

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5586461号
(P5586461)

(45) 発行日 平成26年9月10日 (2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日 (2014.8.1)

(51) Int. Cl. F I
C O 4 B 7/345 (2006.01) C O 4 B 7/345

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-517299 (P2010-517299)	(73) 特許権者	509305321
(86) (22) 出願日	平成20年7月16日 (2008.7.16)		カールスルーアー・インスティトゥート・
(65) 公表番号	特表2010-534607 (P2010-534607A)		フュア・テヒノロジー
(43) 公表日	平成22年11月11日 (2010.11.11)		Karlsruher Institut
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/005785		fuer Technologie
(87) 国際公開番号	W02009/015770		ドイツ連邦共和国, 76131 カールス
(87) 国際公開日	平成21年2月5日 (2009.2.5)		ルーエ, カイザーシュトラッセ 12
審査請求日	平成23年6月24日 (2011.6.24)		Kaiserstrasse 12, 7
(31) 優先権主張番号	102007035259.1		6131 Karlsruhe, Ger
(32) 優先日	平成19年7月27日 (2007.7.27)		many
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100075166
			弁理士 山口 巖
		(72) 発明者	ボイヒレ、ギュンター
			ドイツ連邦共和国 76185 カールス
			ルーエ、カイザーアレー 109
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単相水硬性結合材、その製造方法及びそれを使用して製造される建材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1. 5 以下の平均架橋酸素とシラノール基とを有するシリケート構造単位を含む配置でケイ素原子、カルシウム原子、酸素原子及び水素原子を含有する単相水硬性結合材であって、カルシウム原子が、6 つ以上の酸素が配位する金属原子 $M[6]^{x+}$ で、その一部が置換されているか若しくは一切そのようには置換されておらず、又はケイ素原子が、Al、Ge、B、P、Fe、Be 及び Ti 原子からなる群から選ばれる、酸素が四面体的に配位する原子 $M[4]^{y+}$ で、一部が置換されているか若しくは一切そのようには置換されておらず、 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ モル比が 0.75 ~ 2.75 の値を有し、そして結合材が 3.5 重量% ~ 20 重量%の H_2O を含有する単相水硬性結合材。

10

【請求項 2】

前記 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ モル比が 1.0 ~ 2.0 の値を有する、請求項 1 に記載の単相水硬性結合材。

【請求項 3】

カルシウム原子の一部が Na、K、Li、Mg、Sr、Ba、Mn、Fe [+II] 又は Al [+III] 原子で置換されている、請求項 1 又は 2 に記載の単相水硬性結合材。

【請求項 4】

水を加えた後に反応して水和物を生成する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の単相水硬性結合材であって、水和物の 50 重量%超が 1.5 より小さい $[CaO + (x/2) \cdot$

20

($M[6]^{x+}O_{x/2}$)]: [$SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}$] モル比を有するケイ酸カルシウム水和物である単相水硬性結合材。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の単相水硬性結合材を含有する混合物。

【請求項 6】

少なくとも 10 重量 % の単相水硬性結合材を含有する、請求項 5 に記載の混合物。

【請求項 7】

(a) ケイ素原子、カルシウム原子、酸素原子及び水素原子を含有する固体出発材料の混合物を準備し、この混合物を、シラノール基を含有するヒドロキシケイ酸カルシウムへ変換する工程と、

(b) このヒドロキシケイ酸カルシウムを、単相水硬性結合材が形成されるまで、粉砕する工程と、

(c) この単相水硬性結合材を、 H_2O 含有率が 20 重量 % を超える場合、3.5 重量 % ~ 20 重量 % の H_2O 含有率になるまで乾燥させる工程と、
を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の単相水硬性結合材の製造方法。

【請求項 8】

(a') ケイ素原子、カルシウム原子、酸素原子及び水素原子を含有するシリケート含有原材料とカルシウム含有原材料との、混合物を準備し、この混合物を、シラノール基を含有するヒドロキシケイ酸カルシウムをある程度含有するプレ生成物へ、変換する工程と、

(b') このプレ生成物を、ヒドロキシケイ酸カルシウムから単相水硬性結合材が形成されるまで粉砕する工程と、

(c') この形成された単相水硬性結合材を含有する混合物を、単相水硬性結合材の H_2O 含有率が 20 重量 % を超える場合、3.5 重量 % ~ 20 重量 % の H_2O 含有率へ乾燥させる工程と、
を含む、請求項 5 又は 6 に記載の混合物の製造方法。

【請求項 9】

シリケート含有原材料としての石英、シリカ、雲母、長石、ガラス若しくはスラグ及びカルシウム含有原材料としての CaO 、 $CaCO_3$ 若しくは $Ca(OH)_2$ 、又は、カルシウム含有原材料だけでなくシリケート含有原材料も含有する古いコンクリートが、工程 (a')

【請求項 10】

工程 (a) 又は (a') において、シラノール基を有する単量体シリケート構造単位を有するヒドロキシケイ酸カルシウムが生成される、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

工程 (a) 中に固体出発原料が又は工程 (a') 中にカルシウム含有原材料及びシリケート含有原材料が、140 ~ 300 の温度で、水蒸気との反応により変換させられる、請求項 7 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

プロセス中、pH 値が 11 ~ 13 を示す量のアルカリ溶液が添加される、請求項 7 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の単相水硬性結合材又は請求項 5 若しくは 6 に記載の混合物の水による固化と、その後の硬化によって製造される建材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、単相水硬性結合材、かかる結合材を含有する混合物、この結合材及び混合物の製造方法並びにこの結合材又は混合物で製造される建材に関する。

【背景技術】

【0002】

水硬反応性は、結果として固体材料が形成される、結合材の水との反応を説明する。このプロセスの定義は、ポルトランドセメント等の、従来既知の水硬性結合材に基づいて行われる。Haerig, Guenther, in Klausen, Technologie der Baustoffe [Technology of Building Materials (建材の技術)], C.F. Mueller Verlag, Heidelberg, 1996年, 53ページによれば、水硬性結合材は、水が加えられた後に、水中でだけでなく空気中でも硬化する。H.F.W. Taylor, The chemistry of cements (セメントの化学), Academic Press, London 1964年, 2ページ以下参照によれば、セメントは、水と混合されてペースト(セメントペースト)となり、水とセメント中に存在する化合物との間の化学反応によって独立して硬直し始め、硬化してセメントストーンとなる水硬性結合材である。このプロセスで、硬直及び硬化は、乾燥にも空気からの CO_2 との反応にも依存しない。それ故、この反応は、空気中でも水中でも進行する。

10

【0003】

更に、潜在的な水硬性結合材(いわゆるポゾラン結合材)も公知である。Haerig(上記を参照されたい)によれば、それらは、水が加えられた後に、活性化剤の存在下でのみ、硬化する。固化反応を開始させるために、例えば石灰水和物又はポルトランドセメントが加えられるが、独自の反応は全くないであろう。

20

【0004】

シリケートをベースとする従来既知の水硬性結合材は、いかなる分子水も含有せず、それらの水硬成分は、それらの総和式中に水素を全く含有せず、水硬成分は、大部分、結晶性アルカリ(土類)シリケートからなる。H.F.W. Taylor, The chemistry of cements (セメントの化学), Academic Press, London 1964年, 2ページ以下参照によれば、水硬活性相のシリケート陰イオンは、単一の孤立した又は単量体のシリケート四面体(Q^0)の形態で存在する。例外は、環状シリケートであって、塩素を含有する、希少相ベリナイト(rare phase belinite)である。ベリナイトでは、各シリケート四面体は、共通の酸素を介して2つの更なるシリケート四面体と結合している(Q^2)。シリケートをベースとする全ての従来既知の水硬性結合材は、少なくとも2の $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ モル比を有する。

30

【0005】

かかる水硬性結合材は、コンクリート、モルタル等の固体建材を製造するために、しばしばセメントとして又は特別な結合材中に、純粋に又は他の材料と混合して、使用される。更に、より高縮合のシリケートで非晶質の(しかし水硬性ではない)結合材の2つの更なるタイプが技術的に重要である。即ち、一方では、水ガラスであり、他方では、高炉スラグ、フライアッシュ等々の、潜在的な水硬性材料又はポゾラン材料である。

【0006】

40

1.セメントは、炭酸カルシウム及びシリケート含有体を一緒に、凡そ1,450で、焼成することによって、(セメント)クリンカーと呼ばれ、そして実質的に水硬反応性のクリンカー相ケイ酸三カルシウム(エーライト、 Ca_3SiO_5)、ケイ酸二カルシウム(ビーライト、特に Ca_2SiO_4)並びに、下位レベルで、アルミン酸三カルシウム $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 及びカルシウムアルミネートフェライト $\text{Ca}_4(\text{Al}, \text{Fe})_4\text{O}_{10}$ からなる生成物となる。粉碎し、反応抑制剤として、更なる材料、特に石膏又は硬石膏、を添加することによって、いわゆるポルトランドセメント(CEM I)が得られる。CEM Iは、多くの場合、潜在的な水硬性シリケートと共に粉碎され、セメントタイプCEM I ~ CEM Vになる。粉碎により、表面積が増し、水硬反応の速度が加速される。DIN 1164によれば、ポルトランドセメントは、61% ~ 69%の酸化カルシウム Ca

50

O、18%～24%の二酸化ケイ素 SiO_2 、4%～8%の酸化アルミニウム Al_2O_3 及び1%～4%の酸化鉄 Fe_2O_3 からなる。

【0007】

2.更に、いわゆる水ガラスが製造される。これらは、アルカリ酸化物及び SiO_2 から製造された、固体であるが水溶性のガラスであり、凡そ1,400 で溶融する。水ガラスは、高濃度の強アルカリ性溶液又は粉末として使用される。

【0008】

3.更に、シリケート出発原料をアルカリ溶液と反応させて結合材を生じさせることができる。ここでは、アルカリ水酸化物がアルカリ溶液として使用される。生じた生成物は、大抵、ジオポリマーと呼ばれるが、それは、経済的重要性が小さいものであるにすぎない。

10

【0009】

タイプ2及び3、水ガラス及びジオポリマーは、それらが溶液として、即ち、固体でなく既に存在し、そしてそれらの高い水溶解度(アルカリシリケート)のために水中で、それぞれ、硬化しないか、固体材料としてよく反応せず、そして水硬反応を発動するためにCEMI又はアルカリ溶液等の添加剤を必要とするかのどちらかであるので、初めに述べられた定義の意味では、ほんの限られた程度にのみ、水硬性結合材と見なされるべきである。それらの製造は、特定の出発原料及びそれぞれの幾つかの労力を要する手順工程の両方を必要とし、それはそれらの製造を高価なものにする。同時に、様々な添加剤とのそれらの相溶性は、非常に高いpH値のために極度に制限され、一般に非常に遅い反応速度に効果的に影響を及ぼすことは可能ではなく、特に、それを加速することは可能ではない。制限された処理可能性(遅い硬化、強アルカリ性反応)及び低強度のために、それらの適用範囲は制限される。

20

【0010】

最もよく知られており、最も多くの場合に使用される水硬性結合材は、セメント、特にポルトランドセメントである。約1,450 以下の温度でのプレ生成物セメントクリンカーの製造に必要とされる焼成プロセスは、H.F.W.Taylor, Cement chemistry (セメント化学), Academic Press, London 1990年, 64ページ以下参照によれば、特に多くのエネルギー、セメントクリンカーの1kg当たり+1,761kJの理論反応エンタルピー、を使用する。必要とされるエネルギーの不当に大きな割合が、石灰石、石灰質粘土又は他の石灰質材料に由来する炭酸カルシウムのカ焼(又は脱炭酸)によって占められる。この反応は、 CO_2 を放出し、セメントクリンカーの1kg当たり+2,138kJの反応エンタルピーで、反応全体に強吸熱的に寄与する。

30

【0011】

1kgのポルトランドセメントを製造するために、約1.2kgの石灰が必要とされる。更に、水硬活性クリンカー相エーライト、ビーライト、アルミン酸三カルシウム及びカルシウムアルミネートフェライトを生み出すために、出発原料を部分的に溶融させることが必要である。最終生成物ポルトランドセメントについて、理論的に必要とされるエネルギー、熱損失、粉碎エネルギー等の合計として、1kg当たり約+4,300kJの実際の全エネルギー消費が生じる。

40

【0012】

ポルトランドセメントの製造中に、クリンカー1kg当たり合計約850gになる、大量の CO_2 が炭酸カルシウム含有材料から放出される。

【0013】

ポルトランドセメントと水との反応は、固化(硬化)につながる。H.F.W.Taylor, Cement chemistry, Academic Press, London 1990年, 218ページによれば、C-S-Hゲル、即ち、不十分に結晶性のケイ酸カルシウム水和物、並びにアルミン酸カルシウム水和物及びポルトランドイト $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成する。後者は、固化反応の必然的な結果であり、その固化物、即ち、硬化

50

セメントストーン中で約20重量%の割合で存在する。

【0014】

一般に、特にプレ生成物クリンカーで、ポルトランドセメント中の全カルシウム含有率を実質的に下げることは可能ではない。何故なら、そうすると、水硬反応性が強く低下するからである。ところで、 $(CaO) : (SiO_2)$ モル比と一致する $Ca : Si$ モル比として表される全カルシウム含有率は、常に 3.0 ± 0.2 にある。ケイ酸三カルシウム Ca_3SiO_5 の反応から実質的に生じる、ポルトランドセメントからのセメントストーン中に存在するC-S-Hゲルでできた結合材マトリックスは、 $1.7 \sim 1.8$ の $Ca : Si$ モル比を有する。過剰の CaO は、水和後にポルトランダイト $Ca(OH)_2$ として存在する。

10

【0015】

ポルトランダイトは、小程度にのみ建材の機械的安定性に寄与する。むしろ、ポルトランダイトは、そのとき約 $pH 12.5$ であるが、セメントの用役中に建材の pH 値を決定する。酸攻撃は、最初はポルトランダイトによって緩衝されるが、例えば、 CO_2 によって $CaCO_3$ へ変換されてしまうことによって、それが消費されてしまうとすぐに、 pH 値は低下し、C-S-Hゲルでできた結合材マトリックスは攻撃され、分解するのである。

【0016】

構造をできるだけ密にすることによって、この反応を抑制し、こうして物質運搬速度を遅くすることは可能である。しかしながら、ポルトランダイトそれ自体の溶解が攻撃の可能性を生み出すであろう。従って、ポルトランダイトによるセメント中の pH 値の緩衝は、構造用スチールの制限された腐食保護を意味する。これとは対照的に、ポルトランダイトによって生み出される高いアルカリ度は、有機フィラー等の、セメント接合建材における塩基又はアルカリ感受性の添加剤の使用を妨げる。腐食保護には、 9.5 より高い pH 値で足りる。

20

【0017】

ポルトランドセメントは、それが固化するとき、ポルトランダイトの形成に実質的に由来する大きな反応エンタルピーを放出し、大きい、大量の又は嵩張る建築要素中の熱蓄積につながる。単位時間当たりの熱発生は、粒径拡大、添加剤又はフライアッシュによる希釈により反応速度を減速させることによって、低減されるかもしれない。しかしながら、これが、また、強度発揮を阻害するのも事実である。

30

【0018】

セメントストーンの強度は、たったの約50重量%しかない主成分C-S-Hゲルによって決定される。それ故、ポルトランドセメントから製造されるセメントストーンの強度決定成分を製造するための有効なエネルギー消費は、 1 kg 当たり凡そ $8,600\text{ kJ}$ である。本質的にはアルミン酸カルシウム水和物及びポルトランダイトである、セメントストーンの他の半分は、材料又は建材の強度にほとんど寄与せず、強度に関しては、それは望ましくない副生物である。ポルトランダイトの量は、技術システムにおいて、後でマイクロシリカ又は潜在的な水硬性物質を混ぜることによって、減らしてもよい。過剰のポルトランダイトは、次に、マイクロシリカを消費することによって、追加のケイ酸カルシウム水和物へとゆっくり反応するのである。しかしながら、このプロセスは労力を要し、かつ、費用が掛かる。

40

【0019】

更に、C-S-Hゲルは、様々な量のカルシウムを組み込んでもよい。カルシウム含有率が増大するとき、関連シリケート構造単位の架橋度は低下し、それらの化学的安定性だけでなく建材の強度へのそれらの寄与は低下するのである。固化したポルトランドセメントストーン中に、C-S-Hゲルは、 $1.7 \sim 1.8$ の $Ca : Si$ モル比で存在する。これに対し、ケイ酸カルシウム水和物は、 $0.5 \sim 3.0$ の $Ca : Si$ モル比の範囲で存在する。これは、天然由来の又は合成的に製造された固体材料によって証明される。

【0020】

50

上述の理由により、一般に、硬化した水硬性結合材中、特にポルトランドセメントからのセメントストーン中に、低いカルシウム含有率を有するC-S-Hゲルを狙うことは意味があるであろう。しかしながら、ロータリーキルン中でのポルトランドセメントクリンカー製造時のカルシウム含有率の僅かな低下は、反応性が低いケイ酸カルシウムを、特にビーライト含有率の増大を、もたらす。カルシウム含有率の更なる低下は、ウォラストナイト - CaSiO_3 、擬ウォラストナイト - CaSiO_3 、又はランキナイト $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 等の水硬不活性な生成物につながる。このように、即ち、「クリンカールート」で、低カルシウムの水硬性結合材を得ることは可能ではない。

【0021】

$\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ の系には、2.0より小さい、特に1.0以下の、Ca:Siモル比を有する純ケイ酸カルシウム水和物が存在する。天然由来鉱物、即ち、11 トバモライト、14 トバモライト、ゾノトライト、 $-\text{C}_2\text{SH}$ 又はスオルン石 [Young - Hwei Huang, Suolunite, a new mineral (スオルン石、新規鉱物), American Mineralogist 53 (1968), 349ページによる] 等、並びに合成製品が知られている。それらのCa:Siモル比に基いて、これらの化合物は、 $\text{Q}^0 \sim \text{Q}^3$ のシリケート架橋度を有し、幾つかの場合には、シラノール基を含有するが、水硬活性又は潜在的な水硬挙動は、これらの相のいずれについても全く知られていない。

【0022】

更に、カルシウムイオンが、 $\text{M}^{(+1)}\text{H}_x\text{M}^{(+1)}_{(2-x)}[\text{SiO}_4]$ で部分的に置換されている化合物がある。ここで、 $\text{M}^{(+1)} = \text{アルカリ土類金属}$ であり、 $\text{M}^{(+1)} = \text{アルカリ金属}$ であり、 x は、0 ~ 2まで変化する。この場合には、上述の純ケイ酸カルシウム水和物と類似のCa:Siモル比、従って類似の架橋度、が、また、存在するので、幾つかの場合には、シラノール基が存在する。水硬反応又は潜在的な水硬挙動は、これらの相のいずれについても全く知られていない。

【0023】

独国特許出願公開第10 2005 037 771 A1号明細書は、ビーライト結合材の製造方法を開示している。そこでは、2.5:1と1.5:1との間のCa:Siモル比で酸化カルシウムと二酸化ケイ素とを有する出発原料が、 $-\text{ケイ酸二カルシウム水和物}$ 、 $-\text{C}_2\text{SH}$ の種結晶と混合される。このように変性された出発原料は、次に、100 ~ 300 の温度で水熱処理され、それによってそれは、圧倒的に中間生成物 $-\text{C}_2\text{SH}$ へ変換される。中間生成物を500 ~ 1,000 の温度で乾燥し、その後冷却すると、所望のビーライト結合材が析出する。

【0024】

国際公開第2007/017142 A2号パンフレットは、ビーライト結合材の製造方法を開示している。ビーライトは、酸素に結合した水素を含有せず、 Q^0 の架橋度を有する。

【0025】

独国特許第22 22 545 B2号明細書は、酸素に結合した水素を含有する、結晶性であるゾノトライト型のケイ酸カルシウムの製造方法を開示している。水熱合成の故に、この特許に記載された非晶質のプレ生成物は、水硬的に硬化しない水和物である。

【0026】

欧州特許第0 500 840 B1号明細書は、テクトアルモ (tectalum o) シリケートが Q^4 の架橋度を有する、テクトアルモシリケートセメント並びに対応する製造方法を開示している。更に、対応する化合物の水硬性硬化は、C-S-H相の形成に基づいていない。

【0027】

解体材料からの二次原材料の製造方法を記載している、独国特許出願公開第195 48 645 A1号明細書によれば、コンクリート解体材料が粉砕によって活性化される。しかしながら、この粉砕は、水硬生成物が全く形成されず、セメント原料混合物成分と

10

20

30

40

50

して使用することができる生成物が形成されるように行われる。コンクリート解体材料が使用される場合、出発成分は更にサルフェート含有物を含有するが、このものは、反応生成物として単相生成物の製造を妨げる可能性がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0028】

そこから出発して、本発明の目的は、単相水硬性結合材、かかる結合材を含有する混合物、建材及び混合物の製造方法、並びに前記結合材又は混合物で製造された、前述の欠点及び制限を持たない、建材を提供することである。

【0029】

特に、従来のポルトランドセメント及び水硬性結合材又は潜在的水硬性結合材と比べて

- ・ 結合材の製造に際して、エネルギー消費を低くし、即ち、低温で製造され、
- ・ CO_2 排出量を低くし、
- ・ 水和に際して、より低い又はより一様な総熱放出を示し、かつ、
- ・ それぞれ、この結合材を使用して製造された、建材及び材料について、より高い耐久性及び強度を達成する

シリケートをベースとする単相水硬性結合材及びこの結合材を含有する混合物が提供されるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0030】

この目的は、単相水硬性結合材に関しては、請求項1に記載の発明（ $Q^{1.5}$ 以下の平均架橋度とシラノール基とを有するシリケート構造単位を含む配置でケイ素原子、カルシウム原子、酸素原子及び水素原子を含有する単相水硬性結合材であって、カルシウム原子が、酸素が6重以上に配位する金属原子 $M[6]^{x+}$ で、その一部が置換されているか若しくは一切そのようには置換されておらず、及び/又はケイ素原子が、酸素が四面体的に配位する金属原子 $M[4]^{y+}$ で、一部が置換されているか若しくは一切そのようには置換されておらず、 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ モル比が $0.75 \sim 2.75$ の値を有し、そして結合材が 3.5 重量% ~ 20 重量%の H_2O を含有する単相水硬性結合材）によって、混合物に関しては、請求項6に記載の発明（上記本発明の単相水硬性結合材を含有する混合物）によって、製造方法に関しては、請求項8又は9のいずれか一項に記載の発明（（a）ケイ素原子、カルシウム原子、酸素原子及び水素原子を含有する固体出発材料の混合物を準備し、この混合物を、シラノール基を含有するヒドロキシケイ酸カルシウムへ変換する工程と、（b）このヒドロキシケイ酸カルシウムを、単相水硬性結合材が形成されるまで、粉碎する工程と、（c）この単相水硬性結合材を、 H_2O 含有率が 20 重量%を超える場合、 3.5 重量% ~ 20 重量%の H_2O 含有率になるまで乾燥させる工程と、を含む、上記本発明の単相水硬性結合材の製造方法、又は、（a'）ケイ素原子、カルシウム原子、酸素原子及び水素原子を含有する、シリケート含有原材料とカルシウム含有原材料との、混合物を準備し、この混合物を、シラノール基を含有するヒドロキシケイ酸カルシウムをある程度含有するプレ生成物へ、変換する工程と、（b'）このプレ生成物を、ヒドロキシケイ酸カルシウムから単相水硬性結合材が形成されるまで粉碎する工程と、（c'）この形成された単相水硬性結合材を含有する混合物を、単相水硬性結合材の H_2O 含有率が 20 重量%を超える場合、 3.5 重量% ~ 20 重量%の H_2O 含有率へ乾燥させる工程と、を含む、上記本発明の混合物の製造方法）によって、そして、建材に関しては、請求項14に記載の発明（上記本発明の単相水硬性結合材又は上記本発明の混合物の水による固化と、その後の硬化によって製造される建材）によって達成される。上記各請求項に従属する下位クレームはそれぞれ、本発明の有利な実施形態を記載する。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明の水硬性結合材は、カルシウム、ケイ素、酸素、及び水素を含有する水硬活性なシリケート化合物である。他の元素もまた結合材の成分であってもよく、それらの組み込みのタイプに従って区別される：アルカリ金属、特にナトリウム；アルカリ土類金属、特にマグネシウム、又は他の二価カチオン、特に Fe^{2+} 及びマンガン；三価カチオン、特に Al^{3+} 、が酸素が6重以上で配位する M^{x+} として組み込まれ、ここで、 M^{x+} は一部カルシウムと置き換わる。酸素によって四面体配位された元素、特にリン、アルミニウム又は Fe^{3+} は、酸素アニオンを形成し、 M^{y+} として四面体位置にホスフェート、アルミネート又はフェラートとして組み込まれ、部分的にケイ素と置き換わる。両性のアルミニウムが、まさしくマグネシウムのように、両変形に好適である。指数 $x +$ 及び $y +$ はそれぞれ、該当カチオンの電荷を示す。

10

【0032】

本発明の水硬性結合材の化学量論は、 $0.75 \sim 2.75$ 、特に好ましくは $1.0 \sim 2.0$ 以下、の $\text{Ca} : \text{Si}$ モル比によって規定される。カルシウム又はケイ素原子の一部が、それぞれ、置換基 $\text{M}^{x+}\text{O}_{x/2}$ 及び $\text{M}^{y+}\text{O}_{y/2}$ で置換される場合には、 $(\text{CaO}) : (\text{SiO}_2)$ モル比と一致する $\text{Ca} : \text{Si}$ の簡単なモル比の代わりに、修正モル比 $[\text{CaO} + (x/2 \cdot (\text{M}^{x+}\text{O}_{x/2}))] : [\text{SiO}_2 + \text{M}^{y+}\text{O}_{y/2}]$ が、示されるであろう。

【0033】

20

本発明の単相水硬性結合材は、シリケート構造単位の $Q^{1.5}$ 以下の低い平均架橋度によって特徴付けられる。この値は、低分子シリケート構造単位、即ち、単量体から三量体まで（例えば、スオルン石における二量体又はローゼンハーン石における三量体）の存在を示すが、島シリケートとも Q^0 単位とも言われる、単量体シリケート構造単位が特に好ましい。本発明の単相水硬性結合材の更なる特徴は、弱い水素結合を形成し得るシラノール基の形成である。

【0034】

シリケート構造単位は、トリメチルシリル化後にガスクロマトグラフィーによって測定される。本発明の単相水硬性結合材はX線非晶質である。

【0035】

30

本発明は、水硬活性ケイ酸カルシウムからなる単相水硬性結合材に関する。ポルトランドセメントと比較して、本結合材は、より少ないカルシウム及び少ないカルシウム置換元素を含有する。従って、 $[\text{CaO} + (x/2) \cdot (\text{M}^{x+}\text{O}_{x/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}^{y+}\text{O}_{y/2}]$ モル比がより低い。本発明の単相水硬性結合材は、定性的には、ポルトランドセメントと同じ出発原料から合成されるが、それとは異なる量で使用される出発原料から製造されてもよい。更に、この製造プロセスは、より低い温度を必要とし、従って、エネルギー消費及び二酸化炭素排出が減少する。

【0036】

更に、本発明は、本発明の単相水硬性結合材をある割合で含む混合物に関する。好ましくは、この割合は、少なくとも10重量%、特に好ましくは、少なくとも25重量%、とりわけ好ましくは、少なくとも50重量%である。

40

【0037】

ポルトランドセメントから公知であるように、固化及びまた硬化は、水と混合することによって実施され、場合により水中で行われる。水和は、機械的固体建材を生み出す。本発明の水硬性結合材の水硬反応は、ポルトランドイト $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成せず、どんな時にもそれはX線回折によって検出することができない。更に、固化反応は、ポルトランドセメントの水和中よりも低い放熱で進行する。ポルトランドセメントの場合に既に知られているように、固化速度は、有機添加剤等の、表面活性添加剤によってだけでなく、様々な元素に置換すること、処理（例えば、粉碎）を変えることによって広範囲に調節することができる。水和熱の最大はそのとき、数分の期間後に又は数日後にようやく達せられ

50

るであろう。

【 0 0 3 8 】

固化時に、本発明の水硬性結合材は、反応して、1.5未満のCa:Siモル比を有するケイ酸カルシウム水和物C-S-H相を生じる。このプロセスで、重合によるシリケート構造単位の架橋は、分子レベルで起こり、固化は巨視的レベルで起こる。

【 0 0 3 9 】

出発原料の組成により、水和生成物は、更なるアルカリ金属、アルカリ土類金属又は他の元素を、場合によっては、含んでいてもよく、これによって、1.5より小さい $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ の修正モル比を有するケイ酸カルシウム水和物が生成する。それとは対照的に、ゲル化ポルトランドセメントは、1.7~1.8のCa:Siのモル比を有するC-S-Hゲル(セメントゲル)からなり、さらにポルトランドイト $Ca(OH)_2$ を含有する。

10

【 0 0 4 0 】

本発明による固化反応によって製造された建材は、ポルトランドイトの不存在の故に、及びポルトランドセメントから製造されたセメントストーンと比べてCa:Siのより低いモル比の故に、そしてシリケート構造単位のより高い架橋度の故に、ポルトランドセメントストーンより化学的に安定である。28日後に測定された圧縮強度は、 20 N/mm^2 を超える。この値は、32.5、42.5、及び52.5 N/mm^2 の強度のための3つの異なるクラスを示すセメントについての欧州標準EN 197の大きさのオーダー内である。

20

【 0 0 4 1 】

本発明の結合材が1%未満の Na_2O を含有する場合、それは、低いアルカリ耐久性の無機又は有機繊維等の、アルカリ感受性の添加剤と一緒に、本発明の建材へと反応させられてもよい。

【 0 0 4 2 】

本発明のシリケート水硬性結合材の製造は、2工程プロセスで行われる。

【 0 0 4 3 】

第1工程(a)で、水あり又はなしの固体出発原料の混合物はヒドロキシケイ酸カルシウムへと変換される。この混合物は、カルシウム、ケイ素、酸素及び水素を含有する。ケイ素は、シラノール基を有する低分子シリケート構造単位の形態で、ヒドロキシケイ酸カルシウム中に存在する。シラノール基を有する低分子シリケート構造単位、即ち単量体、が特に好ましい。この変換は、機械的、熱的又は化学的エネルギーを供給することによって行われる。

30

【 0 0 4 4 】

工程(a)で製造されたヒドロキシケイ酸カルシウムは、水素結合系によって安定化される。表1は、これまでに知られている、本発明の単相水硬性結合材を製造するのに好適な、結晶水のある程度含有する、ヒドロキシケイ酸カルシウムの構成を示す。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

表 1	
$\text{Ca}_{1.5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0.5(\text{Ca}(\text{OH})_2)$	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$
$\text{Ca}_{1.5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0.5\text{CaF}$	
$\text{Ca}_{1.5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0.5(\text{Mn}(\text{OH})_2)$	ポルダーバーライト (Poldervaarite)
$\text{NaCa}[\text{SiO}_3(\text{OH})]$	
$\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	アフウィル石
$\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaF}_2$	バルフォンテナイト (Bulfonteinite)
$\text{MnCaO}[(\text{SiO}_3(\text{OH}))]$	モーツァルト石
$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$	ローゼンハーン石
$\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	スオルン石

10

【 0 0 4 6 】

工程 (b) により、本発明の単相水硬性結合材は、ヒドロキシケイ酸カルシウムを、好ましくはディスク振動ミル、ボールミル又はローラーミル等の高められた剪断及び圧力影響下に、粉碎することによって最終的に生成する。水素結合は、粉碎によって再編成され、分子水を放出して、部分的に又は完全に破壊される。水素結合の変化及び分子水への変換は、振動分光分析法によって検出することができる。

20

【 0 0 4 7 】

最後に、必要ならば、単相水硬性結合材の H_2O 含有率 (含水率) は、工程 (c) 中に、3.5 重量% ~ 20 重量% の値に設定される。この目的のために、先ず、酸素 / 水素結合で結合された結合材の割合が H_2O 含有率として測定される。結合材の H_2O 含有率が 20 重量% を超える場合、乾燥によって調節される。

【 0 0 4 8 】

本発明のシリケート水硬性結合材を含有する混合物は、また、2 工程方法で、同様に製造される。

30

【 0 0 4 9 】

第 1 工程 (a') で、ケイ素、カルシウム、酸素及び水素原子を含有するシリケート含有原材料とカルシウム含有原材料との混合物が、水あり又はなしで、準備され、シラノール基を有するヒドロキシケイ酸カルシウムを、ある程度、含有するプレ生成物へ、変換される。

【 0 0 5 0 】

カルシウム含有原材料としては、 CaO 、 CaCO_3 又は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が特に好適である。ケイ素含有原材料として、石英、シリカ、雲母、長石、ガラス又はスラグが第一に考慮されるであろう。

40

【 0 0 5 1 】

特定の実施形態では、必要とされる全ての元素を既に含有するか、又は添加剤によってそれに応じて場合により設定されてもよい単一出発原料が、工程 (a') のために使用される。この目的のために、シリケート含有原材料及びカルシウム含有原材料を含有する古いコンクリートが特に好適である。

【 0 0 5 2 】

それに続いて、(b') により、プレ生成物は、単相水硬性結合材がヒドロキシケイ酸カルシウムから形成するまで粉碎される。

【 0 0 5 3 】

50

特定の実施形態では、本発明の水硬性結合材は、固体状態で様々な位置で置換を示す。それに寄与する元素は、出発原料中に既に含まれているか、又は、出発原料への混合によって製造プロセスへ入り込む。

【0054】

結合材は、シラノール基を有するシリケート構造単位を含有し、それは、特有の組成及び処理のために、一方では、貯蔵の利く条件に保たれ、他方では、結合材が水と混合されるときに水硬反応し、そして固化、即ち、強化につながる。処理パラメーターと一緒に、出発原料からの混合物の種類及び組成が、この結合材の正確な組成、構造及び水硬反応性を決定する。

【0055】

それぞれ、工程(a)及び(a')で行われた水熱合成の、又は、場合により、水熱逐次プロセスと組み合わされたメカノケミカル合成の、生成物は、それぞれ、工程(b)及び(b')用の合成出発原料として好適である。

・ それぞれ、工程(a)及び(a')が140 ~ 300 の加圧オートクレーブ中で水熱合成によって実施される場合、CaO、CaCO₃又はCa(OH)₂等のカルシウム含有原材料及び石英、シリカ、雲母、長石、古いコンクリート、ガラス又はスラグ等のケイ素含有原材料並びに任意の更なる反応相手は、加圧オートクレーブ中で、水又は水蒸気との直接反応で転化させられる。アルカリ溶液、好ましくはNaOH又はKOH、を加えることが可能である。アルカリ溶液は、pH値を11 ~ 13に調整して反応速度を増大させ、原材料としてゆっくり反応するケイ素化合物の使用を可能にする。

・ それぞれ、工程(a)及び(a')がメカノケミカル合成によって実施される場合、CaO、CaCO₃又はCa(OH)₂等のカルシウム含有原材料と、ケイ素含有原材料とは、再び場合によりアルカリ溶液を加えて、ミルで粉碎される。例えば、CaOと石英砂とにおける等の、反応が長引く系では、上記の水熱処理工程を続けることが必要である。

【0056】

別の実施形態では、高炉スラグ、フライアッシュ、天然ポゾラン又は従来の(ポルトランド)セメントを使用することによって複合結合材を製造することが可能である。後者は、本発明のセメントが非常に迅速に反応する(反応コントロール)場合、又は出発原料の混合物が、必要とされるよりも多くのカルシウムを含有する場合、特に関心が寄せられる。

【0057】

本発明の水硬性結合材から製造された水和生成物は、Ca:Siの低いモル比を有するケイ酸カルシウム水和物を含み、従って、ポルトランドセメントストーン中のC-S-Hゲルより化学的に安定である。なぜならポルトランドライトが全く形成されず、かつ、シリケート構造単位がポルトランドセメントストーンと比べてより高い架橋度を有するからである。更に、弱くなったポイントがモルタルとコンクリートとの接合において全く形成しないように、風化作用を受けやすいポルトランドライトは、モルタル又はコンクリート中で骨材への結合材の接触点には全く存在しない。

【0058】

本発明の結合材が1%未満のNa₂Oを含有する場合、それから製造された結合材骨格は、二次的に起こるアルカリ-ケイ酸反応にそれほど敏感ではない。それ故に、アルカリ感受性の骨材が使用されてもよい。

【0059】

下に本発明は、実施形態に関連してより詳細に説明される。

【実施例】

【0060】

実施例1：出発原料としてのケイ酸水素カルシウム

ケイ酸水素カルシウム - C₂SHは、独国特許出願公開第10 2005 037 771 A1号明細書に従って、石英、砂、石灰石、古いコンクリート、ガラス又はスラ

10

20

30

40

50

グ等の出発原料から、種結晶あり及びNaOHの添加あり又はなし（pH 11～13）で、140～220の温度で、水熱合成した。処理期間は6時間～3日であった。水硬性結合材は、プレ生成物 - C₂SHから、次の2つの変形に記載されるように、粉碎によって、製造した。水素結合系は、このプロセスで破壊され、水を部分的に放出した。独国特許出願公開第10 2005 037 771 A1号明細書とは異なって、ここでは、部分脱水まで実施した。Ca₂SiO₄に似ている相への変換につながる完全脱水は必要ではない。

【0061】

実施例1.1：純 - C₂SHの合成、及び粉碎による本発明の水硬性結合材への変換

出発原料の砂、ポルトランドイト、H₂O及びNaOH（Ca：Siモル比＝2.0）からの - C₂SHの水熱合成は、H₂O/エタノール中で洗浄し、そして100で24時間その後乾燥させて、200で72時間、 - C₂SHの種結晶を播種することによって行った。ディスク振動ミルで60～300秒間粉碎することによって、プレ生成物を、部分的に脱水しOH基を再構築して、本発明の結合材に変換した。

【0062】

この効果は、IR分光分析法で検出し、追跡することができる。粉碎期間が増加するとき、3540 cm⁻¹のライン ₁OH（Ca）及び1270 cm⁻¹の ₁OH（Si）の強度は減少するが、3200～3500 cm⁻¹の範囲に成長する幅広い吸収バンドは、₁OH振動に割り当てることができる。同様に、OH振動に由来する他のバンド、即ち、678 cm⁻¹及び713 cm⁻¹（両方とも _LOH）並びに747 cm⁻¹及び754 cm⁻¹（両方とも ₁Si-O（H））の他のバンドは、粉碎プロセスによって影響を受ける。最後に、水素結合中のOH基の伸縮振動に典型的な2450 cm⁻¹及び2840 cm⁻¹の2つのバンド _LOH（O）は、粉碎期間の関数として変化する。両バンドは、強度が減少し、非対称になり、高い波数の方へ、それぞれ、2470及び2930 cm⁻¹へシフトするが、それは、新しい長くなった水素結合の生成を示唆する。

【0063】

本発明の結合材は、X線非晶質であり、0.4 nm～0.23 nmの範囲で、 - C₂SHの非常に弱い反射と重なりあったベースラインの増加によってのみ、X線粉末ディフラクトグラムに現れる。

【0064】

再構築されたOH基は、水との別の反応のために自由に利用可能である。結合材の水硬反応において、この反応は[SiO₃（OH）]単位の重縮合に、即ち、C-S-H相の形成及び強度の成長に、つながった。結合材に対する水の比を0.3として、3部の砂を1部の結合材に加えることによって、28日後に、圧縮強度が20 N/mm²を超えた。

【0065】

水和中の発熱は、熱伝導率熱量計を用いて追跡した。この目的のために、結合材を、水（水：結合材質量比＝1.0）を加えることによって水和させた。（混合）水の配合後、最初の2、3秒で、湿潤放熱が観察された。非常に少ない正味放熱の期間（いわゆる誘導期間）後に、実際の水和プロセスが始まった。このプロセス中に、正味放熱は、最初は指数関数的に、それからだんだんと減少する様式で増加し、12時間後にその最大に達した。次の5～10時間に、それは、先ず累進的に、次いで累退的に減少し、漸近的にゼロラインに最終的に近づいた。

【0066】

C-S-H相の形成は、粉末X線回折を用いて検出された：広い散乱が2.0 nm～1.0 nmの範囲に現れ（基礎反射）、典型的な広い反射が0.31 nm、0.28 nm及び0.18 nmに現れた。

【0067】

実施例1.2：Al及び硫黄置換ヒドロキシケイ酸カルシウムの製造並びに本発明の水硬性結合材への変換

出発原料の砂、ポルトランドイト、Al（OH）₃、CaSO₄・0.5 H₂O、H₂O、

1 M - NaOH (モル比は、 $\text{CaO} : [\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3] = 2.0$ 、 $\text{SiO}_2 : [\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3] = 7$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 1$ であった。)を $-\text{C}_2\text{SH}$ の種結晶と混合し、200 で72時間、水熱処理に供した。

【0068】

合成されたヒドロキシケイ酸カルシウムは、 $\text{Ca}_2[\text{HAl}_{0.08}\text{S}_{0.04}\text{Si}_{0.88}\text{O}_4](\text{OH})$ (OH) の組成を有する。これは、アルミニウム元素及びリン元素が、ケイ酸 $-\text{C}_2\text{SH}$ の種結晶と混合し、200 で72時間、水熱処理に供した。この構造への組み込みは四面体位置で起こり、斜方晶系から単斜晶系へ対称性を低下させ、それは粉末ディフラクトグラムでの反射の分裂によって検出された。Al 及び S 置換 $-\text{C}_2\text{SH}$ 単結晶の IR スペクトルにおいて、反対称 Si - O 伸縮振動の 974 cm^{-1} から 980 cm^{-1} へのシフトが見出された。置換の更なる結果は、 $-\text{OH}$ 振動についての二重バンドの振動数が、それぞれ、 929 cm^{-1} から 940 cm^{-1} へ、そして、 955 cm^{-1} から 947 cm^{-1} へ変化することである。更に、純 $-\text{C}_2\text{SH}$ 相と置換 $-\text{C}_2\text{SH}$ 相との比較で、強度の差は、特に水素が寄与するバンドで見出された。点欠陥は原子レベルで発生する。点欠陥は、小角境界、双晶形成及びドメイン構造をもたらし、それらは TEM (透過電子顕微鏡法) を用いて確認された。

10

【0069】

ヒドロキシケイ酸カルシウムを H_2O 及びエタノールで洗浄し、100 で24時間乾燥した後、粉碎をディスク振動ミルで60秒間行った。

【0070】

20

この方法で本発明に従って製造された結合材を水と混合した後、水和及び強度発揮は、実施例 1.1 におけるよりも明らかに速く進行した。10時間後に、水和熱は最大に達した。結合材に対する水の比を 0.3 として、3部の砂を1部の結合材に加えることによって、28日後に、圧縮強度が 20 N/mm^2 を超えた。本発明に従って製造されたヒドロキシケイ酸カルシウム $\text{Ca}_2[\text{HAl}_{0.08}\text{S}_{0.04}\text{Si}_{0.88}\text{O}_4](\text{OH})$ 中のアルミニウム及び硫黄は、本発明の結合材への変換を促進し、結合材のその後の水和に際して反応中心となり、それは水との反応の速度を制御する。従って、このようにして、水和プロセスを加速することが可能である。

【0071】

実施例 1.3 : 短縮水熱処理

30

出発原料の砂、ポルトランドイト、 H_2O 及び NaOH ($\text{Ca} : \text{Si}$ モル比 = 2.0) からのプレ生成物の水熱合成を、 $-\text{C}_2\text{SH}$ の種結晶を添加することによって190 で6時間実施した。生じた水性スラリーを濾過し、その後、70 で48時間乾燥させた。

【0072】

短時間の水熱処理の故に、プレ生成物は、ヒドロキシケイ酸カルシウムと更なる成分との不均一な混合物であった。この混合物の主成分は、 $-\text{C}_2\text{SH}$ 、ジャフェイト (j a f f e i t e) ($\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$) 及び非晶質部分であった。ポルトランドイト、方解石及び石英は副成分として現れる。

【0073】

40

更なる工程で、プレ生成物を、砂と1:1の質量比で、混合し、ディスク振動ミルで、それぞれ、360秒間(本発明混合物1)及び720秒間(本発明混合物2)粉碎した。

【0074】

表2は、定量的リートフェルト分析及び内部標準によって決定した、非晶質の単相水硬性結合材を含有する2つの本発明混合物の構成要素を示す。

【0075】

【表 2】

表 2		
成分	発明混合物 1	発明混合物 2
$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$	12.9重量%	12.0重量%
ジャフェイト	13.0重量%	10.4重量%
ポルトランダイト	検出できない	検出できない
方解石	0.2重量%	0.3重量%
石英	47.7重量%	49.0重量%
非晶質の単相水硬結合材	26.2重量%	28.3重量%

10

【0076】

ヒドロキシケイ酸カルシウムは、本発明の結合材へと部分的に反応したにすぎなかった。この現象は、また、 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ に典型的なバンドの強度の減少によるIR分光分析法を用いて裏付けられた。

【0077】

20

粉砕プロセスは、粒度の変化のほか、特に出発原料間の反応を引き起こし、これにより、水硬性結合材が生成した。プレ生成物のBET表面積は $30\text{ m}^2/\text{g}$ であり、石英のそれは $2\text{ m}^2/\text{g}$ であったが、ミル生成物は $6.6\text{ m}^2/\text{g}$ （本発明混合物1）及び $5.8\text{ m}^2/\text{g}$ （本発明混合物2）の値を有した。

【0078】

水を加えたとき、本発明の混合物1及び2は水硬反応し、C-S-H相を形成し、強度を増加させた。C-S-H相の形成は、粉末X線回折を用いて、 $2\text{ nm} \sim 1\text{ nm}$ の範囲の広い散乱（基礎反射）並びに 0.31 nm 、 0.28 nm 及び 0.18 nm での広い反射の発生により、検出された。C-S-Hの形成は、また、水和生成物のIRスペクトルでも検出された。

30

【0079】

伝導率熱量計を用いた研究により、より短い合計粉砕期間は、より少ない正味放熱につながることを示された。放熱の最大値は明らかに低下し、最大値に達するまでの時間は短縮された。

【0080】

実施例2：出発原料としてのケイ酸水素ナトリウム

石英砂（ SiO_2 ）、 CaCO_3 、水及びNaOHペレット（Ca：Siモル比 = 1.0）が出発原料として用いられた。

【0081】

出発物質の石英砂及び CaCO_3 を、反応のために良好な混合及び小さい粒度（ $25\text{ }\mu\text{m}$ より小さい）を達成するために、一緒に又は別々に粉砕した。次に、NaOH及び水を加え、全量をスチール被覆したテフロン（Teflon）（登録商標）オートクレーブ中で、 220°C で87時間、水熱処理した。この水熱処理後に濾過を行い、生成物を溶液から分離し、NaOHを回収した。その後、付着したNaOH及び過剰の Na_2CO_3 を、水又はエタノールで洗浄することによって分離した。生じた中間生成物は、粉末ディフラクトグラムによって示されるように、ほとんど完全に $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ からなる。

40

【0082】

水での強烈な洗浄は、 $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ 中のナトリウムの一部を水素で置換するかもしれない。生じた生成物は、そのとき、 $x = [0, \dots, 1]$ の $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ca}[\text{H}_{(1+x)}\text{SiO}_4]$ の組成を有するであろう。 30 g の $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ をそれぞれ

50

、次第に増える量の水（それぞれ、300、1000、3000及び5000ml）で洗浄した。ナトリウムの水素への置換は、IRスペクトルにおける次第に増える差異によって示唆される。幅広いバンドが凡そ 1300 cm^{-1} に生成し、これは、追加のOH基、更に詳しくは、Si四面体での -OH(Si) を証明する。更に、バンドの幾つかは、 $750\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ （Si-O伸縮振動）の範囲で変化する。当初はほぼ同じ強度を有する865及び930 cm^{-1} の2つのバンドが、洗浄の経過中に、942 cm^{-1} の強いバンドへ移行する。

【0083】

本発明の結合材を製造するための第2工程で、 $x = [0, \dots, 1]$ の $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ca}_{(1+x)}[\text{H}_{(1+x)}\text{SiO}_4]$ の組成の様々なプレ生成物が、ディスク振動ミルで120秒間粉碎することによって、本発明の水硬性結合材へ変換した。粉碎プロセスは、OH基の部分脱水及び再構築を引き起こす。 1397 cm^{-1} （ -OH(Si) ）のバンドは、粉碎期間の関数として、強度を失う。同じ結果は、 2435 cm^{-1} 及び 2820 cm^{-1} （水素結合に寄与するOH基の伸縮振動（ $\text{H}_2\text{O(Si)}$ ）の幅広いバンドに起こる。これらのバンドは、より小さく、より非対称になり、より高い波数の方へシフトし、それは水素結合の新しい系を証明する。このように、プレ生成物の構造は破壊される。新たに形成された本発明の水硬性結合材は、X線非晶質及び単相である。

【0084】

この結合材を、水（水：結合材質量比 = 1.0）を加えることによって水和させた。（混合）水の添加後、最初の数秒で、湿潤放熱が観察された。非常に少ない正味放熱の期間（いわゆる誘導期間）後に、実際の水和プロセスが2、3分から2、3時間後までに早くも始まり、最大はナトリウムが低い実施例におけるよりも、早期に現れた。結合材に対する水の質量比を0.3として、3部の砂を1部の結合材に加えることによって、28日後に、圧縮強度が 20 N/mm^2 を超えた。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 シュテーマン、ペーター
ドイツ連邦共和国 7 6 1 4 9 カールスルーエ、アム ガーテンベルク 3 5 5
- (72)発明者 シュヴァイケ、ウヴェ
ドイツ連邦共和国 7 6 1 8 5 カールスルーエ、アム レンブッケル 2 7
- (72)発明者 カルベフ、クラッシミール
ドイツ連邦共和国 7 6 3 4 4 エッゲンシュタイン レオポルツハーフェン、アルベルト アイ
ンシュタイン シュトラーセ 2

審査官 立木 林

- (56)参考文献 特開2001-122653(JP, A)
特開2003-012353(JP, A)
特開2002-187753(JP, A)
特開2004-082061(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B 7 / 0 0 - 3 2 / 0 2
C 0 4 B 4 0 / 0 0 - 4 0 / 0 6
C 0 4 B 1 0 3 / 0 0 - 1 1 1 / 9 4