

**發明專利說明書**

PD1084254B

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97128234

C04B 23/24 (2006.01)

※申請日期：97.7.25

※IPC分類：

C04B 7/345 (2006.01)

**一、發明名稱：**(中文/英文)

單相水凝黏合劑、其製造方法及其製成之建築材料

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**：

卡爾斯魯研究中心

FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

**代表人：**(中文/英文)

1.弗萊德立契魯克特/Friedrich Rueckert

2.史帝芬加特納/Stephan Gaertner

**住居所或營業所地址：**(中文/英文)

德國卡爾斯魯 D-76133 偉柏街 5 號

Weberstr. 5, D-76133 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/STEMMERMANN, 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 035 258.3

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。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於單相水凝黏合劑、含有此種黏合劑之混合物，該黏合劑及混合物之製法，以及使用該黏合劑或混合物所製造之建築材料。

### 【先前技術】

水凝反應性描述黏合劑與水因而形成固體材料之反應。此項程序係基於習知水凝黏合劑，諸如卜特蘭水泥 (Portland cement) 定義。根據 Härig Günther，於 Klausen，Technologie der Baustoffe [建築材料技術]，C. F. Müller Verlag，Heidelberg，1996 年，53 頁，於添加水後，水凝黏合劑於空氣中以及於水下硬化。根據 H. F. W. Taylor，水泥化學，學術出版社，倫敦 1964 年，第 2 頁，及其後，水泥為一種水凝黏合劑，水泥混合水成為漿體 (水泥漿)，由於水與水泥中存在的化合物間起化學反應，水泥獨立開始僵化與硬化成為水泥岩。於此項過程中，僵化及硬化並未取決於乾燥也未取決於與來自於空氣的二氧化碳之反應。因此，反應於空氣中以及於水下進行。

此外，已知潛在的水凝黏合劑 (所謂之火山灰黏合劑)。根據 Härig (參見上文)，潛在水凝黏合劑只於已經添加水之後於活化劑存在下硬化。為了開始凝固反應，例如添加石灰水合物或卜特蘭水泥；但並無獨立反應。

習知基於矽酸鹽之水凝黏合劑不含任何分子水，其水凝組分於其簡式中不含任何氫，其水凝組分大部分包含結

晶性鹼金屬(鹼土金屬)矽酸鹽。根據 H. F. W. Taylor, 水泥化學, 學術出版社, 倫敦 1964 年, 第 2 頁, 及其後, 水凝活性相之矽酸根離子係呈單一分離的或單元體的矽酸鹽四面體 ( $Q^0$ ) 形式存在。例外為罕見相貝林石 (belinite), 貝林石為環狀矽酸鹽且含有氯。於貝林石中, 各個矽酸鹽四面體透過共通氧而與額外兩個矽酸鹽四面體鏈接 ( $Q^2$ )。全部基於矽酸鹽之習知水凝黏合劑含有  $CaO : SiO_2$  之莫耳比至少為 2。

此種水凝黏合劑係純質使用或混合其它材料作為水泥以多種方式用於製造固體建築材料諸如混凝土、砂漿或製成特殊用途黏合劑。此外, 額外兩類型最高度凝結的矽酸鹽及非晶形(但非水凝)黏合劑具有技術重要性, 亦即一方面為水玻璃, 另一方面為潛在水凝材料或火山灰材料諸如高爐爐渣、飛灰等。

1. 水泥之製法係經由於約  $1,450^\circ C$  共同燃燒碳酸鈣及矽酸鹽載劑成為一種稱作為(水泥)熟料之產物, 實質上包含水凝反應性熟料相矽酸三鈣(矽酸三鈣石,  $Ca_3SiO_5$ )、矽酸二鈣(斜矽灰石, 特別為  $\beta - Ca_2SiO_4$ )及於從屬濃度之鋁酸三鈣  $Ca_3Al_2O_6$  及鋁酸亞鐵三鈣  $Ca_4(Al, Fe)_4O_{10}$ 。經由研磨及添加額外材料特別石膏或無水石膏作為反應延遲劑, 獲得所謂之卜特蘭水泥 (CEM I)。CEM I 常與潛在水凝矽酸鹽研磨成為水泥類型 CEM II 至 CEM V。研磨產生較高表面, 加快水凝反應的速度。根據 DIN 1164, 卜特蘭水泥包含 61% 至 69% 氧化鈣  $CaO$ , 18% 至 24% 二氧化矽  $SiO_2$ , 4% 至 8% 氧

化鋁  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，及 1% 至 4% 氧化鐵  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

2. 此外，製造所謂的水玻璃。水玻璃為固體，但係由鹼性氧化物及二氧化矽所製成之水溶性玻璃，水玻璃於約  $1,400^\circ\text{C}$  溶解。水玻璃係呈濃縮強鹼溶液或粉末使用。

3. 此外，讓矽酸鹽起始物料與草灰反應而反應成為黏合劑，鹼性氫氧化物用作為草灰。所得產物大部分稱作為幾何聚合物，但極少有經濟重要性。

第 2 型及第 3 型亦即水玻璃及幾何異構物就本文開始時所述之定義只可視為水凝黏合劑至有限的程度，原因在於其或者已經呈溶液存在，亦即並非固體，且由於具有高水中溶解度(鹼性矽酸鹽)於水下也不會硬化；或者無法如同固體材料般反應，需要添加劑諸如 CEM I 或草灰來凝固移動中的水凝反應。其製造上需要特定起始物料以及數種繁瑣的程序步驟，因而其製造上價格昂貴。同時，由於 pH 值極高，其與多種添加劑之可相容性極為有限，不可能有效影響反應速度，反應速度通常極緩慢，特定言之不可能加快反應速度。由於加工性受限制(硬化緩慢、強鹼性反應)及強度低，故其應用範圍有限。

最為人所知且最常使用的水凝黏合劑為水泥，特別為卜特蘭水泥。根據 H. F. W. Taylor, 水泥化學，學術出版社，倫敦 1990 年，64 頁及其後，預產物水泥熟料製造上所需於高達約  $1,450^\circ\text{C}$  溫度，理論值反應焓為  $+1,761$  千焦耳/千克水泥熟料之燃燒程序使用特高能量。所需能量之里昂部分係由源自於石灰石、石灰質黏土或其它石灰質材料之

碳酸鈣煨燒(或脫碳)所吸收。反應釋放二氧化碳，以強力吸熱方式促成總反應，具有反應焓 + 2,138 千焦耳/千克水泥熟料。

製造 1 千克卜特蘭水泥需要約 1.2 千克石灰。此外，爲了形成水凝活性熟料相矽酸三鈣石、斜矽灰石、鋁酸三鈣及鋁酸亞鐵三鈣，需要部分熔解起始物料。至於理論上所需能量、熱損耗、研磨能等加總，獲得終產物卜特蘭水泥之實際總能量消耗量約爲 + 4,300 千焦耳/千克。

於卜特蘭水泥製造過程中，由含碳酸鈣材料釋放相當大量二氧化碳，每千克熟料總計釋放約 850 克二氧化碳。

卜特蘭水泥與水反應結果導致固化(硬化)。根據 H. F. W. Taylor 水泥化學，學術出版社，倫敦 1990 年，218 頁，製造 C-S-H 凝膠，亦即不良結晶性矽酸鈣水合物，及鋁酸鈣水合物及氫氧鈣石  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。後者爲凝固反應所需結果，於凝固的亦即硬化的水泥岩中占約 20 重量%比例。

通常無法大量降低卜特蘭水泥中之總鈣含量，特別於預產物熟料中尤爲如此，原因在於否則水凝反應性將大減。鈣總含量以 Ca: Si 莫耳比表示，係與  $(\text{CaO}) : (\text{SiO}_2)$  之莫耳比相同，經常爲 3.0 +/- 0.2。存在於實質上由矽酸三鈣  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  反應所得之卜特蘭水泥製成之水泥岩中的 C-S-H 凝膠之黏合劑基體具有 Ca: Si 莫耳比爲 1.7 至 1.8。過量 CaO 於水合後係呈氫氧鈣石  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在。

氫氧鈣石促成建築材料之機械穩定性只至微小程度。氫氧鈣石決定水泥之建築材料於使用壽命期間之 pH 值，約

為 pH 12.5。酸攻擊首先藉氫氧鈣石緩衝；但一旦氫氧化鈣石例如已經藉二氧化碳而轉成  $\text{CaCO}_3$  耗用掉，pH 值將降低，C-S-H 凝膠製成之黏合劑基體將受攻擊且分解。

經由將結構形成為儘可能緻密，如此減慢材料的轉運，可抑制反應。但氫氧鈣石本身的溶解將產生新的攻擊機會。水泥中之 pH 值藉氫氧鈣石緩衝，如此表示對建築鋼材之防蝕保護效果有限。相反地，由氫氧鈣石所產生之高鹼度妨礙於藉水泥所黏合之建築材料中使用鹼敏感或強鹼敏感的添加劑，諸如有機纖維。高於 9.5 之 pH 值足夠用於防蝕保護。

卜特蘭水泥當凝固時釋放出高反應焓，其實質上係來自於氫氧鈣石的形成，結果導致於大型、重質或大體積建築元件中的熱量堆積。每單位時間的溫度累積可利用晶粒放大、添加劑或使用飛灰稀釋減慢反應速率來降低溫度的升高。但如此將減慢強度的發展。

水泥岩強度係由只占約 50 重量 % 之主要組分 C-S-H 凝膠決定。因此，用於製造由卜特蘭水泥所製成之水泥岩之強度決定組成分之有效能量耗用量約為 8,600 千焦耳/千克。另一半水泥岩主要為鋁酸鈣水合物及氫氧鈣石，幾乎無法促成材料或建築材料的強度，就強度方面而言，該另一半為非期望的副產物。隨後於技術系統中藉混合微二氧化矽或潛在的水凝物質可減少氫氧鈣石含量。然後過量氫氧鈣石經由耗用微二氧化矽緩慢反應成為額外矽酸鈣水合物。但此種程序費力且昂貴。

此外，C-S-H 凝膠可能結合不等量的鈣。當鈣含量增高時，相關矽酸鹽組成單元之結合度將降低，其對於建築材料的貢獻及化學安定性也將降低。於凝固的卜特蘭水泥岩中，C-S-H 凝膠係以 Ca: Si 之莫耳比為 1.7 至 1.8 存在。相反地，矽酸鈣水合物係以 Ca: Si 之莫耳比為 0.5 至 3.0 之範圍存在。可由一天然固體材料或合成製造的固體材料獲得證實。

由於所述理由故，可以理解大致上於已硬化的水凝黏合劑中以及特別由卜特蘭水泥所製成之水泥岩中，目標係針對含低鈣含量之 C-S-H 凝膠。但於旋轉窯內於卜特蘭水泥熟料製造期間鈣含量略為降低，已經導致較低反應性鈣矽酸鹽，特別斜矽灰石含量的增高。鈣含量的進一步降低，結果導致水凝無活性產物諸如矽灰石  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>，假矽灰石  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>，或矽鈣石 Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。藉此方式，亦即於「熟料途徑」上無法獲得鈣含量低之水凝黏合劑。

於 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 之系統中，有具有 Ca: Si 之莫耳比小於 2.0 且特別小於或等於 1.0 之純質矽酸鈣水合物。天然礦石諸如雪矽鈣石 (tobermorite)-11 埃、雪矽鈣石-14 埃、硬矽鈣石 (xonotlite)、 $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH、或索倫石 (suolunite) 直水矽鈣石 [根據 Young-Hwei Huang, 索倫石, 新穎礦石, 美國礦物學家 53 期 (1968 年), 349 頁] 及合成產物為已知。由於其 Ca: Si 莫耳比之故，此等化合物具有 Q<sup>0</sup> 至 Q<sup>3</sup> 間之矽酸鹽結合度且於某些情況下含有矽烷醇基，但由任何此等相皆未知水凝活性或潛在水凝表現。

此外，有一類化合物其中鈣離子係部分取代：

$M^{(+1)}H_xM^{(+1)}_{(2-x)}[SiO_4]$ ， $M^{(+1)} =$  鹼土金屬及  $M^{(+1)} =$  鹼金屬。

於此種情況下，出現如同前述純質矽酸鈣之類似的 Ca: Si 莫耳比也出現類似的結合度，於某些情況下也出現類似的矽烷醇基。由任何此等相皆未知水凝反應或潛在水凝表現。

於由已研磨的石英及石英玻璃製造機械-原子團，粉末技術 85 (1995) 269 頁，Hasegawa 等人說明藉光譜術方法經由檢測石英表面之缺陷部分來研究於石英研磨過程所出現的變化。於本方法中，未製造水凝黏合劑。

於使用石英透過機械化學活化改性高嶺石表面：漫反射紅外線富利葉轉換及化學計量學研究，應用光譜術 60 (2006) 1414 頁，Carmody 等人證實經由將高嶺石與石英一起研磨，高嶺石表面之變化。本例並未產生水凝反應性之新穎相。

於高能改性水泥相對於相對應之摻混水泥之效能機轉，Cem. Concr. Res. 35 (2005); 315 頁，Justnes 等人說明水泥與石英共同研磨，其中發生兩種混合物成分的晶粒大小的縮小。再度並未產生新穎相。石英被明白稱作為非反應性填充劑。

M. Senna，於機械應力下於細粒間之初始化學交互作用-透過機械化學途徑製造先進材料之可行性，固態離子 63-65 期 (1993 年) 第 3-9 頁揭示呈極為細小粒子形式之氧化物及氫氧化物例如  $Ca(OH)_2$  及  $SiO_2$ ，經由研磨均化而於羥基影響下或水影響下改變其表面，也稱作為軟機械化學。

於此程序中，可觀察到晶體結構的破壞(非晶形化)及氫氧化物之脫水。由於用於燃燒不具有水凝活性之水泥之加熱處理中明確改變因而導致此等發現。

WO 2007/017142 A2 揭示一種斜矽灰石黏合劑之製造方法。斜矽灰石不含任何鍵結至氧的氫且具有  $Q^0$  之結合度。

DE 22 22 545 B2 揭示一種製造含硬矽鈣石型含水矽酸鈣之方法，硬矽鈣石為結晶性。由於水熱製造，本專利案所述之非晶形預產物為水合物，該水合物無法水凝硬化。

EP 0 500 840 B1 揭示高鐵鋁矽酸鹽水泥及其適當製法，高鐵鋁矽酸鹽具有  $Q^4$  結合度。此外，相對應化合物之水凝硬化並非基於 C-S-H 相的形成。

根據 DE 195 48 645 A1，說明一種由爆破拆除的材料製造二次顏料之方法，混凝土爆破材料藉研磨活化。但研磨並未形成水凝產物，反而形成可用作為水泥原始混合成分的產物。若使用混凝土爆破材料，則起始組分額外含有硫酸鹽載劑，該硫酸鹽載劑呈為反應產物將妨礙單相產物的製造。

### 【發明內容】

由此為起點，本發明之目的係提供不具有前述缺點及限制之一種單相水凝黏合劑、含有此種黏合劑之混合物、建築材料及混合物之製造方法，以及已經使用該黏合劑或混合物所製造之建築材料。

特定言之，提供一種以矽酸鹽為基準之單相水凝黏合劑及含有此種黏合劑之混合物，比較習知卜特蘭水泥及水

凝黏合劑或潛在的水凝黏合劑分別，

- 降低於黏合劑製造期間之能量耗用，亦即可於低溫製造，
- 降低二氧化碳排放量，
- 顯示水合期間較低的總熱量釋放或較為均勻的熱量釋放，以及
- 達成使用此種黏合劑所製造之建築材料及材料之較高耐用性及強度。

本目的可藉由有關單相水凝黏合劑之如申請專利範圍第 1 項之特徵，藉由有關混合物之如申請專利範圍第 6 項之特徵，有關製造方法之如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之特徵及藉由有關建築材料之如申請專利範圍第 14 項之特徵達成。申請專利範圍之附屬項各自說明本發明之優異實施例。

### 【實施方式】

本發明水凝黏合劑為含鈣、矽、氧及氫之水凝活性矽酸鹽化合物。其它元素也可為黏合劑之組成分，根據其摻混之類別區分：鹼金屬特別為鈉；鹼土金屬特別為鎂，或其它二價陽離子特別為  $\text{Fe}^{+II}$  及錳；三價陽離子特別為  $\text{Al}^{+III}$  係以六價配位或更高配位與氧結合成為  $\text{M}[6]^{x+}$ ， $\text{M}[6]^{x+}$  部分取代鈣。由氧所四面體配位的元素特別為磷、鋁或  $\text{Fe}^{3+}$  形成氧陰離子，且於四面體位置呈磷酸鹽、鋁酸鹽或鐵酸鹽結合成為  $\text{M}[4]^{y+}$ ，部分取代矽。恰類似鎂，兩性鋁適合用於兩種變化。指數  $x+$  及  $y+$  分別指相關陽離子之電荷。

本發明水凝黏合劑之立體化學係定義為 Ca:Si 莫耳比為 0.2 至 2.0，特佳為 0.3 高達 1.0 以下之範圍。組分氧、氫及鈣及額外元素提供電荷平衡。於部分鈣原子或矽原子分別由取代基  $M[6]^{x+}O_{x/2}$  及  $M[4]^{y+}O_{y/2}$  置換之情況下，將指示改性莫耳比  $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$  替代簡單莫耳比 Ca:Si，其係與莫耳比 (CaO):(SiO<sub>2</sub>) 相同。

於 X 光繞射研究 (X 光粉末繞射術) 後，黏合劑轉成 X 光非晶形。

矽酸鹽離子包含氧四面體，中心由四面體配位矽所佔據。如此結構的矽酸鹽四面體彼此透過共用氧原子鏈接。矽原子可以較高比例藉鋁原子取代，及以較低比例經以硼、鋇、鈦、鐵、鉍或磷原子取代。於本發明水凝黏合劑中之矽酸鹽原子結構係以四面體之可變鍵聯為特徵。

使用 <sup>29</sup>Si 固態 NMR 光譜術研究顯示矽酸鹽結合度之寬廣分布：NMR 訊號出現經由 Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup> 至 Q<sup>4</sup> 之 Q<sup>0</sup> 典型化學移位 (單元體矽酸鹽四面體)。指數指示經由共用氧而鏈接至該所觀察之四面體之四面體鄰接部分數目：Q<sup>1</sup> 說明矽酸鹽二元體或具有 Q<sup>2</sup> 鏈接之呈鏈狀排列的終端矽酸鹽四面體；Q<sup>3</sup> 及 Q<sup>4</sup> 係對應於有 3 個及 4 個矽酸鹽四面體作為鄰接部之矽酸鹽四面體。發現單相水凝黏合劑之分布寬度具有高於 Q<sup>1-5</sup> 之平均結合度，不僅證實各類型結合度 Q<sup>n</sup> 的出現，同時也證實個別結合度類別的高度失序。

矽原子可由其它網路形成元素原子所取代，特別為

鋁、硼、鎳、磷、鐵、鉍或鈦。特別相關者為鋁之取代度最高可達 Al: Si 之莫耳比為 1: 2。

鈣原子係以  $\text{Ca}^{2+}$  離子形式結合成為帶負電矽酸鹽單元之鍵結對存在。可由 Na、K、Li、Mg、Sr、Ba、Mn、Fe[+II] 或 Al[+III] 原子部分取代之。

氫原子係呈矽烷醇基形式且視需要可呈分子水或氫氧化物存在；此項發現可利用紅外光譜術或拉曼光譜術檢測，其中已知 Si-OH(矽烷醇基)之振動模型。此外也可檢測得 Ca-OH 及 H-O-H 之振動模型。

本發明之單相水凝黏合劑之總  $\text{H}_2\text{O}$  含量(水含量)係與已知之黏合劑諸如水泥熟料相反。本發明之水凝黏合劑包含鍵結於氧-氫鍵之黏合劑比例，其中水含量為 3.5 重量% 至 20 重量%。

如此，本發明係關於一種包含水凝活性矽酸鈣之單相水凝黏合劑。比較卜特蘭水泥，此種黏合劑分別含有較少量鈣及較少鈣取代元素，故莫耳比  $[\text{CaO} + (x/2) \cdot (\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}]$  為較低。本發明之單相水凝黏合劑係從與卜特蘭水泥之相同起始物料但用量不同而定量製造。此外該製法需要較低溫度，表示可減少能量的耗用及二氧化碳的排放。

此外，本發明係關於一種包含一定比例之本發明單相水凝黏合劑之混合物。較佳該比例至少為 10 重量%，特佳至少為 25 重量%，更佳至少為 50 重量%。

由卜特蘭水泥已知，凝固也稱作為硬化係經由混合水

且視需要地可於水下進行。水合形成機械性質堅固的建築材料。本發明水凝黏合劑之水凝反應並未製造氫氧鈣石  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，任何時候絕對無法藉 X 光繞射檢測得。此外，凝固反應之進行比較卜特蘭水泥水合期間釋放的熱量較低。如同卜特蘭水泥之情況下已知，經由取代各種元素，改變加工(例如研磨)以及經由界面活性劑添加劑諸如有機添加劑，凝固速度可於寬廣範圍內調整。於數分鐘後或只於數日後，將達到最高水合熱。

於本發明水凝黏合劑凝固期間，反應成爲具有至少爲 0.2 至小於 1.5 之莫耳比之矽酸鈣水合物(C-S-H 相)。於此過程中，矽酸鹽組成單元之結合度於分子層面上改變，於巨觀層面上進行固化。

依據起始物料之組成而定，水合產物視需要可圍繞住額外鹼金屬、鹼土金屬或其它元素，故生成具有小於或等於 1.0 之 Ca: Si 莫耳比之矽酸鈣水合物。相反地，已凝固的卜特蘭水泥包含具有 Ca: Si 莫耳比爲 1.7 至 1.8 及額外含有氫氧鈣石  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  之 C-S-H 凝膠(水泥凝膠)。

經由根據本發明之凝固反應所製造之建材由於不存在有氫氧鈣石，由於 Ca: Si 莫耳比比由卜特蘭水泥所製造之水泥岩更低，且由於矽酸鹽組成單元之結合度較高，故經由根據本發明之凝固反應所製造之建築材料比卜特蘭水泥岩之化學性質更穩定。經 28 日後測得之抗壓強度超過 20 牛頓/平方毫米。此數值係於水泥之歐洲標準 EN 197 之該次幕幅度範圍內，指示有 3 類不同強度分別爲 32.5、42.5

及 52.5 牛頓 / 平方毫米。

若本發明黏合劑含有低於 1%  $\text{Na}_2\text{O}$ ，則可與鹼敏感性添加劑諸如鹼耐久性較低的無機纖維或有機纖維反應成爲本發明建築材料。

本發明單相水凝黏合劑或含有本發明單相水凝黏合劑之混合物之製造係經由共同研磨(反應研磨)具有單元體或二元體矽酸鹽組成單元之鈣、矽、氧及氫之預產物(亦即矽酸鈣水合物)與具有高度結合度之固體矽酸鹽原料諸如石英或石英砂。

於此種情況下，第一起始物料之特徵爲呈結構水、結晶水或氫氧基形式，及單元體或二元體矽酸鹽單元存在之鈣、矽、氧及氫等化學元素。

第二起始物料爲以矽酸鹽四面體具有  $Q^3$  至  $Q^4$  之高結合度爲特徵之含矽固體材料。

於特定實施例中，兩種起始物料皆存在於共通材料。用於此項目的，老舊水泥岩或水泥砂漿，亦即不再用作爲建築材料但已經含有矽酸鈣水合物，任選地含有集料及砂者尤其適合且直接研磨。

此外，於本實施例之一個特殊變化例中，起始物料中之一者進一步添加來達成某種組成，特別有關於本發明範圍內之期望之  $\text{Ca} : \text{Si}$  莫耳比。此外，可添加小量水用於此項調整。

於額外實施例中，使用基底材料，基底材料於研磨期間首先反應成爲第一起始物料及使用第二起始物料。較佳

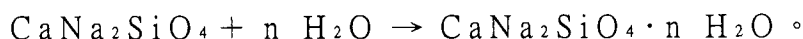
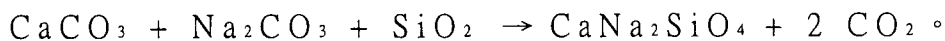
係藉經由研磨包含氫氧鈣石  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及氣溶膠 (aerosil)(非晶形  $\text{SiO}_2$ ) 之批料而預先形成。首先，氫氧鈣石與氣溶膠反應成爲第一起始物料亦即 C-S-H 相，其然後與第二起始物料亦即更高聚合物氣溶膠反應成爲本發明之黏合劑。

本發明單相水凝黏合劑係於起始物料於磨機中研磨時製造，較佳係於較高切變效應及加壓效應下例如於盤式振動磨機、球磨機或輥磨機內研磨時製造。兩種反應物形成具有大於  $Q^{1.5}$  之平均結合度的新的材料。第二起始物料於共同研磨期間將解聚合。如此製造之單相黏合劑含有矽酸鹽組成單元及矽烷醇基，其當黏合劑混合水時將進行水凝反應結果導致凝固及固化。

起始物料(反應物)之類別及組成連同共同研磨參數，決定黏合劑之確切組成、結構及水凝反應性。特別，例如若使用合成矽酸鈣水合物作爲具有 Ca: Si 莫耳比爲 1.0 至 1.2 之第一起始物料，則鈣含量導致產物以不同速度進行水凝反應。

大致上，第一起始物料係使用如下說明之多種方法之一製造：

-於加熱方法中，首先於高達  $700^\circ\text{C}$  之溫度，經由共同燒結鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物及矽酸鹽而製造鹼金屬/鹼土金屬矽酸鹽隨後以水處理將經由摻入結晶水而獲得期望的鹼金屬/鹼土金屬矽酸鹽。由  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  製造  $\text{CaNa}_2\text{SiO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  將舉例說明：



-於 140°C 至 300°C 於加壓高壓鍋之水熱製造中，含鈣原料諸如  $\text{CaO}$ 、 $\text{CaCO}_3$  或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及含矽原料諸如石英、二氧化矽、雲母、長石、老舊混凝土、玻璃或爐渣於加壓高壓鍋內與水或水蒸氣直接反應。可添加草灰較佳為  $\text{NaOH}$  或  $\text{KOH}$ 。草灰將 pH 調整至 11 至 13，提高反應速度且允許使用反應緩慢的矽化合物作為原料。

-於機械化學方法中，含鈣原料諸如  $\text{CaO}$ 、 $\text{CaCO}_3$  或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及含矽原料於磨機內研磨再度視需要可添加草灰一起研磨。於未反應系統中，諸如  $\text{CaO}$  與石英砂之研磨中，必須接著為前述水熱處理。

-此外，藉水合水泥熟料或藉溶膠-凝膠方法可製造第一起始物料。

石英、石英砂或其它原料、二次原料或合成產物係用作為二次起始物料(矽酸鹽載劑)。其實例有矽酸鹽玻璃、長石或爐渣。

此外，可共同形成兩種起始物料，或已經呈混合形式存在：

a) 原位形成：研磨期間只形成第一起始物料，然後與過量的或額外的高分子聚合物第二起始物料反應。

b) 混合的起始物料：兩種起始物料已經共同存在於混合物且直接反應研磨。

於另一個實施例中，經由使用高爐爐渣、飛灰、天然火山灰或習知(卜特蘭)水泥，可製造複合物黏合劑。若根據本發明製造之水泥反應極為快速(反應控制)或若起始物

料混合物含有比需要量更多的鈣，則以後者特別令人感興趣。

由本發明水凝黏合劑所製造之水合產物含有具有 Ca : Si 低莫耳比之矽酸鈣水合物，如此化學性質比卜特蘭水泥岩中的 C-S-H 凝膠更安定，原因在於會形成氫氧鈣石，且矽酸組成單元具有比卜特蘭水泥岩更高的結合度。此外，於黏合劑與砂漿或混凝土中集料的接觸點不存在有氣候敏感的氫氧鈣石，故於砂漿及混凝土的接合點不會形成脆弱的點。若本發明黏合劑含有低於 1% Na<sub>2</sub>O，則藉此製造之黏合劑骨架對二次出現的鹼性二氧化矽反應較不敏感，故可使用鹼性敏感集料。

後文將參照實施例解說本發明之進一步細節。

#### 實例 1

具有 Ca : Si 莫耳比為 1.2 之以機械化學方式製造之矽酸鈣水合物相 (C-S-H (I)) 及石英 (經過精細造粒、洗滌及煨燒) 用作為起始物料。

C-S-H (I) 相係根據 Saito 等人，水合矽酸鹽藉室溫研磨之機械化學合成，固態離子，101-103 (1997)，37 頁，以機械化學方式合成，於球磨機內，氣溶膠、氧化鈣及水以水 : 固體之重量比為 10 研磨 (研磨期 32 小時，休止條件為每 20 分鐘休止 10 分鐘) 及隨後於 60°C 乾燥 120 小時。

其次於盤式振搖磨機內，C-S-H (I) 相與石英以 1:1 質量比 (各 1.1 克) 共同研磨 180 秒。除了晶粒尺寸的改變外，研磨程序特別造成起始物料間之反應，結果導致本發明之

水凝黏合劑。

起始物料之 BET 表面積對 C-S-H (I)而言為 68 平方米 / 克，而對石英而言平均為 2 平方米 / 克，磨機產物具有 3 平方米 / 克之數值。

於 IR 光譜中，追蹤起始物料反應成為本發明之黏合劑。首先，研磨明顯弱化 C-S-H (I)於 960 厘米<sup>-1</sup>之 Si-O 拉伸振動之主帶及於 668 厘米<sup>-1</sup>之 Si-O-Si 振動帶，使用密集處理二帶完全消失。石英之 1078 厘米<sup>-1</sup>及 1173 厘米<sup>-1</sup>之 (Si-O)拉伸振動也消失，但測得於 1095 厘米<sup>-1</sup>及 1165 厘米<sup>-1</sup>之加寬而弱化之帶，亦即石英解聚合。於研磨後出現由矽烷醇基所造成之於 OH 拉伸振動範圍之額外帶。

此項發現藉 <sup>29</sup>Si 固態 NMR 研究證實。具有 Ca : Si 莫耳比為 1.2 之 C-S-H (I)含有 3 比 2 比例之 Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 矽酸鹽種類。於研磨後，Q<sup>2</sup> 信號加寬，存在有恆定 Q<sup>1</sup> 及新的 Q<sup>3</sup>。Q<sup>4</sup> 降低，證實 SiO<sub>2</sub> 之解聚合。

X 光繞射結果也證實反應。通常 X 光非晶形部分隨著研磨時間的增加而升高。當研磨期短時，具有 Ca : Si 莫耳比為 1.2 之 C-S-H (I)於 11.45 埃之特徵性基本反射明白連同其它反射一起強度減低。微弱但仍然可辨識之反射顯然位移；例如由 3.05 埃及 2.8 埃分別位移至 3.02 埃及 2.84 埃。

水凝黏合劑之水合係利用導熱率卡計追蹤。由於濕化熱之故，恰在注入水之後出現最大放熱。然後放熱幾乎完全止息，最後升高，於約 25 分鐘達最小值後於 4 至 5 小時後達到第二次高峰。隨後放熱緩慢降低；於 40 至 100 小時

後漸近地趨近於零線。

於硬化後，證實新形成 C-S-H 中的  $Q^2$  NMR 信號主控已凝固的建築材料之光譜。也可藉 X 光繞射，經由 X 光粉末繞射圖於 3.05 埃及 2.8 埃之反射以及於 17 埃至 11.5 埃間寬反射的形成，可檢測 C-S-H 相的新形成。兩項測量值皆證實於已凝固的建築材料中比較起始物料 C-S-H (I)，形成具有更低 Ca : Si 莫耳比之矽酸鈣水合物。

最後，於純質已凝固的建築材料之 IR 光譜中，C-S-H 相之 (Si-O) 拉伸振動係於  $970 \text{ 厘米}^{-1}$ ，相當於 Ca : Si 莫耳比  $< 1$ ，如此比卜特蘭水泥達到更高聚合。此外，於  $668 \text{ 厘米}^{-1}$  之 Si-O-Si 帶明白可辨識。

於水對黏合劑之比為 0.3 及經由添加三份砂至一份黏合劑，於 28 日後壓縮強度超過 20 牛頓/平方毫米。

#### 實例 2

含有具有 Ca : Si 莫耳比為 1.0 之 C-S-H (I) 相及石英之水熱合成混合物用作為研磨起始物料。

首先說明混合物之水熱合成。用於此項目的，於盤式振搖磨機內  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及石英首先軋碎 180 秒及均化。90 毫升米里普爾 (millipore) 水及 10 毫升 1M-NaOH 添加至 30 克此種混合物。然後總量於鐵氟龍 (Teflon) 製成之具有鋼外殼之高壓鍋內於  $190^\circ\text{C}$  藉水熱處理 8.5 小時。

粉末繞射圖顯示除了主相 C-S-H (I) 及石英之外，水熱合成混合物含有較小量之 11 埃-雪矽鈣石、 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 、氫氧鈣石及  $\text{CaCO}_3$ 。

C-S-H (I)不具有基本反射，因此結晶性比實例 1 所使用之 C-S-H 相更低(亦即更加失序)。於 0.305 奈米之反射有最高強度，此外，於 0.28 奈米出現之反射具有 0.305 奈米反射強度之 40%至 50%。於紅外光譜中，C-S-H (I)之特徵為於 972 厘米<sup>-1</sup>有密集的寬帶，相當於(Si-O)拉伸振動。也含於混合物中之石英之 Si-O 拉伸振動係於 1078 厘米<sup>-1</sup>。

隨後，2.2 克此種混合物於盤式振搖磨機研磨 180 秒，然後移入含本發明之水凝黏合劑之本發明混合物內。

於研磨後，C-S-H 之主帶加寬，並無任何目測可見之頻率變化。Si-O 拉伸振動之額外寬主帶具有波峰於 1102 厘米<sup>-1</sup>。如此顯示由於研磨結果，石英解聚合。於 OH 拉伸振動之範圍，研磨後出現由矽烷醇基所引發的額外帶。

此項發現係藉 <sup>29</sup>Si NMR 光譜術獲得證實，研磨處理後之測量值導致平均矽酸鹽聚合度為 Q<sup>1.8</sup>，於 Q<sup>0</sup> (高達 -70 ppm 之化學位移)至 Q<sup>2</sup> (高達 -90 ppm 之化學位移)之範圍有信號之極寬分布。

於 X 光粉末繞射圖中，研磨後，C-S-H 反射只可微弱辨識。類似實例 1，於 0.305 奈米及 0.28 奈米之反射分別略為位移至 0.302 奈米及 0.284 奈米。反射強度本身相等。於研磨期間二次相例如氫氧鈣石、方解石及 α-C<sub>2</sub>SH 完全摧毀。總而言之，研磨後小角度散射明顯減少：試樣已經均化。

隨後，含有本發明之水凝黏合劑之本發明混合物與水混合。黏合劑藉加水水合(水：黏合劑之重量比 = 1.0)。於(混合)水之複分解後頭數秒，觀察到釋放濕化熱。於極少淨熱

釋放期(所謂之休眠期)之後，於數分鐘至數小時時間開始真正水合程序。於水對黏合劑之比為 0.3 以及經由添加三份砂至一份黏合劑，28 日後超過 20 牛頓/平方毫米之壓縮強度。

於 X 光粉末繞射圖中 C-S-H 數量強力增加。除了於 0.305 奈米及 0.28 奈米之反射(C-S-H (I))外，於 1.9 奈米至 1.2 奈米間存在有寬反射，此乃具有 Ca: Si 莫耳比小於 1 之水合產物 C-S-H 相之典型例。

### 實例 3

Ca(OH)<sub>2</sub> 及氣溶膠用作為起始物料。首先，17.7 克 Ca(OH)<sub>2</sub> 及 14.3 克氣溶膠於晃動混合機內利用氧化鋯珠緊密混合與壓縮(體積減小)。混合物之比 BET 表面為 87 平方米/克。其次，各 4 克此混合物以不同方式研磨且反應成為本發明之黏合劑。如此於盤式振搖磨機於碳化鎢研磨容器內分別進行 60 秒(研磨後之比表面為 17.5 平方米/克)及 180 秒(4.2 平方米/克)及於球磨機內於二氧化鋯研磨容器內研磨 60 分鐘(5.8 平方米/克)及 180 分鐘(3.0 平方米/克)。

本發明黏合劑之形成係於 IR 光譜儀追蹤。氣溶膠中  $\nu_2$  O-Si-O 之初始頻率 471 厘米<sup>-1</sup> 改成 478 厘米<sup>-1</sup>，線寬同時加寬。可由矽四面體之內部變形獲得證實，矽四面體之內部變形係由於矽四面體之周遭環境改變亦即結合度降低所造成。相當於氫氧鈣石中之 OH 基之天平振動之於 388 厘米<sup>-1</sup> 帶經由研磨消失。同時，於 3660 厘米<sup>-1</sup> 之氫氧鈣石之 OH 振動喪失若干強度且最終也消失。此項發現證實氫氧鈣石

的摧毀。

此外，藉由於  $1000 \text{ 厘米}^{-1}$  之極寬且極為強力帶目測可見新形成的黏合劑。已知為氣溶膠之 (Si-O) 拉伸振動之分別於  $1105 \text{ 厘米}^{-1}$  及  $1205 \text{ 厘米}^{-1}$  之主紅外光帶只可辨識成肩部，證實氣溶膠的解聚合，由於研磨結果產生具有 (Ca-O-Si) 鍵之新相。於 OH 拉伸振動之範圍內，研磨後出現由矽烷醇基所引發之額外帶。

全部四批次之水合係於 30 小時時間內進行，利用熱流卡計追蹤。研磨期延長可加速水合反應。水對黏合劑之比為 0.3 以及經由添加三份砂至一份黏合劑，28 日後超過 20 牛頓/平方毫米壓縮強度。

#### 實例 4

C-S-H (I)、 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 、10 埃雪矽鈣石及石英之以水熱方式合成的混合物用作為研磨起始物料。

為了合成水熱合成混合物， $\text{Ca(OH)}_2$  及石英、1M 氫氧化鈉溶液及水於  $160^\circ\text{C}$  之鋼高壓鍋處理 4 小時。

定量 X 光分析顯示水熱合成混合物包含 37 重量%非晶形 C-S-H 相，50 重量% $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ，12%重量比石英及較小量 10 埃雪矽鈣石、氫氧鈣石及  $\text{CaCO}_2$ 。於 IR 光譜中，非晶形 C-S-H 相係以於  $945 \text{ 厘米}^{-1}$  之強力寬帶為特徵，相當於 (Si-O) 拉伸振動。 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  之 Si-O 拉伸振動係於  $985 \text{ 厘米}^{-1}$ 。於  $754 \text{ 厘米}^{-1}$  之額外帶也是  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  之典型帶，相當於 Si-O(H) 拉伸振動。

52 克此種混合物混合 52 克砂，隨後於盤式振搖磨機內

研磨 720 秒，如此轉換成含水凝黏合劑之本發明混合物。X 光繞射圖顯示除了存在有石英之外，並無任何結晶組分。使用瑞特維(Rietveld)方法及內部標準進行定量相分析，顯示黏合劑包含 55 重量%非晶相及 45 重量%石英。

於研磨後，C-S-H 主帶顯著加寬。雖然  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH 之 Si-O 拉伸振動帶維持清晰可見，但不再存在有於 754 厘米<sup>-1</sup> 之帶 (Si-O(H) 拉伸振動、 $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH)。氫原子所促成的  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH 之全部帶皆不再存在或皆顯著弱化。新出現者為 3200 厘米<sup>-1</sup> 至 3750 厘米<sup>-1</sup> 間的吸收，相當於由矽烷醇基所造成之新帶。石英之最強帶 (1078 厘米<sup>-1</sup> 及 1177 厘米<sup>-1</sup>) 分別位移至 1095 厘米<sup>-1</sup> 及 1165 厘米<sup>-1</sup>，證實部分解聚合。

黏合劑藉加水水合 (水：黏合劑重量比為 1.0)。於 (混合) 水之複分解後頭數秒，觀察到釋放濕化熱。於極短的淨放熱期 (所謂之休眠期) 後，數分鐘後已經開始實際水合程序直到數小時，5 小時至 10 小時後達到放熱峰值。於水對黏合劑之比為 0.3 以及經由添加三份砂至一份黏合劑，28 日後超過 20 牛頓/平方毫米之壓縮強度。

具有 Ca : Si 莫耳比約為 1.0 之 C-S-H 相之新形成係藉 X 光繞射檢測。

### 【圖式簡單說明】

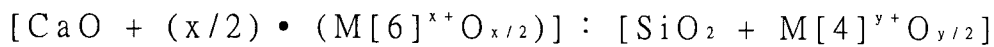
無。

### 【主要元件符號說明】

無。

## 五、中文發明摘要：

本發明係關於一種於包含具有平均結合度高於  $Q^{1.5}$  之矽酸鹽組成單元及矽烷醇基之排列中含有矽、鈣、氧及氫原子之單相水凝黏合劑，並無任何或部分鈣原子係由與氧六重配位或更高配位之金屬原子  $M[6]^{x+}$  所取代及/或並無或部分矽原子係由與氧四面體配位之金屬原子  $M[4]^{y+}$  所取代，



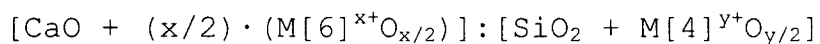
之莫耳比具有 0.2 至 2.0 之值，及該黏合劑具有 3.5 重量%至 20 重量%之水含量，以及含有此種黏合劑之混合物。

此外，本發明係關於製造該黏合劑或含有此種黏合劑之混合物之方法，係經由反應研磨含有具  $Q^0$  至  $Q^2$  結合度之矽酸鹽組成單元之起始物料，及視需要使用之其它材料，與具有  $Q^3$  至  $Q^4$  矽酸鹽組成單元結合度之固體矽酸鹽原料以及視需要可乾燥該單相水凝黏合劑至 3.5 重量%至 20 重量%之水含量。

最後，本發明係關於使用水凝固該黏合劑或含此種黏合劑之混合物以及隨後硬化所製成之一種建築材料。

## 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 higher 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



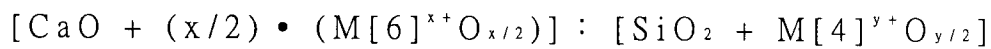
having a value of 0.2 to 2.0, and the binder having an  $H_2O$  content of 3.5% by weight to 20% by weight, as well as a mixture containing this binder.

Furthermore, the invention relates to methods for manufacturing the binder or a mixture containing this binder by reaction grinding a starting material of silicate building units having a connectedness of  $Q^0$  to  $Q^2$ , and optionally further materials, with a solid silicate raw material having a connectedness of the silicate building units of  $Q^3$  to  $Q^4$  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.

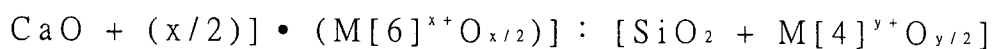
## 十、申請專利範圍：

1. 一種含有矽、鈣、氧及氫原子之單相水凝黏合劑，其係包含具有平均結合度高於  $Q^{1.5}$  之矽酸鹽組成單元及矽烷醇基之排列中，並無任何或部分鈣原子係由與氧六重配位或更高配位之金屬原子  $M[6]^{x+}$  所取代及 / 或並無或部分矽原子係由與氧四面體配位之金屬原子  $M[4]^{y+}$  所取代，



之莫耳比具有 0.2 至 2.0 之值，及該黏合劑具有 3.5 重量 % 至 20 重量 % 之水含量。

2. 如申請專利範圍第 1 項之單相水凝黏合劑，該  $[CaO + (x/2)] \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2}) : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$  之莫耳比具有 0.3 至小於 1.0 之數值。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之單相水凝黏合劑，其中部分鈣原子係由 Na、K、Li、Mg、Sr、Ba、Mn、Fe[+II] 或 Al[+III] 原子所取代。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之單相水凝黏合劑，其中部分矽原子係經以 Al、Ge、B、P、Fe、Be 或 Ti 原子取代。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之單相水凝黏合劑，其於添加水後反應成爲水合物，其中大於 50 重量 % 水合物爲具有莫耳比



小於 1.5 之矽酸鈣水合物。

6. 一種混合物，其係含有如申請專利範圍第 1 至 5 項中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，含有至少 10 重量%之該單相水凝黏合劑。
8. 一種製造如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之單相水凝黏合劑之方法，係經由
  - 反應研磨含有鈣、矽、氧及氫原子呈結構水、結晶水或氫氧基形式及具有  $Q^0$  至  $Q^2$  之結合度矽酸鹽組成單元之一第一起始物料與具有矽酸鹽組成單元之  $Q^3$  至  $Q^4$  結合度之呈固體矽酸鹽原料形式之一第二起始物料，以及
  - 只要水含量為高於 20 重量%或以上，乾燥該單相水凝黏合劑至 3.5 重量%至 20 重量%之水含量。
9. 一種製造如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之單相水凝黏合劑之方法，其係經由
  - 反應研磨一種材料，該材料於反應研磨期間形成含有鈣、矽、氧及氫原子呈結構水、結晶水或氫氧基形式及具有  $Q^0$  至  $Q^2$  之結合度矽酸鹽組成單元之一第一起始物料與具有矽酸鹽組成單元之  $Q^3$  至  $Q^4$  結合度之呈固體矽酸鹽原料形式之一第二起始物料，以及
  - 只要水含量為高於 20 重量%或以上，乾燥該單相水凝黏合劑至 3.5 重量%至 20 重量%之水含量。
10. 一種製造如申請專利範圍第 6 或 7 項之混合物之方法，其係經由
  - 反應研磨原料

該原料含有如申請專利範圍第 8 項之第一起始物料或如申請專利範圍第 9 項之材料於反應研磨期間形成第一起始物料，

且含有如申請專利範圍第 8 或 9 項之第二起始物料以含有額外材料，以及

-只要該單相水凝黏合劑之水含量為高於 20 重量%，乾燥該混合物直至其中所含的單相水凝黏合劑具有 3.5 重量%至 20 重量%之水含量。

11. 如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之方法，其中使用石英或石英砂作為第二起始物料。
12. 如申請專利範圍第 8、10 或 11 項中任一項之方法，其中該第一起始物料及該第二起始物料係共同存在於一種材料中。
13. 如申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項之方法，其中不再用作為建築材料的水泥岩或可含有集料或砂的砂漿係經直接研磨。
14. 一種建築材料，其係經由使用水凝固如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之單相水凝黏合劑，或如申請專利範圍第 6 或 7 項之混合物及隨後硬化而製造。
15. 如申請專利範圍第 14 項之建築材料，其含有鹼性敏感添加劑。

**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。