

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B32B 27/32 C08L 23/10

E04F 13/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97192490.2

[45]授权公告日 2002年10月23日

[11]授权公告号 CN 1093035C

[22]申请日 1997.2.21 [21]申请号 97192490.2

[30]优先权

[32]1996.2.22 [33]JP [31]034517/96

[32]1996.2.22 [33]JP [31]35017/96

[86]国际申请 PCT/JP97/00486 1997.2.21

[87]国际公布 WO97/30848 日 1997.8.28

[85]进入国家阶段日期 1998.8.21

[73]专利权人 出光石油化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 河野孝之 二阶堂俊富 远藤雅彦

[56]参考文献

EP114391 1984.8.1 C08F2/34

JP8-1881 1996.1.9 B32B27/32

审查员 周勇毅

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 41 页 附图 0 页

[54]发明名称 装饰膜或装饰板,包括相同物的装饰材料
和装饰建筑材料

[57]摘要

一种含有表层、粘合层和印有图案的层的层压结构或含有表层、粘合层、具有图案的层、粘合层和基质的层压结构的装饰膜或装饰板,这里的表层由包括(A)100-60%重量的有特定五元组级分、熔融峰温和熔融焓的基本聚丙烯均聚物和(B)0-40%重量的热塑性弹性体共聚物的树脂的一种膜或板组成,以及一种由包括上述树脂的一种膜或板组成的表层的装饰建筑材料。根据本发明,很容易得到一种包括有优异透明性和硬度表层且在弯曲、V-切割、搭接和真空模塑方面具有优异加工性能和处理时不产生环境问题的层压装饰膜或装饰板,以及一种有优异耐热性、耐气候性、耐磨性、提供柔软手感且不产生环境问题的装饰建筑材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权利要求书

1、一种具有包括一个表层、一个粘合层和带有图案的层的层压结构的装饰膜或装饰板，其特征在于表层由包括(A)100-60%重量的包括一种或两种丙烯均聚物和含有4%重量或更少其它烯烃单元的丙烯共聚物的聚丙烯树脂，其中的均聚物和共聚物有[i]一种碳同位素核磁共振谱($^{13}\text{C-NMR}$)测定的用 $\text{rrrr}/(1-\text{mmmm})\times 100$ 表示的15-60%的五元组级分，[ii]一种用差示扫描量热器(DSC)测定的150℃或更高的熔融峰温(T_m)，以及[iii]一种用DSC测定的100J/g或更小的熔融焓(ΔH)，和(B)0-40%重量的热塑性弹性体共聚物的树脂的膜或板组成。

2、一种根据权利要求1的装饰膜或装饰板，其特征在于均聚物和共聚物具有[i]用碳同位素核磁共振谱($^{13}\text{C-NMR}$)测定的以 $\text{rrrr}/(1-\text{mmmm})\times 100$ 表示的15-50%的五元组级分。

3、一种根据权利要求1的装饰膜或装饰板，其特征在于均聚物和共聚物具有[iii]10-100J/g的熔融焓(ΔH)。

4、一种根据权利要求1的装饰膜或装饰板，其特征在于热塑性弹性体共聚物为至少一种选自乙烯和含有3个或更多碳原子的 α -烯烃的共聚物弹性体、乙烯、含有3个或更多的碳原子的 α -烯烃和二烯的共聚物弹性体、苯乙烯与二烯的共聚物弹性体以及苯乙烯和二烯的氢化共聚物弹性体的共聚物。

5、一种根据权利要求1的装饰膜或装饰板，其特征在于印有图案的层具有一个已印刷的层和一个保护层的双层结构。

6、一种具有包括一种表层、一种粘合层、一个带有图案的层、一个粘合层和基质的层压结构的装饰膜或装饰板，其特征在于表层或表层及基质由包括(A)100-60%重量的包括一种或两种丙烯均聚物和含有4%重量或更少其它烯烃的丙烯共聚物的聚丙烯树脂，其中的均聚物和共聚物有[i]一种碳同位素核磁共振谱($^{13}\text{C-NMR}$)测定的用 $\text{rrrr}/(1-\text{mmmm})\times 100$ 表示的15-60%的五元组级分，[ii]一种用差示扫描量热器(DSC)测定的150℃或更高的熔融峰温(T_m)，以及[iii]一种用DSC测定的100J/g或更小的熔融焓

(ΔH), 和(B)0-40 %重量的热塑性弹性体共聚物的树脂的膜或板组成。

7、一种根据权利要求6的装饰膜或装饰板,其特征在于均聚物和共聚物具有[i]用碳同位素核磁共振谱($^{13}\text{C-NMR}$)测定的以 $\text{rrrr}/(1\text{-mmmm})\times 100$ 表示的 15-50 %的五元组级分。

8、一种根据权利要求6的装饰膜或装饰板,其特征在于均聚物或共聚物具有[iii]10-100J/g的熔融焓(ΔH)。

9、一种根据权利要求6的装饰膜或装饰板,其特征在于热塑性弹性体共聚物为至少一种选自乙烯和含有3个或更多碳原子的 α -烯烃的共聚物弹性体、乙烯、含有3个或更多的碳原子的 α -烯烃和二烯的共聚物弹性体、苯乙烯和二烯的共聚物弹性体以及苯乙烯和二烯的氢化共聚物弹性体的共聚物。

10、一种根据权利要求6的装饰膜或装饰板,其特征在于印有图案的层具有一个已印刷的层和一个保护层的双层结构。

11、一种含有权利要求1的装饰膜或装饰板的装饰材料,它同一种选自木材、金属、无机以及树脂的基质粘合。

12、一种含有权利要求6的装饰膜或装饰板的装饰材料,它同一种选自木材、金属、无机以及树脂的基质粘合。

13、一种具有包含(A)100-60 %重量的包括一种或两种丙烯均聚物和含有4 %重量或更少其它烯烃单元的丙烯共聚物的聚丙烯树脂,其中的均聚物和共聚物有[i]一种碳同位素核磁共振谱($^{13}\text{C-NMR}$)测定的用 $\text{rrrr}/(1\text{-mmmm})\times 100$ 表示的 15-60 %的五元组级分, [ii]一种用差示扫描量热器(DSC)测定的 150 $^{\circ}\text{C}$ 或更高的熔融峰温(T_m), 以及[iii]一种用 DSC 测定的 100J/g 或更小的熔融焓(ΔH), 和(B)0-40 %重量的热塑性弹性体共聚物的树脂的表层的装饰建筑材料。

14、一种根据权利要求13的装饰建筑材料,其特征在于均聚物和共聚物具有[i]用碳同位素核磁共振谱($^{13}\text{C-NMR}$)测定的以 $\text{rrrr}/(1\text{-mmmm})\times 100$ 表示的 15-50 %的五元组级分。

15、一种根据权利要求13的装饰建筑材料,其特征在于均聚物和共聚物具有[iii]10-100J/g的熔融焓(ΔH)。

16、一种根据权利要求13的装饰建筑材料,其特征在于热塑性弹性体



共聚物为至少一种选自乙烯和含有 3 个或更多碳原子的 α -烯烃的共聚物弹性体、乙烯、含有 3 个或更多的碳原子的 α -烯烃和二烯的共聚物弹性体、苯乙烯与二烯的共聚物弹性体以及苯乙烯和二烯的氢化共聚物弹性体的共聚物。

17、一种权利要求 13 的装饰建筑材料，其特征在于表层是一种至少一面上印有图案的片，含有至少一种材料选自合成树脂和橡胶切粒的片或含有着色剂的片。

18、一种权利要求 13 的装饰建筑材料，其特征在于表层具有一种背衬料层压到背面的结构。

19、一种权利要求 18 的装饰建筑材料，其特征在于粘合层位于表层和背衬料之间。

说明书

装饰膜或装饰板，包括相同物的装饰材料和装饰建筑材料

技术领域

本发明涉及一种装饰膜或装饰板，包括相同物的装饰材料，和包括相同物的装饰建筑材料。尤其是，本发明涉及一种具有优异透明性和硬度的表层的层状装饰膜或装饰板，它在弯曲、V-切割、搭接和真空模塑方面具有优异的加工性能，并且由于燃烧时不产生氯气，所以处理时不产生环境问题，并涉及一种包括这种装饰膜或装饰板的装饰材料和一种具有优异的耐热性、耐候性和耐磨性，具有柔软的手感，并且不产生环境问题的装饰建筑材料。

背景技术

这里，作为家具和厨具的装饰面板，通常应用一种具有把印有木材图案的装饰膜或装饰板用粘合剂层压到木材制成的基质的结构的材料。

用作这种装饰面板的装饰膜或装饰板通常要求具有(1)搭接和真空模塑时的加工性能，也就是说，在层压时，当基质具有不规则形状或复杂的形状时，加工性能可使一种膜或板同基质的形状相配合，(2)V-切割时的加工性能，也就是说，面板安装完成后，在装饰面板上形成V-切割时具有加工性能，以便于制作箱子或端部的折叠易于实现。尤其是，在装饰膜或装饰板的折叠部分，不产生诸如裂纹、切割、和发白等问题。

为了提供V-切割和搭接时的加工性，迄今一直使用氯乙烯树脂制成的装饰膜或装饰板。然而，氯乙烯树脂有较差的耐候性和不耐脏，并且要求大厚度以便于有足够的强度来满足V-切割的需要。此外，在焚烧氯乙烯树脂的时候，形成有毒的氯气和二噁星气体，其处理会产生环境问题。尽管采取了不同的处理方法来解决这些问题，但仍没得到满意的结果。

例如，日本专利申请公开说明书 No.平-3(1991)-202347 用热塑性树脂代替氯乙烯树脂。此时，产生了需要双层结构来提供足够的强度，并且制作工艺步骤增多的问题。日本专利申请公开说明书 No.平-6(1994)-262729

使用了丙烯酸树脂。丙烯酸树脂易于吸水，并且由于不同的尺寸稳定性，在成品中有可能产生翘曲。日本专利申请公开说明书 No.平-7(1995)-244684 使用了热固性树脂。这种树脂有生产中操作困难的缺点。日本专利申请公开说明书 No.平-7(1995)-17005，日本专利申请公开说明书 No.平-7(1995)-24979，日本专利申请公开说明书 No.平-7(1995)-137205，和日本专利申请公开说明书 No.平-7(1995)-232415 使用了聚丙烯和聚乙烯树脂。这种树脂没有足够的柔韧性。

另一方面，对建筑材料，主要使用木材和氯乙烯树脂。然而，由于需要保护森林，限制使用木材。氯乙烯树脂具有如下缺点：(1)尽管氯乙烯树脂表现出优异的加工性能，但是由于使用和焚烧时产生有毒的氯气和二噁星气体而带来环境问题；(2)尽管可以通过使用增塑剂使氯乙烯树脂的柔韧性控制在很宽的范围内，但是增塑剂容易在模塑品中渗出产生较差的外观；(3)氯乙烯树脂制成的地板材料由于有合成塑料的冷而硬的特征手感，而不能满足代替木材的要求；(4)氯乙烯树脂表现出较差的耐热性、耐候性和耐磨性。

(1)中描述的缺点从上述对装饰膜和装饰板的环境保护的角度看对氯乙烯树脂尤其重要。因此，氯乙烯树脂不是适合于要求材料不产生环境问题的全球运动的材料。迫切需要开发出代替氯乙烯树脂的材料。

发明内容

鉴于以上情况，本发明的目的是提供一种在弯曲、V-切割、搭接和真空模塑方面有优异的加工性能的装饰膜或装饰板，它包含一种具有优异透明性和硬度的表层，并且焚烧时不产生氯气，因而处理时不产生环境问题，一种包括这种装饰膜或装饰板的装饰材料 and 一种具有优异的耐热性、耐候性和耐磨性，制作时有优异的印刷和加工性能，有柔软的手感，并且不产生环境问题的装饰建筑材料。

为了达到如上目的，本发明人广泛研究的结果表明，使用一种包含一个表层，一个粘合层和一个带有图案的层的层压结构或一种包含一个表层，一个粘合层，一个印有图案的层，一个粘合层和基质的层压结构的装饰膜或装饰板可达到该目的，这里的表层包含一种包括特定聚丙烯树脂或特定聚丙烯树脂组合物与热塑性弹性体共聚物按特定比例的树脂混合物。

本发明是基于这一技术完成的。

因此，本发明提供：

(1)一种包含一个表层，一个粘合层和一个印有图案的层的层压结构的装饰膜或装饰板，这里表层由包含树脂的膜或板组成，这种树脂包含(A)100-60%重量的包含一种或两种丙烯均聚物和含有4%重量或更少的其它烯烃单元的丙烯共聚物的聚丙烯树脂，均聚物和共聚物有 $[i]C$ 的同位素核磁共振谱图(^{13}C -NMR)测定的用 $rrrr/(1-mmmm) \times 100$ 表达的五元组级数(PENTAD FRACTION)为15%-60%，[ii]用差示扫描量热法(DSC)测定的熔融峰温(T_m)为150°C或更高，[iii]DSC测定的熔融焓(ΔH)为100J/g或更小，和(B)0-40%重量的热塑性弹性体共聚物；

(2)一种包含一个表层，一个粘合层，一个印有图案的层，一个粘合层和基质的层压结构的装饰膜或装饰板，这里的表层或表层和基质由一种含有树脂的膜或板组成，这种树脂包含(A)100-60%重量的包含一种或两种丙烯均聚物和含有4%重量或更少的其它烯烃单元的丙烯共聚物的聚丙烯树脂组成，均聚物和共聚物有 $[i]C$ 的同位素核磁共振谱图(^{13}C -NMR)测定的用 $rrrr/(1-mmmm) \times 100$ 表达的五元组分数(PENTAD FRACTION)为15%-60%的，[ii]用差示扫描量热法(DSC)测定的熔融峰温(T_m)为150°C或更高，[iii]DSC测定的熔融焓(ΔH)为100J/g或更小，和(B)0-40%重量的热塑性弹性体共聚物；

(3)一种含有如(1)中所述的结合到选自木材、金属、无机和树脂的基质中的一种的装饰膜或装饰板的装饰材料；

(4)一种含有如(2)中所述的结合到选自木材、金属、无机和树脂的基质中的一种的装饰膜或装饰板的装饰材料；

(5)一种含有一种树脂表层的装饰建筑材料，这种树脂包含(A)100-60%重量的包含一种或两种丙烯均聚物和含有4%重量或更少的其它烯烃单元的丙烯共聚物的聚丙烯树脂组成，均聚物和共聚物有 $[i]C$ 的同位素核磁共振谱图(^{13}C -NMR)测定的用 $rrrr/(1-mmmm) \times 100$ 表达的五元组级数(PENTAD FRACTION)为15%-60%，[ii]用差示扫描量热法(DSC)测定的熔融峰温(T_m)为150°C或更高，[iii]DSC测定的熔融焓(ΔH)为100J/g或更小，和(B)0-40%重量的热塑性弹性体共聚物。

实施本发明的最优选方案

本发明的装饰膜或装饰板有一种含有一个表层，一个粘合层和一个印有图案的层的层压结构或一种包含一个表层，一个粘合层，一个印有图案的层，一个粘合层和基质的层压结构。本发明中，一种包含组分(A)的聚丙烯树脂或一种含有组分(A)和组分(B)的热塑性弹性体共聚物的树脂混合物的膜或板被用作包含在装饰膜或装饰板中的表层或表层和基质，组分(A)中含有一种或两种丙烯均聚物和含有 4%重量或更少的其它烯烃单元的丙烯共聚物，并且有下述特定的结构和性质。

上述的丙烯均聚物和共聚物的特定结构和性质在如下[i]- [iii]中说明。

[i]首先， C 的同位素核磁共振谱图($^{13}\text{C-NMR}$)测定的用 $\text{rrrr}/(1\text{-mmmm})\times 100$ 表达的五元组级数(PENTAD FRACTION)为 15%-60%是必要的。当该数值小于 15%时，耐热性不够。当该数值超过 60%时，柔韧性不足，并且 V-切割和搭接时的加工性能变得较差。从耐热性和柔韧性之间平衡的角度看， $\text{rrrr}/(1\text{-mmmm})\times 100$ 的值优选 15-50%的范围，更优选 20-40%的范围。本说明书中， rrrr 表示其中同任意选择的五个连续丙烯单元的碳碳键构成的主链相连的五个甲基基团以交替相对位置排列的构型，或表示一定比例的该构型， mmmm 表示其中同任意选择的五个连续丙烯单元的碳碳键构成的主链相连的五个甲基基团以同样相关位置排列的构型，或表示一定比例的该构型。

数值 $\text{rrrr}/(1\text{-mmmm})$ 按如下方法测定。测定 $^{13}\text{C-NMR}$ 是使用 JNM-FX-200(NIPPON DENSHI 有限公司制造， ^{13}C 核共振频率 50.1MHz)按如下条件操作完成：质子完全去偶；脉冲宽度 $6.9\mu\text{s}(45^\circ)$ ；脉冲重复周期 3s；累加次数 10,000；溶剂 1,2,4-三氯苯/重苯(90/10%体积)；样品浓度 250mg/2.5ml 溶剂；测量温度 130°C 。根据甲基有规立构的化学位移的不同测量五元组级分。尤其是，由位于 22.5 到 19.5ppm 区域的 mmmm 到 mrrm 之间峰的以峰面积表示的强度比得到五元组级分，由这些五元组级分得到 $\text{rrrr}/(1\text{-mmmm})\times 100$ 的值。

mmmm : 21.86ppm

mmmr : 21.62ppm

mmrr : 21.08ppm

mrmr+rrmr : 20.89ppm

rrrr : 20.36ppm

mrrm : 19.97ppm

[ii]其次,用差示扫描量热计(DSC)测量的熔融峰温(T_m)为 150°C 或更高是必要的。当 T_m 低于 150°C 的时候,得不到足够的耐热性。

T_m 通常在 150°C - 165°C 之间。用 PERKIN-ELMER 公司制造的 DSC-7 测量 T_m , 并根据日本工业标准 K-7121 以 T_m 作为熔融峰温的值。

[iii]第三,以 DSC 测量的熔融焓(ΔH)为 100J/g 或更低是必要的。当 ΔH 超过 100J/g 时,柔韧性变差,并且 V-切割和搭接性能也变差。因为当 ΔH 过小时,强度不够,因而 ΔH 优选 10 - 100J/g 之间。用 PERKIN-ELMER 公司制造的 DSC-7 测量 ΔH , 并根据日本工业标准 K-7122 以晶体熔融过程中吸收的总热能作为 ΔH 。DSC 的操作条件如下:样品在 230°C 下保持 3 分钟;然后,温度以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度降到 50°C ;样品在 50°C 下保持 3 分钟;再然后,温度以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度升到 230°C 。

当上述的丙烯均聚物和含有 4%重量或更少的其它烯烃单元的丙烯共聚物含有 7-50%重量可溶于沸腾正庚烷的级分就更好了。当可溶于沸腾正庚烷的级分含量低于 7%重量时,柔韧性不足,并且 V-切割和搭接加工性能有可能变差。当可溶于沸腾正庚烷的组分含量高于 50%重量时,不能得到足够的机械强度和耐热性。从柔韧性、机械强度和耐热性平衡的角度出发,可溶于沸腾正庚烷的组分含量优选在 10-40%重量之间。使用 Soxhlet 抽提器以沸腾的正庚烷抽提样品 6 小时,然后从抽提量计算溶解量得到可溶于沸腾正庚烷的级分含量。

另一方面,在本发明中的装饰建筑材料中,包含一种或两种丙烯均聚物和含有 4%重量或更少的其它烯烃单元的丙烯共聚物并且有下述特定结构和性能的组分(A')的聚丙烯树脂或含有组分(A')和组分(B)的热塑性弹性体共聚物组成的树脂混合物被用作表层。

上述丙烯的均聚物和共聚物的特定的结构和性能在[i]-[iii]中说明。

[i]首先,以 C 的同位素核磁共振谱图(^{13}C -NMR)测定时,用 $\text{rrrr}/(1\text{-mmmm})\times 100$ 表达的五元组级分在 15%-60%之间。当该数值小于 15%时,耐热性不够。当该数值超过 60%时,柔韧性不足。从耐热性和柔韧性平衡

的角度出发, $rrrr/(1-mmmm)\times 100$ 值优选 20-60%, 更优选 25-55%。

[ii]其次, 用差示扫描量热计(DSC)测量的熔融峰温(T_m)为 150°C 或更高。当 T_m 低于 150°C 的时候, 得不到足够的耐热性。 T_m 通常在 150°C - 165°C 之间。

[iii]第三, 以 DSC 测量的熔融焓(ΔH)为 100J/g 或更低。当 ΔH 超过 100J/g 时, 柔韧性变差, 并且达不到本发明的目的。 因为当 ΔH 过小时, 强度不够, 因而 ΔH 优选 $10\text{-}100\text{J/g}$, 更优选 $20\text{-}100\text{J/g}$, 最优选 $40\text{-}90\text{J/g}$ 。

丙烯均聚物和含有 4%重量或更少的其它烯烃单元的丙烯共聚物优选含有 7-50%重量可溶于沸腾正庚烷的级分。当可溶于沸腾正庚烷的级分含量低于 7%重量时, 柔韧性可能较差。当可溶于沸腾正庚烷的级分含量高于 50%重量时, 有不能得到足够的机械强度和耐热性趋向。从柔韧性、机械强度和耐热性平衡的角度出发, 可溶于沸腾正庚烷的级分含量优选在 10-40%重量之间。

五元组级分、熔融峰温(T_m)、熔融焓(ΔH)和组分(A')中可溶于沸腾正庚烷的级分的测定方法同上述装饰膜或装饰板中组分(A)的相应性质的测定方法相同。

在上述组分(A)和组分(A')中的丙烯均聚物和含有 4%重量或更少的其它烯烃单元的共聚物中, 与取代基甲基键接的碳原子通常不存在在丙烯单元序列中彼此相连和直接键接。也就是说, 不存在单元单元的反向键接, 并且取代基甲基键接的碳原子之间有规则地排列着另一碳原子。再换句话说, 本发明中, 丙烯单元以头-尾方式键接, 并且头-头键合和尾-尾键合非常少。

形成包含 4%重量或更少的其它烯烃单元的丙烯共聚物中其它烯烃单元的共聚单元的烯烃例子包括 α -烯烃, 例如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和1-癸烯。在这些烯烃中, 优选乙烯。烯烃可单独使用或两种或多种混合使用。作为共聚单元的烯烃的用量限制在从丙烯共聚物中的烯烃得到的单元含量为 4%重量或更少是必要的。

本发明中, 作为组分(A)或组分(A')的聚丙烯树脂的熔融指数(MI)优选 $0.1\text{-}50\text{g}/10$ 分。当 MI 小于 $0.1\text{g}/10$ 分, 模塑变得困难。当 MI 超过 $50\text{g}/10$

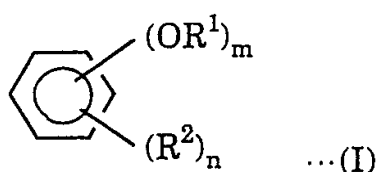
分，得到的膜、板和模塑品的机械性质不足。从得到的膜、板和模塑品的模塑性和机械性质平衡的角度出发，MI更优选在0.2-30g/10分。MI的值是按照日本工业标准K7210在2.16kgf的负荷和230°C下测定的。

本发明中用作组分(A)和组分(A')的聚丙烯树脂可以按照如一步气相聚合工艺、单步淤浆聚合工艺、多步气相聚合工艺、多步淤浆聚合工艺或混合工艺生产。例如，当聚丙烯树脂按照上述其中一种聚合工艺生产时，丙烯单元能在包含下述成分的催化剂体系存在下均聚或与其它烯烃共聚。催化剂体系包括：

(a)由(i)包括镁、钛、卤原子和给电子体的固体催化剂组分以及可任意选择的(ii)晶态聚烯烃构成的固体组分；

(b)一种有机铝化合物；

(c)一种含有烷氧基的芳香化合物，通式见(I)：



这里 R^1 代表一个有1-20个碳原子的烷基， R^2 代表有1-10个碳原子的烃基、羟基或硝基， m 代表1-6的整数， n 代表0-(6- m)的整数；并且可以任意选择，

(d)一种给电子化合物。

上述组分(a)中的固体组分由包括组分(i)中的镁、钛、卤原子和给电子体的固体催化剂组分以及可任意选择的组分(ii)中的晶态聚烯烃构成。组分(i)中的固体催化剂组分含有镁、钛、卤原子和给电子体作为基本组分，并且可以通过将镁化合物和钛化合物与给电子体接触制备。卤原子存在于镁或钛的卤化物中。

镁化合物的实例包括镁的二卤化物诸如二氯化镁，氧化镁；氢氧化镁；水酸石；羧酸的镁盐；二烷氧基镁诸如二烷氧基镁；二芳氧基镁；烷氧基镁的卤化物；芳氧基镁的卤化物；二烷基镁诸如乙基丁基镁；和有机镁化合物同给电子体，卤硅烷、烷氧基硅烷，硅烷醇和铝化合物的反应产物。在这些化合物中，优选镁的二卤化物、二烷氧基镁和烷基镁的卤化物。这

些镁的化合物可以单独使用也可以两种或多种混合使用。

镁金属和卤素的反应产物以及镁金属、含有卤素的化合物和醇的反应产物也可以作为镁化合物使用。镁金属并不作特别限制，可以是任何晶粒大小，诸如可以使用颗粒、螺条和粉末状的镁金属。对镁金属的表面状况也不作特别限制。然而优选没有涂有诸如氧化镁膜的镁金属。

对醇而言，可使用任何醇。因为能得到为催化剂提供高度增强性能的固体催化剂组分，所以优选 1-6 个碳的低级醇，更优选乙醇。对醇的纯度或醇中水的含量不作特别限制。然而，因为当醇中含有大量水时，镁金属表面会形成氢氧化镁，所以优选醇中水含量为 1% 重量或更少，更优选 2,000ppm 或更少。醇中水的含量越小，醇就更好。

对卤素或含有卤素的化合物的类型不作特别限制。分子中含有卤原子的任何化合物都可以作为含卤素的化合物。在这种化合物中，卤原子的种类并不作特别限制。优选氯、溴和碘，更优选碘。在含有卤原子的化合物中，特别优选含有卤素的金属化合物。对这些化合物颗粒的形态、形状和大小并不作特别限制，可使用任何形态、形状和大小的化合物颗粒。例如，可以使用醇诸如乙醇作溶剂的溶液。

每摩尔镁金属，醇的含量通常在 2-100mol，优选 5-50mol。当醇含量超过上述范围时，有得不到具有有利形态的镁化合物的趋向。当醇含量低于上述范围时，同镁金属的反应有可能不能顺利进行。

对 1 克原子镁金属而言，卤素或含有卤素的化合物按如下用量使用：卤原子含量为 0.0001 克原子或更多，优选 0.0005 克或更多，更优选 0.001 克原子或更多。当卤原子含量小于 0.0001 克原子时，使用未经粉碎的镁化合物会使产生的聚合物的载量、活性、有规立构性和形态变差，因而对镁化合物作粉碎处理是必不可少的。因此这个量是不好的。通过选择合适的卤素或含有卤素的化合物的量使得到的镁金属化合物的颗粒大小控制在所需值是可能的。

镁金属、醇和卤素或含有卤素的化合物的反应可以按常规方法进行。例如，在常规方法中，镁金属、醇和卤素或含有卤素的化合物加到一起在回流的条件下进行反应直到观察不到氢气的产生，通常需要 20-30 个小时，从而得到所需的镁化合物。尤其是，当卤素是碘时，例如镁金属和固体碘

加到醇中，混合物通过加热回流。在另外一个方法中，碘的醇溶液被滴加到含有镁金属的醇中，然后这个醇溶液通过加热回流。再另一个方法，加热时将碘的醇溶液滴加到含有镁金属的醇溶液中。在任何一个方法中，反应优选在诸如氮气和氩气的惰性气体氛围中进行，并且如能在诸如正己烷的饱和烃的惰性有机溶剂中进行就更好。至于镁金属、醇和卤素或含卤素的化合物的加入方式，这些物料没有必要在反应开始就全部加入到反应器中，可分批加入。特别优选在反应开始的时候将全部醇加入到反应器中，而镁金属分几批加入。

因为可阻止短时间内产生大量氢气，因此从安全的角度出发上述方法特别有利。减小反应器的大小也是可能的。并且，可阻止由于短时间内产生大量氢气而形成的反应液滴把醇和卤素或含有卤素的化合物带走。可按照反应器的大小决定分批次数，考虑到增加次数会导致更复杂的操作，因此分批次数通常优选5-10。当然，可采用任何一种分批法和连续法。一种改进方法是将少量的镁金属加到全部的醇中，然后将反应产物分离，并转入另一个罐，再加入另一小部分镁金属到剩余反应混合物中，不断重复这些工序。

上面得到的镁化合物被用于制备固体催化剂组分之前，镁化合物过滤后可干燥或用诸如正庚烷的惰性溶剂洗涤。任何时候，得到的镁化合物都可以不经为调整颗粒大小分布进行的粉碎或分级而用于下面的工序中。

举例说明钛化合物包括四烷氧基钛，诸如四甲氧基钛，四乙氧基钛，四正丙氧基钛，四异丙氧基钛，四正丁氧基钛，四异丁氧基钛，四环己氧基钛和四苯氧基钛；钛的四卤化物，诸如四氯化钛，四溴化钛和四碘化钛；单烷氧基钛的三卤化物，诸如三氯化甲氧基钛，三氯化乙氧基钛，三氯化丙氧基钛，三氯化正丁氧基钛和三溴化乙氧基钛；二烷氧基钛的二卤化物，诸如二氯化二甲氧基钛，二氯化二乙氧基钛，二氯化二丙氧基钛，二氯化二正丁氧基钛和二溴化二乙氧基钛和三烷氧基钛的单卤化物，诸如氯化三甲氧基钛，氯化三乙氧基钛，氯化三丙氧基钛，氯化三正丁氧基钛。在这些钛的化合物中，优选含有大量卤素的钛化合物，更优选四氯化钛。钛的化合物可以单独使用也可以两种或多种混合使用。

对于给电子体，可使用下述作为组分(d)的给电子化合物的实例的化合

物。

可用下述专利说明书的常规方法来制备组分(i)中的固体催化剂组分：
日本专利申请公开说明书 No.昭-53(1978)-43094，日本专利申请公开说明书 No.昭-55(1980)-135102，日本专利申请公开说明书 No.昭-55(1980)-135103，日本专利申请公开说明书 No.昭-56(1981)-18606，日本专利申请公开说明书 No.昭-56(1981)-166205，日本专利申请公开说明书 No.昭-57(1982)-63309，日本专利申请公开说明书 No.昭-57(1982)-190004，日本专利申请公开说明书 No.昭-57(1982)-300407，日本专利申请公开说明书 No.昭-58(1983)-47003。

这样制备的组分(i)的固体催化剂组分通常含有如下组合物：镁原子与钛原子的比为 2-100；卤原子与钛原子的比为 5-100；给电子体与钛的摩尔比为 0.1-10。

在制备组分(a)的固体组分中可任意使用的组分(ii)的晶态聚烯烃的实例包括：从 2-10 个碳的 α -烯烃得到的晶态聚烯烃，诸如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和聚 4-甲基-1-戊烯。晶态聚烯烃可按如下方法得到：(1)一种在上述组分(i)固体催化剂组分、一种有机铝化合物和可任意使用的给电子化合物的混合物的存在下烯烃初步聚合的方法(一种初步聚合的方法)，(2)一种上述组分(i)的固体催化剂组分和有机铝化合物和可任意使用的给电子化合物(熔点为 100°C 或更高)分散在具有均匀颗粒大小诸如晶态聚乙烯和聚丙烯的晶态粉末中的方法(一种分散方法)，或(3)上述方法(1)和方法(2)的结合。

在初步聚合方法(1)的方法中，铝原子同钛原子的比选为 0.1-100，优选 0.5-50，给电子化合物与钛的摩尔比通常选为 0-50，优选 0.1-20。

选择组分(i)的固体催化剂组分对组分(a)中的固体组分中的组分(ii)的晶态聚烯烃的相对含量以使组分(i)和组分(ii)的重量比通常为 0.33-200，优选 0.10-50。

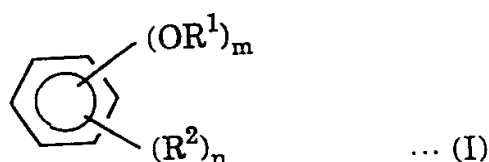
用作组分(b)的有机铝化合物的实例包括通式(I)表达的化合物：



这里 R^3 代表有 3-20 个碳原子的烷基或有 6-20 个碳原子的芳基，X 代表一个卤素原子，p 代表一个 1-3 的数。有机铝化合物的优选实例包括诸如三异丙基铝、三异丁基铝、三辛基铝的三烷基铝，和诸如二乙基氯化铝、

二异丙基氯化铝、二异丁基氯化铝和二辛基氯化铝的二烷基铝的单卤化物以及诸如乙基倍半氯化铝的烷基倍半氯化铝。有机铝化物可以单独使用也可以两种或多种混合使用。

用在本发明中的催化剂体系包括作为组分(c)的一种含有烷氧基的通式(I)的芳香族化合物:



这里 R^1 代表一个有 1-20 个碳原子的烷基, R^2 代表有 1-10 个碳原子的烃基、羟基或硝基, m 代表 1-6 的整数, n 代表 $0-(6-m)$ 的整数。

含有烷氧基的芳香族化合物的特定实例包括单烷氧基化合物, 诸如间甲氧基甲苯、邻甲氧基苯酚、间甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-甲基苯酚、乙烯基甲氧基苯、对-(1-丙烯基)甲氧基苯、对烯丙基甲氧基苯、1,3-二(对甲氧基苯基)-1-戊烯、5-烯丙基-2-甲氧基苯酚、4-羟基-3-甲氧基苄醇、甲氧基苄醇、硝基甲氧基苯和硝基乙氧基苯; 二烷氧基化合物, 诸如邻二甲氧基苯、间二甲氧基苯、对二甲氧基苯、3,4-二甲氧基甲苯、2,6-二甲氧基苯酚和 1-烯丙基-3,4-二甲氧基苯; 和三烷氧基化合物, 诸如 1,3,5-三甲氧基苯、5-烯丙基-1,2,3-三甲氧基苯、5-烯丙基-1,2,4-三甲氧基苯、1,2,3-三甲氧基-5-(1-丙烯基)苯、1,2,4-三甲氧基-5-(1-丙烯基)苯、1,2,3-三甲氧基苯和 1,2,4-三甲氧基苯。在这些化合物中, 优选二烷氧基化合物和三烷氧基化合物。含有烷氧基的芳香族化合物可单独使用也可两种或多种混合使用。

如果需要, 给电子化合物用作为催化剂中的组分(d)。给电子化合物是含有氧、氮、磷、硫或硅的化合物, 并且本质上是能增加丙烯聚合规整性的化合物。

给电子化合物的实例包括有机硅化合物、酯、硫酯、胺、酮、腈、膦、醚、硫醚、酸酐、酰卤、酰胺、醛、有机酸和偶氮类化合物。

给电子化合物的特定实例包括有机硅化合物, 诸如二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二苄基二甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四苯氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三苯氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苄基三甲氧基硅烷

以及环己基甲基二甲氧基硅烷；芳香族二羧酸酯，诸如邻苯二甲酸单甲酯、邻苯二甲酸单乙酯、邻苯二甲酸单丙酯、邻苯二甲酸单丁酯、邻苯二甲酸单异丁酯、邻苯二甲酸单戊酯、邻苯二甲酸单异戊酯、对苯二甲酸单甲酯、对苯二甲酸单乙酯、对苯二甲酸单丙酯、对苯二甲酸单丁酯、对苯二甲酸单异丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸甲乙酯、邻苯二甲酸甲异丁酯、邻苯二甲酸甲丙酯、邻苯二甲酸乙丁酯、邻苯二甲酸乙异丁酯、邻苯二甲酸乙丙酯、邻苯二甲酸丙异丁酯、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二丙酯、对苯二甲酸二异丁酯、对苯二甲酸甲乙酯、对苯二甲酸甲异丁酯、对苯二甲酸甲丙酯、对苯二甲酸乙丁酯、对苯二甲酸乙异丁酯、对苯二甲酸乙丙酯、对苯二甲酸丙异丁酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二丙酯、间苯二甲酸二异丁酯、间苯二甲酸甲乙酯、间苯二甲酸甲异丁酯、间苯二甲酸甲丙酯、间苯二甲酸乙丁酯、间苯二甲酸乙异丁酯、间苯二甲酸乙丙酯以及间苯二甲酸丙异丁酯；单酯，诸如甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸丙酯、乙酸辛酯、乙酸环己酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、氯乙酸甲酯、二氯乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丁烯酸乙酯、新戊酸乙酯、顺丁烯二酸二甲酯、环己烷羧酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸环己酯、苯甲酸苯酯、苯甲酸苄酯、甲苯酸甲酯、甲苯酸乙酯、甲苯酸戊酯、乙基苯甲酸乙酯、茴香酸甲酯、茴香酸乙酯、乙氧基苯甲酸乙酯、对-丁氧基苯甲酸乙酯、邻氯苯甲酸乙酯以及萘甲酸乙酯；酯，诸如 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、香豆酸酯、苯并呋喃酮以及碳酸乙二醇酯；有机酸，诸如苯甲酸和对羟基苯甲酸；酸酐，诸如琥珀酸酐、苯甲酸酐以及对甲苯酸酐；酮，诸如丙酮、甲乙酮、甲异丁酮、苯乙酮、二苯酮以及苯醌；醛，诸如乙醛、丙醛、辛醛、甲苯醛、苯甲醛以及萘醛；酰卤，诸如乙酰氯、乙酰溴、丙酰氯、丁酰氯、异丁酰氯、2-甲基丙酰氯、戊酰氯、异戊酰氯、己酰氯、甲基己酰氯、2-乙基己酰氯、辛酰氯、癸酰氯、十一酰氯、十六酰氯、十八酰氯、苯乙酰氯、环己酰氯、丙二酰氯、琥珀二酰氯、戊二酰氯、己二

酰氯、环己二碳酰氯、苯甲酰氯、苯甲酰溴、甲基苯甲酰氯、邻苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯和苯-1,2,4-三甲酰三氯；醚，诸如甲醚、乙醚、异丙醚、正丁醚、甲基异丙醚、乙基异丙醚、乙基叔丁醚、正丙基叔丁醚、正丁基叔丁醚、甲基叔戊醚、乙基叔戊醚、戊醚、四氢呋喃、茴香醚、二苯醚以及正丁基乙烯乙二醇醚；酰胺，诸如乙酰胺、苯甲酰胺以及甲苯酰胺；胺，诸如三丁基胺、N,N'-二甲基哌嗪(dimethylpiperadine)、三苯甲胺、苯胺、吡啶、吡咯以及四甲基乙二胺；腈，诸如乙腈、苯甲腈以及甲苯腈；含有同偶氮键键合的空间位阻基团的偶氮化合物，诸如 2,2'-偶氮二(2-甲基丙烷)、2,2'-偶氮二(2-乙基丙烷)以及 2,2'-偶氮二(2-甲基戊烷)。

在这些化合物中优选有机硅化合物、酯、酮、醚、硫醚、酸酐以及酰氯。更优选的实例包括有机硅化合物，诸如二苯基二甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷以及环己基甲基二甲氧基硅烷；和芳香族二羧酸二酯，诸如邻苯二甲酸二正丁酯和邻苯二甲酸二异丁酯；芳香族单羧酸烷基酯，诸如苯甲酸、对-甲氧基苯甲酸、对-乙氧基苯甲酸以及甲苯酸。这些给电子化合物可单独使用也可两种或多种混合使用。

至于催化剂中各组分的含量，组分(a)中固体组分的含量通常为每升反应液钛原子含量为 0.0005-1mol。组分(b)中的有机铝化合物的含量通常为铝与钛的原子数比为 1-3,000，优选 40-800。当含量超过上述范围时，催化剂的活性有可能不足。组分(c)含有烷氧基的芳香族化合物的含量通常为含有烷氧基的化合物同组分(a)中的固体组分的钛原子的摩尔比通常为 0.01-500，优选 1-300。当该比值小于 0.01 时，形成聚合物的物理性能有变差的可能。当该比值超过 500 时，催化剂的活性有可能不足。

本发明中组分(A)和组分(A')中的聚丙烯树脂可在上述催化剂存在下，例如按一步聚合法，通过丙烯的均聚或丙烯与少量其它烯烃的共聚得到。

聚合的方法不作特别限制，淤浆聚合法、气相聚合法、本体聚合法、溶液聚合法或悬浮聚合法都可采用。

当聚合按气相聚合法进行时，聚合压力通常合适地选为 10-45kg/cm²，优选 20-30kg/cm²，聚合温度通常合适选为 40-90°C，优选 60-75°C。可采用诸如控制反应器中氢气的浓度的常规方法来控制聚合物的分子量。聚合

物的分子量可先在聚合阶段制备相对高分子量的(共)聚合物,然后在有机过氧化物存在下熔融捏合得到的(共)聚合物而进行调整。聚合时间合适地选为5分钟至10小时。

为进行聚合,构成催化剂体系的组分,即组分(a)-(d),按特定的相对含量混合以达到各组分互相接触。催化剂各组分混合后立即引入单元,开始聚合反应。另一种方法,催化剂各组分混合后体系停置0.2-3小时,然后引入聚合单元。催化剂组分可按照悬浮在惰性溶剂或作为单元的烯烃的方式来供给。

聚合后得到的聚合物可按照常规方法处理。在气相聚合法中,氮气流可通过聚合后从反应器卸出的聚合物粉末而去除为反应的单元。如需要,可采用另一种方法即从聚合反应器卸出的聚合物用挤出机造粒。可加少量的水或醇使催化剂完全失活。在本体聚合中,从聚合反应器中卸出的聚合物可在完全除去未反应单元后造粒。

这样得到的组分(A)和组分(A')中的聚丙烯树脂比传统的聚烯烃热塑性弹性体的性质更优异。本发明中聚合物具有优异的耐发白性、透明和表面硬度。本发明中聚合物在真空模塑方面表现出优异的加工性能,例如,在真空模塑中一种膜或板更紧密地贴到一种基质上。而且,可用有一个单层的膜或板形成表层。

组分(A)和组分(A')的聚丙烯树脂可单独使用或与下述热塑性弹性体共聚合物混合使用。

本发明中装饰膜或装饰板中,上述组分(A)的聚丙烯树脂或含有组分(A)的聚丙烯树脂和组分(B)的热塑性弹性体的树脂混合物可用作一种表层的膜或板或一种表层和一种基质。

本发明中装饰建筑材料中,上述组分(A')的聚丙烯树脂或含有组分(A')的聚丙烯树脂和组分(B)的热塑性弹性体的树脂混合物可用作一种表层的膜或板。

用作组分(B)的热塑性弹性体是一种在模塑温度下显示热塑性树脂的性质即可塑性和流化性而在模塑前或后室温下显示橡胶状性质的共聚物。

热塑性弹性体的实例包括苯乙烯和二烯的共聚物弹性体;这些共聚物的氢化产物;乙烯和一种具有3个或更多碳原子的 α -烯烃的共聚物弹性体;

乙烯、一种具有 3 个或更多碳原子的 α -烯烃和多烯的共聚物弹性体；这些共聚物的氢化产物；乙烯、一种不饱和羧酸和一种 α,β -不饱和羧酸的酯；和丙烯腈共聚物弹性体。

苯乙烯和二烯共聚物的实例包括诸如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯的芳香族乙烯基化合物和诸如丁二烯和异戊二烯的共轭二烯的嵌段共聚物。对于芳香族乙烯基化合物优选苯乙烯。嵌段共聚物可以是一种单嵌段共聚物、一种三(tere)嵌段共聚物、一种辐射三(tere)嵌段共聚物或一种多嵌段共聚物。

在苯乙烯和二烯的共聚物中，芳香族乙烯基化合物的含量优选 10-50% 重量。当含量小于 10% 重量时，得到的树脂混合物的模塑性能有变差的趋势。当含量超过 50% 重量时，低温耐冲击性能有变差的趋势。

当上述嵌段共聚物中的共轭二烯烃单元氢化时，增加主链不饱和物的含量可提高耐热性能。尤其优选含有苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段的共聚物。

上述的乙烯和含有 3 个或更多个碳原子的 α -烯烃的共聚物的实例包括乙烯同丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯的共聚物。该共聚物可以是{i}在组分(A)或组分(A')存在下按两步法共聚反应得到的共聚物，或{ii}在无组分(A)或组分(A')存在下经共聚反应得到的共聚物。在共聚物{i}中，共聚物含有 10-80% 重量的乙烯单元。含有 20-70% 重量的乙烯单元的乙烯和丙烯共聚物是一个典型的实例。在共聚物{ii}中，共聚物通常含有 20-90% 重量的乙烯单元，优选 30-85% 重量。

在乙烯、有 3 个或更多个碳原子的 α -烯烃和一种多烯形成的共聚物的弹性体中，例如，可从丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯和 1-十二烯中选择一种或更多种化合物作为有 3 个或更多个碳原子的 α -烯烃。至于多烯，可以采用，从共轭二烯中选取的一种或更多种化合物，诸如丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯；非共轭二烯，诸如 1,4-己二烯、1,6-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、环己二烯、二聚环戊二烯、甲基四氢茚(methyltetrahydroindene)、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯和 6-氯甲基-5-异亚丙基-2-降冰片烯；和三烯，

诸如 2,3-二异亚丙基-5-降冰片烯、2-亚乙基-3-异亚丙基-5-降冰片烯、2-亚丙基-2,2-降冰片烯、1,3,7-辛三烯和 1,4,9-癸三烯。在这些化合物中，优选诸如共轭和非共轭二烯的二烯化合物。为了有效地显示作为弹性体的性质，对共聚物中多烯含量进行调整以使共聚物的碘值优选 30 或更小，更优选 5-25。共聚物可通过氢化在上述范围内调整碘值。

在乙烯、一种不饱和羧酸和一种 α,β -不饱和羧酸的酯形成的共聚物的弹性体中， α,β -不饱和羧酸的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、柠康酸、山梨酸、甲基富马酸和当归酸。这些化合物可单独使用也可以两种或多种混合使用。

α,β -烯属不饱和羧酸酯的实例包括诸如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸以及异巴豆酸等的优选有 3-8 个碳原子的 α,β -烯属不饱和羧酸和诸如甲醇、乙醇、异丙醇、和正丙醇的一元醇，或诸如乙二醇和丙二醇等的二元醇，或诸如丙三醇和季戊四醇等的多元醇形成的酯。

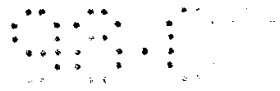
对于上述的共聚物，含有诸如酸酐、酰胺、酰亚胺和金属盐的上述不饱和羧酸衍生物的共聚物，如需要也可使用。

上述的共聚物优选含有按随机顺序排列的 50-95%重量的乙烯单元、1-10%重量的不饱和羧酸单元和 4-49%重量 α,β -烯属不饱和羧酸酯单元并且表现出弹性体的性质。

当乙烯单元的含量超过 95%重量或 α,β -烯属不饱和羧酸酯单元含量小于 4%重量时，作为弹性体的性质有可能不会充分地显现出来。当乙烯单元的含量小于 50%重量或 α,β -烯属不饱和羧酸酯单元含量超过 49%重量时，低温耐冲击性有变差的趋势。当不饱和羧酸单元的含量小于 1%重量时，交联性质较差。当不饱和羧酸单元的含量超过 10%重量时，作为弹性体的性质不足。

丙烯腈共聚物弹性体的实例包括由诸如丙烯腈和甲基丙烯腈的不饱和腈和诸如 1,3-丁二烯和 1,3-己二烯有一个主链的二烯形成的共聚物；丙烯腈、1,3-丁二烯和马来酸酐形成的三元共聚物；以及通过上述共聚物中二烯部分的高度氢化将双键转化为饱和键而得到的共聚物。

本发明中热塑性弹性体共聚物的性质不作特别限制。因为在不降低组



分(A)和组分(A')聚丙烯树脂的耐热性时共聚物对材料的软化有贡献,所以优选共聚物有大约 10-80 的 100°C 门尼粘度, 500%或更大的断裂伸长和-20°C 或更低的玻璃化温度。

在上述热塑性弹性体共聚物中,从柔韧性、模塑性和耐热性的角度出发,优选由乙烯和一种有 3 个或更多个碳原子的 α -烯烃形成的共聚物弹性体,由乙烯、一种有 3 个或更多个碳原子的 α -烯烃和一种二烯形成的共聚物弹性体,由苯乙烯和一种二烯形成的共聚物弹性体以及由苯乙烯和一种二烯形成的共聚物弹性体的氢化产物。热塑性弹性体共聚物可单独使用也可两种或多种混合使用。

在本发明的装饰膜或装饰板中的组分(A)和组分(B)的树脂混合物中或本发明的装饰建筑材料中的组分(A')和组分(B)的树脂混合物中,组分(A)或组分(A')的聚丙烯树脂的含量优选 60%重量或更多,组分(B)的热塑性弹性体共聚物的含量优选 40%重量或更少。更优选组分(A)或组分(A')的聚丙烯树脂含量为 99-60% (重量),组分(B)的热塑性弹性体共聚物的含量为 1-40% (重量)或更少。当热塑性弹性体共聚物的含量超过 40%重量时,透明性变差,并且柔韧性过高。

本发明的装饰膜或装饰板中,含有组分(A)的聚丙烯树脂或含有组分(A)的聚丙烯树脂和组分(B)的热塑性弹性体共聚物的树脂混合物的膜或板用作表层或表层和基质。当该膜或板用于模塑时,如需要,在对本发明的目的没有不利影响的范围内,可向聚丙烯树脂或树脂混合物加入操作油、其它热塑性树脂、改性聚烯烃、不同的稳定剂、无机或有机填料、抗静电剂、氯气杀菌剂、防粘剂、防浊剂、有机阻燃剂、辅助阻燃剂、操作辅助剂、防霜剂和蜡。

至于操作油,合成橡胶加工过程中使用的柔软剂可不经改性直接使用。尤其是在树脂混合物的加工过程中,两组分混合时通过使用操作油并且混合过程中由于内摩擦产生的热量可使热塑性弹性体共聚物的分子运动更容易。而且,模塑过程中的操作性、模塑产品的柔韧性、拉伸强度和组分(A)和树脂混合物的耐摩擦性通过使用操作油也会得到改善。

任何的矿物油或合成油都可作为操作油。矿物油的特定实例包括石蜡原油、中间馏出原油和环烷基原油的常压蒸馏馏出物,常压蒸馏的残油的

真空蒸馏精炼油的馏分和深度脱蜡油。合成油的实例包括烷基苯、聚丁烯和聚 α -烯烃。

本发明使用的操作油的性质并不作特别限制。尤其是在混合树脂混合物的两组分，操作油的运动粘度优选为 10-100cSt，更优选 20-700cSt。

上述其它热塑性树脂的实例包括高压法制备的低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、其它形态的聚丙烯、聚丁烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚酰胺。其它的热塑性树脂的实例还包括不用作树脂混合物中的热塑性弹性体共聚物的乙烯和 α -烯烃的线性共聚物，例如乙烯和 1-丁烯的共聚物、乙烯和 1-己烯的共聚物和乙烯和 1-辛烯的共聚物，以及丙烯酸树脂、ABS 树脂、聚酯、聚碳酸酯树脂。

在这些树脂中，从相容性的角度出发优选诸如不同类的聚乙烯、其它类的聚丙烯和聚丁烯等的聚烯烃树脂，更优选聚乙烯和乙烯与 α -烯烃的共聚物。

改性聚烯烃的实例包括将诸如聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烃、乙烯和 α -烯烃的共聚物、诸如 EPDM 的乙烯、 α -烯烃和共轭二烯的共聚物和乙烯、芳香族单乙烯基化合物、共轭二烯化合物的共聚物橡胶用诸如丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸的不饱和羧酸、诸如马来酸酐的不饱和羧酸的酸酐、诸如丙烯酸甲酯和马来酸甲酯的不饱和羧酸酯、诸如丙烯酰胺和马来酸单酰胺的不饱和羧酸酰胺或诸如马来酰亚胺和 N-丁基马来酰亚胺的不饱和羧酸的酰亚胺化学改性得到的聚合物。

对于化学改性，例如，在一种合适的溶剂中用诸如过氧化苯甲酰等引发剂使聚烯烃与用上述的不饱和羧酸或其衍生物进行反应。

对于上述稳定剂，通常使用阻止氧化和热降解的稳定剂。例如，可以使用酚类稳定剂、有机亚磷酸盐稳定剂、硫醚和受阻胺稳定剂。

对酚类稳定剂，可使用常规的酚类稳定剂。酚类稳定剂的实例包括 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二环己基-4-甲基苯酚、2,6-二异丙基-4-乙基苯酚、2,6-二叔戊基-4-甲基苯酚、2,6-二叔辛基-4-正丙基苯酚、2,6-二环己基-4-正辛基苯酚、2-异丙基-4-甲基-6-叔丁基苯酚、2-叔丁基-2-乙基-6-叔辛基苯酚、2-异丁基-4-乙基-5-叔己基苯酚、2-环己基-4-正丁基-6-异丙基苯酚、用苯乙烯改性的混合苯甲酚、消旋

- α -生育酚、叔丁基对苯二酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双[6-(1-甲基环己基)-对苯甲酚]、2,2'-亚乙基双(4,6-二-叔丁基苯酚)、2,2'-亚丁基双(2-叔丁基-4-甲基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、三甘醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、2,2'-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯丙酰胺)、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯、1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基苄基)异氰尿酸酯、1,3,5-三[(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-丙酸乙酯基]异氰尿酸酯、三(4-叔丁基-2,6-二甲基-3-羟苄基)异氰尿酸酯、2,4-双(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苄基)-1,3,5-三嗪、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]甲烷、双(3,5-二叔丁基-4-羟苄基乙基膦酸)钙、双(3,5-二叔丁基-4-羟苄基乙基膦酸)镍、双[3,3-二(3-叔丁基-4-羟苯基)丁酸]乙二醇酯、N,N'-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酰]肼、2,2'-乙二酰氨基二[乙基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、双[2-叔丁基-4-甲基-6-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟苄基)-苯基]对苯二甲酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)苯、3,9-双[1,1-二甲基-2-[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲苄基)丙酸基]乙基-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、2,2-双[4-[2-(3,5-二叔丁基-4-羟苯丙酰基氧)]乙氧基苄基]-丙烷、十八烷酰- β -(4-羟基-3,5-二叔丁基)丙酸酯和它的 β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸烷酯。在这些化合物中,优选2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、十八烷酰- β -(4-羟基-3,5-二叔丁基)丙酸酯、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)和四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]甲烷。

有机亚磷酸酯稳定剂的实例包括三辛基亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯、三-十三碳基亚磷酸酯、三异癸基亚磷酸酯、苯基二异辛基亚磷酸酯、苯基二(十三碳基)亚磷酸酯、二苯基异辛基亚磷酸酯、二苯基异癸基亚磷酸酯、二苯基十三碳基亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、三(壬苯基)亚磷酸酯、三(2,4-双-叔丁基)亚磷酸酯、三(丁氧乙基)亚磷酸酯、四(十三碳基)4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)二亚磷酸酯、含有12-15碳原子烷基的4,4'-异亚丙基二苯酚烷基亚磷酸酯、4,4'-异亚丙基双(2,4-叔丁基苯酚)二(壬苯基)亚磷

酸酯、三(联苯基)亚磷酸酯、四(十三碳基) 1,1,3-三(2-甲基-5-叔丁基-4-羟苯基)丁烷二亚磷酸酯、三(3,5-叔丁基-4-羟苯基)亚磷酸酯、氢化 4,4'-异亚丙基二苯酚多亚磷酸酯、二(辛苯基)二[4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)]1,6-己二醇二亚磷酸酯、六(十三碳基)1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯酚)二亚磷酸酯、三[4,4'-异亚丙基二(2-叔丁基苯酚)]亚磷酸酯、三(1,3-二(十八烷酰氧异丙基)亚磷酸酯、9,10-二氢-9-磷杂菲-10-氧、四(2,4-二叔丁基)-4,4'-联亚苯基二亚磷酸酯、二(十八烷基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(壬苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、苯基 4,4'-亚异丙基二酚季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-叔丁基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲苯基)季戊四醇二亚磷酸酯以及苯基双酚 A 季戊四醇二亚磷酸酯。

在这些化合物中，优选三(2,4-二叔丁基)亚磷酸酯、三(壬苯基)亚磷酸酯和四(2,4-二叔丁基) 4,4'-联亚苯基二亚磷酸酯，更优选三(2,4-二叔丁基)亚磷酸酯。

对于有机硫醚稳定剂，通常优选使用二烷基硫代二丙酸酯和烷基硫代丙酸多羟基醇酯。对于上述二烷基硫代二丙酸酯，优选含有 6-20 个碳原子的烷基的二烷基硫代二丙酸酯。对于上述烷基硫代丙酸多羟基醇酯，优选含有 4-20 个碳原子的烷基的烷基硫代丙酸多羟基醇酯。组成多羟基醇酯的多羟基醇的实例包括甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇和三羟乙基异氰脲酸酯。

二烷基硫代二丙酸酯的实例包括二月桂基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯和二硬脂基硫代丙酸酯。烷基硫代丙酸多羟基醇酯的实例包括三丁基硫代丙酸甘油酯、三辛基硫代丙酸甘油酯、三-十二烷基硫代丙酸甘油酯、三-十八烷基硫代丙酸甘油酯、三羟甲基乙烷的三丁基硫代丙酸酯、三羟甲基乙烷的三辛基硫代丙酸酯、三羟甲基乙烷的三-十二烷基硫代丙酸酯、三羟甲基乙烷的三-十八烷基硫代丙酸酯、四丁基硫代丙酸季戊四醇酯、四辛基硫代丙酸季戊四醇酯、四-十二烷基硫代丙酸季戊四醇酯以及四-十八烷基硫代丙酸季戊四醇酯。在这些化合物中，优选二-十二烷基硫代二丙酸酯、二-十八烷基硫代二丙酸酯和四-十二烷基硫代丙酸季戊四醇酯。

受阻胺稳定剂的实例包括二(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)癸二酸酯、二甲基琥珀酸酯和 1(2-羟乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基-吡啶的缩聚产物、聚[6-

(1,1,3,3-四甲丁基)亚氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-吡啶)亚氨基]六亚甲基[2,2,6,6-四甲基-4-吡啶)亚氨基]、四(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-吡啶苯甲酸酯、双(1,2,6,6-四甲基-4-吡啶)2-(3,5-二叔丁基-4-羟苯甲基)-2-正丁基丙二酸酯、双(N-甲基-2,2,6,6-四甲基-4-吡啶)癸二酸酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)双(3,3,5,5-四甲基吡啶酮)、(混合 2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基/十三烷基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、(混合 1,2,2,6,6-五甲基-4-吡啶基/十三烷基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、混合[2,2,6,6-四甲基-4-吡啶/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-3,9-[2,4,8,10-四氧螺(5,5)十一烷]二乙基]1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、混合[1,2,2,6,6-五甲基-4-吡啶基/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-3,9-[2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷]二乙基]1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、N,N'-双(3-氯丙基)-亚乙基二胺和 2,4-双[N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-吡啶基)氨基]-6-氯-1,3,5-三嗪的缩聚产物、聚[6-N-吗啉-1,3,5-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基]六亚甲基-[(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)酰亚胺]、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)六亚甲基二胺和 1,2-二溴乙烷的缩聚产物和[N-(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)-2-甲基-2-(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)亚氨基]丙酸酰胺。

在这些受阻胺稳定剂中,优选二甲基琥珀酸酯和 1-(2-羟乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基吡啶的缩聚产物、聚[6-(1,1,3,3-四甲丁基)亚氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-吡啶)亚氨基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)亚氨基]、四(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基苯甲酸酯、双(1,2,6,6-五甲基-4-吡啶基)2-(3,5-二叔丁基-4-羟苯甲基)-2-正丁基丙二酸酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)双(3,3,5,5-四甲基吡啶酮)、(混合 2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基/十三烷基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、(混合 1,2,2,6,6-五甲基-4-吡啶基/十三烷基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、混合[2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-3,9-[2,4,8,10-四氧螺(5,5)十一烷]二乙基]1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、混合[1,2,2,6,6-五甲基-4-吡啶基/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-3,9-[2,4,8,10-四氧螺(5,5)十一烷]二乙基]1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、N,N'-双(3-氯丙基)-亚乙基二胺和 2,4-双[N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-吡啶基)氨基]-6-氯-1,3,5-三嗪的缩聚产物、聚[6-N-吗啉基-1,3,5-三嗪-2,4-二基][2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)酰亚胺]

胺]、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)六亚甲基二胺和 1,2-二溴乙烷的缩聚产物以及[N-(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)-2-甲基-2-(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)亚氨基]丙酸酰胺。

无机填料的实例包括球形填料、片状填料和纤维状填料。球形填料的实例包括碳酸钙、高岭土(硅酸铝)、二氧化硅、珍珠岩、火山灰烧结中空球(Shirasu ballon)、丝云母,硅藻土、亚硫酸钙、烘干过的氧化铝、硅酸钙、晶态沸石和无定型沸石。片状填料的实例包括滑石和云母。纤维状填料的实例包括诸如硅灰石针状填料; 诸如羟化硫酸镁、钛酸钾纤维和纤维状的碳酸钙的纤维状填料; 以及诸如玻璃纤维的长纤维填料。

有机填料的实例包括木质材料的粉末, 例如木材粉末和棉粉末; 米壳粉末; 交联橡胶粉末; 塑料粉末; 和胶原(colagen)粉末。

阻燃剂的实例包括水合铝、水合石膏、硼酸锌、硼酸钡、硼砂、高岭土、粘土、碳酸钙、明矾石、碱式碳酸镁、氢氧化钙和氢氧化镁。在这些填料中, 对透明性不利的填料不用于表层而主要用于基质中。

在本发明的装饰膜或装饰板中, 例如, 用于表层或表层和基质的一种膜或板有利按如下方法模塑。可任意选择不同的添加剂加入组分(A)的聚丙烯树脂中。另一种方法是, 将组分(B)的热塑性弹性体共聚物和任意选择的添加剂加入到组分(A)的聚丙烯树脂中。通过使用转鼓式混合器或 Henschel 混合器混合这些组分来制备模塑材料; 通过使用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机熔融捏合上述得到的组分混合物, 然后对捏合后的混合物造粒; 或通过使用捏合机或 Banbury 混合器熔融混合这些组分, 然后对得到的混合物造粒。制得的模塑材料按照诸如浇铸成型、膨胀模塑或压延模塑的模塑方法形成一个厚度为 0.03-0.5mm 的膜或板。

更可取的是上述制得的膜或板进行诸如电晕放电、臭氧处理和等离子处理的表面处理以改善其粘合或印刷性质。当该膜或板用作基质时, 模塑时加入颜料可提供保护效果。

本发明中的装饰膜或装饰板可以是一种所谓的有层状结构的双膜, 其中层状结构含有一个表层、一个粘结层、一个印有图案的层、一个粘结层和基质或一种所谓的有层状结构并且有一个图案直接印刷到表层上的后印刷膜, 其中层状结构含有一个表层、一个粘结层和一个印有图案的层但不

含有基质。

至于上述装饰膜或装饰板中的粘结层,优选一种厚度为 1-20 μm 并由例如一种常规的含有作为主成分的聚氨酯树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、乙烯基树脂、乙酸乙烯酯树脂、聚酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、丙烯酸单体-乙酸乙烯酯共聚物树脂、聚酰胺树脂或离聚物树脂或一种改性聚烯烃的粘结材料组成的层。改性聚烯烃的实例包括将诸如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、乙烯和 α -烯烃的共聚物、诸如 EPDM 的乙烯、 α -烯烃和共轭二烯的共聚物和乙烯、芳香族单乙烯基化合物、共轭二烯化合物的共聚物橡胶用诸如丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸等不饱和羧酸、诸如马来酸酐等不饱和羧酸的酸酐、诸如丙烯酸甲酯和马来酸甲酯等不饱和羧酸酯、诸如丙烯酰胺和马来酸单酰胺等不饱和羧酸酰胺或诸如马来酰亚胺和 N-丁基马来酰亚胺等不饱和羧酸的酰亚胺化学改性得到的聚合物。

加工过程中所用的粘合剂材料的形态不作特别限制。液体、中间熔融、膜或板的粘合剂都可使用。当制作两个粘结层时,这两个粘结层可以由相同的材料组成也可以由不同的材料组成。

在有图案的那一层,可以印刷诸如木质、石头纹理、自然皮革表面,布以及抽象的图案。包含在油墨中用于形成该图案的粘合剂没有特别限制,例如可以使用合适地从聚氨酯、氯乙烯树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂和丙烯酸树脂的混合物、氯化的聚丙烯树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、丁醛树脂、聚苯乙烯树脂、硝化纤维素树脂以及乙酰基纤维素树脂选择的任何粘合剂。油墨相应含有诸如颜料和染料等着色剂、填料和溶剂。印有图案的层厚度通常大约为 1-5 μm 。

本发明的装饰膜或装饰板中有图案的这一层优选包含一个印有图案的层和一个保护层的两层结构。对于用于形成保护层的油墨,采用通过合适地将诸如颜料和染料的着色剂、填料、溶剂、稳定剂、增塑剂、催化剂和固化剂和粘合剂混合制得的油墨。粘合剂的实例与上述的用于形成印有图案的层的油墨中的粘合剂的实例包含有相同的材料。保护层的厚度优选 1-20 μm 并且被统一的颜色覆盖。保护层置于印有图案的层下面。

如需要,本发明的装饰膜或装饰板可包含一个厚度大约为 1-20 μm , 由

丙烯酸树脂或聚氨酯组成并置于表层上的顶层涂层来提高耐磨损性、耐候性、压花操作性、耐刮痕性和污垢热阻性。表层可被压花或有填充在凹陷部分的刷涂油墨。如需要，表层和粘结层之间可以有一层或更多层的粘合剂树脂。用于粘合剂树脂层的粘合剂树脂的实例包括乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(EMMA)以及用上述不饱和羧酸或这些不饱和羧酸的衍生物改性的聚烯烃。在这种情况下，通过上述用作表层的聚丙烯树脂或树脂混合物和粘合剂树脂的多层挤出制得多层膜或板，该膜或板用作生产装饰膜或装饰板，这是很有利的。

至于本发明中生产装饰膜或装饰板的方法，只要可得到有上述层状结构的膜或板，任何方法都可采用。例如，按照下述的两种方法中的一种生产含有一个表层、一个粘结层、一个印有图案的层、一个粘结层和基质的膜或板就是有利的。

在第一种方法中，一个粘结层、一个印有图案的层和另外一个粘结层可通过常规的诸如照相凹板印刷、平板印刷、胶版印刷和丝网印刷的印刷方法连续地层压到一起。然后，(1)形成表层的一个膜或板通过热层压与已形成的粘结层层压在一起；(2)形成表层的膜或板通过干层压或湿层压与已形成的粘结层层压到一起；(3)形成表层的一个膜或板按照常规的诸如照相凹板印刷、丝网印刷、胶版印刷和平版印刷的印刷方法涂上一层与上述层有相同组成的粘结层，被涂的膜或板随即以粘合层粘连到一起的方式用热层压法同上述层压制件的粘合层层压到一起；或(4)通过形成表层的树脂的挤出层在形成的粘合层上形成表层。

在第二种方法中，粘合层和印有图案的层通过诸如照相凹板印刷、丝网印刷、胶版印刷和平版印刷的常规印刷方法连续地层压到一种基质上。然后(1)在形成表层的一种膜或板上通过常规的诸如照相凹板印刷、丝网印刷、胶版印刷和平版印刷的印刷方法或诸如辊涂的涂层方法形成粘合层，而后得到的层压制件以粘合层与印有图案的层粘连到一起的方式用热层压法同上述制备的层压制件层压到一起；(2)在形成表层的膜或板上涂覆粘合层然后以与(1)中相同的方式通过干层压或湿层压与上述制备的层压制件层压到一起；(3)形成粘合层的树脂熔融状态下在印有图案的层和形成表层的膜或板之间挤出形成一种层压制件(挤出层压)；或(4)通过共挤出粘合层和形

成表层的树脂，使粘合层和表层同时直接层压形成。

本发明还提供了将不同种基质层压到上面得到的膜或板上而得到的一种装饰材料。

用于装饰材料的基质的实例包括诸如木材、胶合板、层压板和刨花板等的木质基质；诸如钢板、不锈钢板和铝板等的金属基质；诸如石膏板的无机基质以及诸如柔韧聚丙烯和聚乙烯等的树脂基质。

为生产装饰材料，装饰膜或板以基质和印有图案的层正面紧贴的方式用粘合材料同基质层合到一起。本方法中使用的粘合材料不作特别限制，可从常规粘合材料中合适地选择。

本发明中的装饰建筑材料通常具有包含一种由组分(A)的聚丙烯树脂或包含组分(A)的聚丙烯树脂和组分(B)的热塑性弹性体共聚物组成的树脂混合物构成的表层和层压到表层背面的背衬料的结构。制备用作表层的模塑制品（此后指表层材料）不作特别限制，可按照装饰建筑材料的类型合适地选择。例如，当建筑装饰材料具有石头纹理时，上述组分(A)的聚丙烯树脂或与本发明有关的上述树脂混合物（以后指本发明的基体树脂）和诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯等的聚酯树脂或橡胶切粒使用混合辊混合到一起，然后把得到混合物制成片，这是有利的。切粒可着色。

当建筑装饰材料是切片状的材料时，例如，把本发明的基体树脂以及可选择使用的其它柔性聚丙烯树脂放入一个特定的模具中通过压模制成片，然后把制成的片切成特定厚度，这是有利的。对于柔性聚丙烯树脂，可使用与下述用于背衬料的柔性聚丙烯树脂的实例相同的树脂。当建筑装饰材料是大理石状材料时，例如，把诸如无机颜料和有机颜料的着色剂按合适的量与本发明的基体树脂混合，制得的混合物可通过注射成型制成片或通过浇铸成型制成片。当建筑装饰材料是一种背面印花的材料时，例如本发明的基体树脂通过浇铸成型形成片，然后在得到的片的背面印花得到一种图案。

通过把诸如彩色的聚酯纤维或诸如人造纤维的纤维素纤维的纤维切粒与本发明的基体树脂混合，接着把得到的混合物模塑成片得到的表层材料或表面上有压花或图案的表层材料也可使用。

上述表层材料的厚度不作特别限制，通常根据情况选为 $50\mu\text{m}$ - 1mm 。

对背衬料不作特别限制，可使用常规的用于塑料装饰建筑材料背衬料的纸或其它材料。优选使用包含作为主组分的柔性聚丙烯树脂的背衬料。

对作为背衬料的柔性聚丙烯树脂，优选拉伸模量为 600MPa 或更少的柔性聚丙烯树脂。当拉伸模量超过 600MPa 时，用这种树脂做成的片过快地硬，并且手感有变差的可能。当拉伸模量过分小时，模塑成片变得困难。拉伸模量更优选 400-300MPa。拉伸模量是按照日本工业标准 K7113 使用日本工业标准的 2 号哑铃试样测定得到的。

对于柔性聚丙烯树脂，例如优选(x)包含一种或两种丙烯均聚物和含有 4%重量或更少的其它烯烃单元的丙烯共聚物的聚丙烯树脂，其中均聚物和共聚物有 [i]¹³C-NMR 测定的用 $rrrr/(1-mmmm) \times 100$ 表达的五元组级分 (PENTAD FRACTION) 为 15%-60%，优选 20-60%，更优选 25-55%，[ii] 用 DSC 测定的熔融峰温(T_m)为 150°C 或更高，优选 150-165 °C，[iii] DSC 测定的熔融焓(ΔH)为 100J/g 或更小，优选 20-100J/g，更优选 30-70 J/g 或 (y)包含上述聚丙烯树脂和含有除丙烯外的其它烯烃单元的丙烯无规共聚物的混合物。

对于上述 $rrrr/(1-mmmm) \times 100$ 、用 DSC 测定的熔融峰温(T_m)以及 DSC 测定的熔融焓(ΔH)描述的同组分(A)的聚丙烯树脂相同。

在上述组分(y)的混合物中，含有除丙烯以外的其它烯烃单元的丙烯无规共聚物的含量通常为 90-5 %重量，优选 70-5 %重量。当该含量超过 90 %重量时，柔性聚丙烯的性质表现不足。

在用于上述组分(y)的混合物中的含有除丙烯外的其它烯烃单元的丙烯无规共聚物中，形成除丙烯外的烯烃单元作为共聚单体的烯烃的实例包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和 1-癸烯。上述共聚单元可单独使用也可两种或多种混合使用。无规共聚物中除丙烯外的其它烯烃单元含量通常为 10-70 %重量。

按照同制备用于表层的聚丙烯树脂相同的方法制备组分(x)的聚丙烯树脂。另外，按照如两步聚合法制备组分(y)的混合物，其中在第一步中用与上述相同的方法制备聚丙烯树脂，然后第二步中同除丙烯外的其它烯烃共聚。当然，组分(y)的混合物也可以通过分别的制备聚丙烯树脂和含有除丙烯外的其它烯烃单元的丙烯共聚物，然后混合上述树脂和共聚物来制

备。

用于本发明中的装饰建筑材料的背衬料可通过，例如，制备含有 4-45 %重量的上述柔性聚丙烯树脂(W)、 2-50 %重量的弹性体(X)、 10-70 %重量的含有羟基基团的无机填料(Y)以及 0-40 %重量的其它填料(Z)的树脂组合物，然后把制备的树脂组合物制成片来制备。

上述作为组分(X)的弹性体并不作特别限制，可使用不同的弹性体。优选苯乙烯弹性体和烯烃弹性体。苯乙烯弹性体的实例包括苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(SIR)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)以及氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)。烯烃弹性体的实例包括乙丙橡胶(EPR)、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)以及乙烯-丁烯橡胶(EBM)。

弹性体可以单独使用，也可以两种或多种混合使用。当用苯乙烯弹性体时，优选 SEBS 和其它苯乙烯弹性体结合使用。

在树脂组成中，用作组分(Y)的含有羟基的无机填料并不作特别限制，分子中含有羟基或水分子的填料也可以使用。含有羟基的无机填料的实例包括氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钾、氢氧化钡、水合氧化铝、水合石膏、硼酸锌、硼酸钡、硼砂、明矾石和碱式碳酸镁。在这些化合物中，优选氢氧化镁和氢氧化铝。含羟基的填料可以单独使用，也可以两种或多种混合使用。

在树脂组合物中，组分的含量优选为：组分(W)柔性聚丙烯树脂含量为 4-45 %重量；组分(X)弹性体含量为 2-50 %重量；组分(Y)含羟基的无机填料含量为 10-70 %重量。当组分(W)、(X)或(Y)的含量超过上述范围时，很难得到在耐粘连、耐滑动和模塑加工性之间有优异平衡的树脂组合物。为了得到在耐压粘、耐滑动和模塑加工性之间有优异平衡的树脂组合物，更优选组分(W)含量为 5-40 %重量、组分(X)含量为 5-40 %重量和组分(Y)含量为 20-60 %重量。树脂组合物中的组分(W)表现出可扩大模塑温度范围的作用。

如需要，树脂组合物也可以含有含量大约为 40 %重量或更少的组分(Z)的其它填料来为背衬料提供合适的硬挺度。当组分(Z)含量超过 40 %重量

时，模塑性质变差，并且柔韧性有可能变坏。为了在不损害模塑性质和柔韧性的情况下，为树脂组合物提供合适的硬挺度，组分(Z)的含量优选 30%重量或更少。

作为其它填料，除含羟基的上述无机填料外的其它的无机和有机填料也可使用。除含羟基无机填料外的其它无机填料的实例包括球形填料、片状填料和纤维状填料。球形填料的实例包括碳酸钙、高岭土(硅酸铝)、二氧化硅、珍珠岩、火山灰烧结的中空球(Shirasu ballon)、丝云母、硅藻土、亚硫酸钙、烘干过的氧化铝、硅酸钙、晶态沸石和无定型沸石。片状填料的实例包括滑石和云母。纤维状填料的实例包括诸如硅灰石等针状填料；诸如羟化硫酸镁、钛酸钾纤维和纤维状的碳酸钙等的纤维状填料；以及诸如玻璃纤维等的长纤维填料。诸如碳黑的无机着色剂也可被使用。

有机填料的实例包括木质材料的粉末，例如木材粉末和棉粉末；米壳粉末；交联橡胶粉末；塑料粉末；和胶原(colagen)粉末。

在这些填料中，优选无机填料。填料可单独使用也可两种或多种混合使用。

制备树脂组合物的方法不作特别限制。例如，树脂组合物可通过使用诸如 Banbury 混合机或诸如双螺杆捏合机、双螺杆挤出机和单螺杆挤出机等捏合机-挤出机熔融混合柔性聚丙烯树脂(W)、弹性体(X)、含羟基的无机填料(Y)以及其它填料(Z)和可任意选择的不同添加剂来制备，如需要，还可接着把制得的混合物造粒。当这些组分加入到捏合机-挤出机时，这些组分的全部量可预先混合然后加入捏合机-挤出机，或这些组分可分别加入捏合机-挤出机。

通过将得到的树脂组合物制成片可制得背材料。制成片的方法不作特别限制，可采用一种常规的诸如 T-模模塑的挤出方法。然而，优选将熔融捏合后得到的树脂组合物直接提供给混合辊、研光辊或用于形成片的辊来制备有规定厚度的片。熔融捏合得到的树脂组合物可不经挤出后的造粒直接制作成片。另一种方法是，将树脂组合物造粒成丸，然后用不同的挤出机把制得的丸挤出成片。

上述制得的背材料的厚度不作特别限制，通常按照具体情况合适地选为 0.1-50mm。

用于本发明的装饰建筑材料的表层材料和背衬料，如需要，可包含操作油、其它热塑性树脂、改性聚烯烃、不同的稳定剂、润滑剂、抗静电剂、氯气杀菌剂、阻燃剂、辅助阻燃剂、防粘连剂、操作辅助剂、防流失剂和着色剂。

如需要，表层材料也可含有除上述填料外的其它无机或有机填料。

操作油、其它热塑性树脂、改性聚烯烃、不同的稳定剂、无机填料、有机填料和阻燃剂的实例包括装饰膜或装饰板中描述为实例的相应的化合物和材料。

本发明的装饰建筑材料可通过热熔合层压一个表层和背衬料或通过把一个粘结层层压在一个表层和背衬料之间来制得。当放置粘结层时，例如，优选由一种常规的含有作为主成分的聚氨酯树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、乙烯基树脂、乙酸乙烯酯树脂、聚酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、丙烯酸单体-乙酸乙烯酯共聚物树脂、聚酰胺树脂或离聚物树脂或一种改性聚烯烃的粘结材料组成的层作为粘结层。

如需要，本发明的装饰建筑材料中在表层和粘结层之间或表层和背衬料之间可形成含有诸如含着色纤维的片、玻璃纤维片、纸和非编织织物等不同材料的层以改善形成图案的性质或强度。如需要，可在表层上形成一透明的保护层。保护层的实例包括含有紫外光可固化的丙烯酸树脂层和泡沫层。

按照本发明，可容易地获得一种层压的含有一个透明性和硬度优异的表层，有优异的弯曲、V-切割和搭接加工性能，并且不导致处理问题的装饰膜或板和一种有优异的耐热性、耐候性和耐磨损性，可提供柔软的手感，并不导致环境问题的装饰建筑材料。

本发明更详细的描述参考如下的实例。然而，本发明并不受这些实例的限制。

〈装饰膜或板的制备〉

实施例 1

(1) 丙烯均聚物的制备

{1} 镁化合物的制备

在装有搅拌器并通有充足氯气的容积大约 6L 的玻璃反应器中，放入 2,430g 乙醇、20g 碘和 160g 镁金属。得到的混合物边搅拌边加热使反应在回流下进行直到体系不再产生氢气并有固体反应产物生成为止。在真空下干燥得到的含有固体反应产物的反应混合物得到镁化合物。

{2} 制备组分(a)的固体催化剂组分

在通有充足氯气的容积 5L 的玻璃反应器中，放入 160g 上述{1}中得到的镁化合物(不粉碎)、800ml 纯化的庚烷、24ml 四氯化硅以及 23ml 邻苯二甲酸二乙酯，并使反应体系维持在 80 °C。边搅拌边向反应体系中加入 770ml 四氯化钛，并让反应在 110 °C 下进行 2 小时。然后，分离出固体组分，并在 90 °C 下用纯化的庚烷冲洗。向冲洗得到的固体组分中加入 1,220ml 四氯化钛，并让反应在 110 °C 下进行 2 小时。固体组分经纯化的庚烷充分冲洗后得到组分(a)的固体催化剂组分。

{3} 气相聚合反应

在容积为 200 升的聚合反应器中，组分按如下配比加入：上述{2}中得到的组分(a)的固体催化剂 6g/小时；三异丁基铝(TIBA)0.2mol/小时；1-烯丙基-3, 4-二甲氧基苯(ADMB), 0.006mol/小时；环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMDMS), 0.03mol/小时；以及丙烯 43kg/小时。让聚合反应在 70 °C 和 28kg/cm²G 下进行。聚合物的生成速率为 30kg/小时。

上述聚合反应得到的聚合物是一种特性粘度 $[\eta]$ 为 5.04dl/g(135 °C, 萘烷中)的丙烯均聚物。

上述均聚物含有 88.1 % 重量的可溶入沸腾正庚烷的 $[\eta]$ 为 5.42dl/g 的组分和可溶入沸腾正庚烷 $[\eta]$ 为 2.07dl/l 的组分。

该均聚物有从 ¹³C-NMR 中计算的以 $rrrr/(1-mmmm) \times 100$ 表示的 24.2 % 的五元组级分，DSC 测定的 158.7 °C 的熔融峰温(T_m)，以及用 DSC 测定的 80.7J/g 的熔融焓(ΔH)。对于头-尾键合的丙烯，没有发现逆向键合。向得到的聚丙烯粉末中混合 2,5-二甲基-2,5-二(叔基丁过氧)-己烷，然后加入抗氧化剂、热稳定剂和氯清除剂。得到的混合物通过 40mm ϕ 的挤出机挤出造粒。造粒的熔融指数(MI)为 2.5g/10 分钟。

上述聚合物用一种过氧化物降解得到一低分子量聚合物。得到的低分子量聚合物与那些原来的聚合物相比，五元组级分、熔融峰温和熔融焓没

有发生变化。

(2) 表层膜的模塑

(1)中得到的丙烯的均聚物的颗粒用 $90\text{mm}\Phi$ 的浇铸模塑机械在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的树脂温度下以及拉出速度为 $10\text{m}/\text{min}$ 的条件下,制成厚度为 $100\mu\text{m}$ 的膜。在模塑时,对膜的一面进行压花并且对膜的两面进行电晕放电处理 (5.0kW)。经过电晕放电处理的表面的润湿系数为 $50\text{dyne}/\text{cm}$ (按照日本工业标准 K6768 测定)。

(3) 粘合层的层压

在(2)得到的膜的光滑表面上使用一种包含氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为主组分的底漆按照照相凹版印刷得到 $3\mu\text{m}$ 厚的粘合层。

(4) 印刷膜的制备 (印有图案的层)

含有氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为主组分的一种底漆和含有氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物作为粘合剂的油墨同 $90\mu\text{m}$ 厚的高密度聚乙烯彩色膜按照凹版印刷连续层压。在制备的层压制件上,含有氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为主组分的一种底漆按相同的方法层压来制备一种印有图案的膜。印有图案的膜的总厚度为 $100\mu\text{m}$,

(5) 表层膜和印有图案的膜的层压

(3)中得到的上述表层膜的带有粘合层剂的一面同(4)中得到的印有图案的膜带有粘合剂层的一面放置在一起,并且两种膜通过加热到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的辊进行层压来得到一种装饰板。

(6) 同刨花板的层压和制作加工性能的评价

在上述得到的装饰膜中,表层具有优异的透明性,印有图案的层具有深度。装饰膜同聚氯乙烯制成的装饰膜具有相同的柔软度。

使用含有乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为主组分的粘合材料,上述装饰膜按照高密度聚乙烯彩色膜层与刨花板接触的方式同具有中密度和粗糙表面的刨花板层压。装饰膜也以相同的方式同具有平整表面的板层压。对上述制得的两种板进行 V-切割。在折叠部位既未发现裂缝也没发现发白,并且搭接和 V-切割方面的加工性能优异。

实施例 2

(1) 通过共层压直接层压

实施例 1(1)中得到的丙烯均聚物和通过将 20 %重量马来酸酐改性的聚烯烃 (IDEMITSU 石油化工有限公司制备的 POLYTACE-100) 同 80 %重量的这种丙烯均聚物相混合制得的粘合树脂共挤出。得到的层压制件用臭氧处理然后同实施例 1(4)中得到的印有图案的膜层压得到一种装饰膜。挤出时树脂温度为 290 ℃, 得到的装饰膜的厚度为 160 μ m。

(2)同刨花板层压和制作加工性能的评价

在上述得到的装饰膜中, 表层具有优异的透明性, 印有图案的层具有深度。装饰膜同聚氯乙烯制成的装饰膜具有相同的柔软度。

使用含有乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为主组分的粘合材料, 上述装饰膜按照高密度聚乙烯彩色膜层与刨花板接触的方式同具有中密度和粗糙表面的刨花板层压。装饰膜也以相同的方式同具有平整表面的板层压。对上述制得的两种板进行 V-切割。在折叠部位既没发现裂缝也没发现发白, 并且搭接和 V-切割方面的加工性能优异。

实施例 3

(1)制备在背面印有图案的膜

实施例 1(2)中得到的膜作为表层。在这个膜的光滑表面上, 粘合层和印有图案的层按照照相凹版印刷的方法采用一种含有氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为主组分的底漆和一种含有氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为粘合剂的油墨连续层压。使用一种含有上述油墨的颜料混合物, 一种均一彩色膜按照照相凹版印刷的方法同得到的层压制件层压来制备一种装饰膜。

(2)同刨花板层压和制作加工性能的评价

在上述得到的装饰膜中, 表层具有优异的透明性, 印有图案的层具有深度。装饰膜同聚氯乙烯制成的装饰膜具有相同的柔软度。

使用含有乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为主组分的粘合材料, 上述装饰膜按照均一彩色膜层与刨花板接触的方式同具有中密度和粗糙表面的刨花板层压。装饰膜也以相同的方式同具有平整表面的刨花板层压。对上述制得的两种板进行 V-切割。在折叠部位既没发现裂缝也没发现发白, 并且搭接和 V-切割方面的加工性能优异。

对比例 1

(1) 表层膜的制备

90 % 重量的聚丙烯树脂(SUMITOMO 化学品有限公司制造; NOBLEN FL6315G; 熔融峰温(T_m)为 140 °C)和 10 % 重量热塑性弹性体 (KURARAY 有限公司制; HYBRARHVS - 3) 进行干混, 然后得到的干混料采用 40mm ϕ 的铸模机在树脂温度为 230 °C 和拉出速度 5m/min 的条件下模塑来得到 80 μ m 厚的膜。制备膜的一面进行压花, 两面进行电晕放电处理(4.5kW)。经电晕放电处理的面的湿润系数为 49dyne/cm。

(2) 粘合层的层压

采用包含氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为主组分的一种底漆在(1)中得到的膜的平整表面上按照照相凹版印刷的方法制备 3 μ m 厚的粘合层。

(3) 已印刷膜的制备(印有图案的层)

含有氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为主组分的一种底漆和包含氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物作为粘合剂的一种油墨同 90 μ m 厚的高密度聚乙烯彩色膜按照照相凹版印刷的方法连续层压。按照相同的方法把含有氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为主组分的一种油漆层压在制备的层压制件上来制备已印刷膜。已印刷膜的总厚度为 100 μ m。

(4) 表面层膜与印刷图案膜的层压: 在(2)中制得的上述表面层膜的含有粘合剂层的一面与(3)中制得的上述印有图案的膜的有粘合剂层的一面放在一起, 将两种膜通过加热至 120 °C 的辊层压得到一装饰板。

(5) 同刨花板层压和制备加工性能的评价

在上述制备的装饰膜中, 表面层表现出稍微差的透明性, 印有图案的层有深度。该装饰膜同聚氯乙烯制备的装饰膜具有相同程度的柔韧性。

采用含乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂作为主组分的一种粘合材料, 按照高密度聚乙烯彩色膜层同刨花板接触的方法把具有中密度和粗糙表面的刨花板同上述装饰膜层压。该装饰膜也按照相同的方法同具有平面的板层压。对上述制备的两种板进行 V-切割加工。在低温下进行搭接和 V-切割加工时, 在折叠部位有发白现象。

上述得到的结果见表 1。

表 1

评价项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
表层透明性	优异	优异	优异	稍微差
搭接加工性能	优异	优异	优异	低温发白
V-切割加工性能	优异	优异	优异	低温发白

〈装饰建筑材料的制备〉

按照如下方法评价得到的装饰建筑材料的物理性能和手感:

(1)耐磨性(按照日本工业标准 K7205)

耐磨性是按照泰伯磨耗测试法采用聚氯乙烯树脂(对比例 2)组成的一种地板材料为参照物来评价。结果按如下标准评价:

△: 磨耗量同聚氯乙烯树脂组成的地板材料的磨耗量相同。

○: 磨耗量比聚氯乙烯树脂组成的地板材料的磨耗量低但为 1/2 或高于 1/2。

◎: 磨耗量小于聚氯乙烯树脂组成的地板材料的磨耗量的 1/2。

(2)耐热性(按照日本工业标准 K7206)

耐热性是按照如下标准根据维卡软化点来评价:

△: 维卡软化点为 100 ℃ 或更低。

○: 维卡软化点比 100 ℃ 高但等于或低于 150 ℃。

(3)耐候性(按照日本工业标准 A1415)

耐候性是按照如下标准使用 WS 型仪器大约 50 小时后从表现来评价:

△: 发现银纹、裂纹和褪色。

○: 无变化。

(4)手感

手感是按照如下标准通过用手接触材料的手感来评价:

△: 用手接触手感凉。

○: 用手接触手感温暖。

制备实施例 1 用于表层的树脂的制备

(1)一种镁化合物的制备

向一个内容积大约为 6L、装有搅拌器并通有充足氮气的玻璃反应器中加入大约 2,430g 乙醇、20g 碘和 160g 镁金属。得到的混合物边搅拌边加

热并使反应在回流的条件下进行直到体系中不再产生氢气，这样就产生一种固体反应产品。真空下干燥得到的含有固体反应产品的反应混合物，就可得到一种镁化合物。

(2) 组分(a)一种固体催化剂组分的制备

在通有充足氮气的容积 5L 的玻璃反应器中，放入 160g 上述(1)中得到的镁化合物(不粉碎)、800ml 纯化的庚烷、24ml 四氯化硅以及 23ml 邻苯二甲酸二乙酯，并使反应体系维持在 80 ℃。边搅拌边向反应体系中加入 770ml 四氯化钛，并让反应在 110 ℃ 下进行 2 小时。然后，分离出固体组分，并在 90 ℃ 下用纯化的庚烷冲洗。向冲洗得到的固体组分中加入 1, 220ml 四氯化钛，并让反应在 110 ℃ 下进行 2 小时。固体组分经纯化的庚烷充分冲洗后得到组分(a)的固体催化剂组分。

(3) 气相聚合

在容积为 200 升的聚合反应器中，组分按如下配比加入：上述(2)中得到的组分(a)的固体催化剂组分 6g/小时；三异丁基铝(TIBA) 0.2mol/小时；1-烯丙基-3,4-二甲氧基苯(ADMB)，0.007mol/小时；环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMDMS)，0.03mol/小时；以及丙烯 40kg/小时。让聚合反应在 70 ℃ 和 28kg/cm²G 下进行。聚合物的生成速率为 30kg/小时。

上述聚合反应得到的聚合物是一种特性粘度 $[\eta]$ 为 5.04dl/g(135 ℃，苯烷中)的丙烯均聚物。

上述均聚物含有 88.1 % 重量的可溶入沸腾正庚烷的 $[\eta]$ 为 5.42dl/g 的组分和可溶入沸腾正庚烷的 $[\eta]$ 为 2.07dl/g 的组分。

该均聚物有从 ¹³C-NMR 中计算的以 $rrrr/(1-mmmm) \times 100$ 表示的 27.2 % 的五元组级分，DSC 测定的 161.7 ℃ 的熔融峰温(T_m)，以及用 DSC 测定的 75.5J/g 的熔融焓(ΔH)。对于头-尾键合的丙烯，没有发现逆向键合。向得到的聚丙烯粉末中混合 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁过氧)-己烷，然后加入抗氧化剂、热稳定剂和氯清除剂。得到的混合物通过 40mm ϕ 的挤出机挤出造粒。造粒的熔融指数(MI)为 2.5g/10 分钟。

上述聚合物用一种过氧化物降解得到一低分子量聚合物。得到的低分子量聚合物与那些原来的聚合物相比，五元组级分、熔融峰温或熔融焓没有发生变化。

制备实施例 2

(1) 镁化合物的制备

向一个内容积大约为 6L、装有搅拌器并通有充足氮气的玻璃反应器中加入大约 2,430g 乙醇、16g 碘和 160g 镁金属。得到的混合物边搅拌边加热并使反应在回流的条件下进行直到体系中不再产生氢气，这样就产生一种固体反应产品。真空下干燥得到的含有固体反应产品的反应混合物，就可得到一种镁化合物。

(2) 组分(a)一种固体催化剂组分的制备

在通有充足氮气的内容积 5L 的玻璃反应器中，放入 160g 上述(1)中得到的镁化合物(不粉碎)、800ml 纯化的庚烷、24ml 四氯化硅以及 23ml 邻苯二甲酸二乙酯，并使反应体系维持在 80℃。边搅拌边向反应体系中加入 770ml 四氯化钛，并让反应在 110℃ 下进行 2 小时。然后，分离出固体组分，并在 90℃ 下用纯化的庚烷冲洗。向冲洗得到的固体组分中加入 1,220ml 四氯化钛，并让反应在 110℃ 下进行 2 小时。固体组分经纯化的庚烷充分冲洗后得到组分(a)的固体催化剂组分。

(3) 气相聚合

在内容积为 200 升的聚合反应器中，组分按如下配比加入：上述(2)中得到的组分(a)的固体催化剂组分 6g/小时；三异丁基铝(TIBA) 0.2mol/小时；1-烯丙基-3,4-二甲氧基苯(ADMB)，0.012mol/小时；二苯基二甲氧基硅烷(DPDMS)，0.005mol/小时；以及丙烯 37kg/小时。第一阶段聚合反应在 70℃ 和 28kg/cm²G 下进行。聚合物的生成速率为 30kg/小时。

第一阶段聚合反应得到的聚合物连续地转移到第二阶段聚合反应器中。当乙烯以 15kg/小时、丙烯以 5kg/小时的速度加入时使聚合反应在 50℃ 和 15kg/cm²G 条件下进行，这样第二阶段聚合反应转化率为 40% 并得到一种含 16.5% 重量乙烯单元的聚合物粉末。

第一阶段聚合反应得到的聚合物是一种特性粘度 $[\eta]$ 为 4.27dl/g(135℃，萘烷中)的丙烯均聚物。

上述均聚物含有 60.0% 重量的不溶于沸腾正庚烷的 $[\eta]$ 为 4.76dl/g 的组分和可溶于沸腾正庚烷的 $[\eta]$ 为 2.65dl/g 的组分。

该均聚物有从 ¹³C-NMR 中计算的以 $rrrr/(1-mmmm) \times 100$ 表示的 34.5

%的五元组级分，DSC测定的158℃的熔融峰温(T_m)，以及用DSC测定的54J/g的熔融焓(ΔH)。对于头-尾键合的丙烯，没有发现逆向键合。

第二阶段聚合得到的聚合物说明如下。该聚合物是包含丙烯均聚物和乙烯与丙烯无规共聚物的柔性聚丙烯树脂。

二阶段聚合得到的聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 为4.77dl/g。向得到的聚合物粉末中混合2,5-二甲基-2,5-二(叔丁过氧)-己烷，然后加入抗氧化剂、热稳定剂和氯清除剂。得到的混合物通过40mm ϕ 的挤出机挤出造粒。造粒的熔融指数(MI)为2.0g/10分钟。

上述聚合物用一种过氧化物降解得到一低分子量聚合物。得到的低分子量聚合物与那些原来的聚合物相比，五元组级分、熔融峰温或熔融焓没有发生变化。

聚合物的拉伸模量为2309MPa。

实施例4 一种有石头纹理的装饰建筑材料

(1)表层材料的制备

90%重量的制备实施例1中得到的丙烯均聚物的造粒和10%重量的聚对苯二甲酸乙二醇酯的切粒在辊温度为170℃下用混合辊混合5分钟，这样就得到厚度为200 μm 的片。

(2)背衬料的制备

将含有制备实施例2中得到20%重量柔性聚丙烯树脂、18%重量SBR(由ASAHI化学品工业有限公司生产；商标名TUFDEN 2003)、2%重量的SEBS(由ASAHI化学品工业有限公司生产；商标名TUFTEC H1051)、45%重量氢氧化铝(由SHOWA DENKO K.K.生产；商标名HISILITE H-2)和15%重量的碳酸钙的混合物在设定温度为120℃下用Banbury混合机捏合5分钟，厚度用辊调整用混合辊可制得厚度为3mm的片。

(3)层压板的制备

用压模机在设定温度为200℃下将(1)和(2)中得到的片层压制得一层压板从而得到一种有石头纹理的装饰建筑材料。

得到的材料的物理性质和手感见表2。

实施例5 一种 瓦片型装饰建筑材料

(1)表层材料的制备

将制备实施例1中得到丙烯均聚物加入一个特定模具中并在设定温度为200℃下压模成型得到一厚度为50mm的板。通过切割得到的板，可得到厚度为200μm片。

(2)背衬料的制备

按照同实施例4(2)中相同的方法制备2mm厚的一种片。

(3)层压板的制备

使用压模机在设定温度为180℃下把在(1)和(2)中得到的片层压来制备层压片以得到一种瓦片型的装饰建筑材料。

得到的材料的物理性能和手感见表2。

实施例6 一种具有大理石图案的装饰建筑材料

(1)表层材料的制备

把制备实施例1中得到的丙烯均聚物90%重量和一种颜料10%重量(一种有机颜料和无机颜料的混合物)放入加料斗中，然后在设定温度为220℃下把得到的混合物注塑成型来制备一种厚度为1mm的片。

(2)背衬料的制备

按照同实施例4(2)中相同的方法制备3mm厚的一种片。

(3)层压板的制备

使用压模机在设定温度为180℃下把在(1)和(2)中得到的片层压来制备层压片以得到一种有大理石图案的装饰建筑材料。

得到的材料的物理性能和手感见表2。

实施例7 一种背面印花型的装饰建筑材料

(1)表层材料的制备

制备实施例1中得到的丙烯均聚物的颗粒按照铸塑成型的方法形成一种厚为200μm片，在得到片的一面通过印刷形成一种图案。

(2)背衬料的制备

按照同实施例4(2)中相同的方法制备3mm厚的一种片。

(3)层压板的制备

使用压模机在设定温度为 180 ℃ 下把在(1)和(2)中得到的片层压来制备层压片以得到一种背面印花型的装饰建筑材料。

在上述材料中，这两种片按照(2)中得到的片同(1)中得到的片的印有图案的一面接触的方式层压。当使用一种粘合剂或一种底漆时层压制件的制备会更容易。

得到的材料的物理性能和手感见表 2。

实施例 8 一种背面印花型的装饰建筑材料

除了用制备实施例 1 中得到的丙烯均聚物 90 %重量和一种氢化 SBR (JSR 有限公司生产；商品名 DYNARON 1320P) 10 %重量混合物代替实施例 7(1)中使用的丙烯均聚物颗粒，按照同实施例 7 中相同的方法制备一种背面印花型的装饰建筑材料。材料的物理性能和手感见表 2。

对比例 2 一种用聚氯乙烯制成的地板材料

(1)表层材料的制备

100重量的一种聚氯乙烯树脂(聚合度为 700)和 40重量作为增塑剂的对苯二甲酸二辛酯用混合辊捏和，制备得到 200 μ m 厚的片。在制备得到的片上一面通过印刷形成图案。

(2)背衬料的制备

按照实施例 4(2)中相同的工序制备一种厚为 3mm 的片。

(3)层压板的制备

用压模机在 180 ℃ 的设定温度下把(1)和(2)中得到的片层压制备一种层压板来得到聚氯乙烯树脂制成的一种地板材料。

在上述材料中，按照(2)中得到的片同(1)中得到的片的已印刷的面接触的方式把两种片层压。

得到材料的物理性能和手感见表 2。

表 2

	耐磨性	耐热性	耐候性	手感
实施例 4	○	○	○	○
实施例 5	○	○	○	○
实施例 6	○	○	○	○
实施例 7	⊙	○	○	○
实施例 8	○	○	○	○
对比例 2	△	△	△	△

在制备实施例 1 中得到(PP of Prep. Ex.1)且作为本发明中装饰建筑材料的表层材料的丙烯均聚物比常规的聚丙烯优异，如下所述。为进行比较制备 100 μ m 厚的膜。对于常规聚丙烯，使用丙烯均聚物(homoPP)、丙烯嵌段共聚物(blockPP)以及丙烯无规共聚物(randomPP)。

(1)在柔韧性方面比丙烯均聚物(homoPP)优异

拉伸模量(MPa): homoPP = 大约 1000

PP of Prep. Ex.1 = 500

(2)在透明性方面比嵌段丙烯共聚物(blockPP)优异

光雾(%): blockPP = 大约 40

PP of Prep. Ex.1 = 大约 7

(3)在耐热性方面比无规丙烯共聚物(randomPP)优异

DSC($^{\circ}$ C)测定的熔点: randomPP = 大约 120 $^{\circ}$ C

工业应用

本发明的装饰膜或板有表现出优异透明性和硬度，在 V-切割、搭接和真空模塑方面有优异加工性能，因为焚烧时不产生氯气所以处理时不产生环境问题的表层。因此该膜或板作为工业产品是有价值的。

本发明的装饰膜或板因为上述有利的性能，可以很好地用作诸如家具、电冰箱和电视的材料以及建筑内部材料。

本发明的装饰建筑材料表现出优异的耐热性、耐候性和耐磨性以及同聚氯乙烯树脂制成的建筑材料具有一样好的印刷和制备(V-切割和真空模

塑)加工性能。本发明的装饰建筑材料具有柔软的手感并且不产生环境问题。因此这种材料可很好地用于地板材料和装饰墙壁材料。