

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

PCT 國(地區) 申請專利，申請日期：1994.7.5 案號：PCT/EP/94/02190 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

本發明係有關通式為  $Al(OH)_a(SO_4)_b$  之鹼性硫酸鋁的應用，其中指數 a 及 b 滿足下列條件：

$$a = 3 - 2b \text{ 及 } b = 0.05 - 0.4$$

以作為液態凝結之建築材料的凝結添加劑，尤其是用於水泥。

水泥是混凝土的一種重要成分。由於大部分澆灌混凝土的工作都在阿爾卑斯山各邦進行，如在溫度極低的月份裏進行隧道工程，故需借助添加劑以影響凝結，加工及硬化時間。此種添加劑主要用於下列問題：

1. 需提早取下護套時
2. 在低外界溫度下需保護混凝土以防凍時
3. 需縮短混凝土的凝結時間時
4. 需縮短混凝土的後處理時間時
5. 需製備一快速凝結噴出式混凝土時。

尤其是製備快速凝結噴出式混凝土時沒有其他添加劑可取代凝結促進劑。

今日之技術水準已知許多種凝結促進添加劑。

其根據用途而被加以區分，但亦有共通之效果：

1. 縮短凝結時間的添加劑 (set accelerating admixtures)。  
此種為用來縮短混凝土混合後到變成凝結狀態所需時間的添加劑。
2. 縮短硬化時間的添加劑 (hardening accelerating admixtures)。  
此種為加速混凝土固化的添加劑，對凝結時間可有或無影響。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

此處本發明所欲提供的化合物主要在影響第一點所述的過程，即用來縮短混凝土混合後到變成凝結狀態所需時間的添加劑。以下亦簡稱促凝劑(As)。

今日技術水準已知的促凝劑為：

氯化鈣、矽酸鈉、氫碳酸鈉、碳酸氫鈉、鋁酸鈉、硫酸鋁、甲酸鈣、三乙醇胺(TEA)、可溶的鹼金屬氟化物及酒石酸鉀鈉。

此外亦有將氫氧化鋁作為促凝劑，其可單獨或與其他化合物混合應用。

如專利文件 CA96:167570e 及 EP-0 026 262 B1 皆曾提出過氫氧化鋁的應用。

專利文件 EP-0 076 927 B1 提出一種不含鹼及氯化物的促凝劑，其特徵為含有至少混合一種水溶性硫酸及／或硝酸及／或甲酸的無定形氫氧化鋁。由於無定形氫氧化鋁與鹼土金屬及過渡金屬的水溶性硫酸，硝酸及甲酸混合，故提高了對水泥的促凝作用。但此種混合物的缺點是其含有水溶性添加劑，水溶性添加劑已知之缺點為會對水泥的凝結過程有不利影響。此外此種添加劑亦易被洗去。

專利文件 FR-203 1950 同樣單獨使用硫酸鋁或作為混合成分，以加速水泥的凝結。

專利文件 CS-257 142 提出一種水泥混合物，其除了水泥外尚含有水及／或填充料及／或鍛燒硫酸鋁附加料，此處稱作添加劑c、第6欄、第8行。此添加劑c係利用600℃燃燒5小時而得。藉RTG-相分析而斷定添加劑c不是 $Al_2O_3$ 亦不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(3)

是  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。添加劑 c 的 S / Al 莫耳數比為 1.184。

此種方法的缺點是，為得到該產物需在高溫下燃燒相當長的時間，故不利於能源的節約。此外，鍛燒得到的產物為不均質，作為促凝劑不能提供可再現之成果。

專利文件 DE-05 2122710 亦使用一鍛燒硫酸鋁作為促凝劑成份，該處之鍛燒亦需進行極長的時間，即在  $450-490^\circ\text{C}$  下進行 24 小時，以得到一種適當的硫酸鋁。

如上面已述，今日技術水準已知的促凝劑通常具有會限制其應用的缺點。鹼性促凝劑，如水玻璃或鋁酸鈉（此二者亦用於濕噴法），的缺點是在工作保護上需相當高的花費。工地上機器中的上述物質之殘餘會跑到環境中而無經過事先的中和，故導致破壞環境。添加劑，如矽酸鈉，雖是有效的促凝劑，但卻會使混凝土的終強度不佳。氯化鈣或含氯化物的促凝劑在混凝土件中具一高腐蝕性，故不適合。

故對促凝劑之要求為：不具上述缺點，弱鹼性，可促進凝結，同時不會不利於混凝土的抗壓強度。

本發明目標令人驚奇地可藉使用通式為  $\text{Al}(\text{OH})_a(\text{SO}_4)_b$  的鹼性硫酸鋁而獲致達成，其指數滿足。

$b = 0.05 - 0.4$  及  $a = 3 - 2b$  的條件。

製備本發明鹼性硫酸鋁時，溫度最好在  $60^\circ\text{C}$  以下，可自含鋁溶液產生一平行沈澱。雖然沈澱似乎很簡單，但各成分加入順序，溫度及 pH-值的遵守極為重要，因唯有如此才能確保生成本發明的適當類型。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

平行沈澱可利用一工業鋁酸鈉溶液及一酸成分而進行，但亦可使用一酸性含鋁成分，如硫酸鋁。本發明方法重要之處為沈澱產物所需的鋁含量不僅可由酸性，亦可由鹼性成分攜帶。

殘餘物質的溶液，如來自陽極氧化法，亦可被利用。若使用此種溶液作為成分，則所得的沈澱產物可能含些許碳酸鹽。

沈澱條件的遵守是上述發明的重要特徵。視沈澱條件而定，相同沈澱條件下生成的沈澱產物，可被視作含相同的成分，但並非每一沈澱產物都是本發明所述適合用於促進水泥凝結的無定形鹼性硫酸鋁。

故需研究發展出一測試法，以找出適合的類型。本發明之特別有利鹼性硫酸鋁的評估標準為，其在水泥漿中可測之pH值範圍（約為13）的特性。

該測試可將本發明之沈澱物質（範例1）從其他明顯具較低促凝作用的鹼性硫酸鋁及氫氧化鋁中區分出來。

本發明之適當化合物可溶於鹼性氫氧化物溶液中，其在預定的濃度下（溶液的OH-含量，藉加入成分而達到的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-含量）可使pH-值快速或慢速下降。

該測試可設計如下：

將相當0.5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的成份加入150 ml的燒杯中。註入蒸餾水使達到50 g。利用-Ultra Turrax IKA T50 (1 min, 3000 UpM; 工具G45F)使該混合物均勻化。將均勻器中的糊狀物以49 g的蒸餾水沖回原來的燒杯中。使用一玻璃棒攪拌如此而得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

的懸液5分鐘，然後測pH值。接著將1 ml約10 M的NaOH滴入此已攪拌懸液中，在加入鹼後1分鐘再次測量pH值。加入鹼後60分鐘第三次測量pH值。第一次pH值測量顯示本發明物質非為或幾乎不是鹼性反應化合物。pH值在9以下，尤其是4.5-8.0。

第二及第三次pH值測量提供本發明之適合或次適合化合物的決定性評斷標準。適合之化合物為，懸液的pH值在第二次測量前迅速降到至少11.8者（最好是11.1至11.4）。第二次及第三次測量的差應不高於0.2 pH單位。

不適合的化合物初始pH值（約13.0，1 ml 10 M NaOH加入100 ml水）下降緩慢且在1分鐘後仍在12.0以上。第三次測量顯示，鍛燒硫酸鋁等反應與本發明化合物完全不同。

特別重要的是，本發明之無定形鹼性硫酸鋁可以乾燥及粉末固體狀，亦可以攪水的糊狀懸液用作促凝劑。

可根據以下方法製備本發明之化合物，但本發明不受其限。

### 範例1

將2 l的水置入-5 l的燒杯中。在室溫下1小時的時間內利用攪拌同時加入一稀釋的 $H_2SO_4$ （8.71重量百分比 $SO_4$ ）及一稀釋的鋁酸鈉溶液（5.5%  $Na_2O$ ，4.0%  $Al_2O_3$ ），並使pH值保持在6.5至7.5之間。

之後繼續攪拌40分鐘，然後利用一壓力吸濾瓶過濾該懸液，接著以水沖洗。乾燥物質產物含53.0%  $Al_2O_3$ 及13.4%

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

$SO_4$ ，S/Al 莫耳數比為 0.134。使用水並添加一普通的液化劑，如奈甲醛冷凝磺酸-Ca-鹽 (Naphtalin Formaldehyde Kondensate Sulfonate-Ca-Salz) 而將過濾渣塊的一部分變回一趨流性，低黏度的液體。過濾渣塊的另一部分則被置入一循環空氣乾燥櫥中，以  $120^\circ C$  乾燥至殘餘濕度約為 14%。

下面兩個範例包含本發明物質，該物質係由陽極氧化法的殘餘物質溶液製備而成。

### 範例 2

將根據範例 1 中和沈澱所得的壓榨過濾渣塊置入一乾燥器內，使乾燥至殘餘濕度為 11%。

### 範例 3

將根據範例 1 中和沈澱所得的壓榨過濾渣塊製成含約 10% 固體的懸液，在一噴出乾燥器 (入口溫度  $280^\circ C$ ，出口溫度  $80^\circ C$ ) 上將懸液加工成殘餘濕度為 10.5% 的略可流動粉末。

### 範例 4 a (比較範例)

將 1.8 kg 稀釋的鋁酸鈉溶液 (4.0%  $Al_2O_3$ ，5.5%  $Na_2O$ ) 置入一 5 l 的燒杯中。在室溫下加入一稀釋硫酸 (4.26%  $SO_4$ ，0.45%  $Al_2O_3$ ) 並強烈攪拌，直至 pH 值降至 7.0 為止。之後繼續攪拌 1 小時，然後過濾並以水沖洗過濾渣塊。乾燥物質產物含 60.9%  $Al_2O_3$ ，8.4%  $SO_4$ ，S/Al 莫耳數比為 0.073。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

### 範例 4 b (比較範例)

將 0.8 kg 稀釋的鋁酸鈉溶液 (9.0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  , 13.95 %  $\text{Na}_2\text{O}$  ) 置入一燒杯中。在 55-60 °C 下加入一稀釋硫酸 (8.88 %  $\text{SO}_4$  , 1.00 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ) 並強烈攪拌，直至 pH 值降至 7.0 為止。之後繼續攪拌 1 小時，然後過濾並以水沖洗過濾渣塊。乾燥物質產物含 68 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  , 1.49 %  $\text{SO}_4$  , S / Al 莫耳數比為 0.073 。

### 範例 5

將 1.6 kg 碳酸氫鈉鹼液 (濃度 1.078 / ml ) 置入一 10 l 的燒杯中。在室溫下於 60 分鐘的時間內加入一稀釋的硫酸鋁溶液 (濃度 1.051 / ml ) 同時強烈攪拌，直至 pH 值降至 8.6 為止。之後繼續攪拌 4 小時，然後將該懸液過濾，並以水沖洗。過濾渣塊含 4.8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  , 0.27 %  $\text{SO}_4$  , S / Al 莫耳數比為 0.03 。

### 範例 6

使 S / Al 莫耳數比為 1.47 的硫酸鋁在 800 °C 馬弗爐中進行 4 小時煅燒。分析產物得到下列成分：w(Al)= 18.2 % ; w( $\text{SO}_4$ )= 77.5 % 。 S / Al 莫耳數比為 1.2 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(8)

表 1

對 pH 值數變的反應

物質	莫耳比 (S/A1)	加入NaOH後		
		加入NaOH前 初始值	1分鐘	60分鐘
範例1懸液	0.134	6.5	11.0	11.1
範例2粉末	0.12	6.9	11.4	11.3
範例3粉末	0.16	7.0	11.7	11.5
範例4a懸液	0.073	6.6	12.3	12.1
範例4b懸液	0.012	7.1	12.7	12.7
範例5懸液	0.03	7.1	13.0	12.8
範例6粉末	1.2	4.6	13.0	5.2

本化合物作為用水泥之促凝添加劑的適用性，係利用 DIN 1164 第 5 部分規定中之一方法而進行測試。

各使用 290g P2 35F 型水泥（海德堡水泥廠）。水／水泥比一律為 0.41。

上述發明之促凝劑被加入使成糊狀的水中並稍攪拌，其中濕度部分被視作水。

然後將水泥加入此混合物中，利用一手動攪拌器（600 UpM）攪拌 30 秒，接著直接塗到硬橡膠環（Vicat-ring）上。

下表所示為使凝結開始時間為混合開始後 2.3±0.25 分鐘，所需促凝劑的量（乾燥物質）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明( )

表 2

促凝作用的比較

物質	莫耳比(A1)	2.3+0.25分鐘開始凝結 所需的量(重量百分比)
用於水泥		
範例1的過濾渣塊	0.134	0.76
範例2的產物	0.12	0.83
範例3的產物	0.27	0.70
範例4a的產物	0.073	1.02
範例4b的產物	0.012	沒有促凝作用
範例5的產物	0.03	沒有促凝作用
EP 0076 927 B1 <sup>1)</sup> 的混合物	0.11	1.49
EP 0076 927 B1 <sup>1)</sup> 的混合物	0.25	1.72

1) 該混合物係根據 EP 0076 927 B1 由無定形的  $Al(OH)_3$  及  $Al_2(SO_4)_3$  製備而成。混合比例使得 S / Al 的莫耳數比為 0.11 及 0.25。

強度測試係根據 DIN 1164 第 7 部分而進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(10)

表 3

本發明化合物對固化的影響

促凝劑 型	量 乾燥物質對 水泥的重量百分比	抗壓強度(kp/cm <sup>2</sup> )		
		1 天後	3 天後	28 天後
-	無	209	339	497
EP 0026 262 B1	0.33	184	330	511
	0.82	129	321	503
範例3	0.39	214	297	476
	0.78	177	286	521

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

# 公告本

303348

86. 2. 22

年 月 日

修正  
補充

申請日期	83. 08. 04
案 號	83107158
類 別	C01F 7/02, C04B 22/08

303348

A4

C4

(86年2月修正頁)

Int. Cl<sup>6</sup>

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	加速水泥及水泥製成之灰漿及混凝土之液態黏合劑的凝結及硬化之無定形、鹼性硫酸鋁之組合物
	英 文	"AMORPHOUS ALKALINE ALUMINUM SULPHATE COMPOSITION FOR ACCELARATING COAGULATION AND HARDENING OF LIQUID BINDER OF CEMENT AND MOTAR AND CONCRETE MADE FROM CEMENT "
二、發明 人	姓 名	1. 艾斯特凡·波坦希克      2. 瓊安尼斯·伯瑞克 3. 奧圖·希姆伯迪特      4. 雷霍德·希迪萊斯 5. 迪特利·洛吉坎普
	國 籍	均德國
	住、居所	1. 德國曼希姆市史汀格坦區6號 2. 德國勞域沙芬市艾契街23號 3. 德國勞域沙芬市吉尼路17號 4. 德國史克佛史達克市拜恩街8號 5. 德國勞域沙芬市希米威斯街10號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商居連理化學有限公司
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國萊茵區勞域沙芬市居連理街2號
	代 表 人 姓 名	1. 理查·席伯特 2. 詹斯·彼得·傑森

裝

訂

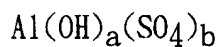
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：

加速水泥及水泥製成之灰漿及混凝土之液態黏合劑  
的凝結及硬化之無定形、鹼性硫酸鋁之組合物

本發明係有關無定形鹼性硫酸鋁的用途，以加速液態黏合劑，如水泥及水泥製成之灰漿及混凝土，的凝結及硬化，其特徵為：該鹼性硫酸鋁具下列通式：



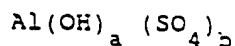
指數 a 及 b 符合

b = 0.05 - 0.4 及 a = 3 - 2b 的條件。

## 英文發明摘要(發明之名稱：

"AMORPHOUS ALKALINE ALUMINUM SULPHATE  
COMPOSITION FOR ACCELERATING  
COAGULATION AND HARDENING OF LIQUID  
BINDER OF CEMENT AND MOTAR AND  
CONCRETE MADE FROM CEMENT"

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von amorphen basischen Aluminiumsulfaten zum beschleunigten Abbinden und Erhärten von hydraulischen Bindemitteln, wie Zement, sowie daraus hergestelltem Mörtel und Beton, dadurch gekennzeichnet, daß das basische Aluminiumsulfat die allg. Formel hat:



und die Indices die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$b = 0,05 - 0,4 \quad \text{und} \quad a = 3 - 2b$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

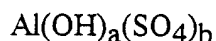
裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

1. 一種加速水泥及水泥製成之灰漿及混凝土之液態黏合劑的凝結及硬化之無定形、鹼性硫酸鋁的組合物，其特徵為：該鹼性硫酸鋁具下列通式：



指數 a 及 b 符合

$a = 3 - 2b$  及  $b = 0.05 - 0.4$  的條件，其中

無定形鹼性硫酸鋁與蒸餾水被製成含 0.5 重量百分比  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的均質懸液，懸液中加入 0.4% NaOH (對懸液比) 後 pH 值在 60 秒內降至 11.8 以下。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中無定形，鹼性硫酸鋁可附加含有  $\text{CO}_3^{2-}$ 。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中無定形，鹼性硫酸鋁係由經稀釋，含硫酸之酸性溶液與 pH 值範圍在 5.0-8.0 的鹼性溶液混合，而在溫度  $60^\circ\text{C}$  下沈澱出硫酸鋁而得，且鋁的含量可由酸性及 / 或鹼性成分攜帶。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中鹼性溶液之 pH 值範圍在 6.5-7.5。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中沈澱懸液的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量  $< 6\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中利用過濾分離出沈澱的無定形、鹼性硫酸鋁，並沖洗之。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中利用另一輔助物質使過濾渣塊均質化並以懸液狀態應用。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中利用一乾燥器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

303348

A8  
B8  
C8  
D8

## 六、申請專利範圍

將過濾渣塊乾燥至殘餘濕度 $<25\%$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製