

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B32B 9/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710186407.8

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100575066C

[22] 申请日 2007.11.16

[21] 申请号 200710186407.8

[30] 优先权

[32] 2007.2.2 [33] JP [31] 2007-024495

[73] 专利权人 日吉华株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 外村博 今井俊夫

[56] 参考文献

CN1589952A 2005.3.9

JP2004149686A 2004.5.27

审查员 朱 岩

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 李贵亮

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

功能性建筑板

[57] 摘要

本发明的课题在于向建筑板赋予具有耐久性的出色的甲醛和乙醛的捕捉性和亲水性，不影响涂装工序的外观设计，透明且还具备防污功能的建筑板。在实施有涂装的基材的涂膜表面涂敷在胶态硅石主成分中添加了作为醛捕捉剂的卡巴肼的处理液。即，在本发明中，为了在涂膜表面固定醛捕捉剂而不使用涂料，因此，醛捕捉剂不受涂料的树脂的影响，形成透明的被覆层。

1. 一种建筑板，其表面形成有涂膜，其特征在于，
进而在该涂膜的表面形成有含有醛捕捉剂，以胶态硅石为主成分的被覆层。

2. 根据权利要求1所述的建筑板，其特征在于，
所述醛捕捉剂是卡巴肼。

3. 根据权利要求2所述的建筑板，其特征在于，
所述醛捕捉剂捕捉甲醛及乙醛。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的建筑板，其特征在于，
所述建筑板是木质水泥板。

5. 一种建筑板的制造方法，其特征在于，包括：

第一工序，其在由水和醇构成的混合溶剂中添加表面活性剂，将胶态硅石的分散液作为第一处理液配制；

第二工序，其通过在利用所述第一工序得到的第一处理液中进而添加卡巴肼液，配制第二处理液；

第三工序，其将利用所述第二工序得到的第二处理液向预先实施有涂装的建筑板表面供给；

第四工序，其通过干燥利用所述第三工序得到的建筑板，形成基于第二处理液的表面层。

功能性建筑板

技术领域

本发明涉及具有吸附甲醛及乙醛并将其分解的功能的建筑板和其制备方法。

背景技术

使用于建筑物等的内部装饰的建筑板希望持有吸附甲醛及乙醛并将其分解的功能。作为建筑物的内部装饰材料或家具的材料的建筑板，使用了包含由甲醛或乙醛构成的醛类的粘接剂或粘合剂，由于这个原因，导致醛类放出，其结果，引起了称为新家综合症（sick house）这样的重大问题。国土交通部为了强化新家综合症对策，在2003年7月1日施行了建筑标准法的修改，对上述醛类中甲醛的标准值进行了设定，但当前未对乙醛的标准值进行设定。

以往，为了向内部装饰建筑板赋予吸附新家综合症气体甲醛并将其分解的分解性，使用了在建筑板的顶层涂敷具有分解甲醛的功能的乳剂涂料、和含有胶态硅石、多孔性无机烧成物、粉末状碳的水性无机涂料的结构（例如，参照专利文献1），或在作为主体材料的石膏中配合甲醛捕捉性物质的石膏系建材（例如，参照专利文献2）。或提供有在物理性吸附甲醛的多孔性材料上涂敷含有化学性吸附甲醛的化合物的涂料的吸附甲醛的内部装饰材料（例如，参照专利文献3）等。

或者，还使用了在软质纤维板上涂敷混合了沸石和酰肼衍生物的分散溶液，从而吸附捕捉铵及甲醛并将其分解的功能性纤维板（例如，参照专利文献4）。另一方面，防污功能也引人注目，作为防污功能，具有：固定附着而被覆有硅石微粒的表面具有超亲水性，若与水接触，则该硅石微粒吸收水，附着在表面的污物浮起，与水一同流走的自洁功能（例如，参照专利文献5）。

【专利文献 1】日本特开 2004-331682

【专利文献 2】日本特开 2001-323637

【专利文献 3】日本特开 2000-356022

【专利文献 4】日本特开 2002-212900

【专利文献 5】日本特开 2005-095815

在上述以往的技术中，在涂料中混合醛捕捉剂并将其涂敷在基材上，因此，作为涂料的主成分的树脂影响醛捕捉剂，存在于涂膜表面的醛捕捉剂的成分变少，导致醛捕捉剂具有的醛捕捉效果不能充分发挥的问题。另外，在基材中混合了醛捕捉剂的情况下，由于只有该基材表面部分捕捉醛气体，因此，还存在不进行大量混合就没有效果的问题。进而，若多孔性材料中涂敷化学性吸附醛的化合物，则在涂装干燥工序中，就进行 100~150℃左右的加热干燥，但是存在由于上述加热干燥而导致醛捕捉剂发生凝聚或改性劣化之患。另外，即使是所谓捕捉醛类的酰肼衍生物，虽然捕捉并分解甲醛，但对乙醛完全没有效果。

另外，通常，对建筑板的若干层上进行涂敷工序，并将其作为外观设计产品，但还是存在由于在最终工序中对顶层进行了这种涂装而导致其涂料的颜色或涂膜状态受到限制，从而导致外观设计大大受限的问题。因此，优选一种即使在最终工序中，也不影响涂装工序的外观设计，且透明，具有吸附甲醛及乙醛两者醛并将其分解的功能的涂装。另外，希望同时具有防污功能的建筑板。

发明内容

为了解决上述问题，本发明是表面形成有涂膜的建筑板，其特征在于，进而在该涂膜的表面形成有含有醛捕捉剂，以胶态硅石为主成分的被覆层。其特征在于，所述醛捕捉剂是卡巴肼，其特征在于，所述醛捕捉剂捕捉甲醛及或乙醛。其特征在于，所述建筑板是木质水泥（cement）板。另外，公开了一种建筑板的制造方法，其特征在于，包括：第一工序，其在由水和醇构成的混合溶剂中添加表面活性剂，将胶态硅石的分散液作为第一处理液配制；第二工序，其通过在利用所述第一工序得到的第一处理液中进而添加卡巴肼液，配制第二处理液；第三工序，其将利用所述第二工

序得到的第二处理液供给于预先实施有涂装的建筑板表面；第四工序，其通过干燥利用所述第三工序得到的建筑板，形成基于第二处理液的表面层。

本发明的处理液是在胶态硅石水性分散液中添加了醛捕捉剂的处理液，而且由于没有使用以树脂为主成分的涂料等，因此，该醛捕捉剂在不受树脂的影响的情况下，固定附着在胶态硅石表面的微小凹凸结构，并且该胶态硅石经由氢键固定在基材表面的涂膜上。

从而，在本发明中，在基材的涂膜表面以高浓度存在以胶态硅石作为介质的醛捕捉剂，因此，醛捕捉剂的捕捉效果高效发挥，从而得到即使使用少量醛捕捉剂，也具有大的捕捉效果的功能性建筑板。另外，该醛捕捉剂以胶态硅石为介质牢固地固定在涂装表面，因此，可以得到耐久性的醛捕捉效果。另外，作为防污处理剂，具有如下功能，即：固定附着而被覆有硅石微粒的表面被赋予超亲水性，若与水接触，则该硅石微粒吸收水，附着在表面的污物浮起，与水一同流走的自洁功能。进而，由于是非常超微细的微粒，因此，在表面保持透明状态的情况下不影响外观设计性。

具体实施方式

以下，详细说明本发明。

[基材]

作为本发明的对象的建筑板的基材是添加了木片、木浆、木质纤维或浆料等木质增强材料的水泥板（木质水泥板）、水泥挤压成形板、浆料水泥板、石膏板、硅酸钙板、碳酸镁板、水泥板等。这样的无机系基材的表面具有凹凸结构，一部分具有孔穴或针孔（pinhole），成为多孔性面和平面性面。通常，基材的状态的透水量为 $1000\sim 5000\text{g/m}^2$ 左右。

[涂装]

在上述基材表面实施有涂装，但通常的涂装适用包括底涂涂装、中涂涂装、顶涂涂装、透明（clear）涂装的多重涂装。优选上述底涂涂装、中涂涂装、顶涂涂装、透明涂装均使用丙烯酸树脂水性乳剂涂料、硅-丙烯酸树脂水性乳剂涂料等水性乳剂涂料，但是例如，也可以使用丙烯酸树脂透明溶剂型涂料等溶剂型涂料，另外，也可以并用水性乳剂涂料和溶剂型

涂料。通过将这样的涂装设为多层，使基材的孔穴或针孔的多孔性防水且提高外观设计性。涂装后的透水量虽然对涂敷量产生影响，但是达到 $0\sim 200\text{g/m}^2$ 左右。

[胶态硅石水性分散液]

使用于本发明的处理液的胶态硅石是指 10 个左右的粒径 $5\sim 10\text{nm}$ 的一次微粒会合而形成了二次微粒的胶态硅石，在表面形成有微小凹凸结构，除氧化硅之外也可以含有少量氧化铝等其他成分。另外，胶态硅石显示 OH 自由基的亲水性，被认为是在该二次微粒的间隙吸附固定并附着了醛捕捉剂。作为其他粘合剂，也可以含有少量硅化合物或硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂等硅酸盐。

[醛捕捉剂]

作为醛捕捉剂，使用卡巴肼，将其溶解于水中作为水溶剂使用。还有，在此所谓的醛包括甲醛和乙醛两者。卡巴肼是由 $\text{NH}_2\text{NH}-\text{CO}-\text{NHNH}_2$ 表示的化合物，在两个末端具有氨基 ($-\text{NH}_2$)。

作为捕捉剂的成分，只有卡巴肼，甲醛及乙醛的捕捉性能(除臭功能)也足够，但通过加入有机酸二酰肼，进一步提高其捕捉性能。作为有机酸二酰肼，可以列举己二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、癸二酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、马来酸二酰肼、富马酸二酰肼、苹果酸二酰肼等。

其中，对水的溶解性高的物质受到限制，在将己二酸二酰肼作为除臭剂使用的情况下，进行 DNPH 化后进行 HPLC 分析(DNPH 化是指填充了涂敷有 2, 4-二硝基苯肼(2, 4-Dinitrophenylhydrazine)的球状硅胶的醛类、酮类的吸收、衍生物化用活性取样器(active sampler)。填充剂使用 $120\mu\text{m}$ 球状硅胶，因此，与碎片状硅胶相比，透气性出色，是吸收效率高且低空白(blank)的存储盒(cartridge)。HPLC 是指高速液相色谱法)。这样分析的结果，对甲醛气体的除臭效果非常出色，但对乙醛气体的除臭效果是完全没有，反而处于其解吸量增加的倾向。但是，若并用卡巴肼和己二酸二酰肼，则显示协同效应，对甲醛气体及乙醛气体两者的除臭效果提高。此时，在己二酸二酰肼的含量为 10 质量%以上的情况下，根据基材的不同而处于乙醛气体的解吸量增加的倾向，因此，优选其含量小于

10 重量%。

另外，当将琥珀酸二酰肼作为除臭剂成分使用时，进行 DNPH 化后进行 HPLC 分析的情况下，与己二酸二酰肼不同，对乙醛气体的除臭效果非常出色，但对甲醛气体的除臭效果是完全没有，反而处于其解吸量增加的倾向。不过，若并用卡巴肼和琥珀酸二酰肼，则显示协同效应，对甲醛气体及乙醛气体两者的除臭效果提高。此时，在琥珀酸二酰肼的含量为 10 重量%以上的情况下，根据基材的不同而处于乙醛气体的解吸量增加的倾向，因此，优选其含量小于 10 重量%。在使用了其他的有机酸二酰肼等的情况下，对水的溶解性低，另外，对甲醛气体的除臭效果弱。

根据以上的理由，作为与卡巴肼并用的有机酸二酰肼，优选使用己二酸二酰肼或琥珀酸二酰肼，进而，优选其含量调节到小于 10 质量%。

另外，也可以在卡巴肼、有机酸二酰肼中进一步加入胍盐而生成捕捉剂（除臭剂）。作为胍盐，可以列举盐酸胍、盐酸氨基胍、氨基胍碳酸氢盐、氨基磺酸胍、碳酸胍、磷酸胍、硝酸胍等。

其中，在单独使用氨基磺酸胍的情况下，对甲醛气体及乙醛气体的除臭效果弱，但是通过并用卡巴肼及己二酸二酰肼或琥珀酸二酰肼，大大提高其效果。另外，氨基磺酸胍的含量为 10 质量%以上的情况下，有时粘在基材上，因此，优选其含量小于 10 质量%。

在并用其他的胍盐的情况下，与氨基磺酸胍相比，对甲醛气体及乙醛气体的除臭效果极端地降低，或基材变色，或发粘。因此，在考虑对醛的除臭性能、尤其是对乙醛的除臭性能的情况下，优选使用氨基磺酸胍。

[醇]

在本发明中，作为上述胶态硅石的分散介质，优选在水中添加醇。作为本发明中使用的醇，优选甲醇、乙醇、异丙醇等水溶性物质。该醇使本发明的处理液的表面张力降低，进而提高该醛捕捉液和下侧的涂膜的亲合性，使该处理液的润湿性提高。

[表面活性剂]

优选在本发明的醛捕捉液中添加作为分散剂的表面活性剂。作为上述表面活性剂，使用通常的阴离子性、非离子性、阳离子性表面活性剂的任意一种，例如，作为阴离子性表面活性剂，可例示高级醇硫酸盐（Na 盐

或胺盐)、烷基烯丙基磺酸盐(Na盐或胺盐)、烷基萘磺酸盐(Na盐或胺盐)、烷基萘磺酸盐缩合物、烷基磷酸盐、磺基丁二酸二烷基酯、松香皂、脂肪酸盐(Na盐或胺盐)等,作为非离子性表面活性剂,可例示聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基醇胺、聚氧乙烯烷基酰胺、山梨糖醇酐烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯等,作为阳离子性表面活性剂,可例示乙酸十八烷基胺酯、乙酸咪唑啉衍生物、聚亚烷基聚胺衍生物或其盐、十八烷基三甲基氯化铵、三甲基氨基乙基烷基卤代酰胺、烷基吡啶鎓硫酸盐、烷基三甲基氯化铵等。另外,也可以混合两种以上表面活性剂使用。另外,上述例示不限定本发明。该表面活性剂与醇一同降低本发明的处理液的表面张力,进而使胶态硅石良好地分散于处理液中,还提高与下述的涂膜的亲合性。

在本发明的处理液中,通常,配合该胶态硅石0.1~6.0质量%、醇2~10质量%、表面活性剂0.01~0.5质量%,剩余为水。

在含有的上述醇小于2质量%的情况下,该醛捕捉液的润湿性变差,另外,在含有的上述醇大于10质量%的情况下,溶剂的挥发性变大,对涂装作业产生差的影响。另外,在添加的上述表面活性剂小于0.01质量%的情况下,基于表面活性剂的表面张力的降低效果或胶态硅石的分散效果显著变差,另外,在添加的表面活性剂大于0.5质量%的情况下,对所形成的醛捕捉膜的强度、耐水性、耐久性等也产生差的影响。

[处理液的涂敷方法]

对上述基材表面实施了底涂层、中涂层、顶涂层、透明层的涂装后,在最终干燥工序中,涂膜通常在100~150℃的温度下加热干燥。最终的透明层的涂膜的加热干燥后,将基材放置在常温下冷却。处理液的涂敷优选在该涂膜的温度为80℃以下、进一步优选在降低到70℃以下的状态下进行。在上述温度以下,不存在处理液的热变性之患。通常,上述处理液的涂敷适用喷射涂敷,但也可以适用流动涂敷、辊涂涂敷等公知的方法。

涂敷量没有特别限定,但通常涂敷量设为如下,即:涂敷处理液后干燥得到的处理液层的厚度达到30~80nm左右。

在上述处理液中,如上所述,胶态硅石成为多个一次微粒会合凝聚的二次微粒,从而,在颗粒表面形成有微小凹凸结构,因此,该醛捕捉剂捕

捉吸附在胶态硅石表面的微小凹凸结构。还有,被认为是捕捉吸附了该醛捕捉剂的胶态硅石通过氢键固定附着在基材的涂膜(透明涂膜)表面。

以下,为了更具体说明本发明而列举实施例。在实施例之前,配制构成处理液的两种溶液A、B。A、配制了胶态硅石水性分散液。

胶态硅石(二次颗粒直径50~100nm) 4质量%

乙醇 4质量%

表面活性剂* 0.25质量%

剩余水 91.75质量%*

配制了聚氧乙烯烷基酚醚B、卡巴胥液。

卡巴胥 15质量%

剩余水 85质量%。

在上述胶态硅石水性分散液中混合了15%浓度的卡巴胥液,制作了处理液。在实施例中,调节了其比例浓度。

(实施例1)

在作为混合有浆料的渣体水泥珠光体板的无涂装基材的莫岩板壁(モエンサイディング)12mm的夏托壁(シャトーウォール)调(日吉华制)上利用丙烯酸树脂水性乳剂涂料实施底涂涂装、中涂涂装、顶涂涂装,利用丙烯酸树脂溶液型涂料实施透明涂装,在100℃~110℃的加热炉中加热干燥20分钟。在上述加热干燥后,从加热炉取出该涂装基材,将其放置在室温下冷却。在透明涂膜表面温度下降到65℃时,喷射涂装上述处理液,然后放置在常温下,利用透明涂膜的余热使该处理液涂膜干燥,形成了厚度50nm的醛捕捉层。此时,在该涂装品中以100:1的比例混合胶态硅石水性分散液和卡巴胥液,将其以3.6g/尺²进行涂敷。

(实施例2)

在上述胶态硅石水性分散液中混合15%浓度的卡巴胥液,将卡巴胥液设为5质量%、100:5的比例,除此之外,与实施例1相同。

(实施例3)

在上述胶态硅石水性分散液中混合15%浓度的卡巴胥液,将卡巴胥液设为10质量%、100:10的比例,除此之外,与实施例1相同。

(实施例4)

在上述胶态硅石水性分散液中混合了卡巴胂液混合液,并使该卡巴胂液混合液为 10 质量%、100: 10, 所述卡巴胂液混合液是 5%的卡巴胂、己二酸二酰胂 5 质量%、氨基磺酸胂 5 质量%、和剩余水的混合液,除此之外,与实施例 1 相同。

(比较例 1)

作为比较,将未在该涂装基材上涂敷上述处理液的样品,即,进行了通常的涂敷的莫岩板壁(モエンサイディング) 12mm 的夏托壁(シャトーウォール) 调的涂装建筑板作为比较例 1。

(比较例 2)

另外,将在该涂装基材表面以 3.6g/尺² 仅直接涂敷了没有含有胶态硅石水性分散液的 15%浓度的卡巴胂液的物质作为比较例 2。

对于上述实施例 1、2、3 和比较例 1、2,进行甲醛及乙醛的吸附试验和再释放试验,将得到的结果表示在表 1 和表 2 中。

(试验方法)

吸附试验方法:作为四方包(テドラーバック)法,(1)在 30L 的四方包中制作规定浓度的气体。(甲醛: 40ppm 乙醛: 100ppm)(2)在 5L 的四方包中放入用氧化铝带包覆了表面以外的 5 面的试样(5×15cm)并进行密封。(3)将制作的气体注入 5L 的四方包中,并在室温下放置。(4)经过一定时间后,使用气体检测管*测定甲醛气体浓度。

* 气体检测管…甲醛:株式会社嘎斯戴克(ガステック)制甲醛测定。

再释放确认方法(1)取出吸附效果确认试验结束后的试验片,将其放入其他的四方包中进行密封。(2)向密封的四方包中注入空气,将其放置在 50℃恒温槽中。(3)经过 24 小时后,用气体检测管测定了浓度。气体检测管与吸附效果确认试验相同。

(表 1)

关于甲醛的试验结果

	处理液		刚投 放后	1小时 后	3小时 后	6小时 后	24小时 后	再释 放	表面 判断
	胶态硅石 水性分散 剂	醛捕捉剂							
实施例 1	胶态硅石 4% 乙醇 4% 表面活性 剂 0.25% 水 91.75%	CDH1%	40.0	38.4	29.6	8.0	0	0	○
实施例 2		CDH5%	40.0	33.6	6.4	0	0	0	○
实施例 3		CDH10%	40.0	32	9.6	0	0	0	○
实施例 4		CDH5% ADH5% SG5%	40.0	29.8	5.8	0	0	0	○
比较例 1	0.0	0.0	40.0	38.0	32.0	17.6	0	3.5	○
比较例 2	0.0	CDH100%	40.0	14.1	9.6	0	0	0	×

*CDH 是卡巴肼 ADH 是己二酸二酰肼 SG 是氨基磺酸胍

(表 2)

关于乙醛的试验结果

	处理液		刚投 放后	1小时 后	3小时 后	6小时 后	24小时 后	再释 放	表面 判断
	胶态硅石水 性分散剂	醛捕捉剂							
实施例 1	胶态硅石 4% 乙醇 4% 表面活性剂 0.25% 水 91.75%	CDH1%	100.0	80.0	65.0	60.0	18.0	0.0	○
实施例 2		CDH5%	100.0	90.0	55.0	40.0	6.0	0.0	○
实施例 3		CDH10%	100.0	90.0	50.0	40.1	0.0	0.0	○
实施例 4		CDH5% ADH5% SG5%	100.0	71.0	40.0	31.6	0.0	0.0	○
比较例 1	0.0	0.0	100.0	80.0	75.0	18.0	9.0	5.0	○
比较例 2	0.0	CDH100%	100.0	90.0	65.0	50.0	0.0	0.0	×

*CDH 是卡巴胼 ADH 是己二酸二酰胼 SG 是氨基磺酸胼

根据表 1、2，甲醛的 ppm 浓度在 6 小时后急剧捕捉，24 小时后大致捕捉 100%。甲醛的 ppm 浓度而言，添加量稍小的样品的效果较弱，不过可以 100%捕捉 10%的 CDH。另外，比较例 1 的已进行涂装的涂装建筑板也捕捉，但这是在多孔性表面的水泥基材的一部分中存在的孔穴或针孔的物理性吸附，因此，在 50℃加热的情况下，能够确认再释放。另外，对于涂敷了卡巴胼液的原液的比较例 2 而言，干燥的同时在表面发生卡巴胼液的凝聚，导致外观不良。这是未吸附在基材而残存在涂膜表面的卡巴胼液导致的。由此能够证实确认：胶态硅石水性分散液和卡巴胼液的浓度而言，添加量少的处理液中，不发生导致外观不良的凝聚，具有甲醛和乙醛的捕捉效果。

[产业上的利用可能性]

通过本发明，能够对建筑板赋予具有耐久性且效率高的醛捕捉效果，进而还能够赋予防污性，因此，能够在产业上利用。