(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112126331 A
(43)申请公布日 2020.12.25

(21)申请号 202010973164.8

(22)申请日 2020.09.16

(71)申请人 江苏晨光涂料有限公司
地址 213000 江苏省常州市武进区湟里镇里墅村

(72)发明人 许燕青 薛亚波 许红涛 陈斌

(74)专利代理机构 常州市权航专利代理有限公司 32280
代理人 刘洋

(51)Int.Cl.
C09D 175/04(2006.01)
C09D 7/62(2018.01)
C09D 7/61(2018.01)
C09D 7/63(2018.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种负氧离子漆

(57)摘要

本发明涉及空气处理材料技术领域，尤其涉及一种负氧离子漆。现有技术中采用稀土与电气石复合来提高电气石净化甲醛、释放负氧离子的能力，但是，稀土是具有放射性的物质，人们在心里上多多少少会产生一定的抵触心理，大大限制了这类涂料的使用；二氧化钛只有在入射波长≤365nm的光照下，才可以产生大量负氧离子，分解甲醛等室内有机污染物，可见光条件下，二氧化钛基本不具有光催化氧化还原分解有机污染物的效果。基于上述问题，本发明提供一种负氧离子漆，其成分中的负离子复合粉是电气石与改性石墨烯的混合物，改性石墨烯的添加大大提高了漆料释放负离子、分解有机污染物的能力，具有良好的应用前景。

CN 112126331 A

1.一种负氧离子漆,其特征在于,以重量份数计,包括以下成分:

水性树脂分散体	50-60份
水	5-10份
负离子复合粉	15-20份
海鸥石	3-5份
成膜助剂	5-10份
消泡剂	0.5-1份
增稠剂	0.5-1份
无机填料	1-2份
表面活性剂	0.5-1份。

2.根据权利要求1所述的一种负氧离子漆,其特征在于:所述负离子复合粉为电气石与改性石墨烯的混合物,电气石与改性石墨烯的重量比为70:20。

3.根据权利要求2所述的一种负氧离子漆,其特征在于:所述改性石墨烯,按照以下步骤制备:

将300mg氧化石墨烯加入30mL去离子水中,超声分散均匀,加入1g纳米二氧化钛,超声分散均匀,加入40mg硝酸钴,超声分散均匀,加入1.5mL甲醛,搅拌均匀,加入400mg尿素,搅拌至粘稠树脂状,转移至高压水热反应釜,180℃水热反应12h,反应结束后,将产物进行冷冻干燥,即得到改性石墨烯。

4.根据权利要求1所述的一种负氧离子漆,其特征在于:所述无机填料是碳酸钙与氧化锌的复合物,碳酸钙与氧化锌的重量比为3:2。

5.根据权利要求4所述的一种负氧离子漆,其特征在于:所述碳酸钙的粒径为500-800目;所述氧化锌的粒径为500-800目。

6.根据权利要求1所述的一种负氧离子漆,其特征在于:所述成膜助剂为乙二醇单丁醚与二丙二醇正丁醚的复配物,乙二醇单丁醚与二丙二醇正丁醚的重量比为1.5:1。

7.根据权利要求1所述的一种负氧离子漆,其特征在于:所述增稠剂为PEG-150二硬酯酸酯、PEG-80甘油基牛油酯或PEG-8聚丙二醇-3二异硬脂酸酯。

8.根据权利要求1所述的一种负氧离子漆,其特征在于:所述表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠或磺酸月桂酸钠。

9.根据权利要求1所述的一种负氧离子漆,其特征在于:所述消泡剂为改性有机硅油类消泡剂。

一种负氧离子漆

技术领域

[0001] 本发明涉及空气处理材料技术领域，尤其涉及一种负氧离子漆。

背景技术

[0002] 研究表明，空气负氧离子能有效抑制细菌生长，降解有机污染物(李宇.空气负离子对室内有机污染物降解机理的质谱研究[A].中国化学会.中国化学会第30届学术年会摘要集-第四十三分会:质谱分析[C].中国化学会,2016:1.)，在环境评价中，空气负离子浓度被列为衡量空气质量好坏的一个重要指标，空气负离子含量与空气的洁净程度密切相关。另外，医学家研究表明，空气负离子对人体的保健作用和辅助疗效大小与空气负离子浓度有关。当负离子浓度大于或等于正离子浓度时，才能使人感到舒适，空气负离子浓度达到700个/cm^3以上时才有益于人体健康，当浓度达到1万个/cm^3以上时才能治病，并对多种疾病有辅助治疗作用，被誉为“空气维生素”和“大气中的长寿素”。

[0003] 随着人类文明的发展，特别是第二次工业革命之后，工业化及城市化进程的加快，人类居住环境污染问题日益突出，尤其是随着工业装修装饰材料的普遍应用，大量化学装修材料、化学建材进入室内，家用电器的使用，门窗的紧闭等问题导致室内空气负离子稀少，甲醛等有害有机污染物增多，对人体健康产生极大的影响。

[0004] 电气石为永久电极性物质，其压电、热电效应使其周围存在静电场，电场强度在电气石表面十几微米厚度范围可达10^4～10^7V/m，这一高电场使空气中的水发生电离，从而增加空气中负离子的含量，虽然其负离子诱发效率低于独居石和锆石，但其负离子诱发性能为永久性，自然条件下即可不间断诱发负离子，但是单纯电气石活性差，通常情况下，仅能释放500-600个/cm^3。基于上述问题，人们发现独居石粉中含有丰富的稀土元素(如Ce、La、Nd等)，对电气石粉具有一定激活引发作用，能够提升电气石负离子诱发效率，当电气石粉添加量10％、独居石粉添加量2％时，体系具有优异的负离子诱发效率，使得电气石释放负氧离子的量可以达到2520个/cm^3；另外，中国发明专利CN105694730A公开了一种高效释放负离子环保杀菌的水性漆，其中漆成分中产生负氧离子的有效成分是电气石与稀土的混合物，并发现：稀土的加入激活了电气石净化甲醛的功能，大大提高了材料释放负氧离子的能力。但是，稀土是具有放射性的物质，人们在心里上多多少少会产生一定的抵触心理，大大限制了这类涂料的使用。

[0005] 二氧化钛是一种光催化剂，在入射波长≤365nm的光照下，可以产生大量负氧离子，分解甲醛等室内有机污染物。因此，可见光条件下，二氧化钛基本不具有光催化氧化还原分解有机污染物的效果，研究表明石墨烯的加入可以使得光催化剂在自然光条件下被激发(王磊.石墨烯/纳米二氧化钛复合材料的制备及其光催化降解2,4-二氯苯酚的研究[D].2015.)。

发明内容

[0006] 针对现有技术中存在的问题，本发明要解决的技术问题是：稀土的加入，可以提高

电气石净化甲醛、释放负氧离子的能力。但是，稀土是具有放射性的物质，人们在心里上多多少少会产生一定的抵触心理，大大限制了这类涂料的使用；二氧化钛只有在入射波长≤365nm的光照下，才可以产生大量负氧离子，分解甲醛等室内有机污染物，可见光条件下，二氧化钛基本不具有光催化氧化还原分解有机污染物的效果。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：本发明提供一种负氧离子漆，以重量份数计，包括以下成分：

[0008]

水性树脂分散体	50-60 份
水	5-10 份
负离子复合粉	15-20 份
海鸥石	3-5 份
成膜助剂	5-10 份
消泡剂	0.5-1 份

[0009]

增稠剂	0.5-1 份
无机填料	1-2 份
表面活性剂	0.5-1 份。

[0010] 具体地，所述负离子复合粉为电气石与改性石墨烯的混合物，电气石与改性石墨烯的重量比为70:20。

[0011] 具体地，所述改性石墨烯，按照以下步骤制备：

[0012] 将300mg氧化石墨烯加入30mL去离子水中，超声分散均匀，加入1g纳米二氧化钛，超声分散均匀，加入40mg硝酸钴，超声分散均匀，加入1.5mL甲醛，搅拌均匀，加入400mg尿素，搅拌至粘稠树脂状，转移至高压水热反应釜，180℃水热反应12h，反应结束后，将产物进行冷冻干燥，即得到改性石墨烯。

[0013] 具体地，所述无机填料是碳酸钙与氧化锌的复合物，碳酸钙与氧化锌的重量比为3:2。

[0014] 具体地，所述碳酸钙的粒径为500-800目；所述氧化锌的粒径为500-800目。

[0015] 具体地，所述成膜助剂为乙二醇单丁醚与二丙二醇正丁醚的复配物，乙二醇单丁醚与二丙二醇正丁醚的重量比为1.5:1。

[0016] 具体地，所述增稠剂为PEG-150二硬酯酸酯、PEG-80甘油基牛油酯或PEG-8聚丙二醇-3二异硬脂酸酯。

[0017] 具体地，所述表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠或磺酸月桂酸钠。

[0018] 具体地，所述消泡剂为改性有机硅油类消泡剂。

[0019] 本发明的有益效果是：

[0020] (1)本发明所制备的改性石墨烯是GO与二氧化钛以及Co、N元素在水热条件下复合而成，石墨烯中碳原子表面形成的π电子并不能完全与其它π电子形成离域大π键，部分未成

键的π电子会与二氧化钛表面的自由电子成键，形成Ti-O-C键，从而提高了TiO_2的价带高度，缩小了其禁带宽度，使得UV-Vis漫反射谱的吸收谱线红移，增加了可见光吸收效率；石墨烯具有良好的电子运输性能，在石墨烯/TiO_2复合体系中，石墨烯的引入提高了电子的传导效率，使得TiO_2表面的光生载流子转移到石墨烯表面，从而降低了TiO_2中电子空穴对的复合效率，提高了光催化效率；石墨烯具有极大的比表面积和很强的吸附能力，待降解分子可大量吸附在石墨烯表面，同时与转移在石墨烯表面的电子反应；

[0021] (2)改性石墨烯中的Co、N元素的存在，对待降解分子与光生电子的反应起到良好的催化作用，使得TiO_2加速产生负离子，同时也加快了有机污染物的分解；

[0022] (3)本发明所制备的负氧离子漆对甲醛、苯等有机污染物具有良好的净化作用，具有较强产生负离子的能力。

具体实施方式

[0023] 现在结合实施例对本发明作进一步详细的说明。

[0024] 本发明以下实施例和对比例所使用的改性石墨烯，按照以下步骤制备：

[0025] 将300mg氧化石墨烯加入30mL去离子水中，超声分散均匀，加入1g纳米二氧化钛，超声分散均匀，加入40mg硝酸钴，超声分散均匀，加入1.5mL甲醛，搅拌均匀，加入400mg尿素，搅拌至粘稠树脂状，转移至高压水热反应釜，180℃水热反应12h，反应结束后，将产物进行冷冻干燥，即得到改性石墨烯；

[0026] 本发明以下实施例和对比例所使用的水性树脂分散体为美国ALBERDINGK公司生产、型号为CUR99的水性聚氨酯乳液。

[0027] 本发明以下实施例和对比例所使用的负离子复合粉为电气石与改性石墨烯的混合物，电气石与改性石墨烯的重量比为70:20，电气石的细度在12000目以上，改性石墨烯的细度为1000-1200目；

[0028] 本发明以下实施例和对比例所使用的无机填料是碳酸钙与氧化锌的复合物，碳酸钙与氧化锌的重量比为3:2，碳酸钙的粒径为500-800目；氧化锌的粒径为500-800目；

[0029] 本发明以下实施例和对比例所使用的成膜助剂为乙二醇单丁醚与二丙二醇正丁醚的复配物，乙二醇单丁醚与二丙二醇正丁醚的重量比为1.5:1。

[0030] 本发明以下实施例和对比例所使用的增稠剂为PEG-150二硬酯酸酯、PEG-80甘油基牛油酯或PEG-8聚丙二醇-3二异硬脂酸酯；

[0031] 本发明以下实施例和对比例所使用的表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠或磺酸月桂酸钠。

[0032] 本发明以下实施例和对比例所使用的海鸥石和无机填料的细度均在12000目以上。

[0033] 实施例1

[0034] 负氧离子漆，以重量份数计，包括以下成分：

	水性树脂分散体	50 份
	水	5 份
	负离子复合粉	15 份
	海鸥石	3 份
[0035]	成膜助剂	5 份
	消泡剂	0.5 份
	增稠剂	0.5 份
	无机填料	1 份
	表面活性剂	0.5 份。

[0036] 实施例2

[0037] 负氧离子漆,以重量份数计,包括以下成分:

	水性树脂分散体	60 份
	水	10 份
	负离子复合粉	20 份
	海鸥石	5 份
[0038]	成膜助剂	10 份
	消泡剂	1 份
	增稠剂	1 份
	无机填料	2 份
	表面活性剂	1 份。

[0039] 实施例3

[0040] 负氧离子漆,以重量份数计,包括以下成分:

	水性树脂分散体	55 份
	水	8 份
	负离子复合粉	17 份
	海鸥石	4 份
[0041]	成膜助剂	8 份
	消泡剂	0.7 份
	增稠剂	0.8 份
	无机填料	1.5 份
	表面活性剂	0.6 份。

[0042] 对比例1同实施例3,不同之处在于:

[0043] 改性石墨烯,按照以下步骤制备:

[0044] 将300mg氧化石墨烯加入30mL去离子水中,超声分散均匀,加入1g纳米二氧化钛,超声分散均匀,转移至高压水热反应釜,180℃水热反应12h,反应结束后,将产物进行冷冻干燥,即得到改性石墨烯。

[0045] 对比例2同实施例3,不同之处在于:

[0046] 将300mg氧化石墨烯加入30mL去离子水中,超声分散均匀,加入1g纳米二氧化钛,超声分散均匀,加入40mg硝酸钴,超声分散均匀,加入1.5mL甲醛,搅拌均匀,加入400mg三聚氰胺,搅拌至粘稠树脂状,转移至高压水热反应釜,180℃水热反应12h,反应结束后,将产物进行冷冻干燥,即得到改性石墨烯。

[0047] 对比例3同实施例3,不同之处在于:

[0048] 将300mg氧化石墨烯加入30mL去离子水中,超声分散均匀,加入1g纳米二氧化钛,超声分散均匀,加入1.5mL甲醛,搅拌均匀,加入400mg尿素,搅拌至粘稠树脂状,转移至高压水热反应釜,180℃水热反应12h,反应结束后,将产物进行冷冻干燥,即得到改性石墨烯。

[0049] 对比例4同实施例3,不同之处在于:

[0050] 将300mg氧化石墨烯加入30mL去离子水中,超声分散均匀,加入1g纳米二氧化钛,超声分散均匀,加入40mg硝酸钴,超声分散均匀,加入400mg尿素,搅拌至粘稠树脂状,转移至高压水热反应釜,180℃水热反应12h,反应结束后,将产物进行冷冻干燥,即得到改性石墨烯。

[0051] 对比例5同实施例3,不同之处在于:

[0052] 负离子复合粉为电气石与稀土的混合物,电气石与改性石墨烯的重量比为70:20。

[0053] 对比例6同实施例3,不同之处在于:无机填料中碳酸钙与氧化锌的重量比为2:3。

[0054] 对比例7同实施例3,不同之处在于:无机填料中碳酸钙与氧化锌的重量比为1:1。

[0055] 实施例1-3和对比例1-7按照以下方式获得负氧离子漆:

[0056] 按照重量比称取各物料并放入高速混合机中,在1000rpm、真空度-0.6MPa条件下,

混合均匀即可。

[0057] 应用试验：

[0058] (1)将本发明实施例1-3及对比例1-7所制备负氧离子漆的净化性能检测数据如表1所示。其试验条件为：(1)将约50mg空气净化材料均匀地铺到四块玻璃板上干燥后放入1m^{3}样品舱内，相同条件下将四块空白玻璃板放入对比舱内。(2)净化性能检测时实验室温度21.3℃，湿度54.6％。

[0059] 产品净化率％＝[(对比舱所测气体终止浓度-样品舱所测气体终止浓度)÷对比舱所测气体终止浓度]×100％，其中对比舱所测气体终止浓度(48小时)(mg/m ^{3})为甲醛：0.575，氨：0.668，苯：0.230，TVOC：3.84。

[0060] 表1

[0061]

测试项	甲醛净化率(％)	氨净化率(％)	苯净化率(％)	TVOC净化率(％)
实施例1	92	85	93	94
实施例2	97	88	98	99
实施例3	94	86	95	97
对比例1	79	70	78	81
对比例2	88	76	87	86
对比例3	85	76	86	83
对比例4	82	73	83	81
对比例5	89	77	86	90
对比例6	90	82	91	93
对比例6	88	80	89	90

[0062] (2)本发明实施例1-3及对比例1-7所制备负氧离子漆的负离子浓度测定结果如表2所示，工作舱体积：0.1m^3，温度(19-22)℃，湿度(45-60)％RH。将检测样品100mg均匀放在仓内，稳定后进行检测，检测风速为0.3m/s。

[0063] 表2

[0064]

测试项	负离子浓度，*10^{3}个/cm^3
实施例 1	10.2
实施例 2	12.1
实施例 3	11.5
对比例 1	9.3

[0065]

对比例 2	10.1
对比例 3	10.8
对比例 4	9.8
对比例 5	8.2
对比例 6	11.0
对比例 7	10.7

[0066] 以上述依据本发明的理想实施例为启示，通过上述的说明内容，相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内，进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容，必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。