

## 捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：\_\_\_\_\_

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 英國；2001 年 11 月 28 日；0128438.9

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 英國；2001 年 11 月 28 日；0128438.9

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

4. \_\_\_\_\_

5. \_\_\_\_\_

6. \_\_\_\_\_

7. \_\_\_\_\_

8. \_\_\_\_\_

9. \_\_\_\_\_

10. \_\_\_\_\_

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

### 技術領域

本發明係關於水泥質組合物及關於用於此的加速劑，特別是用於噴射混凝土。

### 先前技術

藉由自噴嘴噴霧將水泥質物質如混凝土施用於基材之應用已為成熟發展的技術，且廣泛用於如隧道內層的此種應用。噴射混凝土在基材上可很快定型是重要的，且此可藉由在噴嘴添加加速劑於混凝土而達到。這些加速劑與習知混凝土所使用的加速劑非常不同的且習慣上包括如鹼金屬氫氧化物、鋁酸鹽及矽酸鹽等物質。

這些物質的高鹼性造成處理困難，亦表示它們在限制空間如隧道的使用造成非常不適的工作環境。近來避免使用此類物質的嘗試包括鋁化合物的使用且典型的實例可在歐洲專利 0 076 927，0 775 097 及 0 742 179，澳洲專利 706917 及歐洲專利 0 812 812 及 0 946 451 中發現。

### 發明內容

現在發現可藉由簡單方法製備噴射混凝土的加速劑，此加速劑性能非常佳。故本發明提供一種製備噴射水泥質物質的加速劑之方法，其基本上包括步驟：

- (i) 溶解硫酸鋁及氫氧化鋁於水中，其選擇性地含至少一種胺溶解於其中，以得到清澈溶液；及
- (ii) 選擇性地添加至少一種消沫劑；

存在成份的比例為使最終產物含 3 重量 %-12 重量 % 硫酸鋁 (以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  測量)，至多 30 重量 % 無定形氫氧化鋁，至多 15 重量 % 胺，至多 3 重量 % 消沫劑及至多 1.5 莫耳 / 公斤安定劑，

且安定劑為乙醇酸。

本發明更提供一種加速劑，其可用於由此方法製備的噴射水泥質物質。

本發明更提供一種水泥質物質的加速劑，其基本上包括硫酸鋁、無定形氫氧化鋁及乙醇酸之溶液，選擇性地含胺及消沫劑，該加速劑含3重量%-12重量%硫酸鋁(以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 測量)，至多30重量%無定形氫氧化鋁，至多15重量%胺，至多3重量%消沫劑及至多1.5莫耳/公斤乙醇酸。

使用的硫酸鋁可為任何市售物質，硫酸鋁在其純度及成份不盡相同，最普遍的為俗稱"17%"，因其含17% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。實際上，應使用於根據本發明方法的17%硫酸鋁， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ， $14.3 \text{ H}_2\text{O}$ ，的重量百分率在自30%至60%的範圍，較佳為自40%-54%。

氫氧化鋁可為任何市售無定形氫氧化鋁，雖然所有此種氫氧化鋁皆可得到滿意的結果，一般製造日期愈接近結果愈佳。此外，因氫氧化鋁特別製造方式的結果，含少量碳酸鋁(至多5%)的氫氧化鋁較易溶解且為較佳物質。此行為無法僅由添加碳酸鋁至純氫氧化鋁而得到。雖然可使用非常少量的氫氧化鋁(少於0.1%是可能的)，使用5%或更多時可得到顯著的改良。較佳的重量百分率範圍為4-25%，更佳為6-18%。

亦必須存在一種安定劑，其可在製程結束添加。此為一種防止氫氧化鋁/硫酸鋁溶液沉澱或形成凝膠的物質。若沒有安定劑，溶液仍可良好地做為加速劑，但缺乏安定性

且因此適用期些微不實際，迫使製造後必須馬上使用。

用於本發明的安定劑為乙醇酸(羥基醋酸)，在國際公開案 PCT/EP00/12216 已提出使用羥基羧酸做為安定劑，但未特別提到乙醇酸，且在該公開案中較佳的酸為檸檬酸。已令人驚訝地發現乙醇酸提供顯著的安定性，遠較其他羥基羧酸為佳。安定劑較佳為以 0.1-1 莫耳/公斤的含量存在。一般，乙醇酸的量愈多，安定性愈佳，然而，存在一個點，當添加更多的乙醇酸不會再得到任何改良，因此，雖然可超過所述的 1.5 莫耳/公斤的最大量，但此不會得到任何益處。最佳的結果係得自 1 莫耳/公斤的用量。

本發明提供的加速劑性質可以使用兩種選擇但較佳成份的一或兩個而顯著地被加強。

第一個為胺，此需為水溶性的，否則在胺的選擇上沒有任何限制。較佳的胺為烷基醇胺如 1,2-乙二胺、二乙醇胺及三乙醇胺，二乙醇胺為特佳的。可使用多至 12 重量%的胺，但較佳的量為 1-4%。

第二個較佳的額外成份為消沫劑，其可為該技藝中任何已知此種物質。大部份此種物質為精確組成未透露的專利市售物質，但該技藝中任何的已知物質為合適的。典型實例包括矽酮型式如 AGITAN (商標) 及脂肪酸聚醚型式如 LUMITEN (商標) EL。

可使用高達 5% 比例(總組合物之固體重量比)之消沫劑，較佳為 0.5%-3%。消沫劑的使用使得較不是新製造的氫氧化鋁之使用較容易。咸信(不以任何方式限制本發明)

其存在幫助除去長時間累積在氫氧化鋁表面的二氧化碳。令人驚訝地，若消沫劑不含矽酮及若矽酮存在含量不超過3%，則與不含消沫劑或含矽酮型式的相同組合物的凝固時間相較，此在凝固時間提供明顯的改善。

#### 實施方式

本發明方法可容易地以標準設備進行，且熟知本技藝者在進行本方法不會有困難。應了解為在各種階段達到溶解，一些加熱是必須的，典型上至約50-60°C。

在該方法中，清澈溶液可由任何習知方法製造，可將硫酸鋁及氫氧化鋁以任何次序依序加入水中，亦可以一起將它們加入水中，或是個別將它們溶解或分散於二個不同量的水中及而後合併此二者。

較佳為硫酸鋁及氫氧化鋁依序加入水中，較佳為硫酸鋁先溶解於水中，硫酸鋁會在加熱下溶解，再將氫氧化鋁加至此溶液，得到清澈溶液。

雖然較不佳，可先加入氫氧化鋁於水中，氫氧化鋁不會馬上溶於水中，而是會得到微細懸浮液，將硫酸鋁加至此懸浮液，得到清澈溶液，將安定劑加至此溶液並攪拌。

本方法產物的精確性質為未知，可確定的是不會僅是原有成份的混合(產物為清澈或些微混濁溶液且不為典型氫氧化鋁的不透明懸浮液即為此實證)，且不得以任何方式限制本發明，咸信為寡聚物或聚合物的本質。

由此製備的加速劑當用做噴射水泥質物質(特別是混凝土)的加速劑時提供優良的結果。以此加速劑處理的噴射混凝土可快速硬化且具良好最終強度。該加速劑具長的適

用期，能抵抗溫度的變化且為完全非鹼性的，由此可產生較佳的工作環境。

故本發明亦提供一種藉由噴射施用水泥質組合物於基材的方法，其包括輸送該組合物至噴射噴嘴，將如上所述的此種加速組合物於該噴嘴添加。

本發明更由下列非限制實例說明。

一種加速劑係由下列成份製造：

|          |          |
|----------|----------|
| 硫酸鋁(17%) | 42 份(重量) |
| 氫氧化鋁     | 18 份(重量) |
| 乙醇酸      | 4 份(重量)  |
| 二乙醇胺     | 1 份(重量)  |
| 水        | 35 份(重量) |

水被加熱至 55° - 60°C，且加入硫酸鋁並攪拌。當溶解時，加入氫氧化鋁，接著加入乙醇酸及胺。再將混合物冷卻。最終溶液為暗黃色、些微混濁溶液。

此加速劑組合物稱為加速劑 A。

另一種加速劑(加速劑 B)以相同方式製備，但以熟知的安定劑甲酸取代乙醇酸，減少水的量以使更多甲酸可被添加 - 在加速劑 B 中甲酸的量為加速劑 A 中乙醇酸量的兩倍。

將兩種加速劑置於 5°C、20°C 及 40°C 的長期安定性測試，特定測試期間為 70 天。評估標準及結果如下：

- (a) 混濁度變化：在 5° 及 20° 的整個期間兩種加速劑都沒有變化，然而在 40°，加速劑 A 於 31 天顯示混濁度變化(顯示不安定的開始)，但加速劑 B 於 13 天顯示此變化。
- (b) 凝膠：不能使用凝膠的加速劑。在 5° 及 20° 的整個期間

兩種加速劑都沒有凝膠，但加速劑A於第59天凝膠且加速劑B於第27天凝膠。

(c) 分離：加速劑溶液分成個別液體層顯示其無法再使用，在測試期間兩種加速劑都沒有分離現象。

(d) 沉澱：過度的沉澱(超過1毫米)表示加速劑無法再使用，在測試期間兩種加速劑都沒有過度的沉澱。

加速劑B的性能為典型高性能市售加速劑。顯而易見地，根據本發明的加速劑A在安定性性能上顯著為佳，即使它僅具一半加速劑的量。40°C為在隧道普遍面臨的典型溫度，且常要求將待使用的加速劑儲存於此溫度，故由加速劑B顯示的性能上的改良為具有主要的市場重要性，因其免去必須儲存於較冷條件而後需要時再使用之較不安定的加速劑。

#### 肆、中文發明摘要

一種用於噴射水泥質組合物如混凝土的不含鹼性的加速劑以溶解硫酸鋁於水中及無定形氫氧化鋁於水中，其選擇性地含胺，及添加至少一種安定劑，其為乙醇酸，及選擇性地至少一種消沫劑來製備。

#### 伍、英文發明摘要

An alkali-free accelerator for sprayed cementitious composition, such as concrete, is prepared by dissolving aluminium sulphate in water and amorphous aluminium hydroxide in water optionally containing amine, and adding at least one stabiliser which is glycolic acid, and optionally at least one defoaming agent.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第\_\_\_\_\_圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 14 P. 7 發明專利說明書

中文說明書替換頁(94年9月)

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：091134482 ※IPC分類：C04B22/08

※申請日期：91.11.27

## 壹、發明名稱

(中文) 水泥加速劑及方法

(英文) CEMENT ACCELERATOR AND METHOD

## 貳、發明人(共 1 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 泰吉 安吉爾史卡

(英文) TERJE ANGELSKAAR

住居所地址：(中文) 瑞士伯伯格戴堤康市安納斯豪夫路6號

(英文) HONERETSHOF 6, CH-8962 BERGDIETIKON,  
SWITZERLAND

國籍：(中文) 挪威 (英文) NORWAY

## 參、申請人(共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 德商建築研究及科技公司

(英文) CONSTRUCTION RESEARCH &amp; TECHNOLOGY GMBH

住居所或營業所地址：(中文) 德國卓司堡市阿爾貝爾法蘭克街32號

(英文) DR.-ALBERT-FRANK-STRASSE 32, 83308  
TROSTBERG, GERMANY

國籍：(中文) 德國 (英文) GERMANY

代表人：(中文) 1. 馬汀 愛伯拿 2. K 澳特

(英文) 1. EBNER, MARTIN 2. ARLT, K

## 拾、申請專利範圍

1. 一種製備噴射水泥質組合物的加速劑之方法，其基本上包括步驟：
  - (i) 溶解硫酸鋁及氫氧化鋁於水中，其選擇性地含至少一種胺溶解於其中，以得到清澈溶液；及
  - (ii) 選擇性地添加至少一種消沫劑；存在成份的比例為使最終產物含3重量%-12重量%硫酸鋁(以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 測量)，至多30重量%無定形氫氧化鋁，至多15重量%胺，至多3重量%消沫劑及至多1.5莫耳/公斤安定劑，該加速劑更含一種安定劑，其為乙醇酸。
2. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中在水中更存在至少一種水溶性的胺。
3. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中添加至少一種消沫劑。
4. 根據申請專利範圍第3項的方法，其中該消沫劑不含矽酮及存在最大含量為3%。
5. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中該清澈溶液製備步驟為
  - (i) 溶解硫酸鋁於水中，其選擇性地含至少一種胺溶解於其中；
  - (ii) 溶解無定形氫氧化鋁於(i)的溶液直到得到清澈溶液；及
  - (iii) 添加乙醇酸於該清澈溶液。
6. 根據申請專利範圍第5項的方法，其中添加至少一種消

95年9月5日修(入) 2次頁

沫劑於該清澈溶液。

7. 一種用於噴射水泥質組合物的加速劑，其基本上由硫酸鋁、無定形氫氧化鋁及乙醇酸、選擇性地含胺及消沫劑之溶液所組成，該加速劑含3重量%-12重量%硫酸鋁(以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 測量)，至多30重量%無定形氫氧化鋁，至多15重量%胺，至多3重量%消沫劑及至多1.5莫耳/公斤乙醇酸。
8. 一種用於噴射水泥質組合物的加速劑，其可由下列步驟所組成的方法製備
  - (i) 溶解硫酸鋁及氫氧化鋁於水中，其選擇性地含至少一種胺溶解於其中，以得到清澈溶液；及
  - (ii) 選擇性地添加至少一種消沫劑；存在成份的比例為使最終產物含3重量%-12重量%硫酸鋁(以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 測量)，至多30重量%無定形氫氧化鋁，至多15重量%胺，至多3重量%消沫劑及至多1.5莫耳/公斤安定劑，該加速劑更含一種安定劑，其為乙醇酸。
9. 一種藉由噴射施用水泥質組合物於基材的方法，其包括輸送該組合物至噴射噴嘴，將根據申請專利範圍第7或8項的加速劑組合物在噴嘴添加。