



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109293283 A

(43)申请公布日 2019.02.01

(21)申请号 201811101868.5

(22)申请日 2018.09.20

(71)申请人 佛山市欧泊石业有限公司

地址 528500 广东省佛山市高明区明城镇  
工业园城九路

(72)发明人 陆顺欢

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 邓义华 廖苑滨

(51)Int.Cl.

C04B 26/32(2006.01)

C04B 111/54(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种人造大理石的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种人造大理石的制备方法,其主要由以下重量份的原料制备而成:基体树脂10-15份、填料50-70份、固化剂0.6-0.8份、促进剂0.2-0.4份、颜料4-5份。本发明的人造大理石主要是以不饱和聚酯树脂、改性环氧树脂、有机硅改性聚氨酯树脂为粘结剂,以大理石废石粉、改性镍渣和改性废旧玻璃为填料,加入各种颜料、固化剂以及促进剂,经搅拌、成型、固化、抛光而制成的石材制品,可大幅度提高人造大理石的综合力学性能,有效的降低了裂痕出现的几率,且不易磨损,而且得到的人造大理石的光泽度更好,从而达到人体舒适的视觉感受以及无光污染的空间装饰效果。

1. 一种人造大理石的制备方法,其主要由以下重量份的原料制备而成:基体树脂10-15份、填料50-70份、固化剂0.6-0.8份、促进剂0.2-0.4份、颜料4-5份。

2. 如权利要求1所述的人造大理石的制备方法,其特征在于,所述基体树脂由不饱和聚酯树脂、改性环氧树脂、有机硅改性聚氨酯树脂以质量比6:4:1混合而成。

3. 如权利要求2所述的人造大理石的制备方法,其特征在于,所述改性环氧树脂的制备方法为:在反应器中加入水性环氧树脂乳液和硅烷偶联剂,按水性环氧树脂乳液重量的比例加入28-35%的水、4-6%邻苯二甲酸二丁酯和0.3-1.2%的十二烷基二甲基甜菜碱,升温到50-60℃,反应1-2小时,得到改性环氧树脂。

4. 如权利要求1所述的人造大理石的制备方法,其特征在于,所述填料由大理石废石粉、改性镍渣和改性废旧玻璃以质量比5:3:1混合而成。

5. 如权利要求4所述的人造大理石的制备方法,其特征在于,所述大理石废石粉的平均粒径范围为5-6mm,所述改性废旧玻璃的平均粒径范围为2-5mm,所述改性镍渣的平均粒径范围为1-2mm。

6. 如权利要求4所述的人造大理石的制备方法,其特征在于,所述改性镍渣的制备方法为:将100份镍渣在550-600℃下煅烧0.5-0.8h,然后加入2-5份卵磷脂、1-3份苯乙烯,进行球磨混合。

7. 如权利要求4所述的人造大理石的制备方法,其特征在于,所述改性废旧玻璃的制备方法为:将废旧玻璃进行粉碎,在350-365℃下处理20-35s,然后在硫酸溶液中浸泡20-25min,清洗、烘干后得到预处理废旧玻璃;将预处理废旧玻璃与无水乙醇按质量比1:10混合,并加入预处理废旧玻璃质量0.2-0.4倍的硅烷偶联剂,超声振荡,过滤,干燥。

8. 如权利要求1所述的人造大理石的制备方法,其特征在于,所述固化剂为过氧化甲乙酮、过氧化环己酮中的一种。

9. 如权利要求1所述的人造大理石的制备方法,其特征在于,所述促进剂为环烷酸钴或异辛酸钴。

10. 如权利要求1所述的人造大理石的制备方法,其特征在于,制备方法包括如下步骤:

S1. 按要求称量各组分原料;

S2. 将促进剂、颜料加入基体树脂中进行搅拌混合,充分混匀后,获得混合料A;

S3. 将混合料A与填料进行混合,搅拌1-3分钟,获得混合料B;

S4. 将混合料B与固化剂混合均匀后,注入表面涂有脱模剂的模具内,高压真空成型,制得20-30mm厚人造大理石板材,脱模后再放置入恒温100-120℃的环境内4-5h,再经过磨削、抛光后,获得成品。

## 一种人造大理石的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及建筑材料技术领域,特别是涉及了一种人造大理石的制备方法。

### 背景技术

[0002] 在现代建筑材料装饰市场中,天然大理石因其雅致、美观、装饰效果好等特点,被广泛应用于室内装修。然而天然大理石也有它的缺点和不足,一是因为天然大理石是一种矿石资源,其产地在世界上并不是很多,产量有限;二是天然大理石刚度有余,强度不足,因此极易破碎、毁坏,造成了运输和日常维护的困难。这些缺点极大的限制了天然大理石的应用。因此,寻找天然大理石的替代品,便成为了一项极为重要的课题。

[0003] 人造大理石不仅可以达到天然大理石的质感和美感,而且能够克服天然大理石材色泽不均匀和裂缝较多的缺点。另外,它还有便于造型,适合于制作复杂型材和器具的优势。

[0004] 人造大理石主要是由粘结剂和无机填料复合而成,目前,应用于人造大理石的粘结剂及无机填料种类繁多,但是发明人在实践中发现,现有的人造大理石仍然存在易老化、表面硬度低、耐磨性差、力学性能不佳,易引起制品的变形、断裂以及光泽度不好等问题。

[0005] 因此,研制出一种能够解决上述问题的人造大理石具有广泛的意义。

### 发明内容

[0006] 为了弥补已有技术的缺陷,本发明提供一种人造大理石的制备方法。

[0007] 本发明所要解决的技术问题通过以下技术方案予以实现:

一种人造大理石的制备方法,其主要由以下重量份的原料制备而成:基体树脂10-15份、填料50-70份、固化剂0.6-0.8份、促进剂0.2-0.4份、颜料4-5份。

[0008] 进一步地,所述基体树脂由不饱和聚酯树脂、改性环氧树脂、有机硅改性聚氨酯树脂以质量比6:4:1混合而成。

[0009] 本发明中,采用有机硅改性聚氨酯树脂能降低树脂的内应力、增加韧性。本发明中并不具体限定有机硅改性聚氨酯树脂的具体制备方法,可以采用现有技术中的已知方法进行,其对本领域技术人员为熟知的技术,在此不再赘述。

[0010] 进一步地,所述改性环氧树脂的制备方法为:在反应器中加入水性环氧树脂乳液和硅烷偶联剂,按水性环氧树脂乳液重量的比例加入28-35%的水、4-6%邻苯二甲酸二丁酯和0.3-1.2%的十二烷基二甲基甜菜碱,升温到50-60℃,反应1-2小时,得到改性环氧树脂。

[0011] 本发明中环氧树脂经过改性后,产生了各种可与其他材料化学结合的反应基团,在起到调节粘结剂粘度作用的同时,还可实现快速固化。

[0012] 人造大理石所用的树脂主要为不饱和聚酯树脂,但是发明人在实践中发现,仅以不饱和聚酯树脂作为粘结剂,人造大理石的表面有时会出现枝杈状、圈状的斑印区域,最终产品的力学性能下降,韧性差,而且人造大理石的光泽度不好。

[0013] 本发明中以改性环氧树脂和有机硅改性聚氨酯树脂替代部分不饱和聚酯树脂,可

以增强基体树脂对填料的润湿性能,使基体树脂将填料良好粘结,减少斑印的产生,提高产品的综合力学性能;而且得到的人造大理石的光泽度更好,从而达到人体舒适的视觉感受以及无光污染的空间装饰效果。

[0014] 进一步地,所述填料由大理石废石粉、改性镍渣和改性废旧玻璃以质量比5:3:1混合而成。

[0015] 本发明中的大理石废石份是将大理石边角料打碎成碎石粉,再将碎石粉利用雷蒙磨磨成细粉。

[0016] 镍渣是在冶炼金属镍过程中产生的一种工业固体废渣,是部分熔融物经水淬等一系列物理操作后形成了一种粒化炉渣。根据生产实际,如果采用的是闪速炉熔炼法,每生产1吨镍就需要排出约6-16吨镍渣,目前镍渣的堆存量已超过1亿吨。镍渣作为工业固体废弃物的一种,存在排放量大、成分复杂、易磨性差、反应活性低等问题,由此带来的环境污染问题已引起社会的广泛关注。

[0017] 废旧玻璃作为一种工业废料和生活垃圾,大量废弃玻璃充斥着城市的垃圾场,在废旧玻璃排放量日益增加的形势下,废弃玻璃的处理也逐渐成为一个棘手的问题。

[0018] 本发明方案中利用大理石加工过程中产生的废石粉、镍渣、废旧玻璃作为主要的原料,不仅解决了废料的回收处理问题,也大大降低了人造大理石用填料的成本。

[0019] 进一步地,所述大理石废石粉的平均粒径范围为5-6mm,所述改性废旧玻璃的平均粒径范围为2-5mm,所述改性镍渣的平均粒径范围为1-2mm。

[0020] 本发明中,由不同粒径的大理石废石粉、改性镍渣和改性废旧玻璃以特定比例复配作为人造大理石的填料,可以显著减小填料与基体树脂间的界面张力,消除填料与基体树脂间两物质热膨胀系数不匹配的问题,消除固化过程中的成型应力,因此可以给予人造大理石更高强度、耐磨、耐冲击性能,进一步增强耐候性、并有增韧效果。

[0021] 发明人在实践中发现,仅以大理石废石粉和改性废旧玻璃作为填料,大理石的硬度低,但韧性好,而仅以大理石废石粉和改性镍渣作为填料,大理石的硬度高,但韧性差;但是以大理石废石粉、改性镍渣和改性废旧玻璃三者复配作为填料,大理石的硬度高,且韧性好。

[0022] 进一步地,所述改性镍渣的制备方法为:将100份镍渣在550-600℃下煅烧0.5-0.8h,然后加入2-5份卵磷脂、1-3份苯乙烯,进行球磨混合。

[0023] 进一步地,所述改性废旧玻璃的制备方法为:将废旧玻璃进行粉碎,在350-365℃下处理20-35s,然后在硫酸溶液中浸泡20-25min,清洗、烘干后得到预处理废旧玻璃;将预处理废旧玻璃与无水乙醇按质量比1:10混合,并加入预处理废旧玻璃质量0.2-0.4倍的硅烷偶联剂,超声振荡,过滤,干燥。

[0024] 现有技术中,虽然有利用废弃物镍渣和废旧玻璃制备人造大理石的研究,但是其都是简单的将废弃物镍渣和废旧玻璃烘干后进行粉碎研磨,发明人发现,经过这种处理后的镍渣和废旧玻璃作为填料,不易分散在基体树脂中,而若通过提高树脂的用量来解决其分散性差的问题,则树脂用量的增加将影响人造大理石的表面硬度、弯曲强度和耐磨性。发明人经过大量研究发现,采用不同的方法分别对镍渣和废旧玻璃进行改性,获得的改性镍渣和改性废旧玻璃与基体树脂有较好的亲和性,易于在基体树脂中分散,不用增加树脂用量。

[0025] 进一步地,所述固化剂为过氧化甲乙酮、过氧化环己酮中的一种。

[0026] 进一步地,所述促进剂为环烷酸钴或异辛酸钴。

[0027] 本发明中并不具体限定颜料的颜色,所述的颜料的颜色根据大理石板材颜色而确定相应颜色。

[0028] 需要说明的是,本发明中,所述原料还可含有各种常用助剂,以满足人造大理石的其他实际需求。例如,所述助剂选自光稳定剂、消泡剂中的一种或两种。

[0029] 制备方法包括如下步骤:

S1. 按要求称量各组分原料;

S2. 将促进剂、颜料加入基体树脂中进行搅拌混合,充分混匀后,获得混合料A;

S3. 将混合料A与填料进行混合,搅拌1-3分钟,获得混合料B;

S4. 将混合料B与固化剂混合均匀后,注入表面涂有脱模剂的模具内,高压真空成型,制得20-30mm厚人造大理石板材,脱模后再放置入恒温100-120℃的环境内4-5h,再经过磨削、抛光后,获得成品。

[0030] 本发明具有如下有益效果:

本发明的人造大理石主要是以不饱和聚酯树脂、改性环氧树脂、有机硅改性聚氨酯树脂为粘结剂,以大理石废石粉、改性镍渣和改性废旧玻璃为填料,加入各种颜料、固化剂以及促进剂,经搅拌、成型、固化、抛光而制成的石材制品,可大幅度提高人造大理石的综合力学性能,有效的降低了裂痕出现的几率,且不易磨损,而且得到的人造大理石的光泽度更好,从而达到人体舒适的视觉感受以及无光污染的空间装饰效果。

[0031] 本发明中,可以充分利用固体废弃物,而且大幅度提高了固废产品的附加值,实现了固体废弃物的资源化循环利用,减少了因填埋占用的场地资源,因此本发明符合国家现有固体废弃物的状况,有利于在实践中推广,具有重要的经济、社会与生态环保意义。

## 具体实施方式

[0032] 下面结合实施例对本发明进行详细的说明,实施例仅是本发明的优选实施方式,不是对本发明的限定。

[0033] 实施例1

一种人造大理石的制备方法,其主要由以下重量份的原料制备而成:基体树脂12份、填料60份、固化剂0.7份、促进剂0.3份、颜料4.5份。

[0034] 其中,所述基体树脂由不饱和聚酯树脂、改性环氧树脂、有机硅改性聚氨酯树脂以质量比6:4:1混合而成;所述改性环氧树脂的制备方法为:在反应器中加入水性环氧树脂乳液和硅烷偶联剂,按水性环氧树脂乳液重量的比例加入232%的水、5%邻苯二甲酸二丁酯和0.8%的十二烷基二甲基甜菜碱,升温到55℃,反应1.5小时,得到改性环氧树脂。

[0035] 所述填料由大理石废石粉、改性镍渣和改性废旧玻璃以质量比5:3:1混合而成;所述大理石废石粉的平均粒径范围为5-6mm,所述改性废旧玻璃的平均粒径范围为2-5mm,所述改性镍渣的平均粒径范围为1-2mm。

[0036] 所述改性镍渣的制备方法为:将100份镍渣在580℃下煅烧0.6h,然后加入3份卵磷脂、2份苯乙烯,进行球磨混合;所述改性废旧玻璃的制备方法为:将废旧玻璃进行粉碎,在360℃下处理28s,然后在硫酸溶液中浸泡22min,清洗、烘干后得到预处理废旧玻璃;将预处

理废旧玻璃与无水乙醇按质量比1:10混合,并加入预处理废旧玻璃质量0.3倍的硅烷偶联剂,超声振荡,过滤,干燥。

[0037] 所述固化剂为过氧化甲乙酮;所述促进剂为环烷酸钴。

[0038] 其制备方法包括如下步骤:

S1. 按要求称量各组原料;

S2. 将促进剂、颜料加入基体树脂中进行搅拌混合,充分混匀后,获得混合料A;

S3. 将混合料A与填料进行混合,搅拌1-3分钟,获得混合料B;

S4. 将混合料B与固化剂混合均匀后,注入表面涂有脱模剂的模具内,高压真空成型,制得20-30mm厚人造大理石板材,脱模后再放置入恒温110℃的环境内4.5h,再经过磨削、抛光后,获得成品。

[0039] 实施例2

一种人造大理石的制备方法,其主要由以下重量份的原料制备而成:基体树脂10份、填料50份、固化剂0.6份、促进剂0.2份、颜料4份。

[0040] 其中,所述基体树脂由不饱和聚酯树脂、改性环氧树脂、有机硅改性聚氨酯树脂以质量比6:4:1混合而成;所述改性环氧树脂的制备方法为:在反应器中加入水性环氧树脂乳液和硅烷偶联剂,按水性环氧树脂乳液重量的比例加入28%的水、4%邻苯二甲酸二丁酯和0.3%的十二烷基二甲基甜菜碱,升温到50℃,反应1小时,得到改性环氧树脂。

[0041] 所述填料由大理石废石粉、改性镍渣和改性废旧玻璃以质量比5:3:1混合而成;所述大理石废石粉的平均粒径范围为5-6mm,所述改性废旧玻璃的平均粒径范围为2-5mm,所述改性镍渣的平均粒径范围为1-2mm。

[0042] 所述改性镍渣的制备方法为:将100份镍渣在550℃下煅烧0.5h,然后加入2份卵磷脂、1份苯乙烯,进行球磨混合;所述改性废旧玻璃的制备方法为:将废旧玻璃进行粉碎,在350℃下处理20s,然后在硫酸溶液中浸泡20min,清洗、烘干后得到预处理废旧玻璃;将预处理废旧玻璃与无水乙醇按质量比1:10混合,并加入预处理废旧玻璃质量0.2倍的硅烷偶联剂,超声振荡,过滤,干燥。

[0043] 所述固化剂为过氧化环己酮;所述促进剂为异辛酸钴。

[0044] 其制备方法包括如下步骤:

S1. 按要求称量各组原料;

S2. 将促进剂、颜料加入基体树脂中进行搅拌混合,充分混匀后,获得混合料A;

S3. 将混合料A与填料进行混合,搅拌1-3分钟,获得混合料B;

S4. 将混合料B与固化剂混合均匀后,注入表面涂有脱模剂的模具内,高压真空成型,制得20-30mm厚人造大理石板材,脱模后再放置入恒温100℃的环境内4h,再经过磨削、抛光后,获得成品。

[0045] 实施例3

一种人造大理石的制备方法,其主要由以下重量份的原料制备而成:基体树脂15份、填料70份、固化剂0.8份、促进剂0.4份、颜料5份。

[0046] 其中,所述基体树脂由不饱和聚酯树脂、改性环氧树脂、有机硅改性聚氨酯树脂以质量比6:4:1混合而成;所述改性环氧树脂的制备方法为:在反应器中加入水性环氧树脂乳液和硅烷偶联剂,按水性环氧树脂乳液重量的比例加入35%的水、6%邻苯二甲酸二丁酯和

1.2%的十二烷基二甲基甜菜碱,升温到60℃,反应2小时,得到改性环氧树脂。

[0047] 所述填料由大理石废石粉、改性镍渣和改性废旧玻璃以质量比5:3:1混合而成;所述大理石废石粉的平均粒径范围为5-6mm,所述改性废旧玻璃的平均粒径范围为2-5mm,所述改性镍渣的平均粒径范围为1-2mm。

[0048] 所述改性镍渣的制备方法为:将100份镍渣在600℃下煅烧0.8h,然后加入5份卵磷脂、3份苯乙烯,进行球磨混合;所述改性废旧玻璃的制备方法为:将废旧玻璃进行粉碎,在365℃下处理35s,然后在硫酸溶液中浸泡25min,清洗、烘干后得到预处理废旧玻璃;将预处理废旧玻璃与无水乙醇按质量比1:10混合,并加入预处理废旧玻璃质量0.4倍的硅烷偶联剂,超声振荡,过滤,干燥。

[0049] 所述固化剂为过氧化甲乙酮;所述促进剂为异辛酸钴。

[0050] 其制备方法包括如下步骤:

S1. 按要求称量各组分原料;

S2. 将促进剂、颜料加入基体树脂中进行搅拌混合,充分混匀后,获得混合料A;

S3. 将混合料A与填料进行混合,搅拌1-3分钟,获得混合料B;

S4. 将混合料B与固化剂混合均匀后,注入表面涂有脱模剂的模具内,高压真空成型,制得20-30mm厚人造大理石板材,脱模后再放置入恒温120℃的环境内5h,再经过磨削、抛光后,获得成品。

[0051] 对比例1

基于实施例1,不同之处仅在于:本对比例中基体树脂中不含有改性环氧树脂。

[0052] 对比例2

基于实施例1,不同之处仅在于:本对比例中基体树脂中不含有有机硅改性聚氨酯树脂。

[0053] 对比例3

基于实施例1,不同之处仅在于:本对比例中填料中不含有改性镍渣。

[0054] 对比例4

基于实施例1,不同之处仅在于:本对比例中填料中不含有改性废旧玻璃。

[0055] 对比例5

基于实施例1,不同之处仅在于:本对比例中镍渣不进行改性处理,而仅将镍渣烘干后进行粉碎研磨。

[0056] 对比例6

基于实施例1,不同之处仅在于:本对比例中废旧玻璃不进行改性处理,而仅将废旧玻璃烘干后进行粉碎研磨。

[0057] 试验例

参照DB44/T768-2010《树脂型人造石板材》标准对人造大理石的力学性能和耐磨度进行测试。

[0058] 莫氏硬度从高到低排列:实施例1>实施例3=实施例2>对比例4>对比例6>对比例5=对比例3>对比例1>对比例2;其中实施例2中的莫氏硬度达到6,对比例4中的莫氏硬度为4。

[0059] 抗压强度数值越高,说明样品的抗压能力越强,抗压强度从高到低排列:实施例1>

实施例2>实施例3>对比例3>对比例4>对比例1> 对比例2> 对比例6= 对比例5;其中实施例3中的抗压强度为165.5MPa,对比例4中的抗压强度为120 MPa。

[0060] 弯曲强度数值越高,说明样品的抗弯曲能力越强,弯曲强度从高到低排列:实施例1>实施例3>实施例2>对比例2>对比例1>对比例6> 对比例4> 对比例2> 对比例3;其中实施例2中的弯曲强度为58MPa,对比例2中的弯曲强度为36MPa。

[0061] 耐磨度数值越高,说明样品的耐磨能力越强,耐磨度从高到低排列:实施例1>实施例2=实施例3>对比例5>对比例1>对比例6> 对比例4> 对比例3> 对比例2;其中实施例3中的耐磨度为15,对比例5中的耐磨度为10。

[0062] 可知,本发明所得人造大理石力学性能得到了有效提高,且不易磨损。

[0063] 以上所述实施例仅表达了本发明的实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制,但凡采用等同替换或等效变换的形式所获得的技术方案,均应落在本发明的保护范围之内。