

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Januar 2008 (17.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/006410 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 40/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/001648

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Februar 2007 (27.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06014696.6 14. Juli 2006 (14.07.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH** [DE/DE]; Dr. Albert-Frank-Str. 32, 83308
Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEIBEL, Martin**
[CH/CH]; Meientalstrasse 67, CH-8048 Zürich (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **CONSTRUCTION RE-
SEARCH & TECHNOLOGY GMBH**; Dr. Al-
bert-Frank-Str. 32, 83308 Trostberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2008/006410 A1

(54) Title: STABLE AIR-PLACED CONCRETE ACCELERATOR DISPERSION WITH A HIGH ACTIVE SUBSTANCE CON-
TENT

(54) Bezeichnung: STABILE SPRITZBETONBESCHLEUNIGERDISPERSION MIT HOHEM AKTIVSTOFFGEHALT

(57) Abstract: An accelerator for air-placed concrete or air-placed mortar in the form of a watery dispersion that contains 25% to
40% by weight aluminum sulfate and at least one additional aluminum compound, such that the molar ratio of aluminum to sulfate
in the dispersion amounts to between 1.35 and 0.70, and the watery dispersion has an inorganic stabilizer comprising a magnesium
silicate.

(57) Zusammenfassung: Beschleuniger für Spritzbeton oder Spritzmörtel, der als wässrige Dispersion vorliegt, die 25 bis 40
Gew.-% Aluminiumsulfat und mindestens eine weitere Aluminiumverbindung enthält, so dass das molare Verhältnis von Alumi-
nium zu Sulfat in der Dispersion 1,35 bis 0,70 beträgt, wobei die wässrige Dispersion einen anorganischen Stabilisator aufweist, der
ein Magnesiumsilikat umfasst.

Construction Research &
Technology GmbH
83308 Trostberg

Trostberg, 26.02.2007
Unser Zeichen: GVX/DT/ARK-ah
COZ-0586

Stabile Spritzbetonbeschleunigerdispersion mit hohem Aktivstoffgehalt

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Beschleuniger für Spritzbeton oder Spritzmörtel, dessen Verwendung im Nass- und Trockenspritzverfahren in Spritzbeton oder Spritzmörtel und eine durch den Beschleuniger ausgehärtete Beton- oder Mörtelschicht.

Spritzbeton und Spritzmörtel, der auf Substrate, wie Felsoberflächen von Tunneln, aufgebracht wird, muss schnell abbinden und aushärten, damit dessen Haftung und somit die Sicherheit gewährleistet sind. Aus diesem Grund werden dem Spritzbeton oder Spritzmörtel Beschleuniger hinzugegeben, welche eine schnelle Aushärtung gewährleisten.

In der Vergangenheit wurden typischerweise stark alkalische Beschleuniger eingesetzt, wobei sich heute, insbesondere auf Grund der sichereren Handhabbarkeit sowie einer resultierenden besseren Beton- bzw. Mörtelqualität, alkalifreie Beschleuniger allgemein durchgesetzt haben. Die alkalifreien Beschleuniger können sowohl in Form einer Dispersion als auch einer Lösung vorliegen. Wesentlich ist, dass die besagten Dispersionen oder Lösungen einerseits einen hohen Aktivstoffgehalt aufweisen und andererseits hinreichend stabil sind – d.h. dass dispergierte oder gelöste Aktivsubstanz nicht sedimentiert und dass gelöste Beschleunigerkomponenten nicht ausfallen, kristallisieren oder gelieren.

Insbesondere offenbart die EP 1 114 004 B1 Beschleunigerlösungen mit einem hohen Aktivstoffgehalt, die Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxid und Carbonsäuren einsetzen.

Die WO 2006/010407 offenbart sowohl Beschleunigerlösungen als auch Beschleunigerdispersionen mit einem hohen Aktivstoffgehalt, die Aluminiumsulfat und Carbonsäuren sowie gegebenenfalls weitere Aluminiumverbindungen einsetzen.

Die Carbonsäuren werden eingesetzt, um die Stabilität der Beschleuniger zu gewährleisten.

Die EP 0 812 812 B1 offenbart alkalifreie Beschleunigerdispersionen mit einem hohen Aktivstoffgehalt, die Aluminiumsulfat und mindestens ein Alkanolamin in Abwesenheit von Aluminiumhydroxid einsetzen. Diese Dispersionen können einen anorganischen Stabilisator enthalten, der ein Magnesiumsilikat umfasst.

Aluminiumhydroxid wird in den herkömmlichen Beschleunigern in relativ großen Mengen von mehr als 10 Gewichtsprozent eingesetzt. Dies hat den Nachteil hoher Kosten für solche Beschleuniger, da Aluminiumhydroxid von den anorganischen Bestandteilen in der Regel der teuerste Inhaltsstoff ist.

Große Mengen an Säuren und Alkanolaminen haben den Nachteil, dass aufgrund ihrer Auswaschbarkeit die Umwelt, insbesondere Gewässer, belastet werden können. Hohe Gehalte an Carbonsäuren sind auch wegen ihrer Kosten nachteilig.

Ferner hat sich nun in der Praxis gezeigt, dass bei der Anwendung einer im Handel erhältlichen Beschleunigerdispersion mit hohem Aktivstoffgehalt, die Aluminiumsulfat und Diethanolamin einsetzt, in dem erhaltenen Spritzbeton zwar brauchbare Festigkeiten nach einigen Stunden und vor allem nach mehreren Tagen (Endfestigkeiten) erreicht werden, das Abbindeverhalten und die Frühfestigkeit im Zeitraum bis zu einer Stunde jedoch noch verbessert werden können.

Im Gegensatz dazu kann mit einer im Handel erhältlichen Beschleunigerlösung mit hohem Aktivstoffgehalt, die Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxid und eine Carbonsäure einsetzt, bei der Anwendung in Spritzbeton zwar ein rasches Abbindeverhalten und eine gute Frühfestigkeit erzielt werden, die Festigkeit nach wenigen Stunden und nach Tagen kann jedoch noch verbessert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher einen Beschleuniger bereit zu stellen, der die Nachteile aus dem Stand der Technik beseitigt und

insbesondere gegenüber den bekannten Beschleunigern sowohl ein rasches Abbindeverhalten und eine sehr gute Frühfestigkeit, vorzugsweise eine Druckfestigkeit von Spritzbeton von mehr als 0,3 MPa nach 15 min und/oder mehr als 0,60 MPa nach 1 h, als auch eine sehr gute Festigkeit nach einigen Stunden, vorzugsweise eine Druckfestigkeit von Spritzbeton und Spritzmörtel von mehr als 2 MPa nach 6 h und/oder mehr als 15 MPa nach 24 h, und vor allem nach mehreren Tagen, vorzugsweise eine Druckfestigkeit von Spritzbeton und Spritzmörtel von mehr als 40 MPa nach 7 Tagen und/oder mehr als 50 MPa nach 28 Tagen, zeigt und dazu noch eine hinreichende Stabilität, vorzugsweise von mehr als 3 Monaten, aufweist.

Ein rasches Abbinden und eine sehr gute Frühfestigkeit sind insbesondere bei lockerem Gestein und Wassereinbrüchen sowie überall dort, wo ein rascher Baufortschritt finanzielle und logistische Vorteile bringt, von großer Bedeutung. Denn sie bieten früher genügend Schutz, z.B. vor herabstürzenden Steinen, und erlauben so rascher, die nächste Bauetappe, z.B. Bohren der Löcher für eine nächste Sprengung, in Angriff zu nehmen.

Die Lösung dieser Aufgabe ist ein Beschleuniger für Spritzbeton oder Spritzmörtel nach Anspruch 1, der als wässrige Dispersion vorliegt, die 25 bis 40 Gew.-% Aluminiumsulfat und mindestens eine weitere Aluminiumverbindung enthält, so dass das molare Verhältnis von Aluminium zu Sulfat in der Dispersion 1,35 bis 0,70 beträgt, wobei die wässrige Dispersion einen anorganischen Stabilisator aufweist, der ein Magnesiumsilikat umfasst.

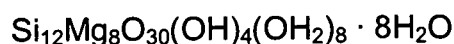
Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den weiteren Ansprüchen definiert.

Die in dem Beschleuniger enthaltenen 25 bis 40 Gew.-% Aluminiumsulfat liegen teils dispergiert und teils gelöst vor. Häufig reagiert zumindest eine Teilmenge des Aluminiumsulfats mit anderen Komponenten der Dispersion (z. B. mit Aluminiumhydroxid) unter Ausbildung von komplizierten Aluminiumkomplexen. Somit liegt in der Regel zumindest eine Teilmenge des

gelösten Aluminiumsulfats in Form dieser komplexen Strukturen vor. Die Basis für die Angabe des Aluminiumsulfatgehalts (Gew.-% Aluminiumsulfat) ist der Gesamtanteil des Sulfats (wenn 3 mol Sulfat enthalten sind, liegt 1 mol Aluminiumsulfat vor) in der Dispersion. Die Angabe 25 bis 40 Gew.-% Aluminiumsulfat bezieht sich auf wasserfreies Aluminiumsulfat. In der Praxis wird jedoch in der Regel Wasser-enthaltendes Aluminiumsulfat, z. B. mit einem Aluminiumgehalt gemäß „17% Al₂O₃“ eingesetzt. Die Zugabe der mindestens einen weiteren Aluminiumverbindung erhöht den Aluminiumanteil in der Dispersion gegenüber dem Sulfatanteil, so dass das molare Verhältnis von Aluminium zu Sulfat in der Dispersion entsprechend größer als bei Aluminiumsulfat (2:3) ist. Neben dem Aluminiumsulfat können auch noch weitere Sulfat-enthaltende Verbindungen in der Dispersion vorliegen, wobei jedoch stets das Gesamtmolverhältnis von Aluminium zu Sulfat in der Dispersion zwischen 1,35 und 0,70 beträgt.

Als anorganischer Stabilisator, der ein Magnesiumsilikat umfasst, kommen Komponenten in Frage, welche die Sedimentation der dispergierten Teilchen des erfindungsgemäßen Beschleunigers hemmen oder verhindern. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die wässrige Dispersion einen anorganischen Stabilisator auf, der Sepiolith umfasst oder ist. Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Dispersion den anorganischen Stabilisator in einem Anteil von 0,1 bis 10 Gew.-%. Noch bevorzugtere Stabilisatorgehalte liegen im Bereich von 0,2 bis 3 Gew.-% und vor allem im Bereich von 0,3 bis 1,3 Gew.-%.

Sepiolith ist ein hydratisiertes Magnesiumsilikat, welches in der Literatur häufig mit der Summenformel



angegeben wird und, wie die übrigen Tonerden, der Gruppe der Phyllosilikate angehört. Der Sepiolith setzt sich zusammen aus 2 Schichten tetraedrischer

Kieselerde, die über Sauerstoffatome mit einer oktaedrischen, unzusammenhängenden Mittelschicht aus Magnesiumatomen verbunden sind. Dieser Aufbau verleiht den Sepiolith-Partikeln eine mikrofaserartige Morphologie.

Im Handel sind mehrere für die vorliegende Erfindung geeignete Produkte von anorganischen Stabilisatoren erhältlich, die Sepiolith umfassen – z. B. „Pangel“ der Firma Tolsa.

Pangel ist ein rheologisches Additiv, das aus Sepiolith durch Auflockerung der Faserbündel und Herauslösen der Partikel gewonnen wird, ohne deren besondere, längliche Form zu zerstören.

Definitionsgemäß sollen unter den für die Erfindung geeigneten anorganischen Stabilisatoren insbesondere Produkte verstanden werden, die durch Modifizierungsmaßnahmen unmittelbar aus dem besonders bevorzugten Sepiolith als solchem gewonnen werden, wie z. B. besagtes „Pangel“, wobei die Modifizierungsmaßnahmen zumindest weitgehend die längliche Form der Sepiolithpartikel erhalten. Die in diesem Zusammenhang gemeinten Modifizierungsmaßnahmen betreffen bevorzugt die Auflockerung von Sepiolith als solchem sowie Maßnahmen zur Herauslösung von Sepiolith-Partikeln. Ein Beispiel für eine solche Modifizierungsmaßnahme ist das Nassmahlen von Sepiolith als solchem.

Neben dem anorganischen Stabilisator, der ein Magnesiumsilikat umfasst, kann auch ein weiterer anorganischer Stabilisator in dem erfindungsgemäßen Beschleuniger enthalten sein. In Frage kommen gewisse Tonminerale, z.B. Bentonite, gewisse Kaoline und ganz allgemein inerte thixotropierende Substanzen. Ein Beispiel dafür ist das auf Bentonit basierende Tixoton® der Firma Süd-Chemie. Dieser weitere anorganische Stabilisator kann in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, noch bevorzugter 0,3 bis 2,5 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Beschleuniger vorliegen.

Der erfindungsgemäße Beschleuniger sorgt für eine vorzügliche Festigkeitsentwicklung – insbesondere eine sehr gute Frühfestigkeit (Festigkeit nach 0 bis 1 Stunde) sowie eine sehr gute Festigkeit nach einigen Stunden (Festigkeit von 6 bis 24 Stunden) und Endfestigkeit (Festigkeit ab 7 Tagen). Der zugesetzte anorganische Stabilisator, insbesondere Sepiolith, ist in der Lage, über viele Monate den hohen Anteil des dispergierten Aluminiumsulfats vor Sedimentation und Verfestigung zu bewahren. Eine irreversible Kristallisation, wie sie bei Beschleunigerlösungen auftreten kann, ist ausgeschlossen. Der erfindungsgemäße Beschleuniger ist somit nicht nur hochwirksam sondern auch besonders lagerstabil.

Der Spritzbetonbeschleuniger enthält normalerweise ungefähr 1 bis 13 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-% der mindestens einen weiteren Aluminiumverbindung, noch bevorzugter weniger als 7 Gew.-%, am meisten bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% und dabei vorteilhaft weniger als 5 Gew.-% (gewisse Schwankungen sind je nach Qualität der Aluminiumverbindung möglich).

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist die mindestens eine weitere Aluminiumverbindung zumindest bei einem pH von 1 bis 5, bevorzugt von 2 bis 3,5, wasserlöslich. Sie liegt vorzugsweise als Aluminiumhydroxid, besonders bevorzugt als amorphes Aluminiumhydroxid, vor. In der Praxis wird häufig an Stelle von reinem (trockenem) amorphem Aluminiumhydroxid technisches Aluminiumhydroxid eingesetzt, welches neben ca. 80 Gew.-% reinem amorphem Aluminiumhydroxid noch insbesondere Sulfate, Carbonate und v. a. Wasser enthalten kann.

Da die erfindungsgemäßen Beschleuniger weder bei der Herstellung, noch bei der Lagerung einen pH außerhalb von 1 bis 5 erreichen, bleibt eventuell im Stabilisator enthaltenes Aluminium chemisch gebunden und wird bei den Mengenangaben von Aluminium in dieser Patentanmeldung nicht berücksichtigt. Es beeinflusst die Beschleunigerwirkung auch später im Beton oder Mörtel nicht oder nicht wesentlich. Der dort herrschende hohe pH von typischerweise 12 bis 13 führt insbesondere in den entscheidenden ersten

Stunden und Tagen zu keiner oder keiner wesentlichen Aluminiumfreisetzung aus dem Stabilisator.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Beschleuniger 28 bis 39 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 32 Gew.-% und bis zu 37 Gew.-% Aluminiumsulfat. Es ergibt sich ein bevorzugtes molares Verhältnis von Aluminium zu Sulfat von 1,05 bis 0,70, besonders bevorzugt 0,94 bis 0,74.

Diese Verhältnisse sind besonders bevorzugt, da der erfindungsgemäße Beschleuniger zu sehr guten Abbindezeiten und Festigkeiten führt, aber deutlich kostengünstiger ist als die herkömmlichen Beschleuniger, die das teure Aluminiumhydroxid in großen Anteilen von mehr als 10 Gew.-% einsetzen.

Der Beschleuniger kann besonders vorteilhaft einen Gehalt von 0,2 bis 3 Gew.-% von dem anorganischem Stabilisator, der ein Magnesiumsilikat umfasst, vorzugsweise Sepiolith, aufweisen, wobei sich ein Anteil von 0,3 bis 1,3 Gew.-% besonders bewährt hat, da bei Einhaltung dieses Bereichs neben einer wirksamen Stabilisierung der Dispersion eine vorteilhafte Viskosität des Spritzbetonbeschleunigers resultiert. In einem weiten Bereich der hier angegebenen Aluminium- und Sulfatmengen liegt die Viskosität unter 2000 mPa·s bei 20 °C, vielfach im besonders günstigen Bereich unter 1000 mPa·s bei 20 °C.

Besonders bevorzugt liegt die wässrige Dispersion als wässrige Suspension vor.

Der erfindungsgemäße Spritzbetonbeschleuniger kann auch weitere Zusatzstoffe, wie ein oder mehrere Alkanolamin(e), z. B. Triethanolamin und/oder Diethanolamin, sowie eine oder mehrere Carbonsäure(n), wie Dicarbonsäure(n) (z. B. Oxalsäure) und/oder Monocarbonsäure(n) (z. B. Ameisensäure) enthalten. Dadurch können sowohl die Lagerstabilität, die Viskosität, als auch die Beschleunigerwirkung verbessert werden.

Durch den Einsatz von Alkanolamin, vorzugsweise Diethanolamin, neben Aluminiumsulfat und Aluminiumhydroxid und gegebenenfalls einem weiteren anorganischen Stabilisator kann eine besonders gute Beschleunigung erreicht werden, die sich in einem raschen Abbinden und einer guten Festigkeit zeigt.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält der Beschleuniger nur einen geringen Anteil an Carbonsäure, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% Carbonsäure, noch bevorzugter gar keine Carbonsäure. Dies hat den Vorteil, dass ein besonders ökonomisches Produkt bereitgestellt werden kann, da eine Carbonsäure die Rohmaterialkosten erhöht, für eine hinreichende Stabilität und Beschleunigung in einem erfindungsgemäßen Beschleuniger jedoch nicht benötigt wird. Ferner wird durch den geringeren Anteil an Carbonsäure bzw. durch den Verzicht darauf, die Umweltbelastung durch ausgewaschene Säure verringert.

Vorteilhafte Ausführungsformen des Beschleunigers der Erfindung enthalten 2 bis 6 Gew.-% Alkanolamin, vorzugsweise Diethanolamin. Besonders bevorzugt enthalten solche Beschleuniger 2 bis 6 Gew.-% Aluminiumhydroxid, wobei am meisten bevorzugt ist, dass der Gesamtanteil von Alkanolamin und Aluminiumhydroxid weniger als 10 Gew.-% beträgt. Damit kann ein ökonomischer und besserer Beschleuniger bereitgestellt werden, der den teuren anorganischen Inhaltsstoff Aluminiumhydroxid in einem nur geringen Anteil enthält und somit Kosten spart, während in einem Mörtel oder Beton hervorragende Festigkeiten bei verbessertem Abbinden erreicht werden.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält der Beschleuniger nur einen geringen Anteil an Alkanolamin, z.B. weniger als 4 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-% Alkanolamin, noch bevorzugter gar kein Alkanolamin. Dies hat den Vorteil, dass ein besonders umweltschonendes Produkt bereitgestellt werden kann, da Alkanolamine, vor allem Diethanolamin, Wasserorganismen schädigen können, für eine hinreichende Stabilität und Beschleunigung in einem erfindungsgemäßen Beschleuniger jedoch nicht benötigt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung des vorstehend beschriebenen Beschleunigers bei der Beschichtung von Substraten, insbesondere Tunneloberflächen, Minenoberflächen, Baugruben, Schächten usw. mit Beton oder Mörtel.

Typischerweise werden in der Praxis pro 100 kg Zement 5 bis 10 kg des erfindungsgemäßen Beschleunigers eingesetzt.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine ausgehärtete Schicht aus Beton oder Mörtel, welche durch Auftragung von Spritzbeton oder Spritzmörtel erzeugt wurde, dessen Aushärtung mit einem vorstehend beschriebenen Beschleuniger forciert wurde.

Im Folgenden soll die vorliegende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Herstellung der erfindungsgemäßen Beschleuniger A und B:

Es wird Wasser vorgelegt und nachfolgend nacheinander unter Rühren Pangel S9, Aluminiumsulfat, Diethanolamin und Aluminiumhydroxid gemäß der nachstehenden Tabelle hinzugegeben. Anschließend wird für acht Stunden gerührt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen und am folgenden Abend wird jeweils aufgerührt. Es wird wiederum über Nacht stehen gelassen und am folgenden Morgen erneut aufgerührt, wobei eine homogene Dispersion erhalten wird, die für mindestens drei Monate stabil ist. Das vorstehende Verfahren wird bei Raumtemperatur durchgeführt.

Ausgangskomponenten (Angaben in kg)	Beschleuniger A	Beschleuniger B
Wasser	58,5	58,9
Pangel S9	0,7	0,7
Aluminiumsulfat	34,8	36,4
Diethanolamin	2	2
Aluminiumhydroxid	4	2

Vorstehende Mengenangaben betreffen die Massenanteile der Komponenten, wobei angenommen wird, dass die Komponenten in reiner Form vorliegen. In der Realität werden jedoch keine reinen, sondern technische Komponenten eingesetzt, welche insbesondere noch Wasser enthalten. Daraus folgt, dass von den technischen Komponenten entsprechend mehr (als in vorstehender Tabelle angegeben) eingesetzt werden. Zu den eingesetzten technischen Komponenten:

- Wasser
- Pangel S9
- Aluminiumsulfat: Wasser enthaltend/ 17 % Al_2O_3 ; gekörnt und gemahlen
- Diethanolamin: 90 %
- Aluminiumhydroxid: Gehalt 76,8 Gew.% reines Aluminiumhydroxid, bis ca. 4 Gew.% Carbonate, Rest im Wesentlichen Wasser

Zum Vergleich werden zwei im Handel erhältliche Beschleuniger C und D getestet.

Der Beschleuniger C ist eine Beschleunigerdispersion mit hohem Aktivstoffgehalt, die Aluminiumsulfat und Diethanolamin einsetzt.

Der Beschleuniger D ist eine Beschleunigerlösung mit hohem Aktivstoffgehalt, die Aluminiumsulfat und eine große Menge von mehr als 10 Gewichtsprozent Aluminiumhydroxid und eine Carbonsäure einsetzt.

Festigkeitsprüfungen:

Mengenverhältnis Beschleuniger/ Zement: 7 % (7 kg auf 100 kg Zement)

Eingesetzter Zement: US Typ I Lafarge Alpena (USA)

Beton

Zement	US Typ I Lafarge Alpena	
Wasser/Zement-		0,44

Verhältnis		
Sand Typ A	0-4mm	70% [%]
Sand Typ B	4-8mm	30% [%]
Verflüssiger	Glenium® 3030NS (USA)	0,85 [%]
Verzögerer	Delvo®Crete Stabilizer (USA)	0,95 [%]

Die Prozentangaben bei dem Verflüssiger und Verzögerer sind auf das Zementgewicht bezogen.

Festigkeitsmessmethode: EFNARC Europäische Richtlinie für Spritzbeton 1999

Festigkeitswerte:

Dosierung						
Beschleuniger A			7%			
Beschleuniger B				7%		
Beschleuniger C					7%	
Beschleuniger D						7%
Druckfestigkeit						
6 min	Meyco® Needle	[N/mm ²]	0,23	0,20	0,15	0,44
15 min	Meyco® Needle	[N/mm ²]	0,34	0,39	0,23	0,57
30 min	Meyco® Needle	[N/mm ²]	0,45	0,48	0,32	0,66
1 h	Meyco® Needle	[N/mm ²]	0,65	0,64	0,60	0,86
6 h	Hilti® Nail Gun	[N/mm ²]	4,83	2,82	3,59	1,51
24 h	Hilti® Nail Gun	[N/mm ²]	18,63	17,06	20,93	6,46
7 Tage	Bohrkern	[N/mm ²]	44,5	50,6	48,8	26,8
28 Tage	Bohrkern	[N/mm ²]	57,4	54,0	54,1	38,2

Bewertung der Festigkeitswerte

Die erfindungsgemäßen Beschleuniger A und B binden deutlich schneller ab als der Beschleuniger C, wie die höheren Frühfestigkeiten zeigen. Trotzdem zeigen sie nachher keinerlei Festigkeitseinbuße, wie dies sonst üblich ist. Sowohl nach einigen Stunden wie nach 28 Tagen erreichen sie die gleich guten Werte wie der Beschleuniger C. Ein noch besseres Abbinden und eine noch bessere Entwicklung der Frühfestigkeit ist zwar möglich, wie der Beschleuniger D zeigt, doch wird nach wenigen Stunden keine so gute Festigkeit und insbesondere keine hohe Endfestigkeit erreicht.

Die erfindungsgemäßen Beschleuniger A und B zeigen also überraschenderweise, dass sowohl ein schnelles Abbinden und eine sehr gute Festigkeit über den ganzen Zeitbereich möglich ist. Außerdem weisen die Beschleuniger A und B ohne die Verwendung einer Carbonsäure eine hervorragende Stabilität von mehr als drei Monaten auf.

Die folgenden Beschleuniger E bis H werden wie folgt hergestellt:

Die in der folgenden Tabelle genannten Inhaltsstoffe werden nacheinander zueinander gegeben und bei 65°C 1 Stunde heftig gerührt. Dann lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und rührt nach 1 Woche nochmals heftig auf.

Hergestellte Menge:		1 kg	1 kg	1 kg	1kg
Zusammensetzung:		%	%	%	%
Beschleuniger		E	F	G	H
Inhaltsstoff	Gehalt				
Wasser		28,3	28,3	21,3	24,3
Pangel S9		0,7	0,7	0,7	0,7
Diethanolamin	90%	2	4	8	
Aluminiumsulfat					
16 Hydrat	96.4%	65	65	70	69
Aluminium-					
hydroxid	76.8%	4	2		6

Wasser	100%	60,4	60,2	55,5	58,6
Pangel S9	100%	0,7	0,7	0,7	0,7
Diethanolamin	100%	1,8	3,6	7,2	
Aluminiumsulfat	100%	34,0	34,0	36,6	36,1
Aluminiumhydroxid	100%	3,1	1,5		4,6
Al / Sulfat	mol / mol	0,80	0,73	0,67	0,85

Die Beschleuniger E bis H wurden hinsichtlich der Abbindezeit und der Druckfestigkeit mit Mörtel gemäß der DIN EN 196-1 und -3 getestet:

Mörtel

Zement:	450 g CEM I 42,5 Normo 4 Untervaz
Verflüssiger:	0,15 % (bez. Zementgewicht) Glenium® 51
Verzögerer:	0,2 % (bez. Zementgewicht) Delvo®Crete
	Stabilisator 10
Wasserzementwert (W/Z):	0,45
Sand:	1350 g CEN Normsand

Die Zugabe des Beschleunigers erfolgte in einem Anteil von 9 Gewichtsprozent bezogen auf das Zementgewicht.

Die Ergebnisse der Tests sind wie folgt:

Beschleuniger		E	F	G	H
Abbindeanfang	(Minuten)	2,5	3,5	5,0	4,0
Abbindeende	(Minuten)	12	12	20	14
Druckfestigkeit					
nach 6 Stunden	(MPa)	2,3	2,4	3,6	3,1
Druckfestigkeit					
nach 1 Tag	(MPa)	24,3	25,6	29,0	27,5
Druckfestigkeit					
nach 7 Tagen	(MPa)	40,7	41,7	48,0	47,2

Aluminiumhydroxid	100%		0,8	1,5	3,1	4,6	6,1
Al / Sulfat	mol / mol	0,67	0,70	0,73	0,79	0,85	0,92

Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield DV – II + Viscometer mit Spindel 4 und 100 Umdrehungen pro Minute bei 20 °C gemessen:

Viskositäten

Durchschnitt	[mPa·s]	1028	1329	1031	964	1036	840
Unterer Bereich	[mPa·s]	796	1047	848	828	812	660
Oberer Bereich	[mPa·s]	1260	1610	1214	1100	1260	1020

Die Viskositätswerte zeigen ganz unerwartet, dass bei hohem Aluminiumsulfatgehalt die Viskosität gleich bleibt, wenn ein Teil des Wassers durch Aluminiumhydroxid im Bereich von 2 bis 6 Gewichtsprozent ersetzt wird. Dies führt im Viskositätsbereich, der für praktische Anwendungen notwendig ist, nämlich weniger als 2000 mPa·s, vorzugsweise weniger als 1000 mPa·s, zu weiter verbesserten Beschleunigungen im Mörtel, was sich durch schnelleres Abbinden und höhere Druckfestigkeit zeigt.

Die Beschleuniger I, L und M wurden hinsichtlich der Abbindezeit und der Druckfestigkeit mit Mörtel gemäß der DIN EN 196-1 und -3 getestet:

Mörtel

Zement:	450 g CEM I 42,5 Normo 4 Untervaz
Verflüssiger:	0,15 % (bez. Zementgewicht) Glenium® 51
Verzögerer:	0,2 % (bez. Zementgewicht) Delvo®Crete Stabilisator 10
Wasserzementwert (W/Z):	0,45
Sand:	1350 g CEN Normsand

Die Zugabe des Beschleunigers erfolgte in einem Anteil von 9 Gewichtsprozent bezogen auf das Zementgewicht.

Die Ergebnisse der Tests sind wie folgt:

Beschleuniger		I	L	M
Abbindeanfang (Minuten)		6,0	5,5	4,5
Abbindeende (Minuten)		25	18	12
Druckfestigkeit				
nach 6 Stunden (MPa)		2,6	2,8	3,2
Druckfestigkeit				
nach 1 Tag (MPa)		28,6	26,4	26,0
Druckfestigkeit				
nach 7 Tagen (MPa)		51,1	48,7	50,1

Wie aus den obigen Ergebnissen ersichtlich ist, können mit den erfindungsgemäßen Beschleunigern L und M sehr gute Festigkeitswerte erreicht werden, die nach 1 und 7 Tagen in etwa genauso gut sind wie in dem Referenzbeschleuniger I, der neben Aluminiumsulfat keine weitere Aluminiumverbindung einsetzt, die Abbindeigenschaften sind gegenüber diesem Referenzbeschleuniger I jedoch deutlich verbessert und die Festigkeitswerte nach 6 Stunden sind ebenfalls besser. Diese Verbesserung kann mit nur geringen Mengen an zusätzlichem Aluminiumhydroxid erreicht werden. Dies ist gegenüber den herkömmlichen Beschleunigern, die sehr viel Aluminiumhydroxid in einer Menge von mehr als 10 Gewichtsprozent einsetzen, überraschend und hat den Vorteil, dass ein sehr ökonomischer Beschleuniger bereitgestellt werden kann, der das von den anorganischen Inhaltsstoffen teure Aluminiumhydroxid nur in deutlich geringeren Mengen benötigt. Die erfindungsgemäßen Beschleuniger haben ferner den weiteren Vorteil, dass keine organischen Verbindungen enthalten sind, die aufgrund ihrer Auswaschbarkeit die Umwelt, insbesondere Wasserorganismen belasten können.

Analog zu den Beispielen E bis H werden die folgenden Beschleuniger P bis T hergestellt:

Hergestellte Menge: 1 kg 1 kg 1 kg 1 kg

Zusammensetzung:		%	%	%	%
Substanz	Gehalt	P	Q	S	T
Wasser	100%	60,8	60,3	60,8	60,3
Pangel S9	100%	0,5	1,0		
Tixoton®	100%			0,5	1
Aluminiumhydroxid	100%	3,1	3,1	3,1	3,1
Aluminiumsulfat	100%	35,6	35,6	35,6	35,6

Eingesetzt wurden dazu folgende Ausgangsmaterialien:

Wasser

Pangel S9

Tixoton®

Aluminiumhydroxid 76.8 %

Aluminiumsulfat 16 Hydrat 96.4 %

Die Stabilitäten und Viskositätswerte waren wie folgt:

Beschleuniger	P	Q	S	T
Klare überstehende Lösung vor dem Aufrühren (nach 6 Tagen) [%]	2	0	6	4
Viskosität nach heftigen Aufrühren (nach 1 Woche) [mPa.s]	522	580	682	1004
Viskosität 1 Tag später (nach 8 Tagen) [mPa.s]	742	978	852	1292
Klare überstehende Lösung 1 Monat später (nach 6 Wochen) [%]	2	0	14	8
Viskosität nach Aufrühren von Hand (nach 6 Wochen) [mPa.s]	710	908	966	1302

Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield DV – II + Viscometer mit Spindel 4 und 100 Umdrehungen pro Minute bei 20 °C gemessen.

Bei Tixoton® handelt es sich um einen auf Bentonit basierenden Stabilisator. Wie aus den Ergebnissen in Bezug auf die Stabilität und den Viskositäten ersichtlich ist, weisen die erfindungsgemäßen Beschleuniger P und Q mit einem anorganischen Stabilisator, der ein Magnesiumsilikat umfasst, gegenüber den Vergleichsbeschleunigern S und T mit einem Stabilisator auf Bentonitbasis bessere Stabilitäten und für die Praxis besser geeignete Viskositäten auf.

Patentansprüche

1. Beschleuniger für Spritzbeton oder Spritzmörtel, der als wässrige Dispersion vorliegt, die folgendes enthält:
 - (a) 25 bis 40 Gew.-% Aluminiumsulfat,
 - (b) mindestens eine weitere Aluminiumverbindung, so dass das molare Verhältnis von Aluminium zu Sulfat in der Dispersion 1,35 bis 0,70 beträgt, und
 - (c) einen anorganischen Stabilisator, der ein Magnesiumsilikat umfasst.
2. Beschleuniger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion den anorganischen Stabilisator in einem Gehalt von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3, besonders bevorzugt 0,3 bis 1,3 Gew.-%, enthält.
3. Beschleuniger nach Anspruch 1 oder 2, wobei der anorganische Stabilisator Sepiolith umfasst.
4. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine weitere Aluminiumverbindung in einer Menge von weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%, enthalten ist.
5. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine weitere Aluminiumverbindung zumindest bei einem pH von 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 3,5, wasserlöslich ist.
6. Beschleuniger nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine weitere Aluminiumverbindung als amorphes Aluminiumhydroxid vorliegt.
7. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion 28 bis 39 Gew.-%,

vorzugsweise mehr als 32 Gew.-% und bis zu 37 Gew.-%, Aluminiumsulfat enthält.

8. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Aluminium zu Sulfat in der Dispersion 1,05 bis 0,70, vorzugsweise 0,94 bis 0,74 beträgt.

9. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion in Form einer Suspension vorliegt.

10. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion ein Alkanolamin, insbesondere Diethanolamin und/oder Triethanolamin, vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%, enthält.

11. Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion eine Carbonsäure, insbesondere Ameisensäure, enthält.

12. Verwendung eines Beschleunigers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 bei der Beschichtung von Substraten, vorzugsweise Tunneloberflächen, Minenoberflächen, Baugruben oder Schächten, mit Spritzbeton oder Spritzmörtel.

13. Ausgehärtete Schicht, welche durch Auftragung von Spritzbeton oder Spritzmörtel erzeugt wurde, dessen Aushärtung mit einem Beschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 11 forciert wurde.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/001648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B40/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/010407 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; ANGELSKAR TERJE [CH]) 2 February 2006 (2006-02-02) cited in the application the whole document	1-13
A	EP 0 812 812 A1 (MBT HOLDING AG [CH]) 17 December 1997 (1997-12-17) cited in the application the whole document	1-13
A	EP 1 167 317 A1 (SIKA AG [CH] SIKA SCHWEIZ AG [CH]) 2 January 2002 (2002-01-02) the whole document	
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2007

Date of mailing of the international search report

14/09/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, Irene

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/001648

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/106375 A (RES & TECHNOLOGY GMBH CONST [DE]; ANGELSKAAR TERJE [CH]; IWATA RAITA [] 24 December 2003 (2003-12-24) the whole document -----	
A	WO 2005/028398 A (RES & TECHNOLOGY GMBH CONST [DE]; ANGELSKAR TERJE [CH]; IWATA RAITA [J] 31 March 2005 (2005-03-31) the whole document -----	
A	EP 1 114 004 B1 (MBT HOLDING AG [CH]) 25 June 2003 (2003-06-25) cited in the application the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/001648

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006010407	A	02-02-2006	AU 2005266646 A1	02-02-2006
			CA 2575146 A1	02-02-2006
			CN 1989082 A	27-06-2007
			EP 1805115 A1	11-07-2007
EP 0812812	A1	17-12-1997	NONE	
EP 1167317	A1	02-01-2002	AT 255075 T	15-12-2003
			AU 776941 B2	30-09-2004
			AU 5188301 A	03-01-2002
			CA 2349796 A1	21-12-2001
			DE 50004567 D1	08-01-2004
			DK 1167317 T3	05-04-2004
			ES 2211417 T3	16-07-2004
			JP 2002080250 A	19-03-2002
			NZ 512250 A	26-11-2002
			PT 1167317 T	30-04-2004
			US 2002035952 A1	28-03-2002
WO 03106375	A	24-12-2003	AU 2003237674 A1	31-12-2003
			EP 1513783 A1	16-03-2005
			JP 2004026630 A	29-01-2004
			JP 2007182378 A	19-07-2007
			US 2006048685 A1	09-03-2006
WO 2005028398	A	31-03-2005	EP 1663909 A1	07-06-2006
			JP 2005089276 A	07-04-2005
			US 2007044686 A1	01-03-2007
EP 1114004	B1	25-06-2003	EP 1114004 A1	11-07-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/001648

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C04B40/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2006/010407 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; ANGELSKAR TERJE [CH]) 2. Februar 2006 (2006-02-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
A	EP 0 812 812 A1 (MBT HOLDING AG [CH]) 17. Dezember 1997 (1997-12-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
A	EP 1 167 317 A1 (SIKA AG [CH] SIKA SCHWEIZ AG [CH]) 2. Januar 2002 (2002-01-02) das ganze Dokument	
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. September 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/09/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gattinger, Irene

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/106375 A (RES & TECHNOLOGY GMBH CONST [DE]; ANGELSKAAR TERJE [CH]; IWATA RAITA []) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) das ganze Dokument -----	
A	WO 2005/028398 A (RES & TECHNOLOGY GMBH CONST [DE]; ANGELSKAR TERJE [CH]; IWATA RAITA [J]) 31. März 2005 (2005-03-31) das ganze Dokument -----	
A	EP 1 114 004 B1 (MBT HOLDING AG [CH]) 25. Juni 2003 (2003-06-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/001648

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2006010407	A	02-02-2006	AU	2005266646 A1	02-02-2006
			CA	2575146 A1	02-02-2006
			CN	1989082 A	27-06-2007
			EP	1805115 A1	11-07-2007
EP 0812812	A1	17-12-1997	KEINE		
EP 1167317	A1	02-01-2002	AT	255075 T	15-12-2003
			AU	776941 B2	30-09-2004
			AU	5188301 A	03-01-2002
			CA	2349796 A1	21-12-2001
			DE	50004567 D1	08-01-2004
			DK	1167317 T3	05-04-2004
			ES	2211417 T3	16-07-2004
			JP	2002080250 A	19-03-2002
			NZ	512250 A	26-11-2002
			PT	1167317 T	30-04-2004
			US	2002035952 A1	28-03-2002
WO 03106375	A	24-12-2003	AU	2003237674 A1	31-12-2003
			EP	1513783 A1	16-03-2005
			JP	2004026630 A	29-01-2004
			JP	2007182378 A	19-07-2007
			US	2006048685 A1	09-03-2006
WO 2005028398	A	31-03-2005	EP	1663909 A1	07-06-2006
			JP	2005089276 A	07-04-2005
			US	2007044686 A1	01-03-2007
EP 1114004	B1	25-06-2003	EP	1114004 A1	11-07-2001