



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102633482 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201210153079. 2

(22) 申请日 2012. 05. 17

(73) 专利权人 湖北格林森新型建材科技有限公司

地址 430200 湖北省武汉市东湖高新区汤逊湖北路 38 号光谷国际总部空间 3 号楼 404 室

(72) 发明人 韦华 赵弘 肖富灿

(74) 专利代理机构 北京万科园知识产权代理有限公司 11230

代理人 刘俊玲 张亚军

(51) Int. Cl.

C04B 28/14 (2006. 01)

C04B 14/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1632010 A, 2005. 06. 29, 说明书第 2 页第

3-9 段.

CN 101439279 A, 2009. 05. 27, 权利要求 2.

CN 101935188 A, 2011. 01. 05, 权利要求

1-10.

CN 1632010 A, 2005. 06. 29, 说明书第 2 页第 3-9 段.

审查员 王炜

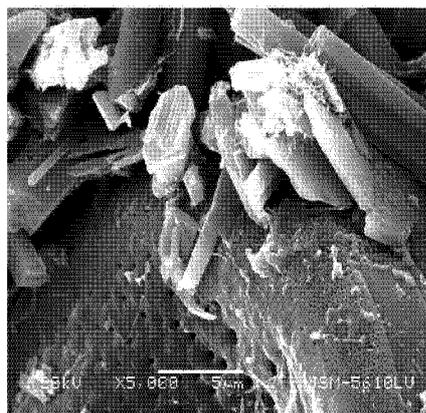
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种具有甲醛净化功能的复合材料及其生产方法

(57) 摘要

本发明提供一种具有净化甲醛功能的复合材料,按重量份计,它是由 45~73 份具有净化甲醛功能的粉料与 0.15~1.2 份增强纤维或 15~20 份填充料中的一种或者两种在 20~40 份复配溶液中制备得到的;所述的具有净化甲醛功能的粉料由含钙无机类基体、藻类、改性剂,按 38~55:6~16:3~6 的重量份比例混合搅拌而制成;所述的复配溶液按重量份计由 100 份清水、1.5~2.0 份转晶剂、0.4~0.5 份防水剂、0.4~0.5 份消泡剂复配得到。本发明的复合材料甲醛吸附率为 95%、净化效果持久性达 90%、甲苯吸附率为 68.5%、甲苯净化效果持久性达 50.4%。与传统甲醛净化材料采用的化学法、生物吸附法、吸附法相比,原材料天然环保、净化效果显著、产品衍生性广、成本低廉。



1. 一种具有净化甲醛功能的复合材料,其特征在于:按重量份计,它是由 45 ~ 73 份权利具有净化甲醛功能的粉料与 0.15 ~ 1.2 份增强纤维或 15 ~ 20 份填充料中的一种或者两种混合制备得到的;所述的具有净化甲醛功能的粉料由含钙无机类基体、藻类、改性剂,按 38 ~ 55:6 ~ 16:3 ~ 6 的重量份比例混合搅拌而制成的一种具有净化甲醛功能的粉料;所述的含钙无机类基体为半水硫酸钙、磷酸钙、或铝酸钙中的一种或多种;所述的藻类为硅藻土或海藻土中的一种或两种;所述的藻类粒度达到 400 ~ 800 目;所述的化学改性剂是由氧化钙、氧化硅和聚乙烯醇以 54 ~ 60:32 ~ 36:8 ~ 12 的重量份比例复配形成的粉状改性剂。

## 一种具有甲醛净化功能的复合材料及其生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料、轻工、化工等领域,特别涉及建筑材料领域,用以改善室内空气质量。

### 背景技术

[0002] 甲醛的产生源主要包括:(1)利用甲醛具有较强的黏合性、硬度特性及防虫、防腐的功能,而以甲醛为胶黏剂的脲醛树脂胶合板、细木工板、中密度纤维板和刨花板等人造板材及人造板制造的家具;(2)含有甲醛成分的其他各类装饰材料,如白乳胶、泡沫塑料、油漆和涂料;(3)轻工领域为了增加抗皱性能、防水性能、防火性能,加入的甲醛助剂而制备的纺织品、包括床上用品、墙布、墙纸、化纤地毯、窗帘和布艺家具。(4)化工领域甲醛尾气及废液的处理;由室内甲醛污染调查和各类建筑材料分析可见,建筑材料是当前室内甲醛污染的重要发生源,主要的污染物为来源于油漆、胶合板、刨花板、内墙涂料、塑料贴面等。现代科学研究表明,甲醛对人的皮肤和粘膜有强烈的刺激作用,可使细胞中的蛋白脂凝固变性,抑制一切细胞机能;对人体健康的影响主要表现在嗅觉异常、刺激、过敏、肺功能异常、肝功能异常、免疫功能异常等方面,已经被 WHO 确定为一类致癌物。

[0003] 目前,去除室内甲醛的方法主要有化学法、生物吸收法和吸附法。化学法主要包括光催化技术、高压电负离子净化技术、臭氧净化技术。其特点是利用化学氧化反应降解甲醛,成本相对较高,且有可能产生臭氧等对身体有害的物质,存在降解不连续、降解效果不稳定、使用不方便,且挥发性大。生物吸收法是利用特定的植物对甲醛的吸收,通过光合作用起到甲醛吸收转化的目的,其特点是吸收率低、吸收转化周期较长。吸附法主要采用固体吸附剂,目前,以各类活性炭及其制品为主的固体吸附剂,通过吸附原理,其甲醛净化效果差,远远达不到净化甲醛的要求。

[0004] 目前甲醛净化材料有以下几类:第一,是以多孔的沸石、活性炭为主的以物理吸附法的净化材料,甲醛净化以吸附为主,净化能力有限;第二,是以环境矿物材料如海泡石、沸石为载体的纳米光催化材料,利用光触酶催化氧化反应降解甲醛,成本相对较高,存在降解不连续、降解效果不稳定、使用不方便;第三,是以有机多官能团或者无机大分子聚合物形成多孔的多孔对甲醛的吸附,再由及内部小分子官能团组分对甲醛进行亲核加成反应或化学键合降解,吸附率低、吸收转化周期较长。

[0005] 专利文献公开的有关无机甲醛净化材料的技术方案有:CN101940909A,其特征是由富含硅铝酸盐的矿物或工业废弃物经激发、聚合而成的以硅铝酸盐聚合物为主要成分,由无定形态和晶体态无机组分组成,具有三维网状多孔凝胶结构,是无机甲醛吸附材料的主要吸附活性组分,其最大甲醛去除率可达 86%。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是以天然环保的无机材料开发一类能够适用于建筑材料、轻工、化工等众多领域的系列化产品的甲醛净化材料。

[0007] 本发明提供一种具有甲醛净化功能的复合材料和生产方法,由含钙无机材料、藻类、改性剂,经原料预处理,使呈柔性圆盘筛状的藻类晶体与刚性短柱状硫酸钙晶体活性深度激发,再与增强纤维和复配溶液混合搅拌,使其在液相介质下水硬化,并再度聚合呈整体握裹连续的“硅藻—钙质微晶单元”与局部分散的“硅藻—钙质微孔”的无机网络结构材料。其甲醛净化原理是物理吸附与化学降解的协同作用,通过硅藻—钙质微孔将甲醛吸附,通过氧化还原反应形成 $\cdot\text{OH}$  (氢氧自由基), $\cdot\text{O}_2^-$  (过氧自由基)而具有很强的氧化分解能力,可破坏有机物中的C—C键、C—H键、C—N键、C—O键、O—H键、N—H键,经过形成中间产物甲酸 $\text{HCOOH}$ ,而最终被氧化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。

[0008] 本发明技术方案之一为一种具有净化甲醛功能的粉料,由含钙无机类基体、藻类、改性剂,按38~55:6~16:3~6的重量份比例混合搅拌而制成。

[0009] 所述的含钙无机类基体为:半水硫酸钙、磷酸钙、或铝酸钙中的一种或多种;优选半水硫酸钙;优选的形式为天然形成的粉料、或化学合成的粉料、或工业副产脱硫形成的粉料经高温煅烧后的粉料的一种或多种。

[0010] 所述的藻类为:硅藻土或海藻土中的一种或两种;优选粉状市售硅藻土,其粒度达到400~800目。

[0011] 所述的改性剂是由氧化钙、氧化硅和聚乙烯醇以54~60:32~36:8~12的重量份比例复配形成的粉状改性剂;其中的氧化钙、氧化硅组分可以由硅酸盐水泥提供。

[0012] 本发明所述的具有净化甲醛功能的粉料的制备方法是将含钙无机类基体、藻类改性剂按所述比例预混合后在陈化仓中陈化3~15天即得。

[0013] 本发明方案之一的具有净化甲醛功能的粉料可以直接作为建筑领域的涂层粉料或者作为涂刷掺合料,也可以再与其他组分一起制备成具有净化甲醛功能的复合材料。

[0014] 本发明技术方案之二为一种具有净化甲醛功能的复合材料,按重量份计,它是由45~73份所述的具有净化甲醛功能的粉料与0.15~1.2份增强纤维或15~20份填充料中的一种或者两种混合制备得到的。

[0015] 本发明技术方案之二还可以是一种具有净化甲醛功能的复合材料,按重量份计,它是由45~73份所述的具有净化甲醛功能的粉料与0.15~1.2份增强纤维或15~20份填充料中的一种或者两种在20~40份复配溶液中制备得到的;所述的复配溶液按重量份计由100份清水、1.5~2.0份转晶剂、0.4~0.5份防水剂、0.4~0.5份消泡剂复配得到。

[0016] 所述的增强纤维为植物纤维、玻璃纤维或矿物纤维中的一种或多种;粉状系列产品时,优选长度在3~5mm的植物纤维;颗粒状系列产品时,优选纤维长度为8~12mm的矿物纤维;板材及日常工艺品系列产品时,优选纤维长度在15~18mm的玻璃纤维。

[0017] 所述的填充料为各种轻质、多孔的无机颗粒。

[0018] 所述的转晶剂为柠檬酸钠、硫酸铝或硫酸铝钾中的一种或多种;所述的防水剂是甲基硅醇钠或硅氧烷中的一种或两种;所述的消泡剂是磷酸三丁酯、正丁醇或异戊醇中的一种或多种。

[0019] 本发明优选的具有净化甲醛功能的复合材料的原料配方包括以下几种:

[0020] 含钙无机类基体、藻类、改性剂、增强纤维和复配溶液的重量份比例为:38~55:6~16:3~6:0.15~1.2:20~40;

[0021] 含钙无机类基体、藻类、改性剂、填充料、复配溶液的重量份比例为:

38~55 : 6~16 : 3~6 : 15~20 : 20~40 ;

[0022] 或者

[0023] 含钙无机类基体、藻类、改性剂、增强纤维、填充料、复配溶液的重量份比例为 :38~55 : 6~16 : 3~6 : 0.15~1.2 : 15~20 : 20~40。

[0024] 本发明技术方案之三为所述的具有净化甲醛功能的复合材料的生产方法,生产方法按如下步骤完成 :

[0025] (1) 原材料预处理 :将含钙无机类基体、藻类、改性剂按所述比例预混合后在陈化仓中陈化 3~15 天,制备成一种具有净化甲醛功能的粉料 ;

[0026] (2) 混合料搅拌 :按所述比例将步骤(1) 制备的粉料与增强纤维或者填充料中的一种或两种缓慢加入复配溶液,待其液相介质充分浸润粉料后强制搅拌,搅拌转速为 280~400 转 / 分,搅拌时间为 15~32 秒 ;使混合料浆形成膏状或浆状物料 ;

[0027] (3) 将步骤(2) 得到的物料经常规的水化成型、干燥养护及后处理制备得到工业上可接受的各种性状的复合材料。

[0028] 步骤(3) 所述的成型,优选下列四种方式中的任意一种 :

[0029] 第一种为 :将搅拌均匀的混合料浆通过造粒机制成不同等级大小的球状颗粒 ;

[0030] 第二种为 :将搅拌均匀的混合料通过定型颗粒挤出机挤出成型获得不同形状的颗粒状 ;

[0031] 第三种为 :将搅拌均匀的混合料浆通过挤压浇注方式注入成型模具,待料浆终凝后脱模形成板材状或者各种装饰艺术品异形状 ;

[0032] 第四种为 :将搅拌均匀的混合料浆通过压制成型方式,待料浆终凝后脱模形成板材状或者各种装饰艺术品异形状。

[0033] 步骤(3) 所述的干燥可以采用自然干燥 3~5 天,或者干燥窑 50~65℃干燥 10~12 小时的烘干方式中的一种或两种 ;直至物料含水量小于 3.5%。

[0034] 步骤(3) 所述的后处理优选根据成型方式的不同,相应的采用以下不同的后处理方法 :

[0035] 球状半成品经过打磨后再经球磨机研磨至所需粒度后形成所述的具有净化甲醛功能复合材料中的粉粒状系列产品 ;

[0036] 颗粒状半成品经过干燥后经滚筒式打磨设备将表面打磨平整形成所述具有净化甲醛功能复合材料中的定型颗粒状系列产品 ;

[0037] 板材类及装饰艺术品类采用涂料、烤漆、UV 镀膜、丝印、烫金或其他材质贴面中的一种或多种表面处理方式,待其表面固化后形成所述具有净化甲醛功能的复合材料中的板材及日常工艺品的系列产品。

[0038] 本发明方法制备得到的颗粒状的净化甲醛功能的复合材料还可以作为本发明所述的复合材料中的填充料使用。

[0039] 本发明的甲醛净化材料与现有甲醛净化产品及技术相比所具有如下优点 :

[0040] 第一,本发明的甲醛净化材料主要原材料为天然材料,充分将材料的环保功能特性与产品衍生塑性结合 ;产品在建筑材料领域以装饰板材、装饰工艺品等替代现有释放甲醛源的材料 ;在轻工行业以涂层、颗粒、粉末状甲醛净化材料做基体或填充材料以赋予制品环保功能特性 ;在工业及化工领域,以颗粒、粉末状甲醛净化材料做填充料或者过滤剂,起

到吸附净化作用。

[0041] 第二,采用物理吸附与化学降解的协同作用,通过硅藻—钙质微孔将甲醛吸附,通过氧化还原反应形成 $\cdot\text{OH}$ (氢氧自由基), $\cdot\text{O}_2^-$ (过氧自由基)而具有很强的氧化分解能力,可破坏有机物中的C—C键、C—H键、C—N键、C—O键、O—H键、N—H键,经过形成中间产物甲酸 $\text{HCOOH}$ ,而最终被氧化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,其净化效果显著,以实施例2的复合材料为例,甲醛吸附率为95%、净化效果持久性达90%;甲苯吸附率为68.5%、甲苯净化效果持久性达50.4%。

[0042] 第三,产品以具有甲醛净化功能的粉体材料为切入点,通过不同增强材料的复合,借助不同的成型技术及丰富的表面处理技术,衍生出粉状、颗粒状、板材状及各种异型甲醛净化复合材料以及中间净化媒介,产品衍生力强,可广泛应用于建材领域、轻工及化工领域。

### 附图说明

[0043] 图1是本发明所述的具有净化甲醛功能的复合材料制备方法的工艺流程图。

[0044] 图2是本发明实施例2的具有净化甲醛功能的复合材微观结构料图,其中,2A是硅藻—钙质微晶单元的结合界面;2B是硅藻—钙质微晶单元中刚性晶体的交叉穿插示意图;2C是硅藻—钙质微孔单元。

### 具体实施方式

[0045] 本发明可以通过发明内容中说明的技术方案具体实施,通过下面的实施例对本发明进行进一步的描述,然而,本发明的范围并不限于下述实施例。

[0046] 实施例1:一种具有甲醛净化功能的粉料

[0047] 1、配方组成(物质计量单位均为重量份):

[0048] (1)天然 $\beta$ -半水硫酸钙48.8份;

[0049] (2)硅藻土:粒度400~800目经粉磨的硅藻土粉体10份;

[0050] (3)改性剂:由54%氧化钙、36%氧化硅、10%聚乙烯醇混合均匀复配粉体6份;

[0051] 2、生产制备工艺:

[0052] (1)原材料预处理: $\beta$ -半水硫酸钙、硅藻土、改性剂按41份、12份、4份、2份分别精确计量;

[0053] (2)预混合后在陈化仓中陈化3~15天制备即得。

[0054] 实施例2:一种具有甲醛净化功能的仿木板

[0055] 1、配方组成(物质计量单位均为重量份):

[0056] (1)天然磷酸钙54.8份;

[0057] (2)硅藻土:粒度400~800目经粉磨的硅藻土粉体16份;

[0058] (3)改性剂:由54%氧化钙、36%氧化硅、10%聚乙烯醇混合均匀复配粉体6份;

[0059] (4)增强纤维短切丝:长度在15~18mm植物纤维1.20份;

[0060] (5)复配溶液:清水、转晶剂、防水剂、消泡剂按其质量比为100:1.8:0.4:0.5复配搅拌形成均匀的复配溶液22份。所述的转晶剂为柠檬酸钠;所述的防水剂是甲基硅醇钠;所述的消泡剂是磷酸三丁酯。

[0061] 2、生产制备工艺：

[0062] (1) 原材料预处理：磷酸钙、硅藻土、改性剂按 54.8 份、16 份、6 份分别精确计量、预混合后在陈化仓中陈化 3~15 天制备混合粉体；

[0063] (2) 混合料搅拌：22 份复配溶液单独准确计量后，再将其计量准确的混合粉体和 1.2 份植物纤维缓慢加入，待其液相介质充分浸润粉料后强制搅拌，搅拌转速为 280~400 转/分，搅拌时间为 15~32 秒；

[0064] (3) 压制成型：将半湿半干状混合料借助压力设备及成型模具压制成型；

[0065] (4) 养护干燥：脱模后自然放置 2 小时定型养护后采用自然干燥或者干燥窑烘干方式中的一种或两种，自然干燥 3~5 天，干燥窑干燥温度为 50~65℃，干燥 10~12 小时，当含水重量小于 3.5% 时成为半成品；

[0066] (5) 后处理：将干燥后的成型板材过干燥后打磨平整，采用涂料、烤漆、UV 镀膜、丝印、烫金或其他材质贴面中的一种或多种表面处理方式，待其表面固化后形成一种具有甲醛净化功能仿木板材。

[0067] 实施例 3：一种具有甲醛净化功能的颗粒状复合材料

[0068] 1、配方组成(物质计量单位均为重量份)：

[0069] (1) 天然铝酸钙 54.8 份；

[0070] (2) 海藻土：粒度 400~800 目经粉磨的海藻土粉体 10 份；

[0071] (3) 改性剂：由 54% 氧化钙、36% 氧化硅、10% 聚乙烯醇混合均匀复配粉体 3 份；

[0072] (4) 增强纤维短切丝：长度在 15~18mm 植物纤维 0.8 份。

[0073] 2、生产制备工艺：

[0074] (1) 原材料预处理：按上述重量份将铝酸钙、海藻土、改性剂分别精确计量、预混合后在陈化仓中陈化 3~15 天制备混合粉体；

[0075] (2) 混合料搅拌：按上述重量份将其计量准确的混合粉体和植物纤维混合均匀；

[0076] (3) 压制成型：将步骤(2)搅拌均匀的混合料通过定型颗粒挤出机挤出成型获得不同形状的颗粒状；再经过常规后处理得到颗粒状材料。

[0077] 实施例 4：一种具有甲醛净化功能的复合材料

[0078] 1、配方组成(物质计量单位均为重量份)：

[0079] (1) 天然铝酸钙 40 份；

[0080] (2) 海藻土：粒度 400~800 目经粉磨的海藻土粉体 14 份；

[0081] (3) 改性剂：由 54% 氧化钙、36% 氧化硅、10% 聚乙烯醇混合均匀复配粉体 5 份；

[0082] (4) 增强纤维短切丝：长度在 15~18mm 植物纤维 1.0 份。

[0083] (5) 填充料：实施例 3 制备的颗粒状复合材料 15 份。

[0084] (6) 复配溶液：清水、转晶剂、防水剂、消泡剂按其质量比为 100 : 1.8 : 0.4 : 0.5 复配搅拌形成均匀的复配溶液 25 份。所述的转晶剂为硫酸铝和硫酸铝钾的混合物；所述的防水剂是硅氧烷；所述的消泡剂是正丁醇。

[0085] 2、生产制备工艺：

[0086] (1) 原材料预处理：铝酸钙、海藻土、改性剂按上述重量份分别精确计量、预混合后在陈化仓中陈化 3~15 天制备混合粉体；

[0087] (2) 混合料搅拌：25 份复配溶液单独准确计量后，再将其计量准确的混合粉体和

1.0 份植物纤维和所述重量份的填充料缓慢加入,待其液相介质充分浸润粉料后强制搅拌,搅拌转速为 280~400 转 / 分,搅拌时间为 15~32 秒;

[0088] (3) 压制成型:将半湿半干状混合料借助压力设备及成型模具压制成型;

[0089] (4) 养护干燥:脱模后自然放置 2 小时定型养护后采用自然干燥或者干燥窑烘干方式中的一种或两种,自然干燥 3~5 天,干燥窑干燥温度为 50~65℃,干燥 10~12 小时,当含水重量小于 3.5% 时成为半成品;

[0090] (5) 后处理:将干燥后的成型板材过干燥后打磨平整,采用涂料、烤漆、UV 镀膜、丝印、烫金或其他材质贴面中的一种或多种表面处理方式,待其表面固化后形成一种具有甲醛净化功能仿木板材。

[0091] 实施例 5. 效果例

[0092] 1. 将实施例 2 制备的复合材料进行电镜扫描,结果显示其结构如图 2 所示,形成呈整体握裹连续的“硅藻—钙质微晶单元”与局部分散的“硅藻—钙质微孔”的无机网络结构材料。

[0093] 2. 净化甲醛功能测试结果:

[0094] 测试结果见表 1。

[0095] 表 1 实施例 2 制备的具有甲醛净化功能的复合材料的净化结果

[0096]

序号	检测项目	标准要求 (I 类)	检验结果
1	甲醛净化性能%	≥75	95.0
2	甲醛净化效果持久性%	≥60	90.1
3	甲苯净化性能%	≥35	68.5
4	甲苯净化效果持久性%	≥20	50.4
备注	检测依据为 JC/T1074-2008 《室内空气净化材料功能涂覆材料净化性能》		

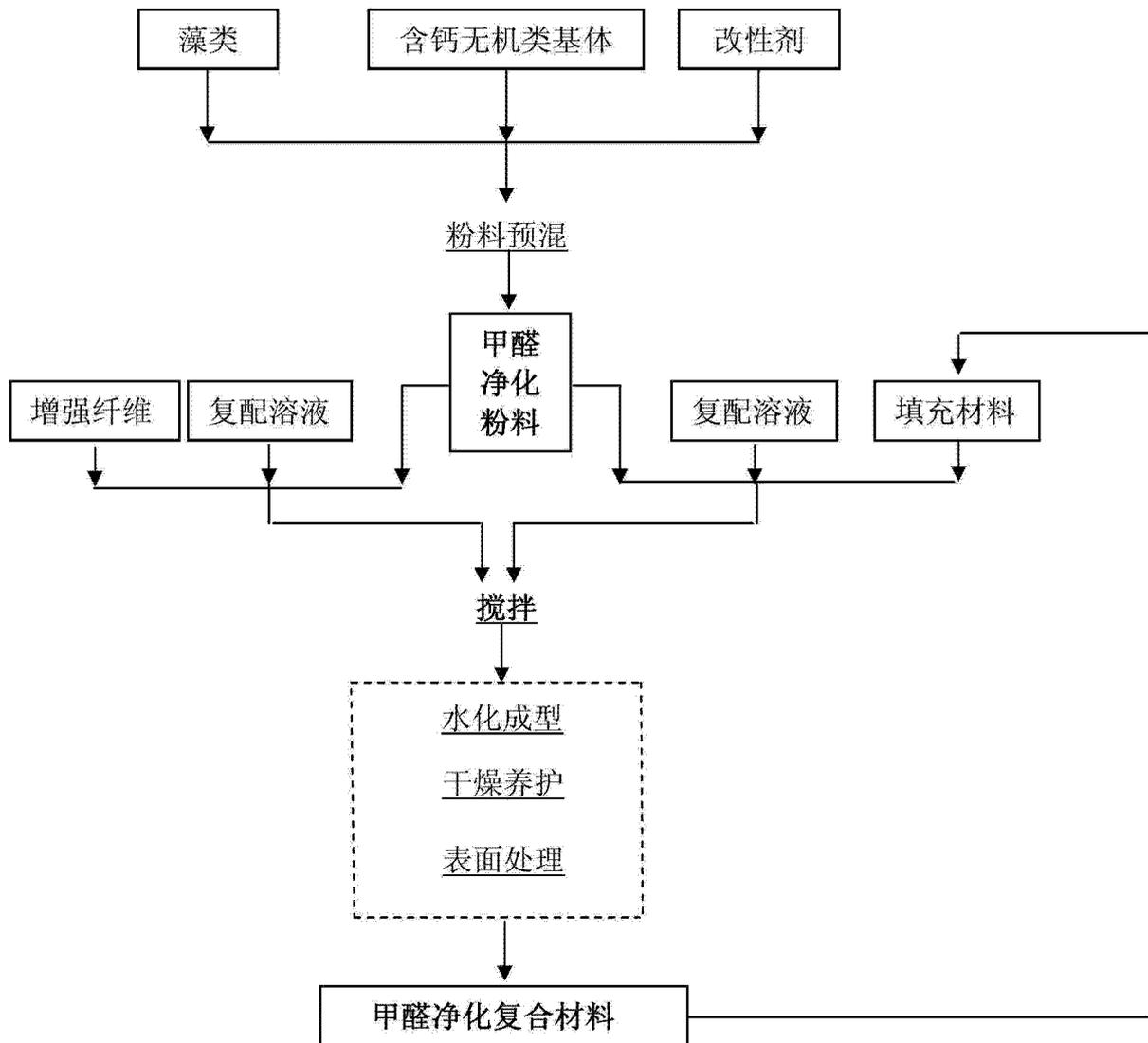
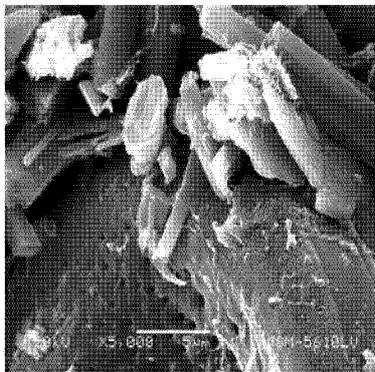
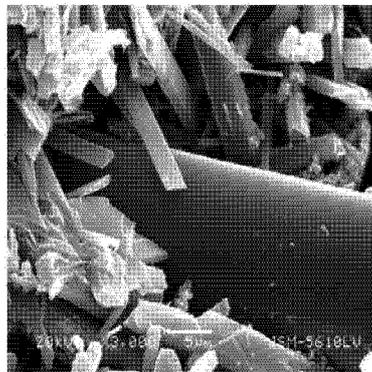


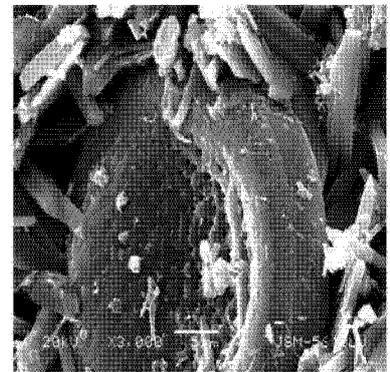
图 1



2A



2B



2C

图 2