

公告本**發明專利說明書**

PD1084253F

(2011年7月12日修正)

※ 申請案號：97128233

※ 申請日期：97-07-25

※ IPC 分類：C04B28/24 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

單相水凝黏合劑、其製造方法及以其製成之建築材料

MONOPHASE HYDRAULIC BINDER, MANUFACTURING METHOD

THEREOF AND BUILDING MATERIAL MADE USING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

卡爾斯魯爾工學院

KARLSRUHER INSTITUT FUER TECHNOLOGIE

代表人：(中文/英文)

1. 史帝芬加特納/Stephan Gaertner

2. 史特飛芬克/Steffi Finke

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國卡爾斯魯 D-76131 凱薩街 12 號

Kaiserstr 12, D-76131 Karlsruhe, Germany

國籍：(中文/英文)

德國

Germany

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 彼得史提摩曼/STEMMERMAN, PETER

2. 岡特布屈利/BEUCHLE, GUENTER

3. 克瑞西米加比夫/GARBEV, KRASSIMIR

4. 威屈維克/SCHWEIKE, UWE

國籍：(中文/英文)

1.~4. 德國

Germany

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序注記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國 2007/7/27 10 2007 035 259.1

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序注記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序注記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序注記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明關於一種在包含平均連接度不超過 $Q^{1.5}$ 之矽酸鹽建築單元與矽醇基的排列中含矽、鈣、氧、與氫原子之單相水凝黏合劑，無或一部分鈣原子經與氧六重或更高配位之金屬原子 $M[6]^{x+}$ 取代及/或無或一部分矽原子經以氧四重配位之金屬原子 $M[4]^{y+}$ 取代，莫耳比例

$$[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+} O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+} O_{y/2}]$$

為 0.75 至 2.75 之值，及黏合劑含 3.5 重量%至 20 重量%之 H_2O 含量，及一種含此黏合劑之混合物。

此外本發明關於一種用於製造含此黏合劑之摻合物或混合物的方法，其係藉由將含鈣與含矽酸鹽原料轉化成至少部分地含氫氧矽酸鈣之前產物，繼而研磨氫氧矽酸鈣直到單相水凝黏合劑形成，及視情況地將單相水凝黏合劑乾燥成 3.5 重量%至 20 重量%之 H_2O 含量。

最後本發明關於一種藉由以水將此黏合劑或含此黏合劑之混合物定型，繼而硬化而製成之建築材料。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a monophase hydraulic binder containing silicon, calcium, oxygen and hydrogen atoms in an arrangement comprising silicate building units having an average connectedness of no more than $Q^{1.5}$ and silanol groups, with none or a part of the calcium atoms being substituted for by a metal atom $M[6]^{x+}$ sixfold or higher-coordinated with oxygen and/or none or a part of the silicon atoms being substituted for by a metal atom $M[4]^{y+}$ tetrahedrally coordinated with oxygen, the molar ratio of

$$[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$$

having a value of 0.75 to 2.75, and the binder containing an H_2O content of 3.5% by weight to 20% by weight, as well as a mixture containing this binder.

Furthermore, the invention relates to methods for manufacturing the binder or a mixture containing this binder by converting calcium-containing and silicate-containing starting materials into a preproduct which at least in part contains a calcium hydroxosilicate, subsequent grinding of the calcium hydroxosilicate until the monophase hydraulic binder forms, and optionally drying the monophase hydraulic binder to an H_2O content of 3.5% by weight to 20% by weight.

Finally, the invention relates to a building material made by setting the binder or a mixture containing this binder with water and subsequent hardening.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種單相水凝黏合劑、一種含此黏合劑之混合物、一種製造此黏合劑與混合物之方法、及一種以此黏合劑或混合物製造之建築材料。

【先前技術】

水凝反應性敘述黏合劑與水之反應使得形成固態材料。此程序之定義係基於習知水凝黏合劑（如卜特蘭水泥）而完成。依照，Härig, Günther, in Klausen, *Technologie der Baustoffe [Technology of Building Materials]*, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 1996，第 53 頁，水凝黏合劑在空氣中及在加入水之後於水下硬化。依照 H.F.W. Taylor, *The chemistry of cements*, Academic Press, London 1964，第 2 頁以下，水泥為一種水凝黏合劑，其在混合水成糊（水泥糊）後由於水與存在於水泥中之化合物間的化學反應而獨立地開始變硬及硬化成水泥塊。在此程序中，變硬及硬化係和乾燥或與來自空氣之 CO_2 的反應無關。因此反應在空氣中及在水下發生。

此外已知潛伏水凝黏合劑（所謂之凝硬黏合劑）。依照 Härig（參見以上），其僅在活化劑存在下在加入水後硬化。為了啟動定型反應，其加入例如熟石灰或卜特蘭水泥；然而無獨立之反應。

習知矽酸鹽系水凝黏合劑不含任何分子水，其水凝成分在其總和式中不含氫，而且大部分之水凝成分係由結晶

鹼（土）矽酸鹽組成。依照 H.F.W. Taylor, *The chemistry of cements*, Academic Press, London 1964, 第 2 頁以下，水凝活性相之矽酸鹽離子係以單一分離或單聚矽酸鹽四面體 (Q^0) 之形式存在。例外為稀相 belinite, 其為環形矽酸鹽且含氯。在 belinite 中，各矽酸鹽四面體經共用氧與另外兩個矽酸鹽四面體 (Q^2) 鍵聯。所有習知矽酸鹽系水凝黏合劑均含至少 2 之 $CaO:SiO_2$ 莫耳比例。

此水凝黏合劑係以各種製造固態建築材料（如混凝土、灰泥、或在特殊黏合劑中）之方式單純地或混合其他材料（如水泥）使用。此外其他兩型更高凝集矽酸鹽與非晶（但非水凝）黏合劑具有技術重要性，即其一為水玻璃，另一為潛伏水凝或凝硬材料，如鼓風爐熔渣、飛灰等。

1. 水泥係藉由在約 $1,450^\circ C$ 一起燃燒碳酸鈣與矽酸鹽載劑而製造一種稱為（水泥）熔結塊且實質上由水凝反應性熔結塊相矽酸三鈣（矽三鈣石， Ca_3SiO_5 ）、矽酸二鈣（矽二鈣石，特別是 $\beta-Ca_2SiO_4$ ）、及附屬程度之鋁酸三鈣 $Ca_3Al_2O_6$ 與鋁鐵酸鈣 $Ca_4(Al,Fe)_4O_{10}$ 組成之產物而製造。藉由研磨及加入作為反應阻礙劑之其他材料（特別是石膏或硬石膏），其得到所謂之卜特蘭水泥 (CEM I)。CEM I 經常與潛在水凝矽酸鹽研磨成水泥型式 CEM II 至 CEM V。研磨製造較高表面，其將水凝反應之速度加速。依照 DIN 1164，卜特蘭水泥係由 61% 至 69% 之氧化鈣 CaO 、18% 至 24% 之二氧化矽 SiO_2 、4% 至 8% 之氧化鋁 Al_2O_3 、及 1% 至 4% 之氧化鐵 Fe_2O_3 組成。

2. 此外製造所謂之水玻璃。其為固體，但是以鹼氧化物與 SiO_2 製成之水溶性玻璃在約 $1,400^\circ\text{C}$ 熔化。水玻璃係以濃縮、強鹼性溶液或粉末使用。

3. 此外其可造成矽酸鹽原料與鹼水反應而經反應成為黏合劑，其以鹼氫氧化物作為鹼水。所得產物大多稱為地聚合物 (geopolymer)，然而其僅為低經濟重要性。

關於開始所述之定義，第 2 及 3 型（水玻璃及地聚合物）係以有限程度視為水凝黏合劑，因為其係以溶液存在，即非固態，及在水下各由於其高水溶解度（鹼矽酸鹽）而不硬化、或固態材料為非反應性且需要添加劑（如 CEM I 或鹼水）啟動水凝反應。其製造需要特殊原料及各數個麻煩之程序步驟，使其製造為昂貴的。同時由於非常高之 pH 值，其與各種添加劑之相容性極有限，而且無法有效地影響反應速度（經常非常緩慢），特別是無法將其加速。由於有限之處理力（硬化緩慢、強鹼性反應）及低強度，其應用範圍受限。

最廣為已知且最常使用之水凝黏合劑為水泥，特別是卜特蘭水泥。依照 H.F.W.Taylor, *Cement chemistry*, Academic Press, London 1990，第 64 頁以下，製造前產物水泥熔結塊需要之燃燒程序（在至多約 $1,450^\circ\text{C}$ 之溫度及每公斤水泥熔結塊為 +1,761 仟焦耳之理論反應焓）使用特別多之能量。最大部份之所需能量被源自石灰石、石灰質黏土或其他石灰質材料之碳酸鈣煨燒（或除碳）消耗。反應釋放 CO_2 且以強烈吸熱方式（每公斤水泥熔結塊為 +2,138

仟焦耳之焓) 促進總反應。

製造 1 公斤之卜特蘭水泥需要約 1.2 公斤之石灰。此外爲了製造水凝活性熔結塊相矽三鈣石、矽二鈣石、鋁酸三鈣、與鋁鐵酸鈣，其需要部分地熔化原料。至於理論所需能量、熱損失、研磨能量等之和，最終產物卜特蘭水泥之結果爲每公斤約 +4,300 仟焦耳之實際總能量消耗。

在卜特蘭水泥製造期間，其自含碳酸鈣材料釋放大量 CO_2 (每公斤熔結塊總共達約 850 克之 CO_2)。

卜特蘭水泥與水之反應導致固化(硬化)。依照 H.F.W.Taylor, *Cement chemistry*, Academic Press, London 1990, 第 218 頁，其製造 C-S-H 凝膠(即不良結晶矽酸鈣水合物)及鋁酸鈣水合物與氫氧鈣石 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。後者爲定型反應之必然結果，而且在固化物(即硬化水泥塊)中以約 20 重量%之比例發生。

其通常無法實質上降低卜特蘭水泥中(而且特別是前產物熔結塊中)之總鈣含量，因爲水凝反應性強烈地降低。以 Ca:Si 莫耳比例(其剛好等於 $(\text{CaO}):(\text{SiO}_2)$ 之莫耳比例)表示之總鈣含量始終爲 3.0 ± 0.2 。存在於卜特蘭水泥製水泥塊中之 C-S-H 凝膠的黏合劑基質(其實質上由矽酸三鈣 Ca_3SiO_5 之反應生成)具有 1.7 至 1.8 之 Ca:Si 莫耳比例。在水合後過量之 CaO 如氫氧鈣石 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 而存在。

氫氧鈣石僅以低程度促進建築材料之機械安定性。此外氫氧鈣石決定建築材料在水泥使用壽命期間之 pH 值，其爲約 pH 12.5。酸侵蝕最先因氫氧鈣石而緩衝；然而一旦其

已消耗，例如已被 CO_2 轉換成 CaCO_3 ，則 pH 值降低且以 C-S-H 凝膠製成之黏合劑基質侵蝕及分解。

其無法藉由製造儘可能稠密之結構而抑制反應，如此減緩材料運輸。然而氫氧鈣石本身之溶解產生新的侵蝕機會。水泥中 pH 值被氫氧鈣石緩衝如此表示對結構鋼之有限腐蝕防護。相反地，氫氧鈣石產生之高鹼性避免在水泥黏結建築材料（如有機纖維）中使用鹼或鹼敏感性添加劑。對於腐蝕防護，高於 9.5 之 pH 值即可。

卜特蘭水泥在其定型（實質上由氫氧鈣石之形成造成）時釋放高反應焓，而且導致大型、巨型或大體積建築元件中之熱累積。每單位時間之溫度累積可因藉顆粒放大、添加劑或以飛灰稀釋將反應速率減速而降低。然而其亦減緩強度發展。

水泥塊之強度係由主成分 C-S-H 凝膠決定，其僅約 50 重量%。因此製造以卜特蘭水泥製成之水泥塊的強度決定組分之有效能量消耗為每公斤約 8,600 仟焦耳。另一半之水泥塊（本質上為鋁酸鈣水合物與氫氧鈣石）幾乎不貢獻材料或建築材料之強度，而且對於強度其為不欲之副產物。氫氧鈣石之量繼而可在技術系統中藉由摻合微矽石或潛伏水凝物質而減少。過量之氫氧鈣石則因消耗微矽石而緩慢地反應成額外矽酸鈣水合物。然而此程序為麻煩及昂貴的。

此外 C-S-H 凝膠可合併各種量之鈣。在鈣含量增加時，附帶矽酸鹽建築單元之連接度降低，所以其對建築材料

及其化學安定性之貢獻亦降低。在定型之卜特蘭水泥塊中，C-S-H凝膠係以 1.7 至 1.8 之 Ca:Si 莫耳比例存在。相反地，矽酸鈣水合物係以 0.5 至 3.0 之 Ca:Si 莫耳比例範圍存在。其由自然發生或合成製造之固態材料證明。

由於所述原因，目標為通常在硬化水凝黏合劑中（特別是在以卜特蘭水泥製成之水泥塊中）具有低鈣含量之 C-S-H 凝膠為合理的。然而在轉動窯之卜特蘭水泥熔結塊製造期間，鈣含量之稍微降低已造成較低反應性之矽酸鈣，而且特別是增加之矽二鈣石含量。鈣含量之進一步降低導致水凝非活性產物，如矽灰石 β -CaSiO₃、假矽灰石 α -CaSiO₃、或矽鈣石 Ca₃Si₂O₇。以此方式，即經「熔結塊」途徑，其無法得到低鈣之水凝黏合劑。

CaO-SiO₂-H₂O 系統有 Ca:Si 莫耳比例小於 2.0，而且特別是小於或等於 1.0 之純矽酸鈣水合物。自然發生礦物（如雪矽鈣石-11 埃、雪矽鈣石-14 埃、硬矽鈣石、 α -C₂SH、或直水矽鈣石 [依照 Young-Hwei Huang, *Suolunite, a new mineral*, American Mineralogist 53 (1968), 第 349 頁]）及合成產物為已知的。由於其 Ca:Si 莫耳比例，這些化合物具有 Q⁰ 與 Q³ 間之矽酸鹽連接度，及在某些情形含矽醇基，然而由任何這些相並未得知水凝活性或潛伏水凝行為。

此外有其中鈣離子部分地經以下取代之化合物： $M^{(+11)}H_xM^{(+1)}_{(2-x)}[SiO_4]$ ， $M^{(+11)}$ =鹼土金屬及 $M^{(+1)}$ =鹼金屬。在此情形亦發生如上述純矽酸鈣水合物之類似 Ca:Si 莫耳比例，因此及類似連接度，在某些情形亦及矽醇基。由

任何這些相並未得知水凝反應或潛伏水凝行為。

DE 10 2005 037 771 A1 號專利揭示一種製造矽二鈣石黏合劑之方法，其中將具有 Ca:Si 莫耳比例為 2.5:1 至 1.5:1 之間的氧化鈣與二氧化矽之原料混合得自 α -矽酸二鈣水合物 α -C₂SH 之籽晶。然後將如此修改之原料在 100 至 300℃ 間之溫度經熱液處理，藉此其主要轉化成中間產物 α -C₂SH。在 500℃ 至 1,000℃ 間之溫度將中間產物乾燥繼而冷卻後，所需矽二鈣石沉積。

WO 2007/017142 A2 號專利揭示一種製造矽二鈣石黏合劑之方法。矽二鈣石不含任何鍵結氧之氫且具有 Q⁰ 之連接度。

DE 22 22 545 B2 號專利揭示一種製造硬矽鈣石型（含鍵結氧之氫）矽酸鈣之方法，硬矽鈣石為結晶。由於熱液製造，此專利敘述之非晶產物為一種不水凝硬化之水合物。

EP 0 500 840 B1 號專利揭示 tectoalumo 矽酸鹽水泥及合適之製造方法，tectoalumo 矽酸鹽具有 Q⁴ 之連接度。此外對應化合物之水凝硬化不基於 C-S-H 相之形成。

依照 DE 195 48 645 A1 號專利，其敘述一種由破壞材料製造二級原料之方法，混凝土破壞材料係藉研磨活化。然而研磨係進行使得不形成水凝產物，而是形成可作為水泥原料混合組分之產物。如果使用混凝土破壞材料，則起始成分進一步含硫酸鹽載劑，其為製造單相產物應避免之反應產物。

【發明內容】

因此本發明之目的為提出不具有上述缺點及限制之一種單相水凝黏合劑、一種含此黏合劑之混合物、製造建築材料與混合物之方法、及一種以此黏合劑或混合物製造之建築材料。

特別地，本發明提供一種矽酸鹽為主單相水凝黏合劑與一種含此黏合劑之混合物，其相較於習知卜特蘭水泥及水凝或潛伏水凝黏合劑各

- 降低黏合劑製造期間之能量消耗，即其係在低溫製造，
- 降低 CO₂ 排放量，
- 在水合期間顯示低全部熱釋放或更為均勻之釋放，及
- 得到更高之建築材料耐久性與強度、及各使用此黏合劑製成之材料。

此目的係藉申請專利範圍第 1 項關於單相水凝黏合劑之特點、申請專利範圍第 6 項關於混合物之特點、申請專利範圍第 8 或 9 項關於製造方法之特點、及申請專利範圍第 14 項關於建築之特點而達成。附屬項各敘述本發明之有利具體實施例。

本發明水凝黏合劑為一種含鈣、矽、氧、與氫之水凝活性矽酸鹽化合物。其他元素亦可為黏合劑之組分且依其合併程度而有所區別：鹼金屬，特別是鈉；鹼土金屬，特別是鎂，或其他二價陽離子，特別是 Fe[+II]與錳；三價價陽離子，特別是 Al[+III]，合併成以氧六重或更高配位之 $M[6]^{x+}$ ， $M[6]^{x+}$ 部分地取代鈣。以氧四面體地配位之元素（

特別是磷、鋁或 Fe^{3+}) 形成氧陰離子且在四面體位置上合併成磷酸基、鋁酸基或鐵酸基成為 $\text{M}[4]^{y+}$ ，部分地取代矽。兩性鋁如鎂適合兩種變體。指數 $x+$ 與 $y+$ 各表示相關陽離子之電荷。

本發明水凝黏合劑之化學計量係定義為 0.75 至 2.75，特佳為 1.0 至低於 2.0 之 $\text{Ca}:\text{Si}$ 莫耳比例。在部分鈣或矽原子各經取代基 $\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2}$ 與 $\text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}$ 取代之情形，經修改莫耳比例 $[\text{CaO}+(x/2)\cdot(\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2})]:[\text{SiO}_2+\text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}]$ 代為表示簡單 $\text{Ca}:\text{Si}$ 莫耳比例，其與 $(\text{CaO}):(\text{SiO}_2)$ 莫耳比例相同。

本發明單相水凝黏合劑特徵為 $Q^{1.5}$ 或更小之低矽酸鹽建築單元平均連接度。此值表示低分子矽酸鹽建築單元（即得自單聚物至三聚物（例如直水矽鈣石中之二聚物或氫氧矽鈣石中之三聚物））之情況，特佳為單聚矽酸鹽建築單元（其亦稱為島型矽酸鹽或為 Q^0 單元）。本發明單相黏合劑之進一步特徵為形成矽醇基，其可形成弱氫橋。

矽酸鹽建築單元係在三甲基矽烷化後由氣相層析術測定。本發明單相水凝黏合劑為 X-射線非晶性。

本發明關於一種由水凝活性矽酸鈣組成之單相水凝黏合劑。相較於卜特蘭水泥，此黏合劑各含較少之鈣及較少之鈣取代元素，使得莫耳比例 $[\text{CaO}+(x/2)\cdot(\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2})]:[\text{SiO}_2+\text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}]$ 較低。本發明單相水凝黏合劑可由如卜特蘭水泥之相同原料定性地製造，然而其係以不同之量使用。此外製造方法需要較低之溫

度，其表示減少能量消耗及二氧化碳排放。

此外本發明關於一種包含一定比例之本發明單相水凝黏合劑的混合物。此比例較佳為至少 10 重量%，特佳為至少 25 重量%，最佳為至少 50 重量%。

如由卜特蘭水泥得知，定型及硬化係藉由混合水且視情況地在水下發生而進行。水合產生機械上固態建築材料。本發明水凝黏合劑之水凝反應不製造不被 X-射線繞射偵測到之氫氧鈣石 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。此外定型反應係比在卜特蘭水泥之水合期間較少地釋放熱而進行。如在卜特蘭水泥之情形所已知，定型速度可藉由取代各種元素，改變處理（例如研磨）及藉表面活性添加劑（如有機添加劑）而在廣泛範圍中調整。其然後在數分鐘之一段時間後或僅在數日後達到最大水合熱。

在定型期間，本發明水凝黏合劑反應 $\text{Ca}:\text{Si}$ 莫耳比例小於 1.5 之矽酸鈣水合物（C-S-H 相）。在此程序中，矽酸鹽建築單元之連接度因分子程度聚合而改變，固化係以巨觀程度發生。

視原料之組成物而定，水合產物可視情況地包括其他鹼金屬、鹼土金屬或其他元素，使得產生經修改莫耳比例 $[\text{CaO} + (x/2) \cdot (\text{M}[6]^{x+} \text{O}_{x/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[4]^{y+} \text{O}_{y/2}]$ 小於 1.5 之矽酸鈣水合物。相反地，定型之卜特蘭水泥係由 $\text{Ca}:\text{Si}$ 莫耳比例為 1.7 至 1.8 之 C-S-H 凝膠（水泥凝膠）組成且另外地含氫氧鈣石 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

藉依照本發明之定型反應製造之建築材料由於無氫氧

鈣石且由於較以卜特蘭水泥製成之水泥塊低之 Ca:Si 莫耳比例，而在化學上較卜特蘭水泥塊安定。在 28 日後測量之壓縮強度超過 20 牛頓 / 平方毫米。此值在歐洲水泥標準 EN 197 之程度內，其指示 32.5、42.5 與 52.5 牛頓 / 平方毫米之 3 種不同等級的強度。

如果本發明黏合劑含少於 1% 之 Na_2O ，則其可與鹼敏感性添加劑一起反應本發明建築材料，如具低鹼耐久性之無機或有機纖維。

本發明矽酸鹽水凝黏合劑之製造係以二步驟法製造。
第一步驟 (a) 將有或無水之固態原料混合物轉化成氫氧矽酸鈣。此混合物含鈣、矽、氧、與氫。矽係以具有矽醇基之低分子矽酸鹽建築單元的形式存在於氫氧矽酸鈣中。其特佳為低分子矽酸鹽建築單元，即帶有矽醇基之單體。轉化係藉由供應機械、熱或化學能量而完成。

步驟 (a) 製造之氫氧矽酸鈣係藉氫鍵系統安定。表 1 顯示習知氫氧矽酸鈣之編輯，其部分地含結晶水且適合用於製造本發明單相水凝黏合劑。

表 1	
$\text{Ca}_{1.5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0.5(\text{Ca}(\text{OH})_2)$	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$
$\text{Ca}_{1.5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0.5\text{CaF}$	
$\text{Ca}_{1.5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0.5(\text{Mn}(\text{OH})_2)$	矽鈣錳石
$\text{NaCa}[\text{SiO}_3(\text{OH})]$	
$\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	矽鈣石
$\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaF}_2$	Bulfonteinite
$\text{MnCaO}[(\text{SiO}_3(\text{OH}))]$	Mozartite
$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$	氫氧矽鈣石
$\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	直水矽鈣石

依照步驟 (b)，本發明單相水凝黏合劑最終因研磨氫氧

矽酸鈣而發生，其較佳為在高度剪切及壓力效應下，例如在碟式振動磨粉機、球磨機或輥磨機中。氫鍵因研磨而重組且因去除分子水而部分地或完全地破壞。氫鍵之變化及轉化成分子水可藉振動光譜術偵測。

最後如果必要，則在步驟(c)期間將單相水凝黏合劑之 H_2O 含量（水含量）設為 3.5 重量%至 20 重量%之值。因此首先測定在氧/氫鍵中鍵結之黏合劑的比例作為 H_2O 含量。若黏合劑之 H_2O 含量超過 20 重量%則可藉乾燥調整。

含本發明矽酸鹽水凝黏合劑之混合物亦以二步驟方法類似地製造。

在第一步驟(a')中，其提供有或無水之含矽酸鹽原料與含鈣原料的混合物（含矽、鈣、氧、與氫原子），及轉化成部分地含具有矽醇基之氫氧矽酸鈣的前產物。

CaO 、 $CaCO_3$ 或 $Ca(OH)_2$ 特別適合作為含鈣原料。至於含矽原料，其主要考量石英、矽石、雲母、長石、玻璃、或熔渣。

在一個特定具體實施例中，其將已含全部所需元素或可因而藉添加劑視情況地固化之單一原料用於步驟(a')。因此含有含矽酸鹽與含鈣原料之舊式混凝土特別適合。

繼而依照(b')，其研磨前產物直到由氫氧矽酸鈣形成單相水凝黏合劑。

在一個特定具體實施例中，本發明水凝黏合劑在固態顯示各位置處之取代。促成之元素已含於原料或藉由摻合原料而參與製造方法。

黏合劑含具有矽醇基之矽酸鹽建築材料，其一方面由於指定組成物與處理而保持可儲存條件，另一方面在將黏合劑混合水時水凝地反應且導致定型，即固化。得自原料之混合物的型式及組成物連同處理參數決定黏合劑之確實組成物、結構及水凝反應性。

各在步驟(a)與(a')中、或在機械化學合成（視情況地組合熱液後續程序）中實行之熱液合成的產物各適合作為步驟(b)與(b')之合成原料。

- 如果步驟(a)與(a')各在 140°C 至 300°C 之加壓熱壓器中熱液地進行，則含鈣原料（如 CaO 、 CaCO_3 或 Ca(OH)_2 ）或含矽原料（如石英、矽石、雲母、長石、舊混凝土、玻璃、或熔渣）、及選用之其他反應物在加壓熱壓器中直接與水或水蒸氣反應。其可加入鹼液，較佳為 NaOH 或 KOH 。鹼液將 pH 值調整成 11 至 13 之間，增加反應速度，而且可使用緩慢地反應之矽化合物作為原料。
- 如果步驟(a)與(a')各藉機械化學製造進行，則再度視情況地添加鹼液而在磨粉機中研磨含鈣原料（如 CaO 、 CaCO_3 或 Ca(OH)_2 ）與含矽原料。在非反應性系統中，例如在 CaO 與石英砂中，持續上述熱液處理步驟為必要的。

在另一個具體實施例中，其可藉由使用鼓風爐熔渣、飛灰、天然火山灰、或習知（卜特蘭）水泥而製造複合黏合劑。如果本發明水泥非常快速地反應（反應控制），或者如果原料之混合物含超過所需之鈣，則後者特別有益。

由本發明水凝黏合劑製造之水合產物含具有低 Ca:Si 莫耳比例之矽酸鈣水合物，因此在化學上較卜特蘭水泥塊中之 C-S-H 凝膠安定，因為未形成氫氧鈣石且矽酸鹽建築單元具有較卜特蘭水泥塊高之連接度。此外在灰泥或混凝土中黏合劑接觸碎石處不存在耐候敏感性氫氧鈣石，使得在灰泥與混凝土之接點中不形成弱點。

如果本發明黏合劑含少於 1% 之 Na_2O ，則由其製造之黏合劑框架對次級地發生之鹼矽石反應較不敏感，使得可使用鹼敏感性負載。

【實施方式】

以下關於具體實施例而更詳細地解釋本發明。

實例 1：作為原料之矽酸氫鈣

依照 DE 10 2005 037 771 A1 號專利，以籽晶且有或不添加 NaOH (pH 11-13)，在 140°C 至 220°C 之溫度由原料（如石英、砂、石灰石、舊混凝土、玻璃、或熔渣）熱液地製造矽酸氫鈣 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 。處理時間為 6 小時至 3 日之間。水凝黏合劑係藉研磨由前產物 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 製造，如以下兩個變體所述。氫鍵系統在此程序中破壞且部分地去除水。與 DE 10 2005 037 771 A1 號專利相反，部分脫水進行至最大；導致轉化成類似 Ca_2SiO_4 之相的完全脫水為不必要的。

實例 1.1：純 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 之合成及藉研磨轉化成本發明水凝黏合劑

得自原料砂、氫氧鈣石、 H_2O 、與 NaOH 之 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (Ca:Si 莫耳比例 = 2.0) 的熱液合成係在 200°C 以得自 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$

之籽晶播種 72 小時，在 H_2O /乙醇中清洗，繼而在 $100^\circ C$ 乾燥 24 小時而完成。在碟式振動磨粉機中研磨 60 至 300 秒之期間，其以部分脫水及 OH 基重組而將前產物轉化成本發明黏合劑。

此效應可以 IR 光譜術偵測及追蹤：在研磨時間增加時， 3540 公分^{-1} 處之線 $\nu_1\text{ OH(Ca)}$ 與 1270 公分^{-1} 處之 $\delta\text{ OH(Si)}$ 的強度降低，而且可將在 3200 至 3500 公分^{-1} 之範圍發生之寬吸收帶分配在 $\nu_1\text{ OH}$ 振動。亦可回歸 OH 振動之其他帶，即在 678 公分^{-1} 與 713 公分^{-1} 處（均為 $\nu_L\text{ OH}$ ）及在 747 公分^{-1} 與 754 公分^{-1} 處（均為 $\nu_1\text{ Si-O(H)}$ ），受研磨程序影響。最後， 2450 公分^{-1} 處與 2840 公分^{-1} 處之兩條帶 $\nu_1\text{ OH(O)}$ ，其代表氫鍵中 OH 基之拉伸振動，如研磨時間之函數而改變。兩條帶之強度均降低，其變成不對稱且各向高波數偏移至 2470 與 2930 公分^{-1} ，表示新、伸長氫鍵之發生。

本發明黏合劑為 X-射線非晶性，而且在 X-射線粉末繞射圖中僅通過與 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 之非常弱反射重疊的 0.4 奈米至 0.23 奈米範圍之增加基線而出現。

另一種與水反應自由地得到重組 OH 基。在黏合劑之水凝反應中，此反應導致 $[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ 單元之多縮合，即形成 C-S-H 相且產生強度。在 0.3 之水對黏合劑比例且藉由對 1 份黏合劑加入 3 份砂，在 28 日後壓縮強度超過 20 牛頓/平方毫米。

水合期間之熱發生係藉導熱度熱度計追蹤。因此藉由

加入水（水：黏合劑之質量比率=1.0）而將黏合劑水合。在調配（混合）水之前幾秒中觀察到潤濕之熱釋放。在非常小淨熱釋放期間（所謂之共宿期間），實際水合程序開始。在此程序期間，淨熱釋放首先指數地增加，然後為遞減方式直到其在12小時後達到其最大值。隨後5至10小時其先逐漸降低，然後為遞減方式直到其最終漸進地到達零線。

C-S-H相之形成係藉粉末X-射線繞射偵測：在2.0奈米至1.0奈米範圍（基部反射）出現寬散射，在0.31奈米處、0.28奈米處與0.18奈米處亦出現典型之寬反射。

實例 1.2：經 Al 取代與經硫取代氫氧矽酸鈣之製造及轉化成本發明水凝黏合劑

將原料砂、氫氧鈣石、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O 、1M-NaOH（莫耳比率為 $\text{CaO}:[\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SO}_3]=2.0$ ； $\text{SiO}_2:[\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SO}_3]=7$ ； $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SO}_3=1$ ）混合得自 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 之籽晶，而且在 200°C 接受熱液處理經72小時。

製造之氫氧矽酸鈣具有組成物 $\text{Ca}_2[\text{H Al}_{0.08} \text{S}_{0.04} \text{Si}_{0.88} \text{O}_4](\text{OH})$ ，其表示將元素鋁與磷併入 α -矽酸二鈣水合物 $\text{Ca}_2[\text{HSiO}_4](\text{OH})$ 之結構中。併入結構中係在四面體位置發生且將對稱性由斜方晶降低成單斜晶，其係藉粉末繞射圖中反射之分離偵測。在經Al取代與經S取代 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 單晶之IR光譜中發現由 974公分^{-1} 偏移至 980公分^{-1} 之不對稱Si-O拉伸振動。取代之進一步結果為各為 929公分^{-1} 至 940公分^{-1} 及 955公分^{-1} 至 947公分^{-1} 之 $\gamma\text{-OH}$ 振動的雙帶

頻率變化。此外比較純對經取代 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 相發現強度差異，特別是氫促成之帶。其發生原子程度之點缺陷。點缺陷造成小角度邊界、雙晶與域結構，其經 TEM（穿透電子顯微鏡）證實。

在以 H_2O 與乙醇清洗氫氧矽酸鈣及在 100°C 乾燥 24 小時後，其在碟式振動磨粉機中實行研磨經 60 秒。

在將以此方式依照本發明製造之黏合劑混合水之後，水合與強度產生明確地較實例 1.1 快速地進行。其在 10 小時後達到最大水合熱。在 0.3 之水對黏合劑比例且藉由對 1 份黏合劑加入 3 份砂，在 28 日後壓縮強度超過 20 牛頓/平方毫米。依照本發明製造之氫氧矽酸鈣 $\text{Ca}_2[\text{H Al}_{0.08} \text{S}_{0.04} \text{Si}_{0.88} \text{O}_4](\text{OH})$ 中之鋁與硫利於本發明黏合劑之反應，而且表示將反應集中在以後之黏合劑水合，其控制與水反應之速度。因此以此方式可將水合程序加速。

實例 1.3：縮短之熱液處理

得自原料砂、氫氧鈣石、 H_2O 、與 NaOH 之前產物（ $\text{Ca}:\text{Si}$ 莫耳比例 = 2.0）的熱液合成係在 190°C 加入得自 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 之籽晶經 6 小時而進行。將所得水性漿液過濾，繼而在 70°C 乾燥 48 小時。

由於短熱液處理，前產物為氫氧矽酸鈣與其他組分之不均勻混合物。此混合物之主要組分為 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 、佳癭矽鈣石 $(\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6)$ 與非晶份。其出現氫氧鈣石、方解石與石英成為次級組分。

在進一步步驟中，其將前產物以 1:1 之質量比例混合

砂，及各在碟式振動磨粉機中研磨 360 秒（本發明混合物 1）與 720 秒（本發明混合物 2）。

表 2 顯示兩種含非晶單相水凝黏合劑之本發明混合物的組分，其係由定量性 Rietveld 分析與內標準法測定。

表 2		
組分	本發明混合物 1	本發明混合物 2
α -C ₂ SH	12.9 重量%	12.0 重量%
佳釐矽鈣石	13.0 重量%	10.4 重量%
氫氧鈣石	未偵測到	未偵測到
方解石	0.2 重量%	0.3 重量%
石英	47.7 重量%	49.0 重量%
非晶單相水凝黏合劑	26.2 重量%	28.3 重量%

氫氧矽酸鈣僅部分地反應本發明黏合劑。此現象亦經 IR 光譜術由代表 α -C₂SH 之帶的強度降低證明。

除了粒度變化，研磨程序特別地影響生成本發明水凝黏合劑之原料間的反應。前產物之 BET 表面為 30 平方米/克及石英為 2 平方米/克，而研磨產物具有 6.6 平方米/克（本發明混合物 1）與 5.8 平方米/克（本發明混合物 2）之值。

在加入水時，本發明混合物 1 與 2 水凝地反應，形成 C-S-H 相且產生強度。C-S-H 相之形成係藉粉末 X-射線繞射偵測。C-S-H 相之形成係藉粉末 X-射線繞射，經由在 2 奈米至 1 奈米範圍（基部反射）發生寬散射，及在 0.31 奈米處、0.28 奈米處與 0.18 奈米處之寬反射而偵測。在水合產物之 IR 光譜中亦偵測到 C-S-H 之形成。

使用傳導度熱度計之研究顯示較短之總研磨時間導致較低之淨熱釋放。最大熱釋放明確地降低且直到到達最大

值之時間縮短。

實例 2：作為原料之矽酸氫鈉鈣

以石英砂 (SiO_2)、 CaCO_3 、水、與 NaOH 粒作為原料 ($\text{Ca}:\text{Si}$ 莫耳比例 = 1.0)。

將原料石英砂與 CaCO_3 一起或分別地研磨而達成良好互混及反應用之小粒度 (小於 25 微米)。然後加入 NaOH 與水且在鋼殼 Teflon 熱壓器中將全部量在 220°C 熱液地處理 87 小時。在此熱液處理後進行過濾，回收自溶液分離之產物與 NaOH 。然後藉由以水或乙醇清洗而分離黏附 NaOH 與過量 Na_2CO_3 。所得中間產物幾乎完全地由 $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ 組成，如粉末繞射圖所示。

以水強烈地清洗可以氫取代 $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ 中之一部分鈉。所得產物具有組成物 $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ca}[\text{H}_{(1+x)}\text{SiO}_4]$, $x=[0, \dots, 1]$ 。將 30 克之 $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ 各以增量水 (各為 300、1000、3000、與 5000 毫升) 清洗。氫對鈉之取代程度係由 IR 光譜中之增加差異表示。其在約 1300 公分^{-1} 處發生寬帶，證明額外之 OH 基，即 Si 四面體之 $\delta\text{-OH}(\text{Si})$ 。此外為 750 至 1000 公分^{-1} 範圍之一些帶變化 (Si-O 拉伸振動)。在清洗期間，在 865 與 930 公分^{-1} 處之兩條帶 (其起初具有大約相同之強度) 合併成 942 公分^{-1} 處之強帶。

製造本發明黏合劑之第二步驟藉由在碟式振動磨粉機中研磨 120 秒，而將組成物 $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ca}[\text{H}_{(1+x)}\text{SiO}_4]$, $x=[0, \dots, 1]$ 之各種前產物轉化成本發明單相水凝黏合劑。研磨程序造成部分脫水及 OH 基重組。如研磨時間之函數，在 1397

公分⁻¹處之帶(δ -OH(Si))失去強度。其同樣發生在 2435 公分⁻¹與 2820 公分⁻¹處之寬帶(促成氫鍵(ν , OH(O))之 OH 基的拉伸振動)。帶越小則越不對稱且偏向較高之波數,其證明新氫鍵系統。如此破壞前產物之結構。新發生之本發明水凝黏合劑為 X-射線非晶性且為單相。

黏合劑因加入水而水合(水:黏合劑質量比率=1.0)。在調配(混合)水之前幾秒中觀察到潤濕之熱釋放。在非常小淨熱釋放期間(所謂之共宿期間),實際水合程序已在數分鐘至數小時後開始,最大值較低鈉實例先發生。在 0.3 之水對黏合劑比例且藉由對 1 份黏合劑加入 3 份砂,在 28 日後壓縮強度超過 20 牛頓/平方毫米。

【圖式簡單說明】

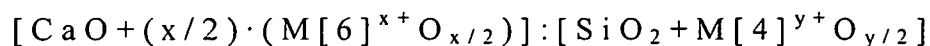
無。

【主要元件符號說明】

無。

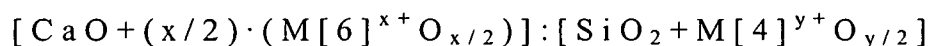
十、申請專利範圍：

1. 一種單相水凝黏合劑，其含有在包含平均連接度小於或等於 $Q^{1.5}$ 之矽酸鹽建築單元與矽醇基的排列中之矽、鈣、氧、與氫原子，其中無或一部分鈣原子經與氧六重或更高配位之金屬原子 $M[6]^{x+}$ 取代及 / 或無或一部分矽原子經與氧四面體地配位之金屬原子 $M[4]^{y+}$ 取代，莫耳比



具有 0.75 至 2.75 之值，及黏合劑含 3.5 至 20 重量 % 之 H_2O 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之單相水凝黏合劑，該莫耳比率

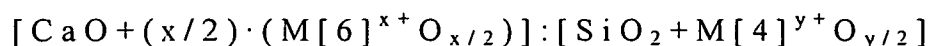


具有 1.0 至 2.0 之值。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之單相水凝黏合劑，一部分之鈣原子經 Na、K、Li、Mg、Sr、Ba、Mn、Fe[+II]、或 Al[+III] 原子取代。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之單相水凝黏合劑，一部分之矽原子經 Al、Ge、B、P、Fe、Be、或 Ti 原子取代。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之單相水凝黏合劑，其在加入水之後反應水合物，其中超過 50 重量 % 之水合物為具有莫耳比率



小於 1.5 之矽酸鈣水合物。

6. 一種混合物，其含如申請專利範圍第 1 至 5 項任一項之

單相水凝黏合劑。

7. 如申請專利範圍第 6 項之混合物，其含至少 10 重量 % 之單相水凝黏合劑。

8. 一種製造如申請專利範圍第 1 至 5 項任一項之單相水凝黏合劑的方法，其包含以下步驟：

- (a) 提供含矽、鈣、氧、與氫原子之固態材料的混合物，及將此混合物轉化成包含矽醇基之氫氧矽酸鈣，
- (b) 研磨該氫氧矽酸鈣直到單相水凝黏合劑形成，及
- (c) 只要 H_2O 含量高於 20 重量 %，則將單相水凝黏合劑乾燥成 3.5 重量 % 至 20 重量 % 之 H_2O 含量。

9. 一種製造如申請專利範圍第 6 或 7 項之混合物的方法，其包含以下步驟：

- (a') 提供含矽酸鹽原料及含鈣原料（其含矽、鈣、氧、與氫原子）之混合物，及將此混合物轉化成部分地含氫氧矽酸鈣（其包含矽醇基）之前產物，
- (b') 研磨氫氧矽酸鈣直到由氫氧矽酸鈣形成單相水凝黏合劑，及
- (c') 只要其 H_2O 含量高於 20 重量 %，則將含所形成單相水凝黏合劑之混合物乾燥成 3.5 重量 % 至 20 重量 % 之單相水凝黏合劑的 H_2O 含量。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中提供石英、矽石、雲母、長石、玻璃、或熔渣作為含矽酸鹽之原料、及 CaO 、 $CaCO_3$ 或 $Ca(OH)_2$ 作為含鈣之原料，或提供含有含矽酸

鹽原料與含鈣原料之舊混凝土，以進行步驟(a')。

11.如申請專利範圍第 8 至 10 項任一項之方法，其中在步驟(a)或(a')中產生具單聚矽酸鹽建築單元(其具有矽醇基)之氫氧矽酸鈣。

12.如申請專利範圍第 8 至 10 項任一項之方法，其中在 140℃至 300℃之溫度以水蒸氣反應步驟(a)期間之固態原料或步驟(a')期間之含鈣原料及含矽酸鹽原料。

13.如申請專利範圍第 8 至 10 項任一項之方法，其中在程序期間加入鹼液，使出現 11 至 13 之 pH。

14.一種建築材料，其係藉由以水將如申請專利範圍第 1 至 5 項任一項之單相水凝黏合劑、或如申請專利範圍第 6 或 7 項之混合物定型，繼而硬化而製造。

15.如申請專利範圍第 14 項之建築材料，其含鹼敏感性添加劑。