



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103819959 B

(45)授权公告日 2019.01.25

(21)申请号 201410036881.2

C09D 133/04(2006.01)

(22)申请日 2014.01.24

C09D 125/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09D 131/04(2006.01)

申请公布号 CN 103819959 A

C09D 151/08(2006.01)

(43)申请公布日 2014.05.28

(56)对比文件

(73)专利权人 河北工程大学

CN 101041725 A,2007.09.26,说明书第3页
第10段-第11页第1段.

地址 056038 河北省邯郸市光明南大街199号

审查员 王莹莹

(72)发明人 殷耀兵 高会东

(74)专利代理机构 北京领科知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11690

代理人 张丹

(51)Int.Cl.

C09D 7/61(2018.01)

C09D 7/63(2018.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

轻质仿石颗粒物及由此制备的水性仿石材涂料

(57)摘要

轻质仿石颗粒物及由此制备的水性仿石材涂料。本发明提供一种仿石颗粒及由此制备的一种水性仿石材涂料,属于水性建筑涂料技术领域。采用橡胶、树脂、工程塑料的废弃物及边角料或者再生胶经过粉碎或切割成粒,并在表面涂覆有色膜,制得轻质仿石颗粒物;利用该仿石颗粒物制备水性仿石材涂料,包括成分重量份:乳液8%-30%,轻质仿石颗粒物30%-80%,无机颜填料1%-40%,润湿分散剂1%-8%,增稠剂0.5%-8%,消泡剂0.1%-5%,成膜助剂0.5%-5%,防霉剂0.1%-1%,防冻剂1%-10%,水适量,pH调节剂调节至pH 8-9.5。仿石效果逼真,艺术感强烈。由于轻质仿石颗粒物比重低,柔韧性好,对搅拌设备磨蚀性小,不需要添加大量增稠剂、防沉剂就可以制得稳定性高的仿石材涂料,储存期长,施工便利。同时,该技术解决了废旧轮胎等的“黑色污染”问题,有利于环境保护。

1. 一种由轻质仿石颗粒物制备的水性仿石材涂料,其包括如下重量份的组分:乳液8%-30%,轻质仿石颗粒物30%-80%,无机颜填料1%-40%,润湿分散剂1%-8%,增稠剂0.5%-8%,消泡剂0.1%-5%,成膜助剂0.5%-5%,防霉剂0.1%-1%,防冻剂1%-10%,水适量,pH调节剂,该pH调节剂用量为将所述涂料调节至pH8-9.5的量;

所述乳液指纯丙乳液、硅丙乳液、苯丙乳液、弹性乳液、醋丙乳液、硅改性苯丙/纯丙乳液或聚氨酯改性聚丙烯酸酯树脂乳液;

所述无机颜填料选自金红石型钛白粉、锐钛型钛白粉、复合型钛白粉、二氧化硅粉、高岭土、碳酸钙、硅灰石粉、膨润土、硅酸铝、云母粉、滑石粉或硫酸钡;

所述润湿分散剂选自市售工业润湿分散剂;

所述增稠剂选自纤维素衍生物类、碱可溶胀树脂类或缔合型聚氨酯聚合物类增稠剂;所述消泡剂选自含硅消泡剂或油类消泡剂;

所述成膜助剂选自十二醇酯或丙二醇醚;

所述防霉剂选自市售环保型防霉剂;

所述防冻剂选自丙二醇、乙二醇中的一种或任意比例的混合物;

所述pH调节剂选自氨水;

所述轻质仿石颗粒物由废旧轮胎、废弃固化树脂、橡胶废弃物、塑料废弃物、橡胶加工边角料、塑料加工边角料或再生胶进行粉碎或切割制粒,并在颗粒表面涂覆一层含颜料、染料或填料的有机膜而得;所述废弃固化树脂的颗粒选自固化环氧树脂、固化聚酯树脂、固化聚氨酯树脂、固化酚醛树脂、固化聚脲树脂的颗粒;所述橡胶废弃物、塑料废弃物、橡胶加工边角料、塑料加工边角料选自高压油管、密封条、鞋底、电工橡胶、电工塑料、有机玻璃、汽车保险杠的废弃物或加工废料;所述再生胶是按照公知技术对废弃聚合物进行脱硫、共混、硫化或挤出而得;所述粉碎指常温粉碎或低温粉碎;所述切割指当粉碎工艺所得颗粒表面出现拉伸细颈、银纹、毛刺而导致仿石材效果不佳时,采用切割工艺以获得仿石材外形和表面碎裂纹理;所述轻质仿石颗粒物用于制备仿石材涂料,对搅拌设备的磨蚀相当于传统涂料,远低于真石漆;

并且所述轻质仿石颗粒物粉碎或切割成5种规格,即5-40目、40-80目、80-120目、120-200目、200-300目;不同规格的仿石颗粒物按照合适的粒径级配调配用量比;所述合适的粒径级配是指,在满足配色要求的前提下,仿石颗粒物的堆密度最大,同时单位体积仿石颗粒物堆积物空隙中容纳水的体积最小。

轻质仿石颗粒物及由此制备的水性仿石材涂料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种建筑材料,尤其涉及一种仿石颗粒及由此制备的一种水性仿石材涂料,属于水性建筑涂料技术领域。

背景技术

[0002] 仿石材涂料是当前建筑涂装的一个热点,相关产品研发和市场十分活跃。目前推向市场或见于专利文献的仿石材涂料主要有三类:第一类是加入天然彩砂的所谓真石漆,第二类是添加人造色块或岩片的仿石材涂料,第三类是利用水性乳液制备不同色彩的凝胶块(一种高固含内外交联型水包水多彩花岗岩涂料及其制备方法,201110188800.7;环保型水性仿石涂料及其原料、制备方法及其应用,201110133645.9;液态花岗石涂料及其制作方法,200910081153.2)或水包水彩色粒子的水性花岗石涂料(水包水仿花岗岩多彩涂料及其制备方法,201210139182.1)。这三类仿石材涂料各有特色。第一类涂料仿石效果最佳,但是缺点也很明显。天然沙粒对搅拌设备磨损很严重。一般真石漆黏度大、比重高,因此需要转速低、扭矩大的特殊搅拌装置。沙粒比重大,很容易沉降结块,这会导致涂料稳定性差。为了提高涂料流变性以期改善其稳定性,配方中需要加入种类繁多、价格昂贵的大量助剂。这类涂料的色泽主要由天然彩砂提供,往往调色困难,彩砂采购不易。此外,彩色天然岩石较少,分布不均,开采很不容易,尤其对山区植被和水土环境造成很大破坏。这类仿石材涂料还有一个颇为特殊的缺点就是,由于树脂乳液成膜后与天然沙粒之间存在一个有机-无机界面,成膜条件不佳时,比如雨天,会出现“泪痕”,严重影响其外观和对基材的保护作用。近期的改进(一种真石漆,201310288702.X)避免使用天然彩砂,但是需要利用天然砂和氧化铁系色粉才能制备各种颜色的真石漆。第二类涂料避免使用天然彩砂,配方节省许多助剂,制备过程和施工工艺较为容易。但是人造色块或岩片多由聚合物材料制备,耐候性往往不及天然彩砂,仿石材涂膜的仿石效果通常也缺乏立体感。这类涂料的水性体系成膜时,上层片状岩片会阻碍下层水分挥发,成膜不均匀。有时不得不制备成有机溶剂体系。第三类仿石材涂料通过人工制备凝胶色块或彩色粒子实现仿石材效果。制备工艺复杂,大批量生产不容易控制,不同批次之间的一致性难以保证。这类涂料长期存放时凝胶色块或彩色粒子乳液容易破坏,因此保质期通常较短。施工时,搅拌强度的不同,就可能造成凝胶色块或彩色粒子乳液产生不同程度的变化,大面积漆膜的均一性更加难以实现。此外,凝胶色块和彩色粒子加有大量交联剂或表面活性剂,所以与外部体系干燥速度不同。通常凝胶色块和彩色粒子比整体漆膜的干燥速度慢,进而影响漆膜的硬度和耐刮擦性。由于亲水性较高,即使成膜干燥很长时间之后,凝胶色块或彩色粒子部分遇水还会吸水溶胀。

[0003] 综合上述三类仿石材涂料的特性可以看出,仿石材涂料的技术核心是依靠什么机理和原料获得仿石材效果,并在兼顾其他性能、平衡配方体系的前提下很好地维持这种效果。目前市场上亟需一种仿石材效果佳、比重低、立体感强、耐候性好、制备及应用简便的仿石颗粒物,以制备综合性能优越、性价比高的仿石材涂料。

[0004] 本发明所要解决的问题在于提供一种以废弃树脂、橡胶和塑料颗粒代替天然彩砂

实现仿石材效果的技术,克服现有仿石材涂料仿石材效果与稳定性难以兼顾、配方体系和成本难以双赢、制备工艺和涂料性能难以平衡的难题。本发明提供了一种环保型水性仿石材涂料及其制备方法,该涂料可以获得较好的仿石效果,能够赋予基材更多的变化和美感,可以减轻承重负担,因此应用更广泛,同时具有制备简便、施工便利的特点。

发明内容

[0005] 针对上述问题,本发明提供一种轻质仿石颗粒物,其特征在于该轻质仿石颗粒由废旧轮胎、废弃固化树脂、橡胶和塑料废弃物或加工边角料、再生胶等进行粉碎或切割制粒而得,并根据需要在颗粒表面涂覆一层含颜料、染料或填料的有机膜;所述废旧轮胎颗粒可以直接作为黑色仿石材颗粒或者涂覆色膜后使用;所述废弃固化树脂包括但不限于固化环氧树脂、固化聚酯树脂、固化聚不饱和树脂、固化聚氨酯树脂、固化聚丙烯酸酯树脂、固化酚醛树脂、固化聚脲树脂等的颗粒可以作为透明或半透明仿石材颗粒;所述橡胶和塑料废弃物或加工边角料包括但不限于高压油管、密封条、鞋底、电工橡胶、电工塑料、有机玻璃、汽车保险杠等废弃物或加工废料,以及尼龙、聚碳酸酯、聚酰亚胺等工程塑料的废弃物或加工废料,根据其原有颜色可以作为相应颜色的仿石材颗粒,或者根据需要涂覆色膜;所述再生胶是按照公知技术对废弃聚合物进行脱硫、共混、硫化或挤出而得,根据所需颜色可以在再生阶段加入相应颜料、染料,或者涂覆色膜;所述粉碎工艺指常温粉碎或低温粉碎;所述切割工艺是指当粉碎工艺所得颗粒表面出现拉伸细颈、银纹、毛刺而导致仿石材效果不佳时,采用切割工艺以获得仿石材外形和表面碎裂纹理;所述轻质仿石颗粒物用于制备仿石材涂料,对搅拌设备的磨蚀相当于传统涂料,远低于真石漆;由于该仿石颗粒比重低于天然石材、白砂和彩砂,仿石涂料配方所需增稠助剂与传统涂料类似。

[0006] 上述轻质仿石颗粒物涂覆含颜料、染料或填料的有机膜的方法是,根据所需颜色选用市售塑胶漆,根据需要添加0-2%重量份的铝粉、铜粉和珠光颜料,0-0.01%重量份的分散剂,搅拌均匀作为涂敷料;仿石材颗粒浸入涂敷料捞出,或者低速离心除去过多涂敷料,干燥成膜即得。

[0007] 所述轻质仿石颗粒粉碎或切割成5种规格,即5-40目、40-80目、80-120目、120-200目、200-300目;不同规格的仿石材颗粒按照合适的粒径级配调配用量比;所述合适的粒径级配是指,在满足配色要求的前提下,仿石材颗粒的堆密度最大,同时单位体积仿石材颗粒堆积物空隙中容纳水的体积最小。

[0008] 利用上述轻质仿石颗粒物制备的水性仿石材涂料,包括成分重量份:乳液8% - 30%,轻质仿石颗粒物30%-80%,无机颜填料1%-40%,润湿分散剂1%-8%,增稠剂0.5%-8%,消泡剂0.1%-5%,成膜助剂0.5%-5%,防霉剂0.1%-1%,防冻剂1%-10%,水适量,pH调节剂调节至pH 8-9.5;所述乳液指纯丙乳液、硅丙乳液、苯丙乳液、弹性乳液、醋丙乳液、硅改性苯丙/纯丙乳液或聚氨酯改性聚丙烯酸酯树脂乳液;所述轻质仿石颗粒物指权利要求1-3任一项所述轻质仿石颗粒物;所述无机颜填料指金红石型、锐钛型或复合型钛白粉、二氧化硅粉、高岭土、碳酸钙、硅灰石粉、膨润土、硅酸铝、云母粉、滑石粉、硫酸钡;所述润湿分散剂指市售工业润湿分散剂;所述增稠剂指纤维素衍生物类、碱可溶胀树脂类、缔合型聚氨酯聚合物类增稠剂;所述消泡剂指含硅消泡剂、油类消泡剂;所述成膜助剂指十二醇酯、丙二醇醚;所述防霉剂指市售环保型防霉剂;所述防冻剂指丙二醇、乙二醇中的一种或任意比例的混合物;所

述pH调节剂指氨水、AMP-85。

[0009] 所述的水性仿石材涂料加工方法是,乳液、部分消泡剂、成膜助剂、防霉剂和防冻剂混合,低速搅拌均匀,作为A组分;水、润湿分散剂、部分消泡剂、无机颜填料混合,高速搅拌均匀,达到规定细度后,加入轻质仿石颗粒物、组分A、消泡剂余量、增稠剂和pH调节剂,低速搅拌均匀即得。

[0010] 本发明的有益效果是,采用橡胶、树脂、工程塑料的废弃物及边角料或者再生胶经过粉碎或切割成粒,并在表面涂覆有色膜,制得轻质仿石颗粒物;利用该仿石颗粒物制备水性仿石材涂料。仿石效果逼真,艺术感强烈。由于轻质仿石颗粒物比重低,柔韧性好,对搅拌设备磨蚀性小,不需要添加大量增稠剂、防沉剂就可以制得稳定性高的仿石材涂料,储存期长,施工便利。同时,该技术解决了废旧轮胎等的“黑色污染”问题,有利于环境保护。

具体实施方式

[0011] 下面结合具体的实施方式对本发明的技术方案做进一步地说明。

[0012] 轻质仿石颗粒物实施例1-实施例5

[0013] 备取以下原料:

[0014] 轻质仿石颗粒物:废旧轮胎再生胶粒、碳酸酯工程塑料废料、固化环氧树脂,河北鸣仁橡胶制品有限公司。

[0015] 轻质仿石颗粒物涂敷料:塑胶漆,莆田市城厢区高科化工有限公司;铝粉、金粉,佛山市艺彩宏图颜料有限公司;珠光颜料、分散剂,福州坤彩精化有限公司。

[0016] 按表1所示重量配比称取各组分。

[0017] 表1实施例1-实施例5中的轻质仿石材颗粒物各组分的重量配比(%)

[0018]

组分	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
废旧轮胎胶粒	100	0	0	0	0
固化环氧树脂	0	95	0	95	0
碳酸酯废料	0	0	98	0	95
塑胶漆	0	4.9	1.8	5	5
银粉	0	0	0.1	0	0
金粉	0	0	0.1	0	0
珠光颜料	0	0.1	0	0	0
分散剂	0	0.01	0.01	0	0

[0019] 涂覆方法

[0020] 实施例1中,废旧轮胎胶粒直接作为黑色仿石颗粒。

[0021] 实施例2和3加工方法是,首先将塑胶漆和分散剂混合均匀,然后加入珠光颜料、金粉或银粉,搅拌均匀。然后,离心除去过多的塑胶漆。干燥成膜即得所需颜色的仿石颗粒。实施例2得到带少量珠光的轻质仿石颗粒。实施例3得到带有少量银色和金色的轻质仿石颗粒。

[0022] 实施例4和5加工方法是,根据所需颜色选择一定颜色的塑胶漆,然后将固化环氧树脂或碳酸酯废料颗粒与塑胶漆混合、搅拌,离心除去过多的塑胶漆。干燥成膜即得所需颜

色的仿石颗粒。

[0023] 轻质仿石颗粒级配实施例6-10

[0024] 按表2所示重量配比称取各组分。

[0025] 表2 实施例6-实施例10中的轻质仿石颗粒物级配重量比 (%)

[0026]

细度规格	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
5-40目	4	0	10	0	15
40-80目	50	45	50	70	60
80-120目	35	30	10	20	0
120-200目	1	5	10	5	15
200-300目	10	20	20	5	10
堆密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.85	0.84	0.87	0.82	0.87
单位体积堆积物容水体积/ $cm^3 \cdot cm^{-3}$	0.27	0.28	0.25	0.29	0.25

[0027] 实施例6-10中,根据生产需要,利用5-40目、40-80目和80-120目的仿石颗粒提供仿石涂料的外观,外观粗砾、豪放依次增加的次序为实施例7、9、6、8、10。然后,利用其它规格即120-200目和200-300目的仿石颗粒与较粗颗粒搭配,尽力使得堆密度最高和单位体积堆积物容水体积最小,以获得较佳级配和最终漆膜性能。

[0028] 水性仿石材涂料实施例11-实施例15

[0029] 备取以下原料:

[0030] 轻质仿石颗粒物,本发明白制。

[0031] 乳液:苯丙乳液、硅丙乳液、醋丙乳液、弹性乳液,江苏紫石化工科技有限公司;纯丙乳液、硅改性苯丙/纯丙乳液、水性聚氨酯分散体,山东未来化工科技有限公司。

[0032] 钛白粉:钛白粉,廊坊彩虹颜料制品有限公司。

[0033] 无机填料:二氧化硅粉,灵寿县青源矿产品加工厂;高岭土、滑石粉、碳酸钙、硅灰石粉,北京利国伟业超细粉体有限公司;膨润土,安阳县怡和膨润土有限公司;云母粉,滁州格锐矿业有限责任公司;硫酸钡,阳城县天海钡盐化工厂;硅酸铝,廊坊丰得润化工有限公司。

[0034] 润湿分散剂:水性润湿分散剂、水性流变助剂、消泡剂,海名斯特殊化学。

[0035] 成膜助剂:江苏润泰化学有限公司。

[0036] 增稠剂:碱溶胀增稠剂,佛山市科德丽化工科技有限公司;聚氨酯缔合型增稠剂,珠海市翔枫贸易有限公司;纤维素增稠剂,广州漠克建材科技有限公司。

[0037] 防霉剂:环保型防霉剂,南通市晗泰化工有限公司;

[0038] 防冻剂:丙二醇、丙二醇,上海思曼泰化工科技有限公司。

[0039] pH调节剂:氨水,河北天坡化工有限公司;AMP-85,上海凯茵化工有限公司。

[0040] 实施例11-17按表3所示重量配比称取各组分。

[0041] 表3实施例11-实施例17中的轻质仿石材颗粒物各组分的重量配比 (%)

[0042]

组分	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17
苯丙乳液	6	0	0	0	5	0	0
纯丙乳液	6	0	0	0	10	0	5

醋丙乳液	6	0	0	0	0	20	0
弹性乳液	6	4	0	4	0	0	0
硅丙乳液	6	0	0	2	0	5	5
水性聚氨酯分散体	0	4	8	4	5	0	0
轻质仿石颗粒物	30	80	30	50	60	65	70
钛白粉	3	0	2	0	0	0	2
二氧化硅粉	2	0	0	0	0	0	0
高岭土	2	0	8	0	4	0	0
滑石粉	2	0	8	0	0	0	5
碳酸钙	2	0	8	0	0	0	0
硅灰石粉	2	0	0	0	0	0	0
膨润土	2	0	0	10	0	0	0
云母粉	2	1	10	0	4	1	0
硫酸钡	8	0	4	0	0	0	0
硅酸铝	2	0	0	0	0	0	0
润湿分散剂	2	1	8	8	5	2	3
成膜助剂	5	0.5	0.5	5	0.5	1	0
消泡剂	0.1	0.1	2.5	5	1	0.2	3
碱溶胀增稠剂	0.8	0	0	1	0	0	1
缔合型增稠剂	0	8	0	0.7	0	0	0
纤维素增稠剂	0	0	8	0	0	3	0
防霉剂	0.1	0.4	1	0.3	0.5	0.8	1
防冻剂	5	1	2	10	5	2	5
pH调节剂	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量

[0043] 实施例11-17的加工方法是,乳液、部分消泡剂、成膜助剂、防霉剂和防冻剂混合,低速搅拌均匀,作为A组分;水、润湿分散剂、部分消泡剂、无机颜填料混合,高速搅拌均匀,达到规定细度后,加入轻质仿石颗粒物、组分A、消泡剂余量、增稠剂和pH调节剂,低速搅拌均匀即得。

[0044] 性能测试:

[0045] 涂料性能按相应的标准规定的测试方法进行,结果如表4所示。

[0046] 表4 实施例11-17中的水性仿石涂料性能测试数据

[0047]

检验项目	标准要求	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17
容器中 状态	无硬块, 均匀	√	√	√	√	√	√	√
施工性	易喷涂	√	√	√	√	√	√	√
低温贮 存稳定 性	无硬块及凝聚, 至少 3 次	5	√	√	10	5	√	5
热贮存 稳定性	无硬块及凝聚, 至少 1 个月	6 个 月	√	√	√	6 个 月	6 个 月	6 个 月
初期干 燥抗裂 性	无裂纹	√	√	√	√	√	√	√
干燥时 间/小时	小于 4 小时	2	3.5	3	2	3.5	2	2
耐水性	96 小时无起鼓、开裂、 剥落	√	√	√	√	√	√	√
耐碱性	96 小时无起鼓、开裂、 剥落	√	√	√	√	√	√	√
耐冲击 性	无裂纹、剥落和变形	√	√	√	√	√	√	√
柔韧性	直径 50 毫米不开裂	√	√	√	√	√	√	√
涂层耐 温变性	不剥落、不气泡、无裂 纹, 至少 5 次循环	√	√	√	√	√	√	√
粘接强 度 ≥	标准状态, 0.70	√	√	√	√	√	√	√
	浸水后, 0.50	√	√	√	√	√	√	√
耐候性	老化 600 小时不气泡、 不剥落、无裂纹、无粉 化	√	√	√	√	√	√	√

[0048] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。由以上实施例可知, 本发明提供了轻质仿石颗粒, 并利用这些仿石颗粒制备出了水性仿石材涂料。仿石效

果逼真,艺术感强烈。由于轻质仿石颗粒物比重低,柔韧性好,对搅拌设备磨蚀性小,不需要添加大量增稠剂、防沉剂就可以制得稳定性高的仿石材涂料,储存期长,施工便利。同时,该技术解决了废旧轮胎等的“黑色污染”问题,有利于环境保护。