



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94108852.9

[51]Int.CI⁶

[43]公开日 1995 年 12 月 27 日

C04B 28 / 24

[22]申请日 94.6.3

[71]申请人 维克托·阿历山大·米勒斯

地址 瑞士苏黎世

[72]发明人 维克托·阿历山大·米勒斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

C04B 28 / 04 C04B 14 / 22

C04B 14 / 38 C04B 22 / 16

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 含硅物质的制备方法以及由此制备的物质

[57]摘要

本发明的主导思想在于不仅在分散剂中交联固态分散相,而且使用该固态分散相作为超级基质,以嵌入大颗粒,最终使分散剂化学凝固,但是要添加如此过剩的凝固剂,使预产物与后来添加的分散剂一起转变成所需的材料。

为此,调配由填料大颗粒和溶胶氧化物(交联物质)和用来促进超基质形成的缓冲剂组成的基体并处理。此外,该基体是具染色性的,所以能获得较大的性质改变。这种改变是通过将变性混合物加入到基体中实现的。

1. 基于溶胶氧化物、聚硅酸盐和填料的固态无机材料或半成品的制备方法,其中除了包括在分散剂中交联固态分散相之外,还使用固态分散相作为超级基质,以便将大颗粒以填料形式嵌入,使低于化学计量的化散剂凝固,由此,该产物是具有反应性但可贮存的,可以通过进一步添加分散剂使之完全反应,得到固态无机材料。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于调配由填料性大颗粒和溶胶氧化物(交联物质)和用以促进形成超级基质缓冲剂组成的基质主体并处理,如果需要改变材料性质,则向基体中加入改性混合物,在后面的水化,均衡,凝固和稳定方法步骤中,将基体转变成所要求的可反应的材料前体。

3. 根据权利要求2的方法,其特征在于用来改变基体性质的改性混合物是由一种或多种预混料制备的。

4. 根据权利要求3的方法,其特征在于预混料具有酸性或碱性组如磷酸或硼酸或氢氧化物或碳酸盐或将具有酸性或碱性的组份与预混料混合。

5. 根据权利要求2,3或4之一的方法,其特征在于将未溶胶化的氧化物如氧化硅(热解的硅酸,气相二氧化硅)加入到硅溶胶中,以提高溶胶氧化物含量,并通过溶胶化延迟胶凝。

6. 根据权利要求2—5之一的方法,其特征在于在添加时,为了得到基体的着色组份,添加一种在一段时间之后可引起组份着色的酸。

7. 根据权利要求2—6之一的方法, 其特征在于在具有改性混合物的基体中通过添加水化剂凝固分散剂。

8. 根据权利要求7的方法, 其特征在于将含凝固分散剂的混合物与进一步的水化剂和氢氧化物或碳酸盐混合, 从而使其变成可反应的和可贮存的。

9. 根据权利要求7和/或8的方法, 其特征在于水化剂是一种硅酸盐(硅酸钾或硅酸钠)或水泥如白水泥, 波特兰水泥。

10. 根据权利要求8的方法, 其特征在于碳酸盐是单一的碳酸钙, 碳酸镁, 碳酸铝, 碳酸钛, 碳酸锆或其碳酸氢盐或其混合物。

11. 根据权利要求8的方法, 其特征在于氢氧化物是单一的氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钛、氢氧化锆或其混合物。

12. 根据权利要求1—11之一的方法, 其特征在于将预混料, 改性混合物或着色的基体金属盐混合。

13. 根据权利要求1—11之一的方法, 其特征在于将预混料, 改性混合物或着色的基体无机物质混合。

14. 根据权利要求12的方法, 其特征在于金属盐是Al-, Fe-, Cu-, Cr-, Co盐, 金属盐是以硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物等形式加入的。

15. 根据权利要求13的方法, 其特征在于无机物质是尖晶石, 天青石、孔雀石、蔷薇辉石、绿松石、最好以细粉末形式使用。

16. 根据权利要求1, 2或3的方法, 其特征在于填料是由硼硅酸盐玻璃, 石英玻璃或玻璃砂或铸造用砂或矿物砂子或氧化铝或一种有机或无机纤维材料或两种或多种这些填料的混合物组成。

17. 权利要求1—16所述方法之一制备的产品。

18. 根据权利要求17的产品, 其特征在于是一种半成品, 该半成

品可以通过添加分散剂被处理成时效硬化的材料。

19. 根据权利要求18的产品，其特征在于该产品是一种已硬化的材料。

含硅物质的制备方法以及由此制备的物质

本发明涉及无机材料以及基于填料,溶胶氧化物,聚硅酸盐和染色剂(需要时)的组成。

许多材料在胶体化学尤其是溶胶凝胶技术中是已知的。由该材料可解决完全特殊的问题。中心问题是可由液态组份生产固态的本身交联的材料。在通常的分散剂,如溶胶中分散相是可以相对自由移动的,而在凝胶中则不行,因为颗粒彼此网状地相互结合,因而很难相互移动。溶胶凝胶法的要点是游离分散相和交联分散相之间的转变。一般,溶胶转变成凝胶材料是不可逆的,分散的固态成份呈网状或蜂巢状分散在分散剂中,通常是水中,为了获得固态交联的材料,可加热分散剂。

难点是除去分散剂,最终将凝胶转变成所述材料。但是人们很希望无须这么做,就是将分散剂尽可能地包含在材料中。有利的是这应该没有附加的工艺步骤即可实现,完全无须使用能耗极大的步骤如燃烧,煅烧等等。

本文提出的无机改性氧化物(发明者简称为AMOXIDE)的制造方法用来在低温如室温下制备坚硬、交联、分层、透明的或结晶发光的多组份半成品或材料,这进一步有益地丰富了本领域的现有技术。

权利要求限定的本发明在于如何获得可进一步加工成材料的

半成品。人们能由此得到有多种用途的无机材料,可以大批量地生产该材料。

本发明的主导思想是,不仅在分散剂中交联固态分散相,而且使用固态分散相作为超级基质(Übermatrix),以嵌入大颗粒,最终分散剂化学凝固在该材料中。但是添加如此过剩的凝固剂,使粗产物可与后来添加的分散剂一起转变成所需的材料。结果得到可贮存但总是仍旧能反应的中间产物,它与分散剂(通常是水)混合,反应完成后得到最终产物。

为此,由填料状的大颗粒和溶胶氧化物,聚硅酸盐(交联物质)和用来形成超级基质的缓冲剂配制基质主体并处理。此外,该基质主体是具染色性的,所以能获得较大的性质改变。这种改变是通过将变性混合物加入到基体中实现的。按下述两个工艺步骤将针对所要求的目的而改性的基体转变成所要求的半成品。水化和均衡工艺步骤及随后的凝固和稳定工艺步骤。在随后的一段时间内,使仍具反应性的半成品反应成最终的材料,方法是向半成品中加入分散剂,发生最终反应。反应是低温(150°C 以下,绝大多数情况下甚至在 100°C 以下)下进行。

下面将借助于第一个定性基本实例更详细地讨论其原理,然后借助于一个定量基本实例使其原理可重复实现,接着按上述分类讨论适于制造这种材料的物质,最后介绍几个由实验得出的实例。

定性基本实例:

组份A: (填料部分) 包括填料如玻璃砂(碎玻璃),在某些情况下

与韧性纤维(碳纤维, Kevlar, 石棉, 玻璃纤维等)混合。根据所要制备的材料, 这些颗粒可大可小, 该颗粒应明显地(多倍地) 超过对于基质所使用的分散剂的胶体粒子限度。

组份B: (反应部分) 包括一种单一或与溶胶氧化物如硅溶胶, 铝溶胶, 钛溶胶, 锆溶胶等混合的酸, 其中溶胶的氧化物含量应尽可能高。为了形成反应产物, 加入固态酸如硼酸。浓的原磷酸用作酸性反应介质, 并将部分未溶胶化的氧化物如硅氧化物(热解的硅酸、气相二氧化硅) 加入到硅溶胶中, 以提高溶胶氧化物含量。此外, 溶胶化(Aufsolierung)起凝胶抑制剂作用(为了更好地贮存)。 在所有情况下, 均可向组份B中加入染料或颜料(组份B'), 尤其是包括两种组份的染料或颜料, 一种组分在这里加入, 另一种组份在组份V中加入。

组份C: (缓冲剂部分) 溶胶氧化物与聚硅酸盐例如以1:1比率组成的混合物, 与作为解聚剂的1%金属氧化物(Al, Ti, Zr等)混合。这里也试图进行一种溶胶化(Aufsolierung)。 聚硅酸盐是一种起强碱作用的组份。

为了进一步改性最终产物, 将填料(组份A), 反应部分(组份B)和缓冲剂部分(组份C)形成基质主体(ABC)。 添加到该基体中的一种变性混合物的制备方法如下:

组分V: (变性部分) 由一种或多种以下提出的预混合物制备。该混合物包含金属盐形式的染色剂, 如铝盐, 铁盐, 铜盐, 铬盐等。这些物质或者通过加入基体中的变性混合物加入, 或者通过组份B加入。

预混料V1: 如用作溶胶氧化物的物质如硅酸钾、三硅酸钾和如

Al、Si、Ti、Zr与硼酸的金属氧化物。也包括氢氧化物,特别是氢氧化锆,氢氧化钙或水泥(与硼酸)。

预混料V2:将另一种溶胶氧化物与磷酸和硼酸的混合物混合,溶胶氧化物如锆、铝、钛、硅的溶胶氧化物(或者确切地说,将两种或三种这种氧化物(变性)分开混合的混合物)。

变性混合物:将两种预混料V1和V2混合制备组份V和(必要时,还可加入一种固态酸如硼酸)加入氢氧化物如锆氢氧化物,钙氢氧化物等,本发明中如氢氧化锆,并且充分地混合,很好地均化。得到无色、淡色或有色混合物,为了达到上述目的,向基体中加入该混合物。制备改性混合物视填料而定。

下文将3种组份A,B,C相互混合成一种基体,并用组份V改性:基体的形成:

用组份B或B'完全润湿组份A,以得到湿砂子状的稠度(在添加时,为了得到着色组份B',应注意停留时间,使之产生着色或者说化学反应。在B中没有酸添加物,就不会产生着色反应)。在必要的停留时间之后,保持得到的湿砂稠度,加入组份C。将组份C倒入“湿砂”中并充分地混合。为了避免形成结块,可使混合物通过筛子。类似地,保持湿粉末的稠度,但使之倾向于胶凝,形成超基质,而且是松散的,应尽可能快地进一步处理。

基体的改性:

将所得到的基体(湿的、松散的)与改性混合物混合,形成几乎干燥的粉末。在改性混合物中,各组份已由分散剂粘接。为了粉碎可能有的结块使混合物均匀。首先使所得到的粉末过筛。使所得到的混合物静置约1~5小时/ n 。随着分散剂的粘接(水合时间,水

化),粉末越来越干燥。所得到的干燥粉末状混合物(具有各种颗粒大小)还不能贮存,应该在可利用的一段时间内继续处理。还必须继续促进并最终完成分散剂的进入。

水化和均衡:

用水化剂(原始物质)如硅酸盐“涂沫”(水化)改性的基体。充分地混合混合物,这时该混合物可感受到较热。在混合时继续浇入聚硅酸盐和溶胶氧化物(均衡)。继续进行混合直到得到干粉末。在浇入溶胶氧化物和聚硅酸盐时热度增加。硅酸盐(可能)起水结合剂(水化)作用。在该操作过程之后形成干燥的粉末,便还不是能贮存的粉末。

凝固和稳定作用:

本发明的目的是制备一种具有反应性且稳定的产物。下一步进入稳定阶段。继续处理如此制备的粉末。这时干燥的粉末包含过剩的结合水,继续添加硅酸盐使之水化。在混合硅酸盐时再一次产生热,粉末的润湿增加,变得粘糊糊的。在再一次转变成干粉末状的稠度之前,添加氢氧化物的(凝固的,尽可能催化的)物质如Ca,Al,Mg,Zr等的氢氧化物,并且用力搅拌直到得到相同的颗粒。由此得到带有剩余水化剂的稳定的反应性最终产物,它在以后的一个步骤中,可通过添加分散剂而转变成相应的材料。如果想得到该材料,当然也可以在这里进行最后的步骤。但是这里的意义在于,可加水搅拌该半成品颗粒,可以任何方式使用,然后在室温下将其硬化成层或块或压延板。

定量的基本实例:

组份A: 300g玻璃砂(碎玻璃),在某些情况下带有韧性纤维(碳

纤维、Kevlar、石棉、玻璃纤维等)。

组份B:将 25g 的混合物 [100g 硅溶胶 (如取自 Bayer — Leverkusen的Levasol200/40%) 或溶胶氧化物如氧化硅溶胶, 氧化铝溶胶, (市场上买不到的氧化钛溶胶,氧化锆溶胶) 的混合物,这里, 硅溶胶(氧化硅溶胶)的硅含量优选50%或更高], 与5g浓的原磷酸与硼酸(比率为100:30g)混合。为了缓冲加入硼酸, 部分起加速胶凝作用。也可以使用其它缓冲剂如氧化铝、氧化锆(Degussa)或者其它氧化物。不添加硼酸,胶凝就会滞后。

组份C: 25g溶胶氧化物(此处,硅溶胶40%,硅溶胶50% 时混合物会沉淀)与聚硅酸锂(Van Baerle,Münchenstein BL,Schweiz)以1:1的比率的混合物,(另外,可加入0.5~1%的一种氧化物(Al,Ti, Zr等)作为解聚剂)。

预混料V1: 将100g硅酸钾或三硅酸钾和5g氧化铝,10g硼酸(或者氢氧化锆(MEL Magnesium Electrode Ltd,Manchester GB), 氢氧化钙)彼此混合,在某些情况下,加入无机颜料(类晶石,天青石(如Van Baerle等)或者铝、铁、铜、铬、钴、锰等的金属盐的颜料添加物。

预混料V2: 将原磷酸混合物(比率为100:5g)中50g硅溶胶50%与硼酸(比率为100:30g)混合。

组份V: 将两种预混料V1和V2混合,完全干燥,再次(充分的)混合,使之很好的均匀化,加入10~20g碳酸盐如碳酸钙,碳酸锆(MEL)等(或氢氧化物如氢氧化钙,氢氧化锆等),并再次很好地混合。

下面是将3种组份A,B,C混合成基体:

用组份B或B' (25g)完全润湿组份A(300g), 得到一种湿砂状的

稠度(对B'注意停留时间,使其产生染色或者说化学反应。在B中没有酸添加物就不产生着色反应)。在必要的停留时间之后,保持得到的湿砂稠度,加入组份C(25g)。将组份C倒入“湿砂”中,并充分地混合。为了避免形成结块,可使混合物通过筛子。类似地,保持湿粉末的稠度,但使之倾向于胶凝,而且是松散的并应继续处理。

将得到的350gA,B,C(湿的,松散的)的混合物与组份V(80g干粉末)混合,由此得到几乎干燥的粉末。在某些情况下,为了粉碎结块,使混合物均匀,首先筛所得到的粉末。使所得到的430g混合物静置约1~5小时/ n 。粉末变得越来越干燥(水结合时间,水化)。得到的干燥粉末状混合物(具有各种颗粒大小)还不能贮存,还就在可利用的时间内继续处理。

将430g上述制备的混合物与20g硅酸钠(粉末状)混合并“反应”。这些是通过充分混合而发生的,这时可感觉到混合物变热。在混合时连续加入50g溶胶氧化物—聚硅酸盐(聚硅酸锂)(比率为3:1)(均衡剂)。继续进行混合直到得到干燥的粉末。在添加溶胶氧化物时热量增加。硅酸盐(可能)用作水结合剂(水化)。在该操作过程之后,得到500g干燥的粉末。为了获得松散的颗粒,在处理前,将获得的混合料通过筛子筛选。

按下述方式将获得的500g混合物继续处理。该干燥的粉末包含结合水,通过再添加20g硅酸盐使其进一步水化。在混合硅酸盐时产生热,粉末变得润湿并且粘糊糊的。在将粉末再次干燥使之转变成粉末状稠度之前,添加50~60g羟基化物质如氢氧化物和/或碳酸盐,确切地说为Ca,Al,Mg,Zr 等的碳酸氢盐或羟基化物质与水泥的结合物,并用力搅拌,直到得到一致的颗粒。得到约600g的最终

产物。

最终产物是可贮存的,但必须防潮湿。根据不同的着色可为各种颜色的颗粒,根据基本物质(即石英砂,玻璃粉等)可为闪光或无光泽的颗粒,可用水搅拌该颗粒。视浆状到可流动的稠度而定,可涂敷、填充、压延、浇注或喷射该物料。将该物料浇在或以任何方式涂在一个表面上如玻璃、金属、陶瓷、混凝土或木材上,粘附该物料,在空气中室温下反应成一种干燥、硬质,摸上去有矿物感的层。该反应产物是耐水的、韧性的、硬质的、耐机械作用的,也可用作石胶或无机胶粘剂。其应用性肯定是无限的。

将固态和液态硅酸盐的各种添加物与金属氧化物和金属氢氧化物结合,可带来各种效果如:氧化铝:使层变脆,容易出现收缩裂缝,交联成块,表面粗糙;

氧化钛:通过着色和均匀结合来区分,成为易脆、硬质层。交联成聚集体,表面中等粗糙。

氧化硅:易于抑制反应过程,但使层均匀;

氧化锆:少量收缩裂缝,PH值和结晶之间平衡良好,易于着色。

上述现象在改性实验时可观察到。这纯粹是经验性解释。

分组:

基体组份:

A: 硼硅酸盐玻璃、玻璃砂、铸造用砂、无机砂、硼硅酸盐、有机和无机纤维材料,石英砂,氧化铝(白刚玉):

B: 磷酸,硼酸和在某些下的溶胶氧化物如氧化硅溶胶(硅溶胶)。

氧化铝溶胶,氧化钛溶胶,氧化锆溶胶,及其有待溶胶化的干氧化物、碱式醋酸锆、高岭土。

C:溶胶氧化物和溶解在碱性氢氧化物中的溶胶氧化物,聚硅酸盐(钠水玻璃、钾水玻璃)如聚硅酸锂。

基体的改性(用组份V):

将硅酸钠、硅酸钾、碳酸氢钙、碳酸锆,碳酸钛或硅、铝、钛、锆的氢氧化物和氧化物相互混合。加入无机颜料或颜料如金属盐如铝、铁、铜、铬的硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物等以着色。

预混料(一些实例):

预混料V1:将100g硅酸钾,10g硼酸相互混合→干的预混料。

预混料V2:将每5g锆、铝、钛、硅等的氧化物或每2.5~5g的上述两种不同的氧化物相互混合(并且加入V1)→干的预混料。

预混料V3:将100g碱式硅溶胶40%(如Levasil, Bayer — Leverkusen)与5~10g磷酸和硼酸(比率为100:30g)的组份混合。该混合物比V6的碱性弱,适合于做填料,该填料具有弱的耐碱性如玻璃砂等→湿的酸性预混料。

预混料V4:将100g碱式硅溶胶40%与5g磷酸组份混合,得到一种酸性范围内的混合物,其优点是阻止凝固→湿的酸性预混料。

预混料V5:3份碱式硅溶胶40%和1份聚碱酸锂的50g混合物(用作预混料V3和V4混合的缓冲剂)→湿的碱性预混料。

预混料V6:将200g碱式硅溶胶540%与5g氧化铝和10g碳酸氢钙的组份混合。该混合物是碱性的,是很好的无机填料,但不适合于玻璃砂→湿的碱性预混料。

预混料V7:将10—20g氢氧化钙(氢氧化锆)在干燥状态下加到

可混合的预混料V1—V5中并充分地混合→干的预混料。

预混料V8:将100g三硅酸钾与10g氢氧化锆、50g 碱式硅溶胶40%与5g原磷酸混合的组份充分地混合,干燥8—12小时,由于结块使之通过一个细的筛子。用100g水和高达50g粉末搅拌→干的预混料。作为分散水溶液,预混料V8 用作由硅制备的材料的涂层和成膜多孔密封材料。

这些预混料可各自单独用作组份V,或者如上述讨论的实例将它们相互混合作为组份V。可反应的粗产物(具有可用分散剂搅拌的颗粒)的改性体系(可转变成具有所要求特性如表面特性、硬度、颜色等的材料)是以这些混合料为基础制成的。重要的是有碳酸组分存在,如钙或锆的碳酸盐,碳酸氢盐。碳酸盐与预混料V3和V4反应放出碳酸,从而得到较好的“交联”。也可用酸性硅溶胶代替碱性硅溶胶;所使用的碱性硅溶胶所含的硅浓度(50%Si)比酸性硅溶胶(约30%Si)高。

也可将预混料V5和V6作为均衡剂,在混合物ABCV与硅酸盐(水化剂)“反应”之后或“反应”期间加入。

水化和均衡:

硅酸盐如硅酸钾,硅酸钠作为水化剂,预混料V5或V6或类似物(参见实例)作为均衡剂。

凝固和稳定:

硅酸盐(如上),碳酸氢盐或氢氧化物如氢氧化钙,氢氧化镁,氢氧化铝,氢氧化钛,氢氧化锆,进一步的水化产物如白水泥,波特兰水泥,或者水泥与氢氧化物的混合物,如新的水化产物,它已特殊处理成所要求的无机组成,如用熟料矿物的混合物改性。

基础实例的定量改变：

实例1: (氢氧化物的实例)

组份A: 300g硼硅酸盐玻璃砂(Berger+ Bachmann, Buchs AG, Schweiz)

组份B: 5g混合物(由100g硅溶胶40%(Levasil)与5g由原磷酸与硼酸以100:10g的比例配成的组份组成的混合物)

组份C: 25g混合物(由100g硅溶胶40%与40%聚硅酸锂(VanBaerle, Münchenstein, BL, Schweiz)以1:1的比例混合而成的混合物)

预混料: (由预混料V1, V2和V3形成)由75g的粉末混合物(由100g三硅酸钾(Van Baerle), 5g氧化锆(MEL)和10g硼酸形成的混合物)与50g混合物[由100g硅溶胶40%与5g以100:10g的比例混合的磷酸与硼酸(组份B)组成]混合, 在室温下干燥约8~12小时。

预混料V7: 将10~20g的10g氢氧化钙(10g氢氧化锆(MEL))各一部分混合到上述的预混料(V1, V2和V3)中,

组份V: 将70—80g的两种预混料V1—V3和V7相互混合, 很好地均匀(例如通过细筛子)。

下面将组份A, B, C相互混合:

用组份B(5g)完全润湿组份A(300g), 以得到像湿砂子状的稠度。将组份C(25g)倒入“湿砂”中, 并充分地混合。在混合过程之后, 该混合物倾向于胶凝, 因此变成松散状, 但仍保持润湿。

将所得到的330gABC混合物(润湿松散状的)与组份V(80g干粉末)混合, 得到几乎干燥的粉末。为了使混合物均化和在某些情况

下粉碎结块,使该混合物通过筛子。将所得到的410g混合物静置约1~2小时。将该粉末经水化合时间水化,使之成为粒状将进一步处理的粉末混合物(贮存不稳定的)。

将410g上述制备的混合料与20g硅酸钠混合。经过充分的混合,混合物变成粘糊糊的和润湿的。在混合期间,连续地添加50g由200g硅溶胶40%与5g氧化铝和10g碳酸氢钙(V6作为均衡剂)的组份的结合物。当添加溶胶氧化物时,硅酸盐作为水合剂发生反应,480g的混合物缓慢水化约1~5小时,成为具有各种颗粒大小的粒状砂子。经过了凝固时间后,混合物倾向于形成结块,为了制备松散的颗粒将该混合料再次通过筛子。

下面将进一步处理得到的480g混合物。干燥的颗粒包含结合水,再向其中添加20g硅酸钠,使之继续水化。由此,形成一种润湿的和粘糊糊的状态,加入羟基化的(催化的)物质。用以下按百分比计算的组份代替新的水化产物:

对于特殊的原料变体列出化学式,硅酸三钙 $[(3\text{CaO}, \text{SiO}_2 (\text{C}_3\text{S}))]$,硅酸二钙 $[(2\text{CaO}, \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{S}))]$,铝酸三钙 $[(3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_3\text{A}))]$,铁铝酸四钙 $[4\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3]$,水化硫酸钙 $[(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{AF})]$ 和氧化钙(CaO),可加入碳酸钙,氢氧化钙,高岭土等的结合物代替50~70g白水泥,剧烈混合,直到形成约750g均匀的颗粒。

最终产物是一种化学改性的混合物,该混合物逐步地阻止反应,在后来的继续处理时,基本原料逐步形成各种聚集状态,直到不可逆的化学过程结束。作为基本原料和原料,在处理前,最终产物是可贮存的,但必须防止潮湿。视着色而定,产物为各种颜色的颗粒,根据基础物质(即石英砂,玻璃砂或其它无机砂),为闪光或无光泽

的颗粒。可用水搅拌这些颗粒。视浆状到松散状的稠度而定,可将其压延、填充、浇注或喷洒。可将其浇在,或以任何一种方式涂敷到一个表面上。如玻璃、金属、陶瓷、混凝土或木材或塑料表面,粘附该物料,并与大气中碳酸发生反应和通过所谓的硅化,在底层形成或多或少的结晶结构。该反应后的产物是耐水的,韧性的,硬质的,能抗大多数机械作用,并且也可用作石胶或用作无机胶粘剂。可以肯定,其可应用性是无限的。

实施II (只有配方): (碳酸盐实例)

组份A: 300g玻璃砂(辐射玻璃, Berger+Bachmann)。

组份B: 具有5g磷酸和硼酸(比率为100:10g)的5g硅溶胶40%。

组份C: 25g的硅溶胶40%和聚硅酸锂(Van Baerle) (比率为1:1)。

组份V: 80—90g由100g三硅酸钾, 2.5g氧化铝, 10g硼酸与10 ~ 20g碳酸氢钙混合的混合物(相应于预混料V1—V3和V7的混合物)。

混合物A、B、C、V: 向410g混合物中添加20g硅酸钠(Van Baerle) (水化剂)和50g的混合物[50g 的硅溶胶40% 与聚硅酸锂(Van Baerle) (比率为3:1) (V5作为均衡剂)]。

稳定作用: 向460g混合物中添加20g硅酸钠和60—80g 白水泥(Dickenhoff, Deutschland)。组份V中的碳酸钙化合物与作为反应剂的水泥水化,在后来的将制成的颗粒制成材料的处理时,产生均化作用(即在用分散剂,此处用水搅拌制成的颗粒时)。结果得到一种可贮存的颗粒,该颗粒可用水搅拌凝固成一种固态物质。

实施II的添加和混合过程基本上与实施I的相同。下面实施例的配方也将按同样的方式处理。

实施III (只有配方) (高岭土实例)

组份A: 300g石英砂 (Zimmerli Mineralstoffe, Zürich, Schweiz)

组份B: 5g混合物(由50g原磷酸与5g氧化铝形成的混合物)。

组份C: 50g由水与三硅酸钾(比率为1:1)组成的混合物。

组份V: 85g由100g三硅酸钾与5g氧化钛(Degussa), 10g 硼酸, 50g硅溶胶40%与5g磷酸和硼酸(比率为100g:10g组分组成的混合物, 干燥1~5小时。向干粉末中添加10 — 20g 高岭土 (Siegfried, Zofingen, Schweiz)。

混合物A,B,C,V: 向480g混合物中继续添加20g硅酸钠作为其它添加物的水化剂(50g硅溶胶40%与聚硅酸锂,比率为3:1), 基础是50g组份C(V5作为均衡剂)。

稳定作用: 20g的硅酸钠用于进一步润湿, 75g 由60g 白水泥和15g氢氧化钙组成的混合物用于交联。

颗粒: 得到600g颗粒。

实例 IV (只有配方)

组份A: 500g 白刚玉 (如 Implantationsmedizin, Berger+Bachmann) (由于比重原因, 体积等同于300g)。

组份B: 5g原磷酸与氧化铝, 比率为100g:5g

组份C: 50g三硅酸钾和水(混合比率为1:1)。

组份V: 135g由75g三硅酸钾(Van Baerle)与5g氧化铝, 20g 硼硅酸盐玻璃粉, 10g硼酸, 10g碳酸钙, 15g氢氧化锆, 20g 硅酸钠组成的混合物。

混合物A,B,C,V: 用50g由200g硅溶胶40%, 5g氧化锆, 5g氧化钛, 5g硼酸, 5g 高岭土组成的混合物润湿710g填料和粉末, 并在空气中

干燥。

稳定作用:15g的硅酸钠用于进一步的润湿,75g 的白水泥用于交联。

颗粒:结果得到850g颗粒。

对基本实例的着色:

实例 V:

组份A:300g硼硅酸盐玻璃砂

组份B':5g羟基碳酸铜(颜料,Siegfried,Zofingen,Schweiz)

组份B:25g由100g硅溶胶40%和5g原磷酸,硼酸(比率为100:10g)

组分组成的混合物。

组份C:25g由100g的硅溶胶40%与钾水玻璃40%,比率为1:1, 和10%的作为稀释剂的水形成的混合物。

预混料V:85g粉末混合物,该混合物是由100g三硅酸钾,5g氧化锆和10g硼酸,50g硅溶胶40%与2.5g的原磷酸,硼酸(比率为100:10g)组成的,经干燥约8—12小时,然后加10g碳酸氢盐进行充分地混合(由预混料V1—V3 和V7形成)得到的。

下面将组份A,B',B,C相互混合:

将组份A(300g)与组份B'(5g)进行充分地混合,然后用组份B(25g)充分润湿,因而在与酸和氢氧化物碳酸盐反应阶段,同时得到最好着色和染透及湿砂状的稠度。在混合过程之后,向湿的并染透的砂子中加入组份C(25g)并再次充分混合。该混合料易于凝固,由此变成松散的,但仍是润湿的。

将所得到的390g混合物A B' BC(湿的松散的)与组份V(85g 干粉料)混合,得到几乎干燥的粉末,为了使混合物均匀,以及在某些情况下粉碎结块,使该混合料通过细筛子。将所得到的475g混合物静置约1~2小时。将所粉末通过水合时间水化成粒状粉末混合物以进一步处理(不能贮存的)。

将475g上述制备的混合物与20g硅酸钠混合。这是通过充分的混合来实现的,这样混合物变成粘稠的和润湿的。在混合时,连续地加入50g由100g硅溶胶50%与100:30g聚硅酸锂(V5)的混合物。在添加聚硅酸盐的溶胶氧化物时,作为水合剂的硅酸盐发生反应,545g的混合料缓慢水化约1~2小时,以形成具有各种颗粒大小的粒状砂子。该混合物在凝固时间之后易于形成结块,为了制得松散的颗粒,还必须使之通过一个筛子。下面继续处理得到的545g混合料。该干颗粒包含结合水,通过再加入20g硅酸钠使之进一步水化。由此形成一种润湿的粘稠状,加入70~80g 由白水泥与高岭土以比率为100:10g组成的混合物。强力混合,必要时使之再次通过筛子,得到的650g的均匀颗粒。

实例 VI (只有配方):

组份A: 300g方英石砂(Berger, Mineralienhandel, zürich, Schweiz)

组份B: 5g原磷酸和氧化铝(混合比为100g:5g)

组份C: 25g硅溶胶40%和钾水玻璃40%,比率为1:1。

组份V: 将80—90g的100g三硅酸钾与5g无机颜料(如尖晶石, Bayer—Leverkusen),与5g氧化锆和10g硼酸作为化合物中的V1 和V2与V4(即50g硅溶胶40%与原磷酸,比率为100:5g)混合并干燥。再

与相应于V7的10g碳酸钙混合。

混合A,B,C,V: 向得到的430g混合料中添加20g 硅酸钠和V5 即50g硅溶胶40%与聚硅酸锂(比率为100:30g)的混合物(V5)。

稳定作用: 向得到的500g混合料中添加10g硅酸钠和70~80g白水泥与氢氧化钙(比率为100:10g)的混合物。氢氧化钙与水泥的化合物作为反应剂用于水化,在对制得的颗粒进行后处理以获得材料时起均化作用。

得到600g可贮存的颗粒,用水搅拌凝固即可成为固态物质。

实例Ⅶ(只有配方):

组份A: 500g氧化铝(白刚玉)

组份B: 10g磷酸、醋酸锆、氧化钛、氧化锆(混合比为100:10:5:5g)的混合物。

组份C: 50g硅溶胶40%,硅酸钾,硼硅酸盐玻璃粉,碳酸锆(混合比为100:50:20:10g)的混合物。该混合物(凝胶粉末)凝固快,因此,在混合时必须采取相应的措施(见下文)。

组份V: 160g三硅酸钾,硼硅酸盐玻璃粉,碳酸钙,硼酸,氢氧化锆(混合比为100:25:10:10:15g)的混合物。

混合A,B,C,V: 为了水化和均衡,向720g 得到的混合物中添加20g硅酸钠和50g硅溶胶40%,组份B(见上文),硼硅酸盐粉,氧化钛,氧化锆(混合比为100:10:25:5:5g)的混合物。

稳定作用: 向790g得到的混合物中添加15g硅酸钠和75g白水泥。

从而得到可贮存的880g颗粒,通过添加分散剂将其处理成硅。

实施Ⅷ(只有配方)

组份A: 500g氧化铝(白刚玉)

组份B: 5g磷酸和氧化铝(混合比为50:5g)。

组份C: 50g水, 三硅酸钾, 氧化铝, 硼硅酸盐玻璃粉 (混合比为100:100:5:20g) 的混合物。该混合物(凝胶粉)凝固快, 因此, 混合时应采取相应的措施(继续见下文)。

组份V: 175g三硅酸钾, 氧化铝, 碳酸氢钙, 硼酸, 氢氧化锆(混合比为75:5:10:10:15g) 的混合物。

混合物A,B,C,V: 为了水化和均衡, 将730g 得到的混合物与20g 硅酸钠和50g的硅溶胶40%, 组份B(见上文), 硼酸, 氧化钛, 氧化锆, 高岭土(混合比为100:5:5:5:5g) 的混合物混合。

稳定作用: 将得到的750g混合物与15g硅酸钠和75g白水泥混合。

从而得到890g可贮存的颗粒, 通过添加分散剂将其处理成硅。

正如上面提到的那样, 混合过程中待混合的部分混合物凝固, 因此, 必须对混合物采取特殊的措施。因此, 可取的是将混合物快速混合, 在还没完全凝固时使之过筛挤出。也可以使用静态混合器。

在混合物中, 碳酸盐与酸反应析出碳酸气体。来自大气和在混合中的碳酸引起所希望的硅化。没有碳酸就不能很好的发生硅化如交联。使用较低剂量的颜料着色是最佳的。使用气态填料得到完全的染透。该化学组成允许进一步的染色如宝石、如天青石、绿松石、蔷薇辉石、孔雀石。因此, 与迄今为止的已知无机硅酸盐材料相比, 本发明显示出极高的杰出价值, 也可作为精练法使现有技术中有可能出现新标准。