(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102046559 B
(45)授权公告日 2013.06.26

(21)申请号 200980119773.9
(22)申请日 2009.05.14
(30)优先权数据
08104186.5 2008.05.30 EP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.11.29
(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/055798 2009.05.14
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/144141 DE 2009.12.03
(73)专利权人 建筑研究和技术有限公司
地址 德国特洛斯特贝格
(72)发明人 F·艾伦瑞德 K·沃兰 U·珈雷 S·波拉多 J·瑞德米勒
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 钟守期 王媛
(51)Int.Cl.
C04B 28/02(2006.01)
(56)对比文件
US 5073198 A,1991.12.17,
Guangren Qian et al..“Characterization of mercury- and zinc-doped alkali-activated slag matrix Part Ⅱ. Zinc”.《CEMENT AND CONCRETE RESEARCH》.2003, 第33卷1257-1262.
Guangren Qian et al..“Characterization of mercury- and zinc-doped alkali-activated slag matrix Part Ⅱ. Zinc”.《CEMENT AND CONCRETE RESEARCH》.2003, 第33卷1257-1262.
审查员 聂稻波

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

混合物，特别是包含矿渣砂的建筑材料混合物

(57)摘要

本发明涉及包含矿渣砂和锌盐的建筑材料混合物，所述锌盐结构中含有0至8个碳原子。本发明还涉及锌盐在所述建筑材料混合物硬化期间防止变色的用途。

CN 102046559 B

1. 一种建筑材料粘合剂体系，含有 5-50 重量％的矿渣砂作为第一粘合剂，以及 1-70 重量％的微细二氧化硅和／或 5-90 重量％的偏高岭土作为第二粘合剂，其特征在于所述粘合剂体系包含 0.001-10 重量％的一种锌盐，所述锌盐含有 0 至 8 个碳原子，以及 5-50 重量％的一种含有至少一种碱金属化合物的活化剂，其中百分比基于粘合剂体系的总重量计。

2. 权利要求 1 的建筑材料粘合剂体系，其特征在于所述粘合剂体系包含飞灰作为另外的粘合剂。

3. 权利要求 1 的建筑材料粘合剂体系，其特征在于所述矿渣砂的布莱因比表面积大于 2000cm^2/g。

4. 权利要求 1 的建筑材料粘合剂体系，其特征在于所述粘合剂体系含有矿渣砂、微细二氧化硅和／或偏高岭土，以及任选的飞灰作为第一组分，活化剂作为第二组分。

5. 权利要求 1 的建筑材料粘合剂体系，其特征在于所述粘合剂体系包含一种粉状活化剂。

6. 权利要求 1 的建筑材料粘合剂体系，其特征在于所述活化剂包含碱金属氢氧化物、碱金属硅酸盐、碱金属铝酸盐、碱金属碳酸盐和／或碱金属硫酸盐中的至少一种。

7. 权利要求 1 的建筑材料粘合剂体系，其中所述粘合剂体系含有氧化锌、氟化锌和／或硫酸锌作为所述锌盐。

8. 权利要求 6 的建筑材料粘合剂体系，其中所述活化剂包含碱性钾水玻璃。

9. 权利要求 1 的建筑材料粘合剂体系，其中所述微细二氧化硅以 10-50 重量％的量存在，基于粘合剂体系的总重量计。

10. 权利要求 1 的建筑材料粘合剂体系，其中所述偏高岭土以 15-50 重量％的量存在，基于粘合剂体系的总重量计。

11. 权利要求 1 的建筑材料粘合剂体系，其中所述锌盐以 0.1-7 重量％的量存在，基于粘合剂体系的总重量计。

12. 包含权利要求 1 的建筑材料粘合剂体系的接缝灰浆或涂料。

13. 一种方法，包括向基于矿渣砂的建筑材料粘合剂体系中引入以下物质：(1)0.001-10 重量％的一种锌盐用于防止变色；(ii)1-70 重量％的微细二氧化硅和／或 5-90 重量％的偏高岭土作为第二粘合剂；以及 (iii)5-50 重量％的包含至少一种碱金属化合物的活化剂；其中所述建筑材料粘合剂体系包含 5-50 重量％的矿渣砂，并且其中所述重量百分比基于粘合剂体系的总重量计。

混合物，特别是包含矿渣砂的建筑材料混合物

[0001] 本发明涉及混合物，优选建筑材料混合物，特别优选包含矿渣砂作为粘合剂以及锌盐的建筑材料粘合剂体系，所述锌盐结构中含有 0 至 8 个碳原子。本发明还涉及包含本发明混合物的接缝灰浆或涂料，以及锌盐在基于矿渣砂的建筑材料混合物中用于防止变色的用途。

[0002] 基于二氧化硅和氧化铝的反应性水不溶性氧化物的无机粘合剂体系是广为所知的，其在含水碱性介质中硬化。这种粘合剂体系也称为土工聚合物，并描述于 EP 0026687、EP 0153097B1 和 WO82/00816 中。

[0003] 偏高岭土、矿渣、飞灰、活性粘土或其混合物可用作反应性氧化物混合物。用于活化粘合剂的碱性介质通常由碱金属碳酸盐、碱金属氟化物和特别是碱金属氢氧化物和 / 或可溶性水玻璃的水溶液构成。硬化的粘合剂具有高机械稳定性和化学稳定性。与水泥相比，它们更便宜、更稳定，而且具有更有利的 CO_2 排放平衡。

[0004] 矿渣砂是由高炉法得到的活性矿渣。基于矿渣砂（其作为反应性固体组分的主要成分）与碱金属氢氧化物和 / 或水玻璃的水溶液的结合物的粘合剂体系可在建筑业中用于与填充剂（具有适当粒度的石英砂）和添加剂混合作为灰浆或混凝土。此处可以以实例提及在预制组分、涂料和接缝灰浆中的应用。

[0005] 这种粘合剂体系和灰浆描述于 DE 3133503、EP 1236702、EP 1081114、JP 2302346、JP 4012043 和 JP 11079822 中。

[0006] EP 1236702A1 描述了用于生产对化学品稳定且基于潜伏水硬性粘合剂 (latent hydraulic binder)、水玻璃和作为控制剂的金属盐的含水玻璃建筑材料混合物。矿渣砂也可用作潜伏水硬性成分。碱金属盐作为所述金属盐提及并使用。

[0007] EP 0457516A1 描述了包含碱金属硅酸盐如微细二氧化硅 (microsilica) 的耐火、防水、耐酸的粘合剂。在所述体系中，可使用多种金属氧化物（包括氧化锌）作为促进剂。

[0008] CH 629246A5 描述了一种将金属箔粘结至矿物纤维板的方法，使用了包含水玻璃、粘土矿物质以及特别是碱土金属氧化物或锌氧化物的粘合剂。

[0009] US 6537366B1 描述了给混凝土着色的组合物，其包含至少一种硬脂酸衍生物、聚合物和颜料。硬脂酸锌也作为硬脂酸衍生物提及。硬脂酸衍生物起到驱水剂的作用，防止水泥结合的混凝土表面风化。该文献没有提及含锌化合物作为防止包含矿渣砂的粘合剂体系变色的试剂的作用。

[0010] 基于碱性活化矿渣砂的已知建筑材料混合物的一个缺点是在所述体系硬化过程中会发生变色。特别是在隔绝大气氧的区域，发现颜色变深程度更大。推测所述变色由氧化态为 -2 的含硫化合物引起。因此，使用这种粘合剂体系生产的灰浆和混凝土的外观会有不均匀的颜色。特别是在看得见的涂料和接缝灰浆中使用这种粘合剂体系时，变色会导致不可接受的结果。

[0011] 因此，一个目的是提供一种混合物，优选一种建筑材料混合物，特别是一种基于用于建筑材料混合物的矿渣砂的、可用于生产那些施用和硬化后不会变色的建筑材料混合物的碱性活化粘合剂。

[0012] 该目的可如下实现，包含矿渣砂作为优选的潜伏水硬性粘合剂的混合物——优选建筑材料混合物——中包含至少一种含有 0 至 8 个碳原子的锌盐。特别优选结构中不含碳原子的锌盐。优选地，存在至少一种可溶于碱性水性介质中的有机或无机锌盐，特别优选无机锌盐。

[0013] 本发明的混合物——下文也称为建筑材料混合物或粘合剂体系——的优势在于可用其以经济的方式得到不变色灰浆和混凝土，特别是用于建筑业的接缝灰浆和涂料。

[0014] 除了矿渣砂，其他已知的粘合剂也可用作本发明混合物中的粘合剂。例如，合适的有高岭土、偏高岭土、矿渣、飞灰、微细二氧化硅、活化粘土、氧化硅、火山土、火山灰、硅藻石 (kieselguhr)、硅藻土 (diatomaceous earth)、生物蛋白岩、氧化铝和 / 或混合氧化铝 / 氧化硅。这些物质还已知总称为潜伏水硬性粘合剂和火山灰。优选偏高岭土。特别优选飞灰和 / 或微细二氧化硅。一种或多种所述粘合剂可与矿渣砂一起使用。

[0015] 矿渣砂为粒状高炉矿渣。细磨粒状矿渣砂也称为粒化高炉矿渣。这种产品作为粘合剂通常为本领域技术人员所知。根据其来源及其制备形式，粒化高炉矿渣的研磨细度和颗粒尺寸分布会有不同，研磨细度影响粒化高炉矿渣的反应性。研磨细度用 Blaine（布莱因）值表征。矿渣砂或粒化高炉矿渣通常可以以已知方式通过碱性活化作用而用于建筑材料混合物的凝固。优选地，矿渣砂的布莱因值大于 2000cm^2/g，特别优选大于 3000cm^2/g。特别合适的矿渣砂的布莱因值在 2000 至 10000cm^2/g 之间，特别优选在 3000 至 5000cm^2/g 之间。

[0016] 根据本发明，特别优选地，矿渣砂包含 30 至 45 重量％的 CaO、30 至 45 重量％的 SiO_2、5 至 15 重量％的 Al_2O_3 和 4 至 17 重量％的 MgO。

[0017] 在一个特别优选的实施方案中，矿渣砂的用量可为 10 至 95 重量％、优选 20 至 60 重量％，各自基于所述混合物中存在的粘合剂的总重量计。矿渣砂可优选与偏高岭土一起使用，特别优选与飞灰和 / 或微细二氧化硅一起使用。水泥还可优选用作这种混合物中的另外的粘合剂。基于所述混合物的总重量计，优选地，水泥的重量比例为 20 至 70 重量％、特别优选 30 至 60 重量％。强碱性水泥还起到用于硬化建筑材料混合物的活化组分的作用。

[0018] 特别优选的混合物为包含下列物质作粘合剂的那些：

[0019] 5 至 90 重量％、优选 10 至 50 重量％、特别优选 10 至 40 重量％的矿渣砂；1 至 70 重量％、优选 5 至 65 重量％、特别优选 10 至 50 重量％的飞灰和 / 或微细二氧化硅。另外，所述混合物可以优选含有含量为 10 至 90 重量％、优选 10 至 70 重量％、特别优选 15 至 50 重量％的活化剂水溶液或特别优选粉状活化剂。所述重量数据各自基于所述混合物的总重量计。

[0020] 因此，特别优选的混合物为包含下列物质作粘合剂的那些：

[0021] 5 至 90 重量％、优选 5 至 50 重量％、特别优选 5 至 40 重量％的矿渣砂；5 至 90 重量％、优选 10 至 60 重量％、特别优选 15 至 50 重量％的偏高岭土。另外，所述混合物可优选含有含量为 10 至 90 重量％、优选 10 至 70 重量％、特别优选 15 至 65 重量％的活化剂水溶液或特别优选粉状活化剂。所述重量数据各自基于所述混合物的总重量计。

[0022] 本发明所述混合物中的锌盐可使用通常已知的化合物，例如有机锌盐（例如有机羧酸的锌盐）或无机锌盐，优选基于 Zn^{2+} 的那些，特别优选无机锌盐，特别是溶于碱性水性介质的无机锌盐，只要锌盐的结构中含有 0 至 8 个碳原子即可。优选使用氧化锌、氟化锌和

/ 或硫酸锌作为所述锌盐。还可使用氯化锌，但由于其氯离子含量，不宜以相对较大的量使用。特别优选使用易溶于碱性水性溶液的氧化锌。所述混合物中优选存在 0.001 至 10 重量％、特别优选 0.1 至 7 重量％、尤其优选 0.5 至 5 重量％的锌盐。每个结构单元中含有 8 个以上碳原子的锌盐（例如硬脂酸锌）具有这样的缺点，即可能是由于其疏水性结构，建筑材料混合物的强度会受到不利影响。此外，硬化的建筑材料更多孔，因此较不稳定。原则上可以使用单一的所述锌盐，或使用不同锌盐的混合物。

[0023] 本发明的锌盐可优选以粉末形式被混入包含粒化高炉矿渣的混合物中。所述锌盐优选被混入包含矿渣砂的粉状粘合剂混合物中。

[0024] 所述锌盐还可以以在下述活化剂中的溶液形式使用。可优选将所述锌盐溶于活化剂水溶液中，然后再将粘合剂与所述活化剂水溶液混合。

[0025] 所述锌盐优选为研磨的盐，其颗粒尺寸优选为 d_{90} 值小于 90 μm。所述锌盐的溶解速率随研磨细度的增加而升高。

[0026] 在一个优选实施方案中，本发明的混合物包含矿渣砂以及除所述矿渣砂之外的本发明的锌盐。

[0027] 在另一个优选实施方案中，除了任选的其它粘合剂之外，本发明的混合物还包含活化剂。所述活化剂优选为粉状。在此情况下所使用术语是单组分体系，所述体系之后可通过加入水而硬化。活化剂用于加速粘合剂的凝固过程。为此目的、特别是为活化矿渣砂的目的，通常可使用已知化合物作为活化剂。通常，所述活化剂为粉末形式或溶液形式的碱性化合物。

[0028] 所述活化剂还可以以溶液形式使用。在此情况下，通常将活化剂溶液与一种粒化高炉矿渣和任选其它粘合剂的混合物混合，从而开始硬化。所述混合物优选包含至少一种碱金属化合物作为活化剂，例如碱金属硅酸盐，碱金属或碱土金属的碳酸盐例如碳酸镁、碳酸钙、碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂，水泥，有机酸和无机酸的碱金属盐；特别优选氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂和 / 或氢氧化钙和氢氧化镁。此外还优选使用水玻璃，优选液体水玻璃，特别是碱性的钾水玻璃或钠水玻璃。

[0029] 这可为 Na、K 或 Li 水玻璃。水玻璃的模数（SiO_2 与碱金属氧化物的摩尔比）优选小于 4，优选小于 2。在水玻璃粉末的情况下，所述模数小于 5，优选在 1 至 4 之间，特别优选在 1 至 3 之间。

[0030] 在另一个优选实施方案中，作为活化剂，所述混合物包含至少一种碱金属或碱土金属氢氧化物、硅酸盐、铝酸盐、碳酸盐和 / 或硫酸盐，和 / 或无机酸或有机酸的碱金属或碱土金属盐，特别是水溶性的或溶于水的钠、钾和锂的硅酸盐和 / 或钠、钾和锂的氢氧化物。

[0031] 如上所述，活化剂可优选以水溶液形式使用。可将溶液中活化剂的浓度调节至惯常浓度。碱性活化溶液优选包含浓度为 1 至 70 重量％固体、优选 30 至 50 重量％固体的钠、钾或锂的氢氧化物和 / 或钠、钾或锂的硅酸盐溶液。在所述粘合剂体系中的用量优选为 5 至 80 重量％、特别优选 20 至 60 重量％、尤其优选 30 至 50 重量％。

[0032] 特别优选包含下列组分的混合物：

[0033] 0.001 至 10 重量％、特别优选 0.1 至 3 重量％的本发明的锌盐，

[0034] 5 至 50 重量％、特别优选 10 至 40 重量％的矿渣砂，

[0035] 5 至 50 重量％、特别优选 5 至 40 重量％、尤其优选 10 至 30 重量％的活化剂，优选

碱性活化溶液。

[0036] 所述重量数据各自基于所述混合物的总重量计。

[0037] 如果合适，所述混合物中可存在 0 至 80 重量%、特别优选 30 至 70 重量%的填充剂和——如果合适——0 至 15 重量%的添加剂，优选不同于上述组分的添加剂。

[0038] 所述重量数据各自基于所述混合物的总重量计。

[0039] 本发明的粘合剂体系优选用于生产灰浆和混凝土。为生产这种灰浆和混凝土，通常将上述粘合剂体系与另外的组分——如填充剂、潜伏水硬性物质和另外的添加剂——混合。粉状活化剂的添加优选在将所述组分与水混合之前进行，从而制备所谓的现用现混灰浆。因此，所述活化组分以粉状形式、优选以与粘合剂和 / 或砂的混合物形式存在。或者，可将水溶液、优选碱性活化溶液加入其他粉状组分中。在此情况下，使用术语双组分粘合剂。

[0040] 通常已知的碎石、砂和 / 或粉末——例如基于石英、石灰岩、重晶石或粘土的那些——均适用作填充剂。还可使用轻质填充剂，如珍珠岩、硅藻石（硅藻土）、膨胀云母（蛭石）和发泡砂。根据用途，所述填充剂在灰浆或混凝土中的比例通常可为 0 至 80 重量%，基于灰浆或混凝土的总重量计。

[0041] 合适的添加剂为通常已知的增塑剂、消泡剂、保水剂、颜料、纤维、分散粉末、润湿剂、阻燃剂、促进剂、络合剂、水分散体和流变改性剂。

[0042] 本发明还涉及锌盐在基于矿渣砂的建筑材料混合物中用于防止变色的用途。优选使用结构中含有 0 至 8 个碳原子的锌盐。

[0043] 本发明还涉及包含本发明混合物的接缝灰浆或涂料。

实施例：

[0044] 粘合剂的制备：

[0045] 根据DIN EN 196，首先将所有粉状成分预先混合，然后与水搅拌，或在M1、M2、M1v、M2v 的情况下与液体活化组分搅拌，得到一种均匀粘合剂。

[0046] 试样的制备：

[0047] 根据 DIN EN 196，由搅拌的粘合剂制备尺寸为 4×4×16cm 的试样棱柱，并根据所述标准存放。然后对变色进行目视检测。

[0048] 实施例制剂总结于下表。

[0049]

	原料	M1	M1v	M2	M2v	M3	M3v
		数据（重量份）					
粉状	粒化高炉矿渣	20	20	13.6	13.6	29.2	29.2
	微细二氧化硅	20	20	-	-	29.2	29.2
	飞灰	19.4	19.4	-	-	-	-
	偏高岭土	-	-	31.8	31.8	-	-
	氧化锌粉末（购自FLUKA）	0.6	-	0.4	-	0.7	-
	偏硅酸钠	-	-	-	-	11.7	11.7
液体	钾水玻璃溶液（模数1.5: 50%固体）	40	40.6	54.2	54.6	-	-
	软化水	-	-	-	-	29.2	29.9

[0050]

[0051] 本发明的混合物M1和M2为双组分混合物；M3为所述的与水混合的单组分粘合剂。用v标示的建筑材料混合物（M1v至M3v）不含锌盐，需认为是比较例。

[0052] 仅24小时后，目视检测清楚地表明包含锌盐的样品M1（灰色水泥）、M2（米色至砂色）和M3（浅灰色）颜色没有变深。所述建筑材料看起来具有均匀的颜色。

[0053] 另一方面，不含锌盐的混合物样品M1v、M2v和M3v颜色明显变深至墨绿。这种变色发生在所述混合物搅拌之后，并且有所增加。在标准条件下存放28天后颜色还会继续变深。总体上，所述变色不均匀，这会特别不利地影响视觉印象。