



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108026730 B

(45)授权公告日 2019.11.22

(21)申请号 201580081754.7

(72)发明人 张明奇

(22)申请日 2015.07.24

(74)专利代理机构 北京永新同创知识产权代理有限公司 11376

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108026730 A

代理人 程大军 王世娜

(43)申请公布日 2018.05.11

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.01.17

E04F 15/10(2006.01)

B32B 27/28(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2015/085055 2015.07.24

(56)对比文件

CN 102277945 A,2011.12.14,

CN 104710654 A,2015.06.17,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/015789 ZH 2017.02.02

CN 1938477 A,2007.03.28,

CN 101945961 A,2011.01.12,

CN 1233308 A,1999.10.27,

WO 9710298 A1,1997.03.20,

(73)专利权人 明和科技(唐山)股份有限公司
地址 301506 天津市宁河县芦台经济开发区荣成路36号

审查员 曾卫

权利要求书5页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

轻质环保型聚丙烯复合地板及其制备方法

(57)摘要

一种轻质环保型聚丙烯复合地板,由上至下依次包括:淋膜耐刮层,超透明耐磨层,装饰层,第一底料层,第二底料层,底连接层以及任选的背胶层。还包括制备该复合地板的方法。该复合地板稳定性高、机械强度高、耐收缩翘曲、阻燃性好。

淋膜 PU 耐刮层
超透明耐磨层
装饰层
第一底料层
第二底料层
底连接层

1. 一种复合地板,所述复合地板由上至下依次包括:

1) 淋膜耐刮层,其由基于聚氨酯的涂料淋膜形成;

2) 超透明耐磨层,其由包括聚丙烯和成核剂的原料形成,具有小于11%的雾度和大于90%的透光率;

3) 装饰层,其是经油墨印刷的环保复合纸装饰材料层或是通过热转印方式形成的装饰材料层;

4) 第一底料层,其包含熔融指数为0.1-0.9g/10min的第一种聚丙烯与熔融指数为5-30g/10min的第二种聚丙烯的共混物、熔融指数为2-20g/10min的聚乙烯、长度为0.4-0.8mm的玻璃纤维、乙烯辛烯共聚物、硅灰石微粉、碳酸钙粉和阻燃剂,其中所述聚丙烯共混物占第一底料层的重量百分比为wt%pp、聚丙烯共混物的平均熔融指数为MIpp、所述聚乙烯占第一底料层的重量百分比为wt%pe、聚乙烯的熔融指数为MIpe,

$Rm = (MI_{pp} \times wt\%_{pp}) / (MI_{pe} \times wt\%_{pe})$, 且Rm满足 $1 < Rm < 10$;

5) 第二底料层,其包含熔融指数为0.1-0.9g/10min的第一种聚丙烯与熔融指数为5-30g/10min的第二种聚丙烯的共混物、熔融指数为2-20g/10min的聚乙烯、长度为0.4-0.8mm的玻璃纤维、乙烯辛烯共聚物、硅灰石微粉、碳酸钙粉和阻燃剂,其中所述聚丙烯共混物占第二底料层的重量百分比为wt%pp、聚丙烯共混物的平均熔融指数为MIpp、所述聚乙烯占第二底料层的重量百分比为wt%pe、聚乙烯的熔融指数为MIpe,

$Rm = (MI_{pp} \times wt\%_{pp}) / (MI_{pe} \times wt\%_{pe})$, 且Rm满足 $0.2 < Rm < 1$;

6) 底连接层:其由基于聚丙烯的原料形成,并具有经压纹处理的粗糙表面。

2. 根据权利要求1所述的复合地板,所述复合地板由上至下依次还包括:

7) 背胶层,其是涂布于底连接层上的热熔胶层。

3. 根据权利要求1所述的复合地板,其中所述超透明耐磨层的面对所述淋膜耐刮层的表面经表面极性处理。

4. 根据权利要求3所述的复合地板,其中所述超透明耐磨层的面对所述淋膜耐刮层的表面经具有如下配方的处理剂A和处理剂B进行所述的表面极性处理:

处理剂A包括:

20-40重量%的松节油,

20-40重量%的乙酸乙酯,

20-30重量%的表面活性剂,和

2-10重量%的乳化剂;

处理剂B包括:

0.5-1重量%的KMnO₄,和

99-99.5重量%的去离子水。

5. 根据权利要求1或2所述的复合地板,其中所述超透明耐磨层的原料配方包括:基于配方总重量的

85-98重量%的分子量为100,000-300,000的聚丙烯,

1-12重量%的分子量为20,000-50,000的聚丙烯-马来酸酐接枝共聚物,其中马来酸酐的接枝率为1-10%,

0.2-0.8重量%的成核剂,

- 0.1-0.5%的抗氧化剂,
- 0.2-0.8重量%的紫外光吸收剂,以及
- 0.2-0.5重量%的光稳定剂。

6. 根据权利要求1或2所述的复合地板,其中所述装饰层是油墨印刷的硅基纳米环保复合纸,所述环保复合纸的配方包括:基于复合纸配方总重量的

- 10-30重量%的粉末粒径为10-100纳米的硅基纳米粉,
- 1-5重量%的聚电解质分散剂,
- 20-25重量%的分子量为100,000-300,000的聚乙烯,
- 10-20重量%的分子量为200,000-400,000的聚丙烯,
- 40-50重量%的无机矿粉填充剂,
- 1-3重量%的润滑剂,以及
- 1-2重量%的抗静电剂。

7. 根据权利要求1或2所述的复合地板,其中所述第一底料层的配方包括:基于配方总重量的

- 1) 0.5-10重量%的熔融指数为0.1-0.9g/10min的第一种聚丙烯,
- 2) 0.5-10重量%的熔融指数为5-30g/10min的第二种聚丙烯,
- 3) 1-10重量%的熔融指数为2-20g/10min的聚乙烯,
- 4) 1-5重量%的长度为0.4mm-0.8mm的长玻璃纤维,
- 5) 0.5-2重量%的乙烯辛烯共聚物,
- 6) 2-5重量%的硅灰石微粉,
- 7) 60-85重量%的碳酸钙粉,以及
- 8) 1-6重量%的膨胀型阻燃剂;

其中选择组分1)的第一种聚丙烯和组分2)的第二种聚丙烯的用量,以及组分3)的聚乙烯的用量,使得第一底料层的如权利要求1中所述的 R_m 值满足 $1 < R_m < 10$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的复合地板,其中所述第二底料层的配方包括:基于配方总重量的

- 1) 0.5-10重量%的熔融指数为0.1-0.9g/10min的第一种聚丙烯,
- 2) 0.5-10重量%的熔融指数为5-30g/10min的第二种聚丙烯,
- 3) 1-10重量%的熔融指数为2-20g/10min的聚乙烯,
- 4) 1-5重量%的长度为0.4mm-0.8mm的长玻璃纤维,
- 5) 0.5-2重量%的乙烯辛烯共聚物,
- 6) 2-5重量%的硅灰石微粉,
- 7) 60-85重量%的碳酸钙粉,以及
- 8) 1-6重量%的膨胀型阻燃剂;

其中选择组分1)的第一种聚丙烯和组分2)的第二种聚丙烯的用量,以及组分3)的聚乙烯的用量,使得第二底料层的如权利要求1中所述的 R_m 值满足 $0.2 < R_m < 1$ 。

9. 根据权利要求1或2所述的复合地板,其中所述的底连接层的原料配方包括:基于配方总重量的

- 85-98重量%的分子量为100,000-300,000的聚丙烯,

1-12重量%的分子量为20,000-50,000的聚丙烯-马来酸酐接枝共聚物,其中马来酸酐的接枝率为1-10%,

0.1-0.5重量%的抗氧化剂,

0.2-0.5重量%的紫外光吸收剂,和

0.2-0.5重量%的光稳定剂。

10.根据权利要求1或2所述的复合地板,其中所述的底连接层的朝下的表面经表面极性处理。

11.根据权利要求10所述的复合地板,其中所述底连接层的朝下的表面经具有如下配方的处理剂A和处理剂B进行所述的表面极性处理:

处理剂A包括:

10-40重量%的松节油,

10-40重量%的乙酸乙酯,

10-20重量%的表面活性剂,和

2-10重量%的乳化剂;

处理剂B包括:

0.5-1重量%的 KMnO_4 ,和

99-99.5重量%的去离子水。

12.如权利要求1-11任一项所述的复合地板的制备方法,其包括如下步骤:

1)制备第一底料层:将用于形成所述第一底料层的原料混合,经密炼、开炼、压延和冷却工序制备第一底料层;

2)制备第二底料层:将用于形成所述第二底料层的原料混合,经密炼、开炼、压延和冷却工序制备第二底料层;

3)制备超透明耐磨层:将用于超透明耐磨层的原料用行星式双螺杆挤出机进行混炼和挤出,进料到压延机压延并经快速冷却,制得雾度小于11%和透光率大于90%的超透明耐磨层;

4)制备装饰层:通过热转印方式向第一底料层的上表面或超透明耐磨层的下表面施加装饰层,或者采用油墨印刷的环保复合纸形成装饰层;

5)制备底连接层:将用于底连接层的原料挤出成型为片材,并对所获得的片材进行压纹处理,形成具有压纹粗糙表面的底连接层;

6)将上述制得的各层以超透明耐磨层、装饰层、第一底料层、第二底料层、和底连接层的顺序热压层合在一起,形成层合体;

7)制备淋膜耐刮层:将基于聚氨酯的淋膜涂料施加到经上述热压层合获得的层合体的最上面的超透明耐磨层上,形成淋膜耐刮层。

13.根据权利要求12所述的复合地板的制备方法,其还包括如下步骤:

8)制备背胶层:采用背胶涂布机将热熔胶涂布到底连接层的朝向地面的一侧。

14.根据权利要求12或13所述的复合地板的制备方法,其中对底连接层的压纹处理与热压层合步骤同时进行。

15.根据权利要求12或13所述的复合地板的制备方法,其中在将淋膜耐刮层施加到热压层合获得的层合体的最上面的超透明耐磨层上之前,对超透明耐磨层的表面进行表面极

性处理。

16. 根据权利要求15所述的复合地板的制备方法,其中采用具有如下配方的处理剂A和处理剂B对所述超透明耐磨层的表面进行所述的表面极性处理:

处理剂A包括:

20-40重量%的松节油,
20-40重量%的乙酸乙酯,
20-30重量%的表面活性剂,和
2-10重量%的乳化剂;

处理剂B包括:

0.5-1重量%的 KMnO_4 ,和
99-99.5重量%的去离子水。

17. 根据权利要求12或13所述的复合地板的制备方法,其中对底连接层的具有压纹的粗糙表面进行表面极性处理。

18. 根据权利要求17所述的复合地板的制备方法,其中采用具有如下配方的处理剂A和处理剂B对底连接层的具有压纹的粗糙表面进行所述的表面极性处理:

处理剂A包括:

10-40重量%的松节油,
10-40重量%的乙酸乙酯,
10-20重量%的表面活性剂,和
2-10重量%的乳化剂;

处理剂B包括:

0.5-1重量%的 KMnO_4 ,和
99-99.5重量%的去离子水。

19. 根据权利要求12或13所述的复合地板的制备方法,其中所述装饰层通过热转印工艺形成于第一底料层的上表面或超透明耐磨层的下表面,所述热转印的工艺参数包括:

基材表面硬度	60°-90°
表面热风刀预热	50-60℃
牵引速度	2-4m/min
转印温度	300-370℃
转印压力	0.4-0.5 Mpa
转印厚度	12-26 μm。

20. 根据权利要求12或13所述的复合地板的制备方法,其中所述第一底料层和第二底料层分别通过如下步骤制备:将用于底料层的原料在混合机中混合,混合机的搅拌速度为5000-8000rpm,使用密炼机进行密炼,密炼机的温度范围为100-190℃,并采用滚轮开炼,滚轮温度为120-190℃,然后对充分混合和混炼后的原料进行压延,压延机的温度范围为150-180℃,以及对所获得的压延薄片进行冷却。

21. 根据权利要求12或13所述的复合地板的制备方法,其中所述超透明耐磨层通过如

下步骤制备,将用于超透明耐磨层的原料在行星式双螺杆挤出机中混合并挤出,挤出机的塑化温度为170-220℃,然后用压延机压延,压延机的温度为150-185℃,最后用冷却轮冷却,冷却轮的温度为50-60℃,在冷却轮处的线速度为50-100米/分。

22. 根据权利要求12-21任一项所述的方法制备的复合木地板。

轻质环保型聚丙烯复合地板及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合地板领域,具体地说,本发明涉及以聚丙烯为基材的复合地板,及其制备方法。

背景技术

[0002] 传统的复合地板多以聚氯乙烯(PVC)为基材,但是PVC地板具有环保性不佳的缺点,例如其裂解产生有毒的氯化氢和一氧化碳气体、燃烧后产生二噁英等有毒气体,并且其中通常含有邻苯二甲酸类增塑剂,这种增塑剂的析出,会产生生殖毒性;此外,PVC地板的尺寸稳定性不佳。

[0003] 因此,人们一直致力于寻找替代PVC的复合地板材料,并研制出了非PVC地板。例如,肖氏工业集团公司(Shaw)推出了以乙烯聚合物、乙丙橡胶和/或乙烯丙烯酸丁酯共聚物等非PVC塑料作为地板基材的复合地板;康戈勒姆公司(Congoleum)也推出了以乙烯-丙烯酸甲酯-丙烯酸三元共聚物和乙烯-甲基丙烯酸二元共聚物为基材的复合地板。

[0004] CN102277945A公开了一种以乙烯聚合物、乙丙橡胶和/或乙烯丙烯酸丁酯共聚物等非PVC塑料作为地板背衬层的复合地板,解决了PVC地板的环保性和增塑剂析出的问题,其地板从上到下的层结构为:耐磨层/连接层/装饰层/连接层(任选)/初级背衬层/次级背衬层。但是该篇专利文献没有公开如何解决此类非PVC地板可能存在的如下问题:

[0005] (a). 耐磨层透明度不佳;

[0006] (b). 地板尺寸稳定性不佳;

[0007] (c). 地板表面耐刮度不佳;

[0008] (d). 地板与地面贴合度不佳;

[0009] (e). 耐磨层和装饰层之间贴合度不佳;

[0010] (f). 装饰层和背衬层之间贴合度不佳;以及

[0011] (g). 使用挤出或多层共挤出制程或流延制程,产能&产效较低,产品成本太高。

[0012] 因此,本领域一直需要寻找更好的非PVC型复合地板的结构材料和工艺方法,以克服上述现有技术中的不足,获得一种理想的复合地板。

发明内容

[0013] 本发明的目的是提供一种轻质环保型复合地板,其以轻密度的聚丙烯材料替代传统的PVC材料作为地板基材,从上到下依次包括耐刮层、耐磨层、装饰层、第一底料层、第二底料层、底连接层和任选存在的背胶层,其中所述耐磨层具有超透明性,耐磨层上面的耐刮层与耐磨层表面之间、耐磨层与装饰层之间、装饰层与底料层之间在不使用额外的连接层的情况下依然具有优异的贴合度,地板与地面之间也具有优异的贴合度,地板尺寸稳定性高,机械强度好,耐收缩翘曲,阻燃性好。

[0014] 本发明的上述目的通过提供如下的复合地板而实现,所述复合地板由上至下依次包括:

- [0015] 1) 淋膜耐刮层,其由基于聚氨酯的涂料淋膜形成;
- [0016] 2) 超透明耐磨层,其由包括聚丙烯和成核剂的原料形成,具有小于11%的雾度和大于90%的透光率;
- [0017] 3) 装饰层,其是经油墨印刷的环保复合纸装饰材料层或是通过热转印方式形成的装饰材料层;
- [0018] 4) 第一底料层,其包含熔融指数为0.1-0.9g/10min的第一种聚丙烯与熔融指数为5-30g/10min的第二种聚丙烯的共混物、熔融指数为2-20g/10min的聚乙烯、0.4-0.8mm的玻璃纤维、乙烯辛烯共聚物、硅灰石微粉、碳酸钙粉和阻燃剂,其中所述聚丙烯共混物占第一底料层的重量百分比表示为wt%pp、聚丙烯共混物的平均熔融指数表示为MIpp、所述聚乙烯占第一底料层的重量百分比表示为wt%pe、聚乙烯的熔融指数表示为MIpe,
- [0019] $R_m = (MI_{pp} \times wt\%_{pp}) / (MI_{pe} \times wt\%_{pe})$, 则 R_m 满足 $1 < R_m < 10$;
- [0020] 5) 第二底料层,其包含熔融指数为0.1-0.9g/10min的第一种聚丙烯与熔融指数为5-30g/10min的第二种聚丙烯的共混物、熔融指数为2-20g/10min的聚乙烯、0.4-0.8mm的玻璃纤维、乙烯辛烯共聚物、硅灰石微粉、碳酸钙粉和阻燃剂,其中所述聚丙烯共混物占第二底料层的重量百分比为wt%pp、聚丙烯共混物的平均熔融指数为MIpp、所述聚乙烯占第二底料层的重量百分比为wt%pe、聚乙烯的熔融指数为MIpe,
- [0021] $R_m = (MI_{pp} \times wt\%_{pp}) / (MI_{pe} \times wt\%_{pe})$, 则 R_m 满足 $0.2 < R_m < 1$;
- [0022] 6) 底连接层:其由基于聚丙烯的原料形成,并具有经压纹处理的粗糙表面;以及任选存在的
- [0023] 7) 背胶层,其是涂布于底连接层上的热熔胶层。
- [0024] 在本发明的复合地板中,优选所述超透明耐磨层的面对所述淋膜耐刮层的表面经表面极性处理。
- [0025] 在本发明的复合地板中,优选所述超透明耐磨层的面对所述淋膜耐刮层的表面经具有如下配方的处理剂A和处理剂B进行表面极性处理:
- [0026] 处理剂A包括:
- [0027] 20-40重量%的松节油,
- [0028] 20-40重量%的乙酸乙酯,
- [0029] 20-30重量%的表面活性剂,和
- [0030] 2-10重量%的乳化剂;
- [0031] 处理剂B包括:
- [0032] 0.5-1重量%的 $KMnO_4$,和
- [0033] 99-99.5重量%的去离子水。
- [0034] 在本发明的复合地板中,优选所述超透明耐磨层的原料配方包括:基于配方总重量的
- [0035] 85-98重量%的分子量为100,000-300,000的聚丙烯,
- [0036] 1-12重量%的分子量为20,000-50,000的聚丙烯-马来酸酐接枝共聚物,其中马来酸酐的接枝率为1-10%,
- [0037] 0.2-0.8重量%的成核剂,
- [0038] 0.1-0.5重量%的抗氧剂,

- [0039] 0.2-0.8重量%的紫外光吸收剂,以及
- [0040] 0.2-0.5重量%的光稳定剂。
- [0041] 在本发明的复合地板中,优选所述装饰层是油墨印刷的硅基纳米环保复合纸,所述环保复合纸的配方包括:基于复合纸配方总重量的
- [0042] 10-30重量%的粉末粒径为10-100纳米的硅基纳米粉,
- [0043] 1-5重量%的聚电解质分散剂,
- [0044] 20-25重量%的分子量为约100,000-300,000的聚乙烯,
- [0045] 10-20重量%的分子量为约200,000-400,000的聚丙烯,
- [0046] 40-50重量%的无机矿粉填充剂,
- [0047] 1-3重量%的润滑剂,以及
- [0048] 1-2重量%的抗静电剂。
- [0049] 在本发明的复合地板中,优选所述第一底料层的配方包括:基于配方总重量的
- [0050] 1) 0.5-10重量%的熔融指数为0.1-0.9g/10min的第一种聚丙烯,
- [0051] 2) 0.5-10重量%的熔融指数为5-30g/10min的第二种聚丙烯,
- [0052] 3) 1-10重量%的熔融指数为2-20g/10min的聚乙烯,
- [0053] 4) 1-5重量%的长度为0.4mm-0.8mm的长玻璃纤维,
- [0054] 5) 0.5-2重量%的乙烯辛烯共聚物,
- [0055] 6) 2-5重量%的硅灰石微粉,
- [0056] 7) 60-85重量%的碳酸钙粉,以及
- [0057] 8) 1-6重量%的膨胀型阻燃剂;
- [0058] 其中选择组分1)的第一种聚丙烯和组分2)的第二种聚丙烯的用量,以及组分3)的聚乙烯的用量,使得第一底料层的如上文所述的 R_m 值满足 $1 < R_m < 10$ 。
- [0059] 在本发明的复合地板中,优选所述第二底料层的配方包括:基于配方总重量的
- [0060] 1) 0.5-10重量%的熔融指数为0.1-0.9g/10min的第一种聚丙烯,
- [0061] 2) 0.5-10重量%的熔融指数为5-30g/10min的第二种聚丙烯,
- [0062] 3) 1-10重量%的熔融指数为2-20g/10min的聚乙烯,
- [0063] 4) 1-5重量%的长度为0.4mm-0.8mm的长玻璃纤维,
- [0064] 5) 0.5-2重量%的乙烯辛烯共聚物,
- [0065] 6) 2-5重量%的硅灰石微粉,
- [0066] 7) 60-85重量%的碳酸钙粉,以及
- [0067] 8) 1-6重量%的膨胀型阻燃剂;其中
- [0068] 选择组分1)的第一种聚丙烯和组分2)的第二种聚丙烯的用量,以及组分3)的聚乙烯的用量,使得第二底料层的如上文所述的 R_m 值满足 $0.2 < R_m < 1$ 。
- [0069] 在本发明的复合地板中,优选所述底连接层的原料配方包括:基于配方总重量的
- [0070] 85-98重量%的分子量为100,000-300,000的聚丙烯,
- [0071] 1-12重量%的分子量为20,000-50,000的聚丙烯-马来酸酐接枝共聚物,其中马来酸酐的接枝率为1-10%,
- [0072] 0.1-0.5重量%的抗氧剂,
- [0073] 0.2-0.5重量%的紫外光吸收剂,和

[0074] 0.2-0.5重量%的光稳定剂。

[0075] 在本发明的复合地板中,优选所述底连接层的朝下的表面经表面极性处理。

[0076] 在本发明的复合地板中,优选所述底连接层的朝下的表面经具有如下配方的处理剂A和处理剂B进行所述的表面极性处理:

[0077] 处理剂A包括:

[0078] 10-40重量%的松节油,

[0079] 10-40重量%的乙酸乙酯,

[0080] 10-20重量%的表面活性剂,和

[0081] 2-10重量%的乳化剂。

[0082] 处理剂B包括:

[0083] 0.5-1重量%的 KMnO_4 ,和

[0084] 99-99.5重量%的去离子水。

[0085] 本发明还提供制备上述本发明的轻质环保型聚丙烯复合地板的方法,该方法包括如下步骤:

[0086] 1) 制备第一底料层:将用于形成所述第一底料层的原料混合,经密炼、开炼、压延和冷却工序制备第一底料层;

[0087] 2) 制备第二底料层:将用于形成所述第二底料层的原料混合,经密炼、开炼、压延和冷却工序制备第二底料层;

[0088] 3) 制备超透明耐磨层:将用于超透明耐磨层的原料用行星式双螺杆挤出机进行混炼和挤出,进料到压延机压延后经快速冷却,制得雾度为8-11%和透光率为90-95%的超透明耐磨层;

[0089] 4) 制备装饰层:通过热转印方式向第一底料层的上表面或超透明耐磨层的下表面施加装饰层,或者采用油墨印刷的环保复合纸形成装饰层;

[0090] 5) 制备底连接层:将用于底连接层的原料挤出成型为片材,并对所获得的片材进行压纹处理,形成具有压纹的粗糙表面;

[0091] 6) 将上述制得的各层以超透明耐磨层、装饰层、第一底料层、第二底料层、和底连接层的顺序热压层合在一起,形成层合体,任选地,对底连接层的压纹处理与该热压层合步骤同时进行;

[0092] 7) 制备淋膜耐刮层:将基于聚氨酯的涂料施加到经上述热压层合获得的层合体的最上面的超透明耐磨层上,形成淋膜耐刮层;以及任选地

[0093] 8) 制备背胶层:采用背胶涂布机将热熔胶涂布到底连接层的朝向地面的一侧。

[0094] 在本发明的复合地板的制备方法中,优选在将淋膜耐刮层施加到热压层合获得的层合体的最上面的超透明耐磨层上之前,对超透明耐磨层的表面进行表面极性处理。

[0095] 在本发明的复合地板的制备方法中,优选采用具有如下配方的处理剂A和处理剂B对超透明耐磨层的表面进行所述的表面极性处理:

[0096] 处理剂A包括:

[0097] 20-40重量%的松节油,

[0098] 20-40重量%的乙酸乙酯,

[0099] 20-30重量%的表面活性剂,和

[0100] 2-10重量%的乳化剂；

[0101] 处理剂B包括：

[0102] 0.5-1重量%的 KMnO_4 ，和

[0103] 99-99.5重量%的去离子水。

[0104] 在本发明的复合地板的制备方法中，优选对底连接层的具有压纹的粗糙表面进行表面极性处理。

[0105] 在本发明的复合地板的制备方法中，优选采用具有如下配方的处理剂A和处理剂B对底连接层的具有压纹的粗糙表面进行所述的表面极性处理：

[0106] 处理剂A包括：

[0107] 10-40重量%的松节油，

[0108] 10-40重量%的乙酸乙酯，

[0109] 10-20重量%的表面活性剂，和

[0110] 2-10重量%的乳化剂。

[0111] 处理剂B包括：

[0112] 0.5-1重量%的 KMnO_4 ，和

[0113] 99-99.5重量%的去离子水。

[0114] 在本发明的复合地板的制备方法中，优选所述装饰层通过热转印工艺形成于第一底料层的上表面或超透明耐磨层的下表面，所述热转印的工艺参数包括：

	基材表面硬度	$60^\circ-90^\circ$
	表面热风刀预热	$50-60^\circ\text{C}$
[0115]	牵引速度	2-4m/min
	转印温度	$300-370^\circ\text{C}$
	转印压力	0.4-0.5 Mpa
	转印厚度	12-26 μm 。

[0116] 在本发明的复合地板的制备方法中，所述第一底料层和第二底料层优选分别通过如下步骤制备：将用于底料层的原料在混合机中混合，混合机的搅拌速度为5000-8000rpm，使用密炼机进行密炼，密炼机的温度范围为 $100-190^\circ\text{C}$ ，并采用滚轮开炼，滚轮温度为 $120-190^\circ\text{C}$ ，然后对充分混合和混炼后的原料进行压延，压延机的温度范围为 $150-180^\circ\text{C}$ ，以及对所获得的压延薄片进行冷却。

[0117] 在本发明的复合地板的制备方法中，所述超透明耐磨层优选通过如下步骤制备，将用于超透明耐磨层的原料在行星式双螺杆挤出机中混合并挤出，挤出机的塑化温度为 $170-220^\circ\text{C}$ ，然后用压延机压延，压延机的温度为 $150-185^\circ\text{C}$ ，最后用冷却轮冷却，冷却轮的温度为 $50-60^\circ\text{C}$ ，在冷却轮处的线速度为40-100米/分。

[0118] 本发明的复合地板具有如下的优点：超透明耐磨层经特定的挤出压延快速冷却工艺制备，具有非常好的透明度；通过对第一底料层和第二底料层配方的选择，本发明的复合地板尺寸稳定、机械性能和加工性能优异、阻燃性好；通过对超透明耐磨层的材料进行表面处理后再进行耐刮层的涂覆，改善了耐刮层涂料与超透明耐磨层表面的贴合度，并由此获

得地板良好的耐刮性;通过对底连接层进行表面处理,改善了地板与地面的贴合度;通过热转印制备装饰层,或者采用油墨印刷的环保复合纸制备装饰层,使得装饰层与耐磨层之间、装饰层与底料层之间的贴合度好,不需要额外的连接层;并且本发明的复合地板可以采用简便的密炼和开炼工艺制作底料层,并通过直接热压层合制作地板成品,提高了产能和产效,节约了加工能源损耗,降低了制造成本。

附图说明

[0119] 图1是本发明的复合地板的一个实施方式的层结构示意图。

具体实施方式

[0120] 除非另外定义,本文所使用的所有技术和科学术语具有本发明所属领域普通技术人员通常所理解的含义。在相抵触的情况下,以本说明书中的定义为准。

[0121] 除非另外说明,所有的百分数、份数、比例等都以重量计。

[0122] 当给出数值或数值范围、优选范围或一系列下限优选值和上限优选值时,应理解其具体公开了由任何较小的范围限值或优选值和任何较大的范围限值或优选值的任何一对数值所形成的所有范围,而无论范围是否分别被公开。除非另有说明,在本文描述数值范围之处,所述范围意图包括范围端值和范围内的所有整数和分数。

[0123] 采用“一”和“一个/种”的用法描述本发明的要素和组分。这只是出于便利和为了给出本发明的一般情况。除非另有明显表示,应将该说明理解为包括一个/种或至少一个/种。

[0124] 术语“聚丙烯”,简称为PP,通常是指聚丙烯均聚物,但是也包括行业习惯中简称为“聚丙烯”的聚丙烯共聚物,例如丙烯与乙烯、丁烯、和其他 α -烯烃的共聚物,或者聚丙烯共混物。

[0125] 术语“聚丙烯地板”用于表示地板基材中包含聚丙烯均聚物和/或聚丙烯共聚物和/或聚丙烯与其他聚合物的共混物。聚丙烯均聚物通常的分子量范围为200,000~600,000。聚丙烯共聚物可以是无规共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物,其中除丙烯外的共聚单体例如可选自:乙烯、丁烯、马来酸酐等等。与聚丙烯共混的其他聚合物例如可以选自聚乙烯、聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯、乙丙橡胶等。

[0126] 术语“基于聚丙烯”是指材料或配方中包括作为重要成分或主要成分的聚丙烯均聚物和/或聚丙烯共聚物和/或聚丙烯与其他聚合物的共混物。

[0127] 术语“基于聚氨酯”是指材料或配方中包括作为重要成分或主要成分的聚氨酯均聚物和/或聚氨酯共聚物和/或聚氨酯与其他聚合物的共混物。

[0128] 术语“上表面”或“朝上的表面”是指复合地板的构成层的远离地面的一侧的表面,“下表面”或“朝下的表面”是指复合地板的构成层的朝向地面的一侧的表面。

[0129] 术语“熔融指数”,简称为MI,也称为熔体流动速率(MFR),是指在190℃的温度和2.16Kg的载荷下,10分钟的时间里热塑性树脂通过直径为0.2厘米的流变仪小口的以克计的熔体通过量,单位是g/10min。

[0130] 术语“淋膜”与“涂布”可以互换,是指将涂料施加到基底上。在复合地板领域,通常将地板最上层的涂料层,例如基于聚氨酯的涂料层,称为“淋膜层”。

[0131] 术语“表面极性处理”是指用表面处理剂对无极性的基于聚丙烯的表面进行处理，以提高表面的极性和表面张力等性能。

[0132] 本发明提供一种复合地板，其由上至下依次包括：

[0133] 1) 淋膜耐刮层，其由基于聚氨酯的涂料淋膜形成；

[0134] 2) 超透明耐磨层，其由包括聚丙烯和成核剂的原料形成，具有小于11%的雾度和大于90%的透光率；

[0135] 3) 装饰层，其是经油墨印刷的环保复合纸装饰材料层或是通过热转印方式形成的装饰材料层；

[0136] 4) 第一底料层，其包含熔融指数为0.1-0.9g/10min的第一种聚丙烯与熔融指数为5-30g/10min的第二种聚丙烯的共混物、熔融指数为2-20g/10min的聚乙烯、0.4-0.8mm的玻璃纤维、乙烯辛烯共聚物、硅灰石微粉、碳酸钙粉和阻燃剂，其中所述聚丙烯共混物占第一底料层的重量百分比为wt%pp、聚丙烯共混物的平均熔融指数为MIpp、所述聚乙烯占第一底料层的重量百分比为wt%pe、聚乙烯的熔融指数为MIpe，

[0137] $Rm = (MI_{pp} \times wt\%_{pp}) / (MI_{pe} \times wt\%_{pe})$ ，则Rm满足 $1 < Rm < 10$ ；

[0138] 5) 第二底料层，其包含熔融指数为0.1-0.9g/10min的第一种聚丙烯与熔融指数为5-30g/10min的第二种聚丙烯的共混物、熔融指数为2-20g/10min的聚乙烯、0.4-0.8mm的玻璃纤维、乙烯辛烯共聚物、硅灰石微粉、碳酸钙粉和阻燃剂，其中所述聚丙烯共混物占第二底料层的重量百分比为wt%pp、聚丙烯共混物的平均熔融指数为MIpp、所述聚乙烯占第二底料层的重量百分比为wt%pe、聚乙烯的熔融指数为MIpe，

[0139] $Rm = (MI_{pp} \times wt\%_{pp}) / (MI_{pe} \times wt\%_{pe})$ ，则Rm满足 $0.2 < Rm < 1$ ；

[0140] 6) 底连接层：其由基于聚丙烯的原料形成，并具有经压纹处理的粗糙表面；以及任选存在的

[0141] 7) 背胶层，其是涂布于底连接层上的热熔胶层。

[0142] 本发明还提供制备上述的轻质环保型聚丙烯复合地板的方法，该方法包括如下步骤：

[0143] 1) 制备第一底料层：将用于形成所述第一底料层的原料混合，经密炼、开炼、压延和冷却工序制备第一底料层；

[0144] 2) 制备第二底料层：将用于形成所述第二底料层的原料混合，经密炼、开炼、压延和冷却工序制备第二底料层；

[0145] 3) 制备超透明耐磨层：将用于超透明耐磨层的原料用行星式双螺杆挤出机进行混炼和挤出，进料到压延机压延后经快速冷却，制得雾度为8-11%和透光率为90-95%的超透明耐磨层；

[0146] 4) 制备装饰层：通过热转印方式向第一底料层的上表面或超透明耐磨层的下表面施加装饰层，或者采用油墨印刷的环保复合纸形成装饰层；

[0147] 5) 制备底连接层：将用于底连接层的原料挤出成型为片材，并对所获得的片材进行压纹处理，形成具有压纹的粗糙表面；

[0148] 6) 将上述制得的各层以超透明耐磨层、装饰层、第一底料层、第二底料层、和底连接层的顺序热压层合在一起，形成层合体，任选地，对底连接层的压纹处理与该热压层合步骤同时进行；

[0149] 7) 制备淋膜耐刮层:将基于聚氨酯的涂料施加到经上述热压层合获得的层合体的最上面的超透明耐磨层上,形成淋膜耐刮层;以及任选地

[0150] 8) 制备背胶层:采用背胶涂布机将热熔胶涂布到底连接层的朝向地面的一侧。

[0151] 下面对本发明的复合地板的每一层的配方和制备方法分别作进一步的非限制性的说明。

[0152] 底料层

[0153] 本发明的复合地板的底料层(包括第一底料层和第二底料层)采用具有不同熔融指数的两种聚丙烯与聚乙烯的共混物作为聚合物材料。

[0154] 聚丙烯的密度是所有合成树脂中最小的,仅为 $0.9-0.91\text{g}/\text{cm}^3$,是PVC密度的60%,因此由聚丙烯作为底料层的复合地板比传统的PVC地板要轻很多,并且聚丙烯不会释放有毒气体,是理想的轻质环保型地板材料。

[0155] 本发明的复合地板底料层的原料中包含聚丙烯共混物,该聚丙烯共混物包含:熔融指数(MI)= $0.1-0.9\text{g}/10\text{min}$ 、优选 $0.2-0.6\text{g}/10\text{min}$ 的第一种聚丙烯和熔融指数(MI)= $5-30\text{g}/10\text{min}$ 、优选 $6-15\text{g}/10\text{min}$ 的第二种聚丙烯。本发明使用熔融指数不同的两种聚丙烯,以达到兼顾聚丙烯地板的物理性能和加工性能的要求。所述第一种聚丙烯在底料层中的含量优选为0.5-10重量%,更优选为1.5-6重量%;所述第二种聚丙烯在底料层中的含量优选为0.5-10重量%,更优选为1.5-6重量%。

[0156] 本发明的复合地板底料层的原料中还包含熔融指数(MI)= $2-20\text{g}/10\text{min}$ 的聚乙烯,该聚乙烯与聚丙烯共混物在加工的过程中形成共混熔体。聚丙烯与聚乙烯的共混熔体可以看成是由两类聚合物构成的悬浮体系,其中聚丙烯是连续相,聚乙烯是分散相。所述聚乙烯在底料层中的含量优选为1-10重量%,更优选为2-9重量%。

[0157] 本发明的发明人出人意料地发现,在复合地板的底料层中,作为连续相的聚丙烯共混物的平均熔融指数与作为分散相的聚乙烯的熔融指数以及它们各自在复合地板底料层中的重量百分数之间,存在一定的规律性,当所述聚丙烯共混物占底料层的重量百份比为 $\text{Wt}\%_{\text{pp}}$ 、聚丙烯共混物的平均熔融指数为 MI_{pp} 、聚乙烯占底料层的重量百份比为 $\text{Wt}\%_{\text{pe}}$ 、聚乙烯的熔融指数为 MI_{pe} , $R_m = (\text{MI}_{\text{pp}} \times \text{wt}\%_{\text{pp}}) / (\text{MI}_{\text{pe}} \times \text{wt}\%_{\text{pe}})$,则 R_m 在适宜的范围内,聚乙烯对基体聚丙烯具有最佳的增韧增强效果。

[0158] 这里,聚丙烯共混物的平均熔融指数 MI_{pp} 是指所述两种熔融指数不同的聚丙烯所形成的共混物的加权平均熔融指数,即在所述两种聚丙烯的共混物中,第一种聚丙烯标记为PP1,其熔融指数为 $\text{MI}_{\text{pp}1}$,其占该两种聚丙烯的共混物的重量百分数为 $x\%$,第二种聚丙烯标记为PP2,其熔融指数为 $\text{MI}_{\text{pp}2}$,那么这两种聚丙烯的共混物的平均熔融指数 $\text{MI}_{\text{pp}} = \text{MI}_{\text{pp}1} \times x\% + \text{MI}_{\text{pp}2} \times (1-x\%)$

[0159] 下表1显示了不同的 R_m 范围对所得底料的力学性能的影响:

[0160] 表1

[0161]

Rm (MIpp× wt%pp)/(MIpe× wt%pe)	韧性(伸长率), % ISO-527-2	拉伸屈服强度, MPa ISO-178
Rm<0.5	450-520	<22
0.2<Rm<1	300-500	25-30
Rm=1	250-300	28-32
10>Rm>1	150-250	30-35
Rm>10	<100	34-37

[0162] 在本发明的复合地板中,优选通过调节第一底料层和第二底料层中两种聚丙烯的配比以及与聚乙烯的配比,使得第一底料层的Rm值为: $1 < R_m < 10$; 第二底料层的Rm值为: $0.2 < R_m < 1$ 。通过如上设计,本发明的复合地板实现了地板各层的力学性质和收缩翘曲等物理性质的平衡。

[0163] 在本发明的复合地板底料层的原料中还包括长度为0.4mm-0.8mm的长玻璃纤维。一般来说,聚丙烯材料的拉伸强度在20-30Mpa之间,弯曲强度在25-50Mpa之间,弯曲模量在800-1500Mpa之间。本发明的复合地板通过在底料层中添加长度为0.4mm-0.8mm的长玻璃纤维,使得本发明的复合地板的机械性能、耐热度和尺寸稳定度得到成倍甚至数倍的提高。所述长玻璃纤维在底料层中的含量优选为1-10重量%,更优选为1-5重量%。下表2显示了添加长玻璃纤维的聚丙烯树脂与未添加长玻璃纤维的空白聚丙烯树脂在力学性能上的对比:

[0164] 表2

[0165]

	测试规范	空白聚丙烯	添加 5phr 0.6mm 玻纤	添加 10phr 0.6mm 玻纤	添加 20phr 0.6mm 玻纤
拉伸强度(Mpa)	ISO-527-2	25	35	70	90
弯曲强度(Mpa)	ISO-178	30	40	90	120
弯曲模量(Mpa)	ISO-178	850	1200	3000	4500
尺寸稳定度	EN 434	2.5%	1.0%	0.60%	0.35%
耐热温度(°C)	GB-1710-79	100	110	135	150

[0166] 在本发明的复合地板底料层的原料中还包括乙烯辛烯共聚物(POE)和硅灰石微粉。乙烯辛烯共聚物(POE)是理想的聚丙烯抗冲击改性剂,但是随着POE添加量的增加,拉伸强度和弯曲强度有所降低。本发明通过添加硅灰石微粉,优选长径比为5.0-10.0,更优选5.0-7.0的硅灰石微粉,使其与POE以1:1-10:1,更优选为1:2-1:4,特别优选为1:3的比例共混,并以控制硅灰石长径比来增加硅灰石粒子与基体聚丙烯之间的接触面积,从而吸收更多的冲击能,实现了聚丙烯材料的韧性和强度的进一步的提升。所述乙烯辛烯共聚物在底料层中的含量优选为0.5-2重量%,更优选为0.8-1.5重量%。所述硅灰石在底料层中的含量优选为2-8重量%,更优选为3-5重量%。

[0167] 在本发明的复合地板底料层的原料中还包括碳酸钙粉。优选通过加入500-2000

目,更优选1000-1500目,并且白度为90以上,更优选95以上的碳酸钙粉,可以提高地板的尺寸稳定度,并且达到降低成本的效果。所述碳酸钙粉在底料层中的含量优选为60-85重量%,更优选为75-85重量%。

[0168] 在本发明复合地板底料层的原料中还包括阻燃剂。优选使用膨胀型阻燃剂(IFR),IFR是以C、N、P为核心成分的一类阻燃剂,主要由三部分组成:(1)碳源(成碳剂):为含碳丰富的多官能基物质,例如淀粉、季戊四醇及其二缩醇;(2)酸源(脱水剂):可为无机酸或在加热时能在原位生成酸的盐类,例如磷酸或聚磷酸铵等;(3)气源(环保发泡剂)。IFR的阻燃机理是在受热时,成碳剂在酸源作用下脱水成碳,并在发泡剂分解的气体作用下,形成蓬松的有闭孔结构的碳层,碳层可减弱聚合物与热源间的能量传递,并阻止气体扩散,聚合物由于没有足够的燃料和氧气,而终止燃烧。通常已知的膨胀型阻燃剂均可用于本发明的复合地板中,优选美国Great Lake公司的产品CN329。本发明的复合地板的产品阻燃性符合Bf1-S1等级。所述阻燃剂在底料层中的含量优选为1-8重量%,更优选为1-6重量%。

[0169] 在本发明的一个优选实施方案中,复合地板底料层的配方包括:

[0170] 1) 0.5-10重量%的熔融指数(MI)=0.1-0.9g/10min的第一种聚丙烯,

[0171] 2) 0.5-10重量%的熔融指数(MI)=5-30g/10min的第二种聚丙烯,

[0172] 3) 1-10重量%的熔融指数(MI)=2-20g/10min的聚乙烯,

[0173] 4) 1-5重量%的长度为0.4mm-0.8mm的长玻璃纤维,

[0174] 5) 0.5-2重量%的乙烯辛烯共聚物(POE),

[0175] 6) 2-5重量%的硅灰石微粉的共混物,

[0176] 7) 60-85重量%的碳酸钙粉(CaCO_3),以及

[0177] 8) 1-6重量%的膨胀型阻燃剂;其中

[0178] 上述重量百分数基于配方的总重量,第一底料层是在上述配方的基础上,调节聚丙烯共混物中两种聚丙烯的用量以及聚乙烯的用量,使得第一底料层的如上文所述的 R_m 值满足 $1 < R_m < 10$;第二底料层是在上述配方的基础上,调节聚丙烯共混物中两种聚丙烯的用量以及聚乙烯的用量,使得第二底料层的如上文所述的 R_m 值满足 $0.2 < R_m < 1$ 。

[0179] 优选本发明的复合地板的第一底料层和第二底料层分别通过混合、密炼、开炼、压延和冷却的步骤制备。

[0180] 在本发明的一个优选的实施方式中,将用于底料层的原料在混合机中混合,混合机中的搅拌速度优选为4000-10000rpm,更优选5000-8000rpm,然后使用密炼机进行密炼,密炼机的温度范围优选为100-190°C,之后采用滚轮开炼,温度优选在120-190°C,可以反复执行密炼和开炼的步骤,然后对充分混合和混炼后的原料进行压延,例如可使用逆L型四辊压延机等制造底料层薄片,压延机的温度范围例如可以在150-180°C之间,最后用冷却轮组对所获得的压延薄片进行冷却,优选进行多段冷却。

[0181] 下表3是本发明的优选实施方式中制备复合地板底料层的工艺条件:

[0182] 表3

[0183]

混合机	密炼机	开炼机A	开炼机B	压延机			冷却轮组	
搅拌转速	下料温度 密炼时间	温度 ℃	温度 ℃	上轮温度 ℃	中轮温度 ℃	下轮温度 ℃	第一段 温度 ℃	第二段 温度 ℃
5000- 8000RPM	100-190℃ 5-15分钟	120-190	120-190	170-180	160-170	150-160	60-80	40-60

[0184] 聚丙烯是一种结晶性的聚合物,其软化点和熔点非常相近,导致加工温度区域窄。由于聚丙烯的熔体强度低和应变硬化的不足,使得通常无法以密炼机密炼和滚轮开炼的方式由聚丙烯材料高效快速地拉制底料层。采用本发明中的第一底料层和第二底料层的配方,可使用传统的密炼和开炼的方法来制作聚丙烯底料层,产线线速度可达30-40米/分钟,大幅提升了聚丙烯底料层的产能与生产效率,并可节约能源和降低成本。

[0185] 超透明耐磨层

[0186] 在本发明的复合地板中,用于形成所述超透明耐磨层的优选配方包括:基于配方总重量的85-98重量%、优选95-98重量%的分子量为100,000-300,000、优选150,000-250,000的聚丙烯;1-12重量%、优选1-3重量%的分子量为20,000-50,000、优选25,000-40,000的聚丙烯-马来酸酐接枝共聚物,其中马来酸酐的接枝率为1-10%,优选1-3%;0.2-0.8重量%、优选0.3-0.6重量%的成核剂;0.1-0.5重量%、优选0.2-0.4重量%的抗氧剂;0.2-0.8重量%、优选0.3-0.6重量%的紫外光吸收剂,以及0.2-0.5重量%的光稳定剂。其中所述成核剂可以是任何通常用于聚丙烯塑料的成核剂,优选例如二(对-甲基亚苈基)山梨醇。所述抗氧剂可以是任何通常用于聚丙烯塑料的抗氧剂,优选例如3-叔丁基-4-羟基茴醚。所述紫外光吸收剂可以是任何通常用于聚丙烯塑料的紫外光吸收剂,优选例如2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑(CAS NO.2440-22-4)。所述光稳定剂可以是任何通常用于聚丙烯塑料的光稳定剂,优选例如丁二酸与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-派啉醇的聚合物(CAS NO.70198-29-7)。

[0187] 在本发明的超透明耐磨层的配方中,加入成核剂,可通过加速结晶,使晶球变细,使得晶体直径小于可见光波长,不能散射可见光,可有效增加透明度。

[0188] 本发明复合地板中的超透明耐磨层优选通过如下步骤进行制备:将包括聚丙烯、聚丙烯-马来酸酐接枝共聚物、成核剂等原料用行星式双螺杆挤出机进行均匀混炼和挤出,进料到压延机压延后经冷却轮快速冷却,制得具有小于11%、优选为8-11%的雾度和大于90%、优选为90-95%的透光率的超透明耐磨层。

[0189] 优选,所述行星式双螺杆挤出机的塑化温度为170-220℃,压延机的温度为150-185℃,冷却轮的冷却温度为50-60℃,在冷却轮处的线速度为40-100米/分。

[0190] 在本发明的复合地板的制备中,用于制备超透明耐磨层的原料经由行星式双螺杆挤出机达到充分均匀混炼的效果,然后均匀进料到压延机压延经由冷却轮急速冷却,从而使熔体迅速通过结晶区,降低结晶度,并且可达到控制结晶晶型为拟六方体晶型,因为拟六方体晶型是聚丙烯可能形成的五种晶型中透明度最好的一种,由此达到超透明的效果。下表4是具有本发明的配方和经由本发明的方法制备的超透明耐磨层与传统的聚丙烯耐磨层之间透明性的对比:

[0191] 表4

[0192]

	雾度(%)	透光率(%)
对照组, 一般 PP 耐磨材料 0.5mm 厚度	56	40
本发明的超透明耐磨层 0.5mm 厚度	8	90

[0193] 装饰层

[0194] 在本发明的复合地板中,对装饰层的油墨材料没有特别的限制,可以使用任何通常用于复合地板装饰层的油墨材料,例如下列的油墨配方:

[0195] 黑色油墨配方:A-2175树脂液(37%),30份;碳黑8份、华兰1.5份、青莲0.5份;乳化油,5份;J624,10份;J631,15份;水性蜡,1份;乙二醇丁醚,8份;消泡剂,0.5份;以及去离子水,24份。

[0196] 大红油墨配方:A-2175树脂液(37%),30份;大红粉6份、立索尔大红2份;乳化油,5份;J624,10份;J631,15份;水性蜡,1份;乙二醇丁醚,8份;消泡剂,0.5份;以及去离子水,24份。

[0197] 深绿油墨配方:A-2175树脂液(37%),30份;酞菁绿5份、联胺黄3份;乳化油,5份;J624,10份;J631,15份;水性蜡,1份;乙二醇丁醚,8份;消泡剂,0.5份;以及去离子水,22.5份。

[0198] 天蓝油墨配方:A-2175树脂液(37%),30份;酞青兰BGS 6.5份、钛白1.5份;乳化油,5份;J624,10份;J631,15份;水性蜡,1份;乙二醇丁醚,8份;消泡剂,0.5份;以及去离子水,22.5份。

[0199] 在本发明的一个优选实施方式中,采用油墨印刷的硅基纳米环保复合纸制备装饰层,所述环保复合纸的配方包括:10-30重量%的硅基纳米粉,例如SiC、Si₃N₄或Si/C/N粉,所述硅基纳米粉的粉末粒径为10-100纳米,1-5重量%的分散剂,例如PMMA-NH₄(1M NH₄PF₆液态电解质+PMMA),20-25重量%的分子量为100,000-300,000,优选约200,000的聚乙烯,10-20重量%的分子量为200,000-400,000,优选约300,000的聚丙烯,40-50重量%的无机矿粉填充剂,所述无机矿粉填充剂例如选自碳酸钙、硫酸钙、高岭土、云母粉、氧化锌、白云石粉、硅石粉、滑石粉、硅藻土、及其混合物中的一种或多种,1-3重量%的润滑剂,和1-2重量%的抗静电剂。

[0200] 由于硅基纳米粉被导入介质基体时,颗粒间存在两种不同状态:一种状态是颗粒之间彼此发生团聚行为,形成团聚体,使单个颗粒(一次颗粒)长大成为二次颗粒,这种颗粒互相粘附,连接成聚集体;另一种状态是颗粒之间互相排斥,能在介质基体加工过程中自由运动,形成稳定的分散相。在本发明的上述优选的装饰层复合纸配方中,使用分散剂,例如PMMA-NH₄(NH₄PF₆液态电解质+PMMA)分散硅基纳米粉,由于PMMA-NH₄是强聚电解质,可增加硅基纳米粉的表面电荷,使纳米颗粒间产生静电排斥作用,提高排斥能(V_T)到30-40mv,实现了硅基纳米粉的有效稳定分散。通过添加分散稳定性良好的硅基纳米粉,增加了复合纸的强度和韧性,并且随着材料晶体尺寸的减小,断裂强度增加得比屈服强度高,因而同时增

加了复合纸材料的塑性,解决了一般装饰层与无极性的聚丙烯底料层之间的贴合度不佳的问题。

[0201] 在本发明的另一个优选实施方式中,所述的装饰层通过热转印的方式制备。

[0202] 已知的塑料地板表面装饰层制造方式有电镀、喷涂、表面覆膜、印刷装饰层贴合等等,然而上述几种方式都无法良好地应用在含聚丙烯成份的地板上面,因为聚丙烯为非极性材料,其表面与装饰层的油墨或是涂料之间的亲和力很差,导致地板的贴合度不佳。

[0203] 本发明通过热转印工艺,可实现良好的装饰层贴合度及耐温性,转印后油墨层和底料层与耐磨层融为一体,贴合度佳,且工艺简单,无污染。

[0204] 优选,本发明的热转印工艺条件如下表5所示:

[0205] 表5

[0206]

工艺参数	条件	备注
基材表面硬度	60°-90°	
表面热风刀预热温度	50-60℃ (5分钟)	去除表面水分
牵引速度	2-4m/min	
转印温度	300-370℃	
转印压力	0.4-0.5Mpa	提升附着力,耐磨性和耐化性
转印厚度	12-26μm	

[0207] 经过本发明的热转印工艺制备的装饰层具有非常优异的性能,对装饰层样品进行各种性能测试,结果如下:

[0208] 硬度:采用2H中华牌铅笔,铅笔芯外露5mm以上,笔芯划线位置磨平,倾斜45度在荷重500g下作用于待测表面三次,用橡皮擦将划线擦掉,待测面无划伤或破损。

[0209] 耐磨性:用棉布在150g力作用下来回摩擦待测面100次,待测面无磨损或剥离现象。

[0210] 附着力:百格测试:用划格器在待测面划25个1mm x 1mm的方格,用3M胶带黏贴在方格内,压实后放置5min,用力撕掉,方格内待测物无脱落。

[0211] 耐化学性:用沾有酒精的棉花,以1000g荷重在待测面磨擦300次,无拨离,变色。

[0212] 耐水性:将待测物放入40±2℃的自来水中,浸泡24小时,没有损坏或剥离现象。

[0213] 耐湿性:将待测物放入温度为40±2℃、湿度为95%的空气中168小时,没有损坏或剥离现象

[0214] 耐热性:将待测物放入60±2℃的烤箱中168小时,没有损坏或剥离现象。

[0215] 耐候性:将待测物放在紫外线(300W/2h)照射,ΔE≤2.5。

[0216] 底连接层

[0217] 在本发明的复合地板中,底连接层是以一层聚丙烯耐磨材料作为基材,经压纹处理而形成的。用于底连接层的聚丙烯耐磨材料的配方,与上文提到的超透明耐磨层的配方近似,只是底连接层对透明度没有特殊的要求,因此不必需使用制备本发明的超透明耐磨层的成核剂和加工工艺。例如底连接层的基材可以由聚丙烯和聚丙烯-马来酸酐接枝共聚物以及常用的添加剂经挤出成型而制备。在本发明的一个优选的实施方式中,底连接层的基材配方包括:基于配方总重量的85-98重量%、优选95-98重量%的分子量为100,000-

300,000、优选150,000-250,000的聚丙烯;1-12重量%、优选1-3重量%的分子量为20,000-50,000、优选25,000-40,000的聚丙烯-马来酸酐接枝共聚物,其中马来酸酐的接枝率为1-10%,优选1-3%;0.1-0.5重量%的抗氧化剂,0.2-0.5重量%的紫外光吸收剂,和0.2-0.5重量%的光稳定剂。

[0218] 对底连接层的基材进行的压纹处理,可以采用常规的热压方法,例如采用油压热压成型工艺,在底连接层的基材朝向地面的一侧上形成带有压纹的粗糙表面。

[0219] 热压层合工艺

[0220] 将上述制得的各层以超透明耐磨层、装饰层、第一底料层、第二底料层、和底连接层的顺序热压层合在一起,形成层合体。任选地,对底连接层的压纹处理与该热压层合步骤同时进行。对此步骤的热压层合方法没有特别的限制,可以是常规的热压层合方法。

[0221] 淋膜耐刮层

[0222] 在经热压层合得到依次包含超透明耐磨层、装饰层、第一底料层、第二底料层、和底连接层的层合体后,在超透明耐磨层上面形成淋膜耐刮层。

[0223] 在本发明的复合地板中,对用于形成所述淋膜耐刮层的涂料没有特别的限制,可以使用任何复合地板领域已知的淋膜涂料,例如基于聚氨酯的涂料。在本发明的一个优选的实施方式中,用于形成所述淋膜耐刮层的涂料是包括如下物质的基于聚氨酯的涂料组合物:40-50重量%的分子量为4000~6000的聚氨酯低聚物或低分子量的聚氨酯丙烯酸酯共聚物,25-35重量的%丙烯酸单体,5-10重量%的分子量为150,000~20,000氯化聚丙烯,10-12重量%的消光剂,以及4-6重量%的光聚合引发剂。

[0224] 在本发明的复合地板中,在向超透明耐磨层表面施加用于形成耐刮层的基于聚氨酯的涂料之前,优选对基于聚丙烯材料的超透明耐磨层的表面进行表面极性处理。由于聚丙烯是一种高结晶度的聚合物,分子排列规整,聚集态紧密,分子间作用力强,分子结构中不含任何极性官能基(如-C=O,-OH,-COOH等),极性低,因此很难进行淋膜涂布。在本发明的一个优选实施方式中,对主要由聚丙烯构成的超透明耐磨层的表面进行处理,可使得聚丙烯表面分子中生成带极性的(-CHO和-CO-)基团,提高表面极性,可有效减小聚丙烯表面和淋膜涂料之间的润湿角(Θ),使涂料能在聚丙烯表面良好地铺展,形成耐刮性优异的耐刮层。

[0225] 在本发明的一个优选的实施方式中,对超透明耐磨层的朝向淋膜耐刮层的表面进行表面极性处理的处理剂包括如下的配方:

[0226] 处理剂A:

[0227] 20-40重量%的松节油(40ml/L),

[0228] 20-40重量%的乙酸乙酯,

[0229] 20-30重量%的表面活性剂,和

[0230] 2-10重量%的乳化剂。

[0231] 处理剂B:

[0232] 0.5-1重量%的KMnO₄,和

[0233] 99-99.5重量%的去离子水。

[0234] 优选对聚丙烯表面用处理剂A和处理剂B处理后,再进行电晕处理。

[0235] 下表6是在本发明的一个优选实施方式中,用本发明的处理剂进行了表面极性处

理的聚丙烯表面与未经处理的聚丙烯表面的表面状况和润湿角数据的对比：

[0236] 表6

[0237]

	表面状况	润湿角(θ)
空白组(未经处理)	-	83 ⁰ -85 ⁰
50℃ 处理剂 A, 3min	生成 ψ 0.1-0.18 μ m, 深 0.1 μ m 的小孔	49 ⁰ -54 ⁰
50℃ 处理剂 A, 3min + 处理剂 B, 1min	生成 ψ 0.2-0.35 μ m, 深 0.15 μ m 的小孔	34 ⁰ -44 ⁰
50℃ 处理剂 A, 3min + 处理剂 B, 1min + 电晕处理	生成 ψ 0.3-0.5 μ m, 深 0.15 μ m 的小孔	28 ⁰ -35 ⁰

[0238] 底连接层的表面处理

[0239] 在本发明的复合地板中,优选对基于聚丙烯的底连接层的经压纹的粗糙表面进行表面极性处理。该处理步骤可以紧接着上述的对底连接层的基材进行的压纹处理步骤,也可以在上述的经热压层合获得包括超透明耐磨层、装饰层、第一底料层、第二底料层和底连接层的层合体后进行。用于对底连接层的粗糙表面进行表面极性处理的处理剂优选包括如下的处理剂A和处理剂B:

[0240] 处理剂A包括

松节油(40ml/L) 10-40 重量%

乙酸乙酯 10-40 重量%

[0241]

表面活性剂 10-20 重量%

乳化剂 2-10 重量%

[0242] 处理剂B包括:

[0243] KMnO_4 0.5-1重量%

[0244] 去离子水 99-99.5重量%

[0245] 在本发明的优选实施方式中,通过对底连接层进行压纹处理,以及用处理剂A和B进行表面极性处理,大大提高了复合地板底层的表面张力,解决了一般非极性树脂材料与地面上胶的粘合度不佳的问题。下表7举例说明了不同的底连接层的表面张力情况:

[0246] 表7

[0247]

	表面张力(以达因笔测试)
空白组(未处理平面底层板)	31 达因 (dyn/cm)
经表面粗压纹处理	34 达因 (dyn/cm)
经表面粗压纹处理并经处理剂 A 和 B 处理	40 达因 (dyn/cm)

[0248] 背胶层

[0249] 本发明的复合地板可以包含任选的背胶层,该背胶层由通常用于复合地板的热熔胶形成于底连接层的朝外的表面。在本发明的一个优选的实施方式中,采用背胶涂布机将台湾福鸿903型高极性热熔胶涂布于底连接层的朝外的表面。

[0250] 实施例[0251] 轻质环保型聚丙烯复合地板的制备[0252] 1) 第一底料层和第二底料层的制备[0253] 第一底料层配方(基于配方总重量的重量百分数):

聚丙烯 (EPD60R 辽宁华锦, MI 为 0.35) 4.5%

聚丙烯 (EP1X35F 辽宁华锦, MI 为 8) 4.5%

聚乙烯 (MDPE: 7149 齐鲁石化, MI 为 4) 3%

长玻璃纤维 (GF): 长度 0.4mm 1%

[0254]

乙烯辛烯共聚物 (Engage 8150 杜邦) 1.2%

硅灰石微粉 (长径比 6.0) 3.6%

膨胀型阻燃剂 (CN 329, 美国 Great Lake 公司) 1%

碳酸钙 (ML 1003) 81.2%

[0255] 第一底料层的 R_m : 3.13, 其中:[0256] $MI_{pp} = 0.35 \times 50\% + 8 \times 50\% = 4.175$ [0257] $MI_{pe} = 4$ [0258] $R_m = (MI_{pp} \times wt\%_{pp}) / (MI_{pe} \times wt\%_{pe}) = (4.175 \times 9\%) / (4 \times 3\%) = 3.13$ [0259] 第二底料层配方(基于配方总重量的重量百分数):

[0260] 聚丙烯 (EPD60R 辽宁华锦, MI 为 0.35) 1.5%

	聚丙烯 (EP1X35F 辽宁华锦, MI 为 8)	1.5%
	聚乙烯 (MDPE: 7149 齐鲁石化, MI 为 4)	9%
	长玻璃纤维 (GF): 长度 0.4mm	1%
[0261]	乙烯辛烯共聚物 (Engage 8150 杜邦)	1.2%
	硅灰石微粉 (长径比 6.0)	3.6%
	膨胀型阻燃剂: CN 329, 美国 Great Lake 公司	1%
	碳酸钙 ML 1003	81.2%

[0262] 第二底料层的 $R_m = 0.35$, 其中

[0263] $MI_{pp} = 0.35 \times 50\% + 8 \times 50\% = 4.175$

[0264] $MI_{pe} = 4$

[0265] $R_m = (MI_{pp} \times wt\%_{pp}) / (MI_{pe} \times wt\%_{pe}) = (4.175 \times 3\%) / (4 \times 9\%) = 0.35$

[0266] 将上述第一底料层配方和第二底料层配方中的各种物质分别通过混合、密炼、开炼、压延和冷却等步骤制备出第一底料层和第二底料层。各步骤的具体工艺参数见下表8:

[0267] 表8

[0268]

混合机	密炼机		开炼机A	开炼机B	压延机			冷却轮组	
搅拌转速	下料温度	密炼时间	温度	温度	上轮 温度	中轮 温度	下轮 温度	第一段 温度	第二段 温度
5000 RPM	150	7 分钟	170°C	170°C	170°C	160°C	150°C	60°C	40°C

[0269] 2) 超透明耐磨层的制备

[0270] 超透明耐磨层的配方 (基于配方总重量的重量百分数):

[0271]

聚丙烯 (燕化公司 2401, 分子量约 250,000)	96.7%
聚丙烯马来酸酐共聚物 (青岛绿维化工 KT-1, 分子量约 50,000)	2%
成核剂 (二(对-甲基亚苈基)山梨醇, MDBS)	0.4%
抗氧化剂 (BHA 3-叔丁基-4-羟基茴醚)	0.2%

[0272]

紫外光吸收剂 (2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑)

CAS NO. 2440-22-4 0.4%

光稳定剂 (622, 丁二酸与 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基-1-派啉醇的聚合物)

CAS NO. 70198-29-7 0.3%

[0273] 将上述超透明耐磨层配方中的原料进料到行星式挤出机中, 经挤出压延和快速冷却的步骤, 制得超透明耐磨层。具体工艺参数见下表9:

[0274] 表9

[0275]

	行星式挤出机			压延机			冷却轮	
	第一段	第二段	第三段	上轮	中轮	下轮	第一段	第二段
各段温度 (°C)	170-190	190-220	175-190	170-185	165-175	150-170	70	50
螺杆转速	主螺杆 900 RMP 喂料 500 RMP			NA				
线速度 (米/分钟)	NA			40	45	48	50	60

[0276] 所制得的超透明耐磨层的雾度为8%，透光率为95%。

[0277] 3) 装饰层的制备

[0278] 通过热转印工艺，向第一底料层的上表面施加装饰层。热转印的工艺参数见下表10：

[0279] 表10

工艺参数	条件	备注
基材表面硬度	70°	
表面热风刀预热	50°C (5 分钟)	去除表面水分
牵引速度	2 米/分钟	
转印温度	350°C	
转印压力	0.4 Mpa	提升附着力, 耐磨性和耐化性
转印厚度	12 μ m	

[0281] 4) 底连接层的制备

[0282] 底连接层的配方(基于配方总重量的重量百分数)：

[0283]

聚丙烯(燕化公司 2401, 分子量约 250,000)	96.7%
聚丙烯马来酸酐共聚物(青岛绿维化工 KT-1, 分子量约 50,000)	2%
抗氧化剂 (BHA 3-叔丁基-4-羟基茴醚)	0.2%
紫外光吸收剂 (2-(2-羟基-5-甲基苯基) 苯并三唑)	
CAS NO. 2440-22-4	0.4%
光稳定剂 622 (丁二酸与 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基-1-派啉醇的聚合物)	
CAS NO. 70198-29-7	0.3%

[0284] 将上述底连接层配方中的原料经混合、挤出、压延和冷却的步骤，制得底连接层基材。具体工艺参数见下表11：

[0285] 表11

[0286]

	行星式挤出机			压延机			冷却轮	
	第一段	第二段	第三段	上轮	中轮	下轮	第一段	第二段
各段温度 (°C)	170-190	190-220	175-190	170-185	165-175	150-170	70	50
螺杆转速	主螺杆 900 RMP 喂料 500 RMP			NA				
线速度 (米/分钟)	NA			40	45	48	40	50

[0287] 对获得的底连接层基材的一侧进行压纹处理,油压热压成型工艺,在其上形成带有压纹的粗糙表面。

[0288] 5)通过热压层合工艺制备地板层合体

[0289] 将上述制得的各层按照超透明耐磨层、装饰层、第一底料层、第二底料层、和底连接层的顺序热压层合在一起,形成地板层合体。具体采用油压热压贴合机,其由多个层压板和多柱液压机组成,每层层压板都可通过热油或蒸汽方式控温加热、加压和冷却,具体工艺参数见下表12:

[0290] 表12

[0291]	热压层合	1. 设定温度: 160°C 2. 三段升降温设定值: (a). 排水进气: 3mins (b). 升温: 22mins (c). 排气进水: 35min 3. 三段压力设定值: (a). 40kg/30mins (b). 60kg/30mins (c). 80kg/30mins	须确保蒸气压力稳定性,机台温度冲温范围控制在 5°C 以内。
--------	------	--	--------------------------------

[0292] 6)淋膜耐刮层的制备

[0293] 对上述热压层合获得的层合体的超透明耐磨层的上表面进行表面极性处理,表面处理剂的配方如下:

[0294] 处理剂A配方(基于配方总重量的重量百分数):

- | | | |
|--------|---|-------|
| | 松节油 (40ml/L) | 35% |
| [0295] | 乙酸乙酯 | 35% |
| | 表面活性剂 | 25% |
| | 乳化剂 | 5% |
| [0296] | <u>处理剂B配方 (基于配方总重量的重量百分数) :</u> | |
| [0297] | KMnO ₄ | 0.5% |
| [0298] | 去离子水 | 99.5% |
| [0299] | 将超透明耐磨层的表面用处理剂A在50℃处理3分钟,再用处理剂B处理1分钟,然后吹干,进行电晕处理。 | |
| [0300] | 将基于聚氨酯的淋膜涂料施加于经上述处理的超透明耐磨层的表面上。淋膜涂料的配方如下: | |
| [0301] | <u>淋膜层涂料配方 (基于配方总重量的重量百分数) :</u> | |
| | 氯化聚丙烯 (CAS 68442-33-1) | 10% |
| | 聚氨酯丙烯酸酯低聚物 (XUF-6006W 日本化药) | 40% |
| [0302] | 丙烯酸单体 (CAS 79-10-7, BAMB 公司) | 35% |
| | 光聚合引发剂 | 5% |
| | 二氧化硅消光剂 | 10% |
| [0303] | 7) 底连接层的表面处理 | |
| [0304] | 对热压层合后的底连接层的下表面进行表面极性处理,对底连接层进行表面极性处理的处理剂配方如下: | |
| [0305] | <u>处理剂A配方 (基于配方总重量的重量百分数) :</u> | |
| | 松节油 (40ml/L) | 40% |
| [0306] | 乙酸乙酯 | 40% |
| | 表面活性剂 | 15% |
| | 乳化剂 | 5% |
| [0307] | <u>处理剂B配方 (基于配方总重量的重量百分数) :</u> | |
| [0308] | KMnO ₄ | 1% |
| [0309] | 去离子水 | 99% |
| [0310] | 对底连接层的粗压纹表面用处理剂A在50℃处理5分钟,再用处理剂B处理3分钟,然后吹干。 | |
| [0311] | 由上面的步骤制备了本发明的复合地板,该地板的物理性质见下表13: | |
| [0312] | 表13 | |

[0313]

物理性质	测试规范	标准值	测量值
残余凹陷度	EN433	$\leq 0.1\text{mm}$	0.06mm
高温翘曲 (80℃, 6 小时)	EN434	$\leq 2.0\text{mm}$	0.28mm
尺寸稳定度(%)	EN434	$\leq 0.25\%$	0.02%
贴合度(kgf/5cm)	EN431	≥ 7.5	8.2
表面耐刮度	欧盟产品标准	$\geq 2500\text{g}$	2600g
阻燃测试	EN13501-1	Bf1-S1	Bf1-S1

[0314] 此外,本发明制备的复合地板的锁扣性能非常优异。对于已知的非PVC地板,由于底料层硬且脆,锁扣技术应用在非PVC地板上比较困难,很难达到大于200kg/m的锁扣拉力值(欧盟客户标准)。本发明的复合地板通过对各层的配方和工艺的优化,克服了现有技术中的这一缺陷,获得了250kg/m的锁扣拉力值,成功地制备了聚丙烯锁扣地板。

[0315] 上面通过实施例对本发明进行了具体的描述,但是该实施例不是对本发明的范围的限制,本领域技术人员应该明白的是,在本申请公开内容的基础上可以对复合地板做出很多改变,这些都包括在本发明的精神范围内。



图1