(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2016 年 6 月 2 日 (02.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2016/082060 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 24/32 (2006.01) *C04B 24/18* (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01) *C04B 24/20* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2014/001114

(22) 国际申请日: 2014 年 12 月 10 日 (10.12.2014)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201410709868.9 2014 年 11 月 28 日 (28.11.2014) CN

(72) 发明人; 及
(71) 申请人: **苏笮斌 (SU, Zebin)** [CN/CN]; 中国四川省成都市龙泉驿区大面镇连山村 4 组 183 号附 1 号, Sichuan 610000 (CN)。

(72) 发明人: **苏琳 (SU, Lin)**; 中国四川省成都市龙泉驿区大面镇连山村 4 组 183 号附 1 号, Sichuan 610000 (CN)。

(74) 代理人: **成都顶峰专利事务所（普通合伙） (CHENGDU DINGFENG PATENT OFFICE (GENERAL PARTNER))**; 中国四川省成都市高新区府城大道西段 399 号, Sichuan 610000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:
— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
— 包括经修改的权利要求(条约第 19 条(1))。

WO 2016/082060 A1

(54) **Title**: TK-JH MINERAL INTERFACE ACTIVE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD AND USE METHOD THEREFOR

(54) **发明名称**: 一种 TK-JH 型矿物界面活性材料及其制备方法、应用方法

(57) **Abstract**: Provided is a TK-JH mineral interface active material, and a preparation method and a use method therefor. The material consists of the following components in percentage by weight: 30-60% of sulfates, 20-30% of silicates, 20-30% of plasticizing and water reducing agents, 3-6% of phosphates and 1-3% of alkylol amine salts. The material is conducive to energy saving and being environmentally friendly, protection of mine resources and utilization of waste resources.

(57) **摘要**: 提供一种 TK-JH 型矿物界面活性材料及其制备方法和应用方法。所述材料由重量百分比为 30－60％的硫酸盐、20－30％的硅酸盐、20－30％的增塑减水剂、3－6％的磷酸盐和 1－3％的醇胺盐组成。所述材料有利于节能环保、矿山资源保护和废旧资源利用。

一种 TK-JH 型矿物界面活性材料及其制备方法、应用方法

技术领域

本发明涉及一种 TK-JH 型矿物界面活性材料及其制备方法、应用方法。

背景技术

建筑物（及构筑物）中基础工程均需要胶凝材料作为粘合凝固增强密实的组份，煅烧石灰石和水泥则成为建筑工程中的主要胶凝材料来配置水泥混凝土和砂浆，即制造人工石。所以水泥和石灰等胶凝材料早已成为建筑业基础工程混凝土和砂浆中不可缺少、且必须和重要的构筑物组份。从 2005 年到目前，我国水泥年产销量连续十年达到 23 亿吨左右，居世界第一，占全球水泥产销量的 35%以上。

随着我国现代化建设进程的加快，基础工程已成为我国或世界经济建设的重要支柱，每年政府投资超过 10 万亿人民币以上，加民间投资，达到 30～40 万亿人民币，其中基础工程占 40%左右。水泥年产销量稳居 22 亿吨以上，产混凝土 40 亿立方米，砂浆 30 多亿立方米。然而水泥是一种高能耗高污染的产品。每生产一吨水泥，需要开采矿石（$CaCO_3$）1.6 吨，需要煅烧用原煤 80 公斤左右，用电 70～80 度，同时产生 800 公斤左右的二氧化碳，对大气环境和人民生活造成严重的污染和破坏。与此同时，几十亿立方米的混凝土、砂浆中 80%的组份是石子和砂，砂石的开采产生大量的石粉和废石料，以及施工现场开挖产生的大量废石料，加之各种矿产品开挖、生产的石粉和石块，严重污染环境，破坏了矿山、耕地、林地、草地、沙漠、沙滩、河流。所以，在我国，水泥和钢铁生产、各类矿产的开采成为最大最严重的污染源及能源消耗产品，这就更进一步的制约着生产和经济与环境的同步发展。

随着国外国内交通现代化推动经济发展的需要，高速公路、高速铁路、地铁、水电、冶金、国防、跨海工程和海底隧道的大力发展势在必行，以水泥为主的混凝土胶凝材料将越来越受到重视。然而采用一种新材料新工艺新技术能更好的减少或替代以水泥为绝对优势的胶凝材料，制造出相同质量或更好质量的构筑物，成为全世界建筑领域，特别是基础工程混凝土、砂浆领域研究中最重要和历史性课题。

在现代构筑物的混凝土和砂浆工程中，水泥是重要的胶凝材料。然而水泥的生产是高能耗高污染产品外，在使用后也使构筑物的耐久性收到影响。在建筑构筑物的混凝土中，水泥是相对于集料中的砂和石更容易受到侵蚀破坏的组分，特别是在含有各类酸碱腐蚀介质、冻融循环、磨蚀气蚀风蚀、渗漏、碳化等环境下，优先被损坏的是水泥石。与此同时，水泥石在水化和硬化期间的收缩（塑性收缩、化学收缩、干湿收缩）导致的裂纹裂缝等，均为水泥石不能承受恶劣环境的侵蚀和严重破坏。所以，提高混凝土性能，增加其耐久性，也成为今后基础工程建设的重要条件。

发明内容

本发明的目的在于提供一种 TK-JH 型矿物界面活性材料及其制备方法，能够减少因煅烧水泥所产生的二氧化碳对大气环境的污染；还能同时提高建筑工程的耐久性能，如减少体积收缩、降低水化热和绝热温升导致的裂纹裂缝、提高其耐磨蚀风蚀气蚀和酸碱腐蚀的能力、增加其致密性和抗渗性等。

本发明通过下述技术方案实现：

一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，所述材料由重量百分比为 30～60%的硫酸盐、20～30%的硅酸盐、20～30%的增塑减水剂、3～6%的磷酸盐、1～3%的醇胺盐组成；或由重量百分比为 67～79%的含有硫酸盐、硅酸盐、磷酸盐的复合体、

1～3%的醇胺盐和 20～30%的增塑减水剂组成；其中，上述两种方案中各原料的重量百分比之和为 100%。

具体地，所述硫酸盐选自硫酸铝、低铁硫酸铝、液体硫酸铝、硫酸钙、硫酸亚铁、硫酸钾、硫酸钠、硫代硫酸钠、硫酸铝钾中的一种或多种。硫酸盐在本发明中的主要作用是增加非活性矿物材料中铁、铝、钾、钠活性金属离子和硫酸根阴离子，在一定温度和机械冲磨下产生电力吸附和离子键界面化学反应，使其无活性的矿物离子变为有活性的离子化合物。如石灰石主要是含无活性的碳酸钙，当与硫酸铝、硫酸铝钾、硫酸亚铁、硫酸钠、含铁铝化合物等反应时，生成了具有活性的硫铝酸钙、铁铝酸钙、钾钠钙长石、碳酸钠盐等矿物质，提高非活性矿物质的界面活性指数。

具体地，所述硅酸盐选自硅酸铝、硅酸钾、硅酸钠、五水偏硅酸钠、硅酸钾钠、硅酸、二氧化硅粉、超细二氧化硅微粉中的一种或多种。硅酸盐在本发明中的重要作用是与非活性矿物质在一定温度和机械作用反应生成具有一定界面活性的硅酸钙、硅酸铝钙、硅酸二钙等矿物质，是具有活性的硅酸盐水泥石重要的组份。

具体地，所述增塑减水剂选自聚羧酸减水剂、萘磺酸盐减水剂、氨基磺酸盐减水剂、三聚氰胺减水剂、木质素减水剂、淀粉醚、纤维素醚、防裂抗蚀增塑剂、聚氧乙烯醚、磷酸三苯酚聚醚中的一种或多种。增塑减水剂在本发明中的重要作用是在非活性矿物质形成阴离子表面活性膜，增加非活性矿物离子的静电吸附能力，增加非活性离子氧化钙、氧化硅、氧化铝、氧化铁的化合反应能力，并起到静电吸附和排斥的作用，增加其分散的效果，减少掺水拌合时需水量，提高其施工性、密实性、稳定性及强度作用。

具体地，所述磷酸盐选自磷酸、磷酸钠、磷酸锌、磷铁粉、三聚磷酸钠中的一种或多种。磷酸盐在本发明中的主要作用是增加非活性矿物质中磷酸根阴离子的含量，为形成具有活性的矿物质起到催化和媒介作用，同时具有调节 PH 值的功能，并加速活性物质的生成。

具体地，所述醇胺盐选自三乙醇胺、三异丙醇胺、乙二胺、三乙胺中的一种或多种。醇胺盐在本发明中的重要作用是渗透到矿物质中加速矿物裂变，增加其易磨性。同时，能加速矿物质离子间的相互吸附和碱性离子与酸性离子的化合反应，以及溶解速度。当与活性离子作用时，反应生成致密的分子链，增加其密实性，减少其孔隙率和孔隙半径，提高构筑体的抗渗、防腐和抗冻性能，并能增加其强度值。

具体地，当所述 TK-JH 型矿物界面活性材料由重量百分比为 67～79%的含有硫酸盐、硅酸盐、磷酸盐的复合体、1～3%的醇胺盐和 20～30%的增塑减水剂组成时，所述复合体选自含三氧化二铝、二氧化硅、三氧化二铁、五氧化二磷综合指标＞90%的煤灰、煤渣、铝矿土、铁渣、磷渣、磷铁粉、硅灰、矿渣、火山灰石、硅砂、废弃砖石、水泥混凝土建筑垃圾、水玻璃中的一种或多种，经硫酸酸化处理，浓缩过滤的液体或进一步喷雾干燥的固体。

一种 TK-JH 型矿物界面活性材料的制备方法，包括以下步骤：

（a1）在混料釜中加入硫酸盐、硅酸盐或硅化合物、磷酸盐、增塑减水剂，在恒温 60～80℃的混料釜中混合 3～4 小时；

（a2）向上述混料釜中再加入醇胺盐，继续搅合 30～60 分钟，冷却至常温，即制得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料固体；再按 1:1 的比例，在固体中加入自来水（固体与水的比例为 1:1），在 25～45℃时充分溶解搅拌 1～3 小时聚合反应，即制得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料液体产品。

本发明的另一种制备方法如下：将含固量为35～45%的液体增塑剂，投入到反应釜中，在25～45℃的条件下充分搅拌时，加入水，然后依次加入硫酸盐、硅酸盐、磷酸盐、醇胺盐充分溶解聚合3～6h后，冷却至常温，即得到TK-JH型矿物界面活性（剂）材料液体产品，进一步喷雾干燥，即得固体产品。

另一种制备方法如下：

（b1）在溶解槽中加入煤灰、煤渣、铝矿土、铁渣、磷渣、磷铁粉、硅灰、火山灰石、矿渣、硅砂、废弃砖石、水泥混凝土建筑垃圾、水玻璃中的一种或多种，拌匀，加入硫酸，在60～90℃的条件下萃取反应4～8小时，经沉淀、过滤，即得含有硫酸盐、硅酸盐、磷酸盐的复合体；

（b2）再向复合体中加入增塑减水剂，在25～45℃的条件下进行聚合反应3～6小时，接着加入醇胺盐，继续聚合搅拌1～2小时，降温、冷却，即得TK-JH型矿物界面活性（剂）材料液剂；进一步喷雾干燥，即得TK-JH型矿物界面活性（剂）材料固体产品。

本发明可用于水泥制造公司作为掺合料石粉界面活性剂、现场混凝土砂浆站、粉磨厂用非活性矿物石粉等量或超量替代水泥熟料或水泥用量及粉煤灰、矿物掺合料等等。实际应用方法如下：将TK-JH型矿物界面活性（剂）材料均匀的喷洒在非活性矿物材料的表面，然后送入粉磨机粉磨熟化，从而使非活性矿物材料具有较高活性的活性矿物质。下面举例说明：

本发明在水泥制造公司的使用方法：在水泥熟料块粉磨时（温度为60-90℃左右），加入非活性的花岗岩、玄武岩、砂矿、铁矿石、石灰石块、火山灰石、废弃砖石、水泥石等，以及其他矿物材料，并在非活性矿物材料上，均匀的喷撒TK-JH型矿物界面活性（剂）材料粉（固）体或液体，然后与水泥熟料块按配比送入球磨机中粉磨至水泥产品的细度目数，即可出料、检测、入库。

本发明在现场混凝土砂浆中的使用方法：在混凝土或砂浆拌合站（厂）配制一台台时产量适当的粉磨机，将非活性矿物材料运送到粉磨机配料口，并在非活性矿物材料上均匀喷撒固体或液体 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料，然后送入温度在 60-90℃的粉磨机中，粉磨并熟化 30-60 分钟，使其细度目数达到 300-600 目，出机、检测、包装入库，或直接计量送入混凝土或砂浆拌制的配料储存系统内。

本发明在砂、石、矿、废旧矿物料场的使用方法：在有适量（1 万吨以上）非活性矿物料场安装破碎粉磨设备，在非活性矿物材料上均匀喷撒固体或液体 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料，送入温度在 60-90℃的粉磨机中粉磨 30-60 分钟，其细度目数达到 120-220 目时，即可出料检测、包装、入库，出售或送入水泥制品制造厂或现场拌制混凝土砂浆站使用。

本发明所述的非活性矿物材料，主要采用氧化钙、氧化硅、氧化铁和含有一定 MgO 的非活性矿物材料，如石灰石类、天然沸石、白云石、方解石、石英石、砂岩、黏岩、玄武岩、花岗岩、铁矿石、废弃建筑砖石、水泥石、火山灰石等。

本发明具有以下优点及有益效果：

（1）本发明所述的 TK-JHTK-JH 型矿物界面活性（剂）材料，广泛用于水泥制造公司，水泥制品公司、商品混凝土砂浆拌合站，现场基础建设工程中混凝土砂浆施工企业，各类砂石材料厂、以及非金属、非活性矿物开采场，混凝土砂浆建筑垃圾处理场。通过化学和物理机械改性方式，使非活性矿物反应生成具有一定或有较高活性的活性矿物质，在水泥制造公司用非活性矿物材料作为活性掺合料可替代节约水泥熟料 30-80%，其性能达到相同活性材料的技术性能。在水泥混凝土砂浆制品公司，用非活性矿物材料作为活性掺合料可替代节

约水泥用量 30-60%以上或替代全部粉煤灰矿碴粉的用量，其混凝土或砂浆性能与传统配比的材料性能更好。

（2）使用本发明的产品后，能使水泥的凝结时间、抗压和抗折强度、化学性能符合硅酸盐水泥和配制同等标号混凝土砂浆的技术性能指标；克服了硅酸盐水泥水化热高，对大体积水泥混凝土和炎热季节施工的混凝土工程最为适宜；克服了粉煤灰水泥、矿渣水泥、复合硅酸盐水泥水化热低、早期强度低的缺点，特别对低温和抢工期施工的工程最为有利，可加快工期，提早脱模，节约租赁费和人工费。同时对相对运输距离较远，掺合材料（煤灰、矿渣）紧缺和运输较偏远的施工工程，可以节约（大量的）运输费用，每吨可减少成本 80-800 元以上。

（3）本发明节能环保效果特别显著，从本发明的 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料的原料使用来看，主要是利用工业废料中的煤灰、矿渣、煤渣、磷渣、磷铁渣、锂渣、硅渣、铁渣、钢渣、火山灰石、废弃的建筑垃圾砖石和水泥石等作为主要原料，实现了废旧资源的综合利用，适用于循环经济发展；本发明在生产过程中不产生“三废”，不污染环境；本发明生产用水用电用煤量较少，每吨非活性矿物料生产能耗仅为水泥生产能耗的 10%，主要是化学和物理机械作用，不属高能耗、高污染的水泥产品和钢铁产品类似的生产型企业；本发明产品本身无毒无害、无气味释放，不污染环境；本发明由于充分利用废旧资源，生产工艺简单，时间短，能耗和劳动强度都低，其生产成本和产品成本很低，适合于所有企业应用于生产，降低材料成本，有利于推广运用；本发明掺用量低，掺用量为非活性矿物材料的 4-8%或更低，有利于长途距离运输、扩大运输半径；本发明原材料广泛，生产工艺简单，生产周期短，投资少，可在各地区就近建厂，节省费用，进一步降低成本。本发明的应用产生的节能环保最大的

优势是增加了经济和环保、社会效益，并且每使用一吨 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料，可节约或替代硅酸盐水泥熟料 20 吨以上，全国年产销水泥熟料约 20 亿吨，如按 30-50%取代（替代）水泥熟料，可使用 300-500 万吨高性能界面活性材料，节约（或减少生产）水泥熟料 6-10 亿吨；每年可减少矿产资源的开采量 9-15 亿吨（每吨水泥熟料需矿石 1.5 吨左右），节约煅烧水泥熟料的原煤 5000-8000 万吨（每吨水泥熟料需要原煤约 80 公斤），节约煅烧水泥熟料的用电量 30-40 亿度（每吨水泥熟料需用电 40-50 度左右），减少二氧化碳排放量 5-8 亿吨（每吨水泥熟料的煅烧释放二氧化碳约 800 公斤），减少水泥熟料生产劳动力用量 500 万至 800 万个。

（4）本发明用于水泥制造公司在二次粉末水泥产品时掺入，还能有效的提高 20-30%的台时产量，即在相同用电量和时间范围内，增加水泥产量 20-30%，与此同时节约了用电量和人工费。全国年产水泥 25 亿吨，每年可节约生产水泥用电量 200-300 亿度，人工费节约 80-100 亿元人民币。

（5）本发明的 TK-JHTK-JH 型矿物界面活性（剂）材料，用于水泥混凝土或砂浆工程中比传统硅酸盐水泥和煤灰、矿渣掺合料的耐久性能有一定或较明显的改善。其一是新拌混凝土或砂浆的工作性（流动性、分散性、坍落度）更稳定；其二是早期强度发展较好，后期强度不衰减；其三是构筑物塑性期和硬化期收缩率较低，对预防收缩引起的裂缝裂纹有较好的作用；其四是抗渗性能提高，由无机活性细集料的增加，填补了大量的空隙，减少了孔隙率，使之抗渗性能改变；其五是需水量减少，非活性无机细集料变为活性无机颗粒，只是化学键位的变化，加速了离子结合力，其离子颗粒内部本身很致密，空隙小于水泥石和粉煤灰玻璃空心珠或矿渣粉的硅钙离子，所以需水量相对减小，混凝土或砂浆更为致密，体积更稳定，对形态的改善更有利；其六是耐蚀性能提高，

非活性集料的增加即使是改性后，其活性提高相对于混凝土或砂浆中的活性水泥和煤灰、矿渣颗粒的抗蚀能力有更好的改善。机理是通过化学和物理界面离子键改性形成的水泥石，其化学键和内部结构没有变化，其致密和粘结强度、压碎强度比水泥熟料和煤灰、矿渣掺和料更优，对酸碱、碳化、冻融、磨蚀等耐久性能更优良。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步的说明，但本发明的实施方式并不限于此。

实施例 1

以制备 10000 升产品为例

制备 TK-JHTK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合去的液体产品和固体产品，其配比按照重量百分比计算，在反应器中投入硫酸 5000 公斤，升温至 80℃，在搅拌的情况下，依次投入粉煤灰 3000 公斤，硅灰 1000 公斤，磷渣 1000 公斤，萃取反应 6 小时后，经沉淀、分离、压滤，即得含有硫、铝、硅、磷酸盐混合物，其固体含量为 40-45%，在将混合液通过滴加方式均匀投入到已经溶解的含固量为 40%的聚醚增塑剂中，其配比为：混合液 50%即 5000 公斤，聚醚增塑剂液体为 4800 公斤，在充分搅拌且温度在 35℃的情况下聚合 4 小时后，加入 200 公斤三异丙醇胺，继续搅拌聚合 1.5 小时，降至常温，即得到 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料液体产品，进一步浓缩，喷雾干燥，即制得固体产品。

实施例 2

以制备 10000 升产品为例

制备 TK-JHTK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物的液体和固体产品，按重量百分比计算，在反应器中加入含固量为 45%的聚羧酸减水增塑剂 5000 公斤，

再加入 1500 公斤自来水，充分搅拌均匀，并使其温度控制在 45℃时，依次加入硫酸铝 1500 公斤,硫酸亚铁 1000 公斤,水玻璃 500 公斤,磷酸纳 300 公斤，三乙醇胺 200 公斤，充分溶解聚合反应 6 小时后，冷却至常温，即可检测，出料，计量，包装，入库，即得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物液体产品。进一步喷雾，干燥，即得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物固体产品。

实施例 3

以制备 10000 升产品为例

制备 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物的液体和固体产品，按重量百分比计算，在反应器中加入固体低铁硫酸铝 3000 公斤，硫酸铝钾 2200 公斤，超细硅微粉 2000 公斤，三聚氰胺减水增塑剂 1500 公斤，本质素磺酸钠 500 公斤，三聚磷酸钠 500 公斤，在 60℃的情况下，拌合熟化 4 小时，喷入二乙醇胺 300 公斤，在继续搅拌熟化 1 小时，冷却至常温，出料、检测、计量、入库，即得固体 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料，进一步按照重量百分比计算，加入等量自来水，即用固体产品 5000 公斤加入到 5000 公斤自来水中，充分搅拌溶解 2 小时后，即得 TK-JHTK-JH 型矿物界面活性（剂）材料液体产品。

实施例 4

以制备 10000 升产品为例

制备 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物的液体和固体产品，按重量百分比计算，在反应器中加入硫酸 2800 公斤，磷酸 200 公斤，依次加入铝矾土 2000 公斤，铁渣 1000 公斤，水玻璃 1000 公斤。在 80℃的情况下萃取反应 6 小时后，将滤液投入到放有含固量为 45%重量为 2800 公斤的萘系磺酸盐减水增塑剂中，在温度为 45℃的情况下，充分搅拌聚合 3 小时；再加入三乙醇胺 100 公斤，三异丙醇胺 100 公斤，在搅拌聚合 2 小时，即可出料、检测、包装、入库，

即得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物的液体，进一步喷雾干燥即得固体产品。

实施例 5

以制备 10000 升产品为例

制备 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物的液体和固体产品，按重量百分比计算，在反应器中加入液体硫酸铝 4000 公斤，在 60 ℃环境下搅拌，依次加入液体硫酸亚铁 700 公斤，磷酸 400 公斤，三乙醇胺 200 公斤、二乙醇胺 100 公斤，水玻璃 2000 公斤，木质素减水剂，聚合反应 8 小时，冷却至常温，出料、检测、包装、入库，即可出料、检测、包装、入库，即得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物的液体，进一步喷雾干燥即得固体产品。

实施例 6

TK-JH 型矿物界面活性(剂)材料组合物液体产品在水泥厂的一种应用方法：

按照重量计，在水泥制造公司的应用方法为：在非活性的石灰石（破碎之粒径为 20-60 毫米）表面进行均匀喷撒。配比为每 100 公斤石灰石喷撒 4 公斤 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料液剂，并与水泥熟料按配比拌匀送入球磨机中粉磨；非活性石灰石与水泥石料的配比为每 100 公斤水泥制品中，配入非活性石灰石 30-50 公斤，常用配比是 42.5 0 普通硅酸盐水泥配入非活性石灰石 40 公斤，45.5R 早强普通硅酸盐水泥配入石灰石 35 公斤，较低标号的水泥可掺入石灰石 45-50 公斤，掺入的石灰石或其他非活性矿物材料均为按其配比掺入了 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物的石灰石或其他非活性矿物材料。送入粉磨机中粉磨时间约为 30 分钟，细度目数满足水泥制品质量要求标准。

实施例 7

K-HZTK-JH 型矿物界面活性(剂)材料组合物固体产品在水泥厂的应用方法：

TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物固体产品的应用技术（方法）与液体产品相似，主要是其配比量为液体产品掺量的 50-80%，即每 100 公斤非活性玄武岩石掺入固体产品的数量为 2-3 公斤，掺入方法为均匀喷撒在玄武岩石表面拌匀后，一并送入粉磨机粉磨。方法与液体产品技术方法相同，磨细完备后，均需进行检测、计量、包装、入库或送入工程现场使用。

实施例 8

TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物夜体产品在水泥混凝土或砂浆制造站或非活性石料场的应用方法：

按照重量百分比计算，在水泥混凝土或砂浆制造站或非活性石料场的应用技术为：在水泥混凝土或砂浆制造站及非活性石料场安装一台拌和机和加热粉磨机，将非活性矿物材料（铁矿石或其他）经初破后送到现场站，按照每 100 公斤非活性材料均匀喷撒 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物液体 5 公斤或固体 3 公斤，拌合均匀后，送入 80℃的粉磨机中，粉磨 50 分钟并充分熟化后，其细度目数达到 200 目，出机、检测、计量，送入拌合站储料仓，即可配合检测使用。经 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物熟化（活化）的材料的参入量为替代胶凝材料总量的 20-50%，即高标号混凝土或砂浆替代量为 20-40%，低标号替代量为 30-50%，掺用方法为直接进入计量储存系统，按实验配比合格的数量计量掺入与混凝土或砂浆一并拌合使用。

实施例 9

TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物夜体产品在废弃建筑砖石、水泥石场的应用方法：

按照重量百分比计算，在废弃建筑砖石、水泥石场的应用技术为：在废弃建筑砖石、水泥石场安装一台拌和机和加热粉磨机，将非活性矿物材料（废弃

建筑砖石、水泥石或其他）经初破后送到现场站，按照每 100 公斤非活性材料均匀喷撒 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物液体 7 公斤或固体 5 公斤，拌合均匀后，送入 80℃的粉磨机中，粉磨 50 分钟并充分熟化后，其细度目数达到 200 目，出机、检测、计量，送入拌合站储料仓，即可配合检测使用。经 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物熟化（活化）的材料的参入量为替代胶凝材料总量的 30-60%，即高标号混凝土或砂浆替代量为 25-50%，低标号替代量为 30-60%，掺用方法为直接进入计量储存系统，按实验配比合格的数量计量掺入与混凝土或砂浆一并拌合使用。

实施例 10

TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物夜体产品在水泥混凝土砂浆中的应用方法：

按水泥混凝土或砂浆中胶凝材料总量百分比计算，每 100 公斤胶料加入 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料 1-3 公斤（固体或液体）。使用方法：在水泥混凝土或砂浆的配置时，与水泥和其他胶粉料、砂、石、水、外加剂一并加入拌合均匀即可。在普通或高性能混凝土砂浆中的使用目的是：①在相同设计配合比和施工环境情况下，能提高水泥混凝土、砂浆的早期强度 30-80%，后期强度 10-30%，有利于加快工期，节约工时和设备租赁费用；②在相同设计强度等级或质量标准时，可以减少水泥等胶凝材料的用量 20-30%，能降低高能耗高污染的水泥胶料量，以及由此产生对环境的污染，同时也节约了材料费用及生产成本，因为水泥胶料是混凝土或砂浆中成本费用最高的组份；③还能激发其非活性骨料及石料的表面活性，增加其活性水泥胶粉料与非活性集料表面化学的结合能力，从而提高其物理性能（强度和粘接力）。

本发明产品的性能指标如下：

TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料组合物的检测项目和技术要求，分为匀质性指标和物理性能指标，检测项和技术指标见表 1 和表 2。

表 1 TK-JH 固体和液体产品的匀质性指标检测项和技术指标

检测项目	单位	技术指标
含固量	%	≥40
碱含量	%	≤0.5
氯离子含量	%	≤0.01
pH 值	/	6.0±0.5
密度	g/m^3	≥1.08
硫酸钠含量	%	≤5.0
还原糖含量	%	≤5.0
砂浆减水率	%	≥12
细度（0.08mm 筛余量）	%	≤5.0
含水率	%	≤1.0

表 2 TK-JH 固体和液体产品物理性能检测项和技术指标

（水泥熟料掺入 TK-JH 石粉后的性能）

检测项目		单位	技术指标
细度		目	≥300
凝结时间	初凝	min	≥45
	终凝	h	≤10
安定性		沸煮法	合格
MgO 含量		%	≤5.0
SO_3 含量		%	≤4.0
抗压强度	3d	MPa	≥16.0
	28d		≥42.5

抗折强度	3d	MPa	≥4.0
	28d		≥6.5

备注：1、配比：水泥熟料为60%，活性石粉为35%，石膏为5%；2、水泥熟料3d强度：抗压/抗折=36.1/6.1，28d：63.1/10.0。

说明：掺入TK-JH型矿物界面活性（剂）材料的矿物料35%与60%的水泥熟料配置的水泥技术性能指标达到普通硅酸盐水泥42.5R技术标准。

表3 掺入非活性矿物界面活性材料后的石粉的技术性能

检测项目		单位	技术指标
细度（比表面积）		m^2/kg	≥500
需水量比		%	≤100
含水量		%	≤3.0
氯离子含量		%	≤0.06
三氧化硫含量		%	≤3.0
氧化镁含量		%	≤3.0
烧失量		%	≤5.0
活性指数	7d	%	≥80
	28d	%	≥100
抑制碱骨料反应	14d膨胀率降低值	%	≥30
抗氯离子渗透性	28d电通量之比	%	≤30

说明：在非活性矿物石粉中掺入高性能活性增强材料熟化后，其活性指数优于活性掺和料以一级煤灰性能指标，相似于磨细矿渣粉技术性能。

表4 水泥熟料与掺入35%的活性矿渣粉、一级粉煤灰、非活性石粉和65%水泥熟料混凝土与掺入不同掺合料的混凝土强度技术性能对比实验结果

检测项目 / 编号		水泥熟料（65%）	掺入掺合料			
			矿渣粉	粉煤灰	非活性石粉	TK-JH 石粉
抗压强度（MPa）	3d	28.9	20.5	17.5	10.1	21.8
	28d	63.0	46.1	42.5	30.5	48.9
抗折强度（MPa）	3d	6.1	4.5	4.1	3.0	6.0
	28d	9.5	7.1	6.8	4.5	8.3

表 5 普通水泥掺入矿物微粉、粉煤灰、非活性石粉和 TK-JH 石粉的混凝土技术性能对比试验（耐久性对比）

检测项目		指标值	实测值				
			普通砼	矿渣粉砼	粉煤灰砼	石粉砼	TK-JH 砼
泌水率比%		≤60	75	90	55	100	48
凝结时间	初凝（min）	≥45	280	380	390	351	395
	终凝（h）	≤10	5:30	8:00	8:30	7:30	8:20
塌落度（mm）	初始	≥200	190	205	210	180	225
	1 小时	≥160	120	170	185	120	220
抗压强度（MPa）	1d	≥12.0	15.0	10.0	8.0	6.0	18.0
	3d	≥21.0	22.0	18.0	15.0	13.0	24.8
	7d	≥33.0	33.5	31.0	27.0	23.5	33.1
	28d	≥38.0	42.0	38.5	36.9	31.0	41.3
收缩率比（%）28d		≤120	123	133	125	130	108
抗冻性（F）		≥100	80	55	50	31	150
耐磨蚀系数（K）		≥0.85	0.80	0.85	0.95	0.65	1.0
抗渗性（P）		≥8.0	8.0	6.0	8.5	4.5	12
抗冲强度比（%）		≥130	128	125	130	110	165
钢筋锈蚀性能		无锈蚀	无	无	无	无	无
抑制碱骨料反应 14d 膨胀率降低值		≥30%	-	5	10	-	30
抗氯离子渗透性		≤30%	-	-	-	-	30

28d 电通量之比						

备注：1、配比，基准混凝土为 C30, 42.5R 普硅水泥 380 公斤，砂子 781 公斤，水 160 公斤，聚羧酸减水剂 3.8 公斤；

2、其他组份为：掺 42.5R 普硅水泥 247 公斤，分别掺矿渣粉 133 公斤或粉煤灰 133 公斤，或掺非活性石粉 133 公斤，或掺 TK-JH 石粉 133 公斤，外加剂、砂、石及用水量不变；

3、实验对比结果显示 TK-JH 石粉综合性能优异，能满足耐久性混凝土技术性能要求。

表 6TK-JH 活性增强矿粉混凝土与普硅、矿渣、粉煤灰混凝土经济性能对比

（达到相同强度等级时的经济性能对比，以 C30 混凝土等级为例）

C30 砼材料品种（立方米用量 kg）	普通水泥砼	掺矿渣粉砼	掺粉煤灰砼	掺 TK-JH 石粉砼
42.5R 普通水泥	360	235	260	216
掺矿渣粉	-	145	-	-
掺二级粉煤灰	-	-	160	-
掺 TK-JH 活性石粉	-	-	-	144
石子	1096	1097	1099	1036
砂子	793	763	723	796
减水剂	3.6	4.0	4.5	3.6
每立方 C30 材料费（元）	303.26	289.12	290.03	242.84

备注：1、运输距离：每吨水泥运输距离算 200 公里，砂、石和 TK-JH 石粉运输距离为 30 公里；

2、材料到场价：水泥 500 元/吨，石子 50 元/吨，砂子 60 元/吨，TK-JH 石粉 100 元/吨，粉煤灰 250 元/吨，矿渣粉 330 元/吨，减水剂 5800 元/吨；

3、经济分析结果表明：TK-JH 活性增强石粉每立方 C30 混凝土，技术（施

工）性能相同时，比普通硅酸盐水泥混凝土节约材料费 60.42 元/立方米，降低率为 20%；比矿渣粉混凝土降低 46.26 元/立方米，降低率为 16%；比掺二级粉煤灰混凝土降低 47.19 元/立方米，降低率为 16%；

4、实际上 TK-JH 石粉，运输费用为 20 元/吨，电费、人工费、活性材料费为 50 元/吨，合计为 70 元/吨，这里计算为 100 元/吨，是考虑到各种因素变化导致成本上升在内。

表 7 TK-JH 石粉硅酸盐水泥中不同配比的技术性能

配比 TK-JH 石粉:C 熟料	凝结时间（min/h） 初凝/终凝	抗折强度（MPa） 3d/28d	抗压强度（MPa） 3d/28d
20:80	208/4:30	5.1/8.1	26.0/49.8
30:70	215/4:45	5.0/7.9	25.3/48.9
40:60	233/4:51	4.9/7.6	25.0/48.3
50:50	228/4:58	4.6/7.3	24.6/47.8
60:40	236/4:59	4.3/7.1	24.1/46.6
70:30	245/5:10	4.2/7.0	23.3/45.0
80:20	250/5:36	4.0/6.8	21.0/43.1
42.5 普通水泥	213/4:10	3.5/6.5	16.0/42.5

备注：1、TK-JH 石粉质量符合表二技术性能；C 熟料为硅酸盐水泥熟料，质量符合 CaO 含量 68.2%，强度值（MPa）：抗折（3d/28d）=6.3/9.1，抗压（3d/28d）=27.3/68.9；

2、试验方法：按配比制作胶料，按水泥标准方法进行检测。

应当说明的是，以上实施例仅用以说明而非限制本发明的技术方案，尽管参照上述实施例对本发明进行了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解：依然可以对本发明进行修改或者等同替换，而不脱离本发明的精神和范围的任

何修改或局部替换，其均应涵盖在本发明的权利要求范围中。

1. 一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述材料由重量百分比为 30～60%的硫酸盐、20～30%的硅酸盐、20～30%的增塑减水剂、3～6%的磷酸盐、1～3%的醇胺盐组成；或由重量百分比为 67～79%的含有硫酸盐、硅酸盐、磷酸盐的复合体、1～3%的醇胺盐和 20～30%的增塑减水剂组成；其中，上述两种方案中各原料的重量百分比之和为 100%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述硫酸盐选自硫酸铝、低铁硫酸铝、液体硫酸铝、硫酸钙、硫酸亚铁、硫酸钾、硫酸钠、硫代硫酸钠、硫酸铝钾中的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述硅酸盐选自硅酸铝、硅酸钙、硅酸钾、硅酸钠、五水偏硅酸钠、硅酸钾钠、硅酸、二氧化硅粉、超细二氧化硅微粉中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述增塑减水剂选自聚羧酸减水剂、萘磺酸盐减水剂、氨基磺酸盐减水剂、三聚氰胺减水剂、木质素减水剂、糊精淀粉减水剂、淀粉醚、纤维素醚、防裂抗蚀增塑剂、聚氧乙烯醚、磷酸三苯酚聚醚中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述磷酸盐选自磷酸、磷酸钠、磷酸锌、磷铁粉、三聚磷酸钠中的一种或多种。

6. 根据权利要求 1 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述醇胺盐选自三乙醇胺、三异丙醇胺、乙二胺、三乙胺中的一种或多种。

7. 根据权利要求 1 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，当所述 TK-JH 型矿物界面活性材料由重量百分比为 67～79%的含有硫酸盐、硅酸盐、磷酸盐的复合体、1～3%的醇胺盐和 20～30%的增塑减水剂组成时，所述复合体选自含三氧化二铝、二氧化硅、三氧化二铁、四氧化三铁、五氧化二磷综

合指标＞90%的煤灰、煤渣、铝矿土、铁渣、磷渣、磷铁渣、硅灰、矿渣、火山灰石、硅砂、废弃砖石、水泥混凝土建筑垃圾、水玻璃等工业及建筑废渣中的一种或多种，经硫酸酸化处理，浓缩过滤的液体或进一步喷雾干燥的固体。

8. 权利要求 1～6 任一项所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

（a1）在混料釜中加入硫酸盐、硅酸盐或硅化合物、磷酸盐、增塑减水剂，在恒温 60～80℃的混料釜中混合 3～4 小时；

（a2）向上述混料釜中再加入醇胺盐，继续搅合 30～60 分钟，冷却至常温，即制得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料固体；再在固体中加入水，在 25～45℃时充分溶解搅拌 1～3 小时聚合反应，即制得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料液体产品。

9. 权利要求 7 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

（b1）在溶解槽中加入煤灰、煤渣、铝矿土、铁渣、磷渣、磷铁渣、硅灰、火山灰石、矿渣、硅砂、废弃砖石、水泥混凝土建筑垃圾、水玻璃中的一种或多种，拌匀，加入硫酸，在 60～90℃的条件下萃取反应 4～8 小时，经沉淀、过滤，即得含有硫酸盐、铝酸盐、硅酸盐、磷酸盐的复合体；

（b2）再向复合体中加入增塑减水剂，在 25～45℃的条件下进行聚合反应 3～6 小时，接着加入醇胺盐，继续聚合搅拌 1～2 小时，降温、冷却，即得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料液剂；进一步喷雾干燥，即得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料固体产品。

10. 权利要求 1～7 任一项所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料的应用方法，其特征在于，包括以下步骤：将 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料均匀的

喷洒在非活性矿物材料的表面，然后送入粉磨机粉磨熟化，从而使非活性矿物材料具有较高活性的活性矿物质。

经修改的权利要求

国际局收到日：2015年11月10日(10.11.2015)

1. 一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述材料由重量百分比为 30～60%的硫酸盐、20～30%的硅酸盐、20～30%的增塑减水剂、3～6%的磷酸盐、1～3%的醇胺盐组成；其中，各原料的重量百分比之和为 100%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述硫酸盐选自硫酸铝、低铁硫酸铝、液体硫酸铝、硫酸钙、硫酸亚铁、硫酸钾、硫酸钠、硫代硫酸钠、硫酸铝钾中的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述硅酸盐选自硅酸铝、硅酸钙、硅酸钾、硅酸钠、五水偏硅酸钠、硅酸钾钠、硅酸、二氧化硅粉、超细二氧化硅微粉中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述增塑减水剂选自聚羧酸减水剂、萘磺酸盐减水剂、氨基磺酸盐减水剂、三聚氰胺减水剂、木质素减水剂、糊精淀粉减水剂、淀粉醚、纤维素醚、防裂抗蚀增塑剂、聚氧乙烯醚、磷酸三苯酚聚醚中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述磷酸盐选自磷酸、磷酸钠、磷酸锌、磷铁粉、三聚磷酸钠中的一种或多种。

6. 根据权利要求 1 所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料，其特征在于，所述醇胺盐选自三乙醇胺、三异丙醇胺、乙二胺、三乙胺中的一种或多种。

7. 权利要求 1～6 任一项所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

（a1）在混料釜中加入硫酸盐、硅酸盐或硅化合物、磷酸盐、增塑减水剂，在恒温 60～80℃的混料釜中混合 3～4 小时；

（a2）向上述混料釜中再加入醇胺盐，继续搅合 30～60 分钟，冷却至常温，即制得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料固体；再在固体中加入水，在 25～45℃

时充分溶解搅拌 1～3 小时聚合反应，即制得 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料液体产品。

8. 权利要求 1～6 任一项所述的一种 TK-JH 型矿物界面活性材料的应用方法，其特征在于，包括以下步骤：将 TK-JH 型矿物界面活性（剂）材料均匀的喷洒在非活性矿物材料的表面，然后送入粉磨机粉磨熟化，从而使非活性矿物材料具有较高活性的活性矿物质。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/001114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 24/32 (2006.01) i; C04B 24/24 (2006.01) i; C04B 24/18 (2006.01) i; C04B 24/20 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B 24/-; 26/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, Elsevier Science; CNABS, CNKI, SUPERSTAR DIGITAL LIBRARY: interface, sulfuric acid, silicic acid, phosphoric acid, cement, concrete, additive, surface, mix, blend, sulfate, sulphate, silicate, phosphate, surfactant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RUAN, Chengxiang; editor in chief, "Concrete Admixtures and Their Engineering Application", JIANGXI SCIENCE & TECHNOLOGY PRESS, first edition, first printing, vol. ---, no. ---, 31 December 2008 (31.12.2008), ISSN: ISBN 978-7-5390-3440-9, pages 53-80, 81-133, 134-234, 263-290, 372-373 and 412-414	1 (part)-6, 8 and 10
A	CN 102249591 A (CHINA STATE CONSTRUCTION READY MIX CONCRETE TIANJIN CO., LTD. et al.), 23 November 2011 (23.11.2011), the whole document	1 (part)-6, 8 and 10
A	CN 101182164 A (YAN, Yun et al.), 21 May 2008 (21.05.2008), the whole document	1 (part)-6, 8 and10
A	CN 103145354 A (HENAN AGRICULTURAL UNIVERSITY), 12 June 2013 (12.06.2013), the whole document	1 (part)-6, 8 and 10
A	CN 1101018 A (SHANDONG INSTITUTE OF MINING AND TECHNOLOGY), 05 April 1995 (05.04.1995), the whole document	1 (part)-6, 8 and 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 July 2015 (29.07.2015)	**21 August 2015 (21.08.2015)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **XU, Dongyong** Telephone No.: (86-10) **62084852**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/001114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1390799 A (SHANGHAI TUNNEL ENGINEERING CO., LTD.), 15 January 2003 (15.01.2003), the whole document	1 (part)-6, 8 and 10
A	SHI, Huisheng et al., "Research Advance on Activation and Mechanism of Steel Slag Activity", FLY ASH COMPREHENSIVE UTILIZATION, vol. ---, no. 1, 31 December 2011 (31.12.2011), ISSN: ISSN 1005-8249, pages 48-53	1 (part)-6, 8 and 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/001114

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

[1] 1. Claim 1 sets forth a TK-JH type mineral interface active material, which contains two technical solutions, i.e.

[2] solution 1: said material is composed of sulphate, silicate, a plastification and water reducing agent, phosphate and alkylol amine salt; and

[3] solution 2: said material is composed of a complex containing sulphate, silicate and phosphate, alkylol amine salt and a plastification and water reducing agent.

[4] However, it can be seen from claims 7 and 9, and paragraph 4 of page 4 and paragraph 2 of page 5 of the description in the present application that said complex can be used only after undergoing a sulfuric acid acidation treatment. It can be determined therefrom that said complex cannot be directly used as a mineral interface active material. It can also be determined that since sulphate is strong acid, said complex will perform a complex chemical reaction with the sulphate; and there must be an extremely large difference between a treated product and an original complex in a chemical composition and a crystalline state (a mineral composition) (furthermore, as stated in the present application, said complex is from industrial and building waste residue, and then it is more difficult to determine the chemical composition and crystalline state of the product thereof after the acid treatment). It is known that in cement concretes, a plastification and water reducing agent is a common admixture, and alkylol amine salt is also a common admixture (for example, triethanolamine is used as a dense penetration-resistant agent). It can be seen therefrom that solution 1 and solution 2 of claim 1 do not share the same or corresponding special technical feature therebetweeb, hence said solutions do not fall within a single general inventive concept, and lack unity of invention and do not comply with the requirements of PCT Rule 13.1.

[5] The present application further contains three independent method claims, wherein claims 8 and 9 relate to a preparation method, i.e.

[6] claim 8: a preparation method for taking sulphate, silicate or a silicon compound, a plastification and water reducing agent, phosphate and alkylol amine salt as raw materials; and

[7] claim 9: a preparation method for taking said complex, a plastification and water reducing agent and alkylol amine salt as raw materials.

[8] It can be seen from the above-mentioned analysis that claim 8 and solution 2 of claim 1, and claim 9 and solution 2 of claim 1 also lack unity of invention therebetween, and do not comply with the requirements of PCT Article 13.1. Since raw materials are different, steps of preparation methods are also quite different; therefore, claim 8 and claim 9 do not share the same or corresponding special technical features therebetween, hence said claims lack unity of invention and do not comply with the requirements of PCT Rule 13.1.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/001114

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102249591 A	23 November 2011	None	
CN 101182164 A	21 May 2008	None	
CN 103145354 A	12 June 2013	None	
CN 1101018 A	05 April 1995	None	
CN 1390799 A	15 January 2003	CN 1193953 C	23 March 2005

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2014/001114

A. 主题的分类

C04B 24/32(2006.01)i; C04B 24/24(2006.01)i; C04B 24/18(2006.01)i; C04B 24/20(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C04B 24/-; 26/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

WPI、EPODOC、Elsevier Science；CNABS、CNKI、超星科技数字图书馆：水泥、混凝土、外加剂、界面、表面、掺合、混合、硫酸、硅酸、磷酸、表面活性剂；cement、concrete、additive、surface、mix、blend、sulfate、sulphate、silicate、phosphate、surfactant

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	阮承祥主编. "《混凝土外加剂及其工程应用》" 江西科学技术出版社 第一版 第一次印刷, 第---卷，第---期，2008年 12月 31日 (2008-12-31), ISSN: ISBN 978-7-5390-3440-9, 第53－80、81－133、134－234、263－290、372－373和412－414页	1（部分）－6、8和10
A	CN 102249591 A (中建商品混凝土天津有限公司 等) 2011年 11月 23日 (2011-11-23) 全文	1（部分）－6、8和10
A	CN 101182164 A (严云 等) 2008年 5月 21日 (2008-05-21) 全文	1（部分）－6、8和10
A	CN 103145354 A (河南农业大学) 2013年 6月 12日 (2013-06-12) 全文	1（部分）－6、8和10
A	CN 1101018 A (山东矿业学院) 1995年 4月 5日 (1995-04-05) 全文	1（部分）－6、8和10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）
"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件
"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件
"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性
"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2015年 7月 29日	2015年 8月 21日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451	受权官员 徐东勇 电话号码 (86-10)62084852

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2014/001114

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 1390799 A（上海隧道工程股份有限公司）2003年 1月 15日 (2003 - 01 - 15) 全文	1（部分）—6、8和10
A	施惠生 等. "钢渣活性激发及其机理的研究进展" 粉煤灰综合利用, 第一一卷, 第1期, 2011年 12月 31日 (2011 - 12 - 31), ISSN: ISSN 1005-8249, 第48—53页	1（部分）—6、8和10

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2014/001114

第III栏　　缺乏发明单一性的意见(续第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明，即：

[1] 1、权利要求1要求保护一种TK-JH型矿物界面活性材料，其中包含两项技术方案，即，

[2] 方案1：所述材料由硫酸盐、硅酸盐、增塑减水剂、磷酸盐和醇胺盐组成；

[3] 方案2：所述材料由含有硫酸盐、硅酸盐和磷酸盐的复合体、醇胺盐和增塑减水剂组成。

[4] 然而，由本申请的权利要求7和9以及说明书第4页第4段和第5页第2段所知，所述复合体必须经硫酸酸化处理后才能使用，由此可以确定：所述复合体无法直接作为矿物界面活性材料使用。还可以确定的是，由于硫酸是强酸，所述复合体会与硫酸发生复杂的化学反应，其处理后的产物在化学组成和结晶状态（矿物组成）上必然与原复合体有非常大的差异（而且，根据本申请所述，所述复合体来自工业及建筑废渣，则其酸处理产物的化学组成和结晶状态更是难以确定）。已知，在水泥混凝土中，增塑减水剂是一种常用的外加剂，而醇胺盐也是常用的外加剂（如三乙醇胺用作密实抗渗剂）。由此可见，权利要求1的方案1与方案2之间并不存在相同或相应的特定技术特征，所以，它们不属于一个总的发明构思，不具备单一性，不符合PCT 条约13（1）的规定。

[5] 本申请还包含三项方法独立权利要求，其中权利要求8和9为制备方法，即，

[6] 权利要求8：一种制备方法，以硫酸盐、硅酸盐或硅化合物、增塑减水剂、磷酸盐和醇胺盐为原料；

[7] 权利要求9：一种制备方法，以所述复合体、增塑减水剂和醇胺盐为原料。

[8] 由以上分析可知，权利要求8与权利要求1的方案2、权利要求9与权利要求1的方案2之间也不具备单一性，不符合PCT条约13（1）的规定。由于原料不同，所以制备方法的步骤也大相径庭，因此权利要求8与权利要求9之间也不存在相同或相应的特定技术特征，所以不具备单一性，不符合PCT条约13（1）的规定。

1. ☐ 由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费，本国际检索报告涉及全部可作检索的权利要求。

2. ☐ 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索，本单位未通知缴纳任何加费。

3. ☐ 由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费，本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求，具体地说，是权利要求：

4. ☑ 申请人未按时缴纳被要求缴纳的附加检索费。因此，本国际检索报告仅涉及权利要求书中首先提及的发明；包含该发明的权利要求是： 1（部分）—6、8和10

对异议的意见

☐ 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，适用时，缴纳了异议费。

☐ 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，但未在通知书规定的时间期限内缴纳异议费。

☐ 缴纳附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2014/001114

检索报告引用的专利文件	公布日（年/月/日）	同族专利	公布日（年/月/日）
CN 102249591 A	2011年 11月 23日	无	
CN 101182164 A	2008年 5月 21日	无	
CN 103145354 A	2013年 6月 12日	无	
CN 1101018 A	1995年 4月 5日	无	
CN 1390799 A	2003年 1月 15日	CN 1193953 C	2005年 3月 23日