їх суміші. В даному контексті також можливе застосування продуктів реакції таких поліолів з етиленоксидом і/або пропіленоксидом або їх сумішами, або продуктів реакції таких поліолів з лактонами, які додають до даних поліолів в реакції розкриття кільця.

Приклади переважних лактонів є гамма-бутиролактоном, і зокрема дельта-валеролактоном і епсилон-капролактоном. Дані модифіковані або немодифіковані поліоли частково етерифіковані акриловою кислотою, метакриловою кислотою або їх сумішами до досягнення бажаної залишкової гідроксильної функціональності.

Особливо переважними є сполуки, які містять щонайменше дві (мет)акрилові функціональні групи, такі як гліцериндіакрилат, триметилпропандіакрилат, гліцериндіакрилат, пентаеритритолтріакрилат, дитриметилпропантріакрилат, дипентаеритритолпентаакрилат і їх (полі)етоксиловані і/або (полі)пропоксиловані еквіваленти.

Інші відповідні сполуки є (мет)акриловими складними ефірами з лінійними і розгалуженими поліолами, в яких щонайменше одна гідроксильна функціональна група залишається вільною, такі як гідроксиполі(мет)акрилати, мають від 1 до 20 атомів вуглецю в алкільній групі. Переважними молекулами в даній категорії є гідроксиетил(мет)акрилат, гідроксипропіл(мет)акрилат, гідроксибутил(мет)акрилат.

Також можуть використовуватися гідроксильні функціональні складні поліефіри (мет)акрилатів, поліефіри метакрилатів, складні поліефір-ефіри (мет)акрилатів, полікарбонати

(мет)акрилатів, полікарбонати (мет)акрилатів і полієфіркарбонати (мет)акрилатів, містять щонайменше одну гідроксильну функціональну групу.

Для одержання уретанового акрилату з ОН-місних мономерів і/або полімерів, поліізоціанатів і акрилатного компонента, насамперед вводять поліізоціанат, додають відповідний каталізатор (наприклад, DBTL) і інгібітор полімеризації (наприклад, IONOL CP, Shell) і додають акрилатний компонент, наприклад, гідроксиетилакрилат, у співвідношенні NCO:OH від 2,5 до 1:1. Потім до продукту реакції додають ОН-місні мономери і/або полімери, переважно складний полієфір, при залишковому співвідношенні NCO:OH від 0,5 до 0,95:1, і реакцію завершують при температурі 40-120 °С, так щоб одержати вміст NCO менше 0,1 %.

Кислотний підсилювач адгезії (б), що застосовується згідно з даним винаходом, зазвичай містить одну або більше кислотну функціональну групу і одну або більше метакрилову функціональну групу. Одна або більше кислотна функціональна група обрана з групи, що складається з SO_3H , $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ і $-\text{OPO}_2\text{HO}-$. Необов'язково, кислотний водень заміщений лужним металом або амонійною основою.

Кислотний підсилювач адгезії є продуктом реакції зазначеної однієї або більше кислотної функціональної групи, яка містить компоненти з одним або більше заміщеним (мет)акрилатом.

Приклади є етиленненасиченими складними полієфірами і поліуретанами, які містять одну або більше $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, COOH і $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ функціональну групу.

Складні полієфіри, які містять одну або більше кислотних функціональних груп, одержують з одного або більше поліольних компонентів і одного або більше багатоосновних кислотних компонентів, де щонайменше один або більше діольний компонент і/або один або більше двохосновний кислотний компонент містить одну або більше $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, COOH , OPO_3H_2 і $\text{OPO}_2\text{HO}-$ функціональну групу.

Приклади SO_3H , $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ і $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ функціональних груп, які містять багатоосновну кислоту або поліол, включають 5-сульфоізофталеву кислоту, 2-сульфоізофталеву кислоту, 4-сульфофталеву кислоту, 3-сульфофталеву кислоту, диалкіл-5-сульфоізофталат, диалкіл-2-сульфофталат, алкіл-4-сульфофталеву кислоту, алкіл-3-сульфофталеву кислоту і натрієві або калієві солі даних сполук; і диметилпропіонову кислоту. Необов'язково можуть використовуватися натрієва, калієва або амонійна солі.

Складні полієфіри, які містять одну або більше фосфатних груп у ланцюзі складного полієфіру, одержують в результаті конденсації одного або більше поліолів і одного або більше багатоосновних кислот в присутності фосфорної кислоти.

Етиленненасичену поліуретанову смолу, яка має одну або більше кислотних функціональних груп, для застосування у даному винаході, синтезують в результаті реакції сполуки поліізоціанату, поліольного компонента, який має одну або більше кислотних функціональних груп, наприклад складного полієфіру поліолів, який має одну або більше кислотних функціональних груп і/або диметилпропіонової кислоти, і сполуку, яка має одну гідроксильну функціональну групу і щонайменше одну етиленненасичену подвійну сполуку, таку як, наприклад, 2-гідроксиетилакрилат.

Гідроксильні функціональні складні полієфіри, які мають одну або більше кислотних функціональних груп, перетворюють в етиленненасичені складні полієфіри, які мають одну або більше кислотних функціональних груп, за допомогою реакції з (мет)акриловою кислотою.

Кислотнофункціональні складні полієфіри, які мають одну або більше $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ і $-\text{OPO}_2\text{HO}-$ функціональну групу, перетворюють в етиленненасичені складні полієфіри, які мають одну або більше згаданих кислотних функціональних груп, за допомогою реакції з гліцидил(мет)акрилатом або гідроксидил(мет)акрилатом.

Інші приклади кислотних підсилювачів адгезії, що застосовуються відповідно до даного винаходу, є продуктом реакції гідроксиетилакрилату і пентоксида фосфору з утворенням 2-акрилоїлетилфосфату, продукт реакції 2-гідроксиетилакрилату і сукцинового ангідриду, продукт реакції олігомеру складного ефіру, який містить гідроксильні і карбоксильні функціональні групи, з акриловою кислотою або продукт реакції олігомеру карбоксилзаміщеного складного полієфіру з гідроксиетил(мет)акрилатом.

Кислотний підсилювач адгезії (б), який застосовується згідно з даним винаходом, переважно має молекулярну масу менше 10000 г/моль, більш переважно менше 7500 г/моль або менше, і найбільш переважно менше 5000 г/моль.

Реактивні розріджувачі (в), що застосовуються відповідно до даного винаходу, є, наприклад, спиртами метанолу, етанолу, 1-пропанолу, 1-бутанолу, 1-пентанолу, 1-гексанолу, 2-пропанолу, 2-бутанолу, 2-етилгексанолу, дигідродиициклопентадієнолу, тетрагідрофурфурилового спирту, 3,3,5-триметилгексанолу, октанолу, деканолу, додеканолу, етиленгліколю, діетиленгліколю, триетиленгліколю, тетраетиленгліколю, дипропіленгліколю, 3-пропіленгліколю, 1,2-пропандіолу,

1,3-пропандіолу, 1,4-бутандіолу, неопентилгліколю, 2-етил-2-бутилпропандіолу, 3-метилпентандіолу, 1,3-бутиленгліколю, 1,4-циклогександиметанолу, 1,6-гександіолу, 1,2- і 1,4-циклогександіолу, гідрогенізованого бісфенолу А (2,2-біс(4-гідроксициклогексил)пропан), гліцерину, триметилолетану, триметилпропану, триметилбутану, пентаеритритолу, дитриметилпропану, дипентаеритритолу, сорбіту, повністю етерифікованої (мет)акрилової кислоти, і етоксировані і/або пропоксировані похідні вказаних спиртів, повністю етерифіковані (мет)акрилової кислоти, і технічні суміші, що одержані в результаті (мет)акрилування вищезазначених сполук.

Інші відповідні реактивні розріджувачі є, наприклад, епоксид(мет)акрилатами, поліефір(мет)акрилатами, складними поліефір(мет)акрилатами і полікарбонат(мет)акрилатами, що мають середню молекулярну масу переважно від 500 до 10000 г/моль.

Особливо переважними є реактивні розчинники, які містять більше ніж одну етиленненасичену групу.

Фотоініціатори, які можуть бути використані відповідно до даного винаходу, можуть бути практично будь-яким фотоініціатором. Звичайні фотоініціатори є типом, який дає вільні радикали під впливом енергії випромінювання. Відповідні фотоініціатори включають, наприклад, ароматичні кетоніві сполуки, такі як бензофенони, алкілбензофенони, кетон Міхлера, антрон галогеновані бензофенони.

Інші відповідні сполуки включають, наприклад, 2,4,6-триметилбензоїлдифенілфосфіноксид, складні ефіри фенолглюксілової кислоти, антрахінон і їх похідні, бензилкетали і гідроксикалкілфенони. Приклади інших відповідних фотоініціаторів включають 2,2-диетоксикацетофенон; 2- або 3- або 4-бромацетофенон; 3- або 4-алілацетофенон; 2-ацетонафтон; бензальдегід; бензоїн; алкілбензоїнові ефіри; бензофенони; бензохінон; 1-хлорантрахінон; п-діацетил-бензол; 9,10-дибромантрацен; 9,10-дихлорантрацен; 4,4-дихлорбензофенон; тіоксантон; ізопропіл-тіоксантон; метилтіоксантон; альфа, альфа, альфа-трихлор-пара-трет-бутилацетофенон; 4-метоксибензофенон; 3-хлор-8-нонілксантон; 3-йод-7-метоксиантон; карбазол; 4-хлор-4'-бензилбензофенон; флуорен; флуороенон; 1,4-нафтилфенілкетон; 1,3-пентандіон; 2,2-ди-втор-бутоксикацетофенон; диметоксифенілацетофенон; пропіофенон; ізопропілтіоксантон; хлортіоксантон; ксантон; малеїміди і їх похідні; і їх суміші.

Існує декілька підходящих фотоініціаторів, комерційно доступних від Ciba, включаючи Irgacure[®] 184 (1-гідрокси-циклогексил-феніл-кетон), Irgacure[®] 819 (біс(2,4,6-триметилбензоїл)фенілфосфіноксид), Irgacure[®] 1850 (50/50 суміш біс(2,6-диметоксибензоїл)-2,4,4-триметилпентил-фосфіноксиду і 1-гідрокси-циклогексил-феніл-кетони), Irgacure[®] 1700 (25/75 суміш біс(2,6-диметоксибензоїл)-2,4,4-триметилпентил-фосфіноксиду і 2-гідрокси-2-метил-1-феніл-пропан-1-ону), Irgacure[®] 907 (2-метил-1[4-(метилтіо)феніл]-2-морфолонопропан-1-он), Darocur[®] MBF (метиловий ефір фенолглюксілової кислоти), Irgacure[®] 2020 фотоініціаторна суміш (20 мас. % фенолбіс(2,3- і 6-триметилбензоїл)фосфіноксиду і 80 мас. % 2-гідрокси-2-метил-1-феніл-1-пропанону) і Darocur[®] 4265 (50/50 суміш біс(2,4,6-триметилбензоїл)фенілфосфіноксиду і 2-гідрокси-2-метил-1-феніл-пропан-1-ону). Вищевикладений перелік наведено лише для наочності і не виключає будь-які інші відповідні фотоініціатори.

Фотоактиватори можуть застосовуватися в поєднанні з вищезазначеними фотоініціаторами. Фотоактиватори добре відомі з рівня техніки, і обрані, наприклад, з метиламіну, трибутиламіну, метилдиетаноламіну, 2-аміноетилетаноламіну, аліламіну, циклогексиламіну, циклопентадієніламіну, дифеніламіну, дитоліламіну, триксиліламіну, трибензиламіну, н-циклогексилетиленіміну, піперидину, N-метилпіперазину, 2,2-диметил-1,3-біс(3-N-морфолініл)-пропіонілоксипропану, і їх сумішей.

Як відомо з рівня техніки, можуть використовуватися додаткові добавки. Такі добавки включають диспергуючі агенти, агенти для підвищення текучості, загусники, протипінні добавки, деаератори, пігменти, наповнювачі, матуючі речовини і зволожуючі речовини.

Композиція радіаційно-отвердженого покриття відповідно до даного винаходу містить:

- і) 50-100 мас. %, переважно 60-90 мас. % радіаційно-отвердженого складу, де зазначений радіаційно-отверджуваний склад містить:

- 5-95 мас. %, переважно 20-80 мас. % щонайменше одного радіаційно-отвердженого поліуретану (а);

- 0,1-10 мас. %, переважно 1-8 мас. % щонайменше одного кислотного підсилювача адгезії (б); і

- 5-90 мас. %, переважно 20-75 мас. % щонайменше одного моно- і/або поліфункціонального реактивного розчинника(ів).

- ii) 0-15 мас. %, переважно 2-10 мас. % щонайменше одного фотоініціатора, необов'язково в комбінації принаймні з одним фотоактиватором.

- iii) 0-35 мас. %, переважно 5-30 мас. % додаткових добавок.

Даний винахід пропонує декоративне облицювальне покриття, зокрема підлогове або настінне покриття, що містить пластифікований полівінілхлоридний шар і поліуретановий верхній шар.

В подальшому переважному варіанті здійснення даний винахід пропонує декоративне облицювальне покриття, яке містить один або більше прилеглий(их) пластифікований(их) полівінілхлоридний(их) шар(ів) і поліуретановий верхній шар. Для багатошарової системи дані полівінілхлоридні шари зазвичай включають шар піни, декоративний шар і прозорий захисний шар зносу.

В іще одному додатковому варіанті здійснення даний винахід пропонує спосіб одержання декоративного облицювального покриття, що включає нанесення шпредінгуванням щонайменше одного пластизольного шару на підкладці і желатинізування зазначеного ПВХ пластизольного шару при температурі 130-200 °С. При цьому щонайменше один пластизоль наносять шпредінгуванням на шар підкладки, що рухається зі швидкістю приблизно 15-25 метрів/хвилину.

Для багатошарових декоративних облицювальних покриттів ПВХ пластизоль наносять шпредінгуванням на підкладку в декілька шарів, так що підлогове покриття буквально нарощується.

Багатошаровий продукт спочатку желатинізують за рахунок контакту з одним або більше гарячим(и) валом(ами) і потім поміщають у піч, де вони желатинізуються і плавляться при температурі 130-200 °С.

Часто желатинізування проводять після шпредінгування кожного окремого шару, починаючи з основного шару. Після желатинізування може бути нанесено наступний шар.

Після желатинізування декоративного шару може бути надрукований малюнок до нанесення захисного шару зносу.

Захисний шар зносу зазвичай містить ПВХ шар, що одержаний в результаті желатинізування/плавлення ПВХ-пластизолю.

Коли всі шари нанесені і желатинізовані при температурі 130-200 °С, продукт поміщають в піч до повного сплавлення всіх шарів разом і відповідної експансії спінених шарів.

Після желатинізування і плавлення щонайменше однієї пластизольної ПВХ композиції, ПВХ (мульти)шар, що знаходиться при температурі 130-200 °С, необов'язково механічно тиснуть.

Механічне тиснення проводять за рахунок вдавлювання текстурного малюнка в пластифікований полівінілхлоридний шар, що містить поверх етиленненасичений поліуретановий шар. Тиснення проводять при тиску від 10 до 25 кг/см³ і температуру поверхні 130-200 °С.

Пристрій для механічного тиснення субстрату зазвичай включає охолоджуваний вал для тиснення і опорний валик, що функціонально розташований усередині валу для тиснення, так що між опорним валиком і валом для тиснення утворюється зазор, таким чином, субстрат може проходити через зазор і контактувати з валом для тиснення для забезпечення механічного тиснення малюнка. Пристрій також включає профілометр, здатний кількісно оцінювати механічно тиснений малюнок по мірі тиснення субстрату.

Зазвичай текстура, одержувана в результаті механічного тиснення, характеризується глибиною (приблизно) 10-100 мкм, товщиною (приблизно) 125-400 мкм, кутом травлення (кут відносно поверхні) приблизно 5-40 °С і частотою (приблизно) 4-20 елементів на см...

Після механічного тиснення ПВХ (мульти)шар охолоджують з метою гомогенного нанесення і отверджування радіаційно-отверджуваного поліуретанового складу зі 100 % сухим залишком. Нанесення і отверджування переважно проводять при кімнатній температурі, але також вони можуть бути проведені і при температурах вище кімнатної за умови, що компоненти покриття не будуть випаровуватися зі складу.

Радіаційно-отверджуваний поліуретановий склад із 100 % сухим залишком з товщиною плівки, яка зазвичай складає 3-30 мкм (3-30 мкм), переважно 8-20 мкм (8-20 мікрон).

Радіаційно-отверджувані композиції згідно з даним винаходу можуть бути нанесені на нижчерозташований шар ПВХ за допомогою будь-якого відповідного способу нанесення покриття, що відомий фахівцям в області техніки, наприклад, за допомогою нанесення покриттів гравірованим циліндром прямим способом, нанесення покриттів гравірованим циліндром зворотним способом, глибоким офсетним друком, нанесення покриття гладким валом, нанесення покриття наливом, нанесення покриттів повітряним шабером, шпредінгуванням або їх комбінаціями. Спосіб нанесення покриття повітряним шабером є переважним.

Після нанесення поліуретановий склад піддають впливу актинічного випромінювання, такого як ультрафіолетове (УФ) випромінювання з довжиною хвилі, наприклад, 250-600 нм, до завершення перехресного зшивання.

Приклади джерел випромінювання є ртутними лампами середнього і високого тиску, лазери, імпульсні лампи (миготливе світло), галогенові лампи і ексимерні джерела.

Переважно в контексті даного винаходу застосовують одну або більше ртутну(і) ультрафіолетову(і) лампу(и) середнього тиску щонайменше 80-250 Вт/лінійний см. Переважно зазначену(і) ртутну(і) УФ лампу(и) середнього тиску розташовують на відстані (приблизно) 5-20 см від субстрату. Період опромінення переважно становить 1-60 секунд для досягнення дози опромінення 80-3000 мДж/см².

З іншої сторони, етиленненасичений поліуретановий шар може бути отверджуваний бомбардуванням за допомогою пучка електронів високої енергії, при, наприклад, 150-300 кеВ. Для даного конкретного випадку склад покриттів не містить фотоініціаторів. Тим не менше, з економічної точки зору отверджування пучком електронів менш привабливе через дуже дороге обладнання.

Декоративне облицювальне покриття, що одержується за допомогою способу за даним винаходом, характеризується винятковою (або покращеною) зносостійкістю і стійкістю до утворення плям, і істотно зниженим вивільненням ЛОС (при порівнянні з декоративними облицювальними покриттями, що одержані способами, які описані в рівні техніки).

Приклади

Наступні ілюстративні приклади наведені тільки для ілюстрації даного винаходу без обмеження або іншим чином визначення його об'єму.

За допомогою застосування способу, який описаний на ст. 10 (останні 3 абзаци), одержували оснований на фталаті і вільний від фталату ПВХ пластизольний склад у відповідності із складом, що наведений в таблиці 1.

Таблица 1

	Компонент	Пластизоль I	Пластизоль II
ПВХ	Мікросуспензія пасти ПВХ	100,00	70,00
	Смола-екстендер пасти ПВХ		30,00
Первинний пластифікатор	Диізононілфталат	53,00	
	Диізононілциклогексаноат		16,00
Вторинний пластифікатор	Ізононілбензоат	11,00	7,00
Розріджувач	Тексанолізобутират	9,00	
	Розгалужений парафін		5,00
Наповнювач	Карбонат кальцію	160,00	
Стабілізатори	Рідкий Ca/Zn		2,00
	Епоксидована олія соєвих бобів		2,50
Інший компонент	Деаератор		0,60
	Газоутворювальна речовина	2,90	
	Поглинач речовин	1,70	

В таблиці 1:

- для Пластизолу (I): мікросуспензія смоли ПВХ є сумішшю 59 частинок Vestolit® P1357K від Vestolit і 41 частинки Lacovyl® PB 1156 від Arkema; диізононілфталат є Vestinol® 9 від Evonik; ізононілбензоат є Vestinol® INB від Evonik; тексанолізобутират є 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолдиізобутират від Eastman Chemical; карбонат кальцію є Mikhart® 40 від Provençale; газоутворююча речовина, азодикарбонамід, є Unifoam® Ultra 1035 від Herbon; і поглинач речовин, оксид цинку, є Harzsiegel® 1001 від Norzinco.

- для Пластизолу (II): мікросуспензія смоли ПВХ є сумішшю 60,00 частинок Lacovyl® PB 1704 H і 10 частинок Lacovyl® PB 1202 від Arkema; смола-екстендер пасти ПВХ є Vinnolit® EXT від Vinnolit; диізононілциклогексан є Hexamol® DINCH від BASF; ізононілбензоат є Vestinol® INB від Evonik; розгалужений парафін, включаючи нормальні алкани, ізоалкани і циклічні сполуки, які є EXXSOM™ D100 від Exxon Mobil; рідкий Ca/Zn стабілізатор є Lankromark® LZC 393 від Akcros; епоксидована олія соєвих бобів є Drapex® HSE від Galata Chemicals і добавка-деаератор є Бук® 3160 від Бук Chemie.

Полівінілхлоридні шари, що одержані після желатинізування/плавлення при температурі 170 °C протягом 30 секунд з товщиною 200 мікрметрів, характеризуються виділенням ЗЛОС через 28 днів більше ніж 100 мкг/м³.

Вимірювання виділення ЛОС проводять відповідно до ISO 1600, ISO 1600-6, ISO 1600-9 або ISO 1600-10.

Потім етиленненасичений поліуретановий склад, що відповідає композиції, яку наведено в таблиці 2, наносять на полівінілхлоридний шар, який одержано з пластизолу (I) і пластизолу (II).

Покриття наносять способом із застосуванням повітряного шабера при таких умовах, щоб товщина покриття становила 10-12 мкм.

Таблиця 2

	Склад покриття	Мас. %
Поліуретан	Desmolux U	26,11
Реактивний розчинник	HDDA	28,74
	OTA 480	13,09
Кислотний підсилювач адгезії	Ebecryl 770	1,06
Фотоініціатор	Esacure KIP 100 F	3,50
	Additol BP	2,59
	Ebecryl P 116	1,76
Додаткові добавки	Disperbyk 185	1,85
	Syloid Rad 2005	6,09
	Deuteron MK	2,20
	Orgasol 2002 DNAT 1	10,00
	Alodur F 800	3,00

У таблиці 2: отверджуваний ультрафіолетовим випромінюванням поліуретан є Desmolux® U 10, аліфатичний уретановий акрилат від Bayer; HDDA є гександіолдіакрилатом і OTA 480 є триакрилованим реактивним розчинником на основі похідного гліцерину, обидва від Allnex; Ebecryl™ 770 є олігомером карбоксилуваного складного ефіру акрилату, що розбавлений 40 % мономером гідроксиетилметакрилату від Allnex; Esacure KIP 100 F є сумішшю оліго-[2-гідрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвініл)феніл]пропанону] і 2-гідрокси-2-метил-1-феніл-пропан-1-ону від Lamberti; Additol® BP є бензофенонами від Allnex; Ebecryl™ є фотоактиватором на основі аміну від Allnex; Disperbyk® 185 є змочуючою і диспергуючою добавкою від Byk Chemie; Syloid® Rad 2005 є матуючою речовиною від Grace; Deuteron® MK є матуючою речовиною від Deuteron; Orgasol 2002 DNAT 1 є сферичним порошком поліаміду 12, який використовується як зміцнююча і матуюча речовина від Arkema; Alodur® F 800 є оксидом алюмінію від Imerys.

Склад покриття з таблиці 2 наносять на ПВХ шар, одержаний в результаті плавлення і желатинізування Пластизолу (I) і Пластизолу (II). Радіаційно-отверджуваний поліуретановий склад наносять на відповідні ПВХ шари, витримують при (приблизно) 25 °C, за допомогою способу з застосуванням повітряного шабера.

ПВХ шар, що містить неотверджуваний етиленненасичений поліуретановий склад, який витримували при температурі (приблизно) 25 °C, потім протягом 6 секунд піддають опроміненню ультрафіолетовим світлом, що випускається 160 Вт/см ртутною лампою середнього тиску з УФ-випромінюванням (Fusion UV Systems Ltd) із загальною дозою УФ 1500 мДж/см².

Декоративні облицювальні покриття за даним винаходом, які містять перехресно-зшитий поліуретановий верхній шар, всі характеризуються виділенням ЗЛОС, НЛОС і формальдегіду через 28 днів менше 10 мкг/м³.

Декоративні облицювальні покриття за даним винаходом також забезпечують виняткову зносостійкість, визначену за допомогою тесту Табера на стійкість до стирання за допомогою абразивних шліфувальних кругів CS-17 при навантаженні 1 кг згідно з JIS K 7204 (добре після 15000 оборотів) і стійкість до утворення плям, яка визначена згідно з EN 423 (не впливають або дуже слабо впливає залежно від застосовуваного хімічної речовини).

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Декоративне облицювальне покриття, зокрема підлогове або настінне покриття, що має низьке виділення летких органічних сполук (ЛОС), де вказане облицювальне покриття містить один або більше прилеглих пластифікованих полівінілхлоридних шарів і поліуретановий верхній шар, що містить кислотні функціональні групи.

2. Декоративне облицювальне покриття за п. 1, яке **відрізняється** тим, що має виділення загальних летких органічних сполук (ЗЛОС), виміряних через 28 днів у відповідності з ISO 16000-6, ISO 16000-9 або ISO 16000-10, менше 100 мкг/м³.
3. Декоративне облицювальне покриття за п. 1 або п. 2, яке **відрізняється** тим, що сума
5 виділення загальних летких органічних сполук (ЗЛОС), виділення напівлетких органічних сполук (НЛОС) і виділення формальдегіду, виміряне через 28 днів у відповідності з ISO 16000-6, ISO 16000-9 або ISO 16000-10, становить менше 10 мкг/м³.
4. Декоративне облицювальне покриття за будь-яким з пп. 1-3, яке **відрізняється** тим, що містить механічно тиснену текстуровану і/або рисунчасту структуру.
- 10 5. Декоративне облицювальне покриття за будь-яким з пп. 1-4, яке **відрізняється** тим, що один або більше полівінілхлоридних шарів містять 100 частинок полівінілхлориду і 5-250 частинок одного або більше пластифікаторів.
6. Декоративне облицювальне покриття за будь-яким з пп. 1-5, яке **відрізняється** тим, що поліуретановий верхній шар містить кислотні функціональні групи, що вибрані з групи, яка складається з -SO₃H, -OSO₃H, -COOH, -OPO₃H₂ і -OPO₂HO-.
- 15 7. Декоративне облицювальне покриття за будь-яким з пп. 1-6, яке **відрізняється** тим, що поліуретановий верхній шар одержують в результаті радіаційного отверджування радіаційно-отвердженого поліуретанового складу, що містить 50-100 мас. %, переважно 60-90 мас. % сполук, які містять етиленненасичену групу, де вказані сполуки включають:
 - 20 а) 5-95 мас. %, переважно 20-80 мас. % щонайменше одного радіаційно-отвердженого поліуретану,
 - б) 0,1-10 мас. %, переважно 1-8 мас. % щонайменше одного кислотного підсилювача адгезії,
 - в) 5-90 мас. %, переважно 20-75 мас. % щонайменше одного моно- і/або поліфункціонального реактивного розчинника.
- 25 8. Декоративне облицювальне покриття за п. 7, яке **відрізняється** тим, що радіаційно-отверджуваний поліуретан (а) радіаційно-отвердженого поліуретанового складу є аліфатичним поліуретановим акрилатом.
9. Декоративне облицювальне покриття за п. 7, яке **відрізняється** тим, що кислотний підсилювач адгезії (б) радіаційно-отвердженого поліуретанового складу містить одну або
30 більше карбоксильних груп.
10. Декоративне облицювальне покриття за п. 7, яке **відрізняється** тим, що реактивний розчинник (в) радіаційно-отвердженого поліуретанового складу містить щонайменше дві етиленненасичені групи, переважно щонайменше дві (мет)акрилатні групи.
11. Спосіб одержання декоративного облицювального покриття за будь-яким з пп. 1-10, який
35 **відрізняється** тим, що включає наступні стадії:
 - I) забезпечення підкладки;
 - II) приведення підкладки в контакт з пластизольною композицією, яка містить полівінілхлорид і один або більше пластифікаторів;
 - III) плавлення і желатинізування зазначеної пластизольної композиції;
 - 40 IV) охолодження розплавленого і желатинізованого пластизольного шару;
 - V) нанесення радіаційно-отвердженого поліуретанового складу, як визначено у п. 7;
 - VI) опромінення зазначеного радіаційно-отвердженого поліуретанового складу.
12. Спосіб за п. 11, який **відрізняється** тим, що стадія (II) містить більше ніж один прилеглий пластизольний шар, і де плавлення і желатинізування на стадії (III) виконують після нанесення
45 кожного окремого пластизольного шару або після нанесення всіх пластизольних шарів.
13. Спосіб за п. 11 або п. 12, який **відрізняється** тим, що включає плавлення і желатинізування одного або більше прилеглих пластизольних шарів на стадії (III) при температурі 130-200 °C.
14. Спосіб за будь-яким із пп. 11-13, який **відрізняється** тим, що включає додаткову стадію тиснення розплавленого і желатинізованого пластизольного шару до охолодження на стадії
50 (IV).
15. Спосіб за будь-яким із пп. 11-14, який **відрізняється** тим, що включає охолодження одного або більше розплавлених і желатинізованих прилеглих пластизольних шарів на стадії (IV) до температури 15-40 °C.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601