

(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
5. Februar 2009 (05.02.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/015771 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 7/345 (2006.01)

Krassimir [BG/DE]; Albert-Einstein-Strasse 2, 76344
Eggenstein-Leopoldshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/005786

(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE GMBH; Stabsabteilung Innovation, Post-
fach 36 40, 76021 Karlsruhe (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Juli 2008 (16.07.2008)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

(25) Einreichungssprache: Deutsch

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 035 258.3 27. Juli 2007 (27.07.2007) DE

EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
GMBH [DE/DE]; Weberstrasse 5, 76133 Karlsruhe (DE).

IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(72) Erfinder; und

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEUCHLE, Gün-
ter [DE/DE]; Kaiserallee 109, 76185 Karlsruhe (DE).
STEMMERMANN, Peter [DE/DE]; Am Gartenberg
355, 76149 Karlsruhe (DE). SCHWEIKE, Uwe [DE/DE];
Am Rennbuckel 27, 76185 Karlsruhe (DE). GARBEV,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SINGLE-PHASE HYDRAULIC BINDER, METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND STRUCTURAL
MATERIAL PRODUCED THEREWITH

(54) Bezeichnung: EINPHASIGES HYDRAULISCHES BINDEMittel, HERSTELLUNGSVERFAHREN UND DAMIT HER-
GESTELLTER BAUSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a single-phase hydraulic binder that contains silicon atoms, calcium atoms, oxygen atoms and hydrogen atoms in an arrangement that comprises silicate-structural units having an average degree of cross-linking higher than $Q^{1.5}$ and silanol groups. None or one part of the calcium atoms are replaced by a metal atom $M[6]^{x+}$ that is coordinated at least six-times with oxygen and/or none or at one part of the silicon atoms are replaced by a metal atom $M[4]^{y+}$ that is tetrahedrally coordinated with oxygen. The molar ratio $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ has a value of between 0.2 and 2.0 and the binder has a water content of between 3.5% and 20% in weight. The invention also relates to a mixture containing said binder. The invention further relates to methods for producing said binder or a mixture containing said binder by reaction grinding a starting material that contains silicate structural units having a degree of cross-linking of Q^0 to Q^2 , and optionally other materials with a silicate raw material having a degree of cross-linking of the silicate structural units of Q^3 to Q^4 and optionally, drying the single-phase hydraulic binder until a water content of between 3.5% and 20% in weight is reached. The invention also relates to a construction material that is produced by binding said binder or a mixture containing said binder with water and subsequently hardening it.

A1

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein einphasiges hydraulisches Bindemittel, das Silizium-, Calcium-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome in einer Anordnung enthält, die Silikat-Baueinheiten mit einem mittleren Vernetzungsgrad größer als $Q^{1.5}$ und Silanol-Gruppen umfasst, wobei kein oder ein Teil der Calcium-Atome durch ein sechsfach oder höher mit Sauerstoff koordiniertes Metall-Atom $M[6]^{x+}$ und/oder kein oder ein Teil der Silizium-Atome durch ein tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniertes Metall-Atom $M[4]^{y+}$ ersetzt sind, das molare Verhältnis $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ einen Wert von 0,2 bis 2,0 aufweist und das Bindemittel einen H_2O -Gehalt von 3,5 Gew.% bis 20 Gew.% besitzt, sowie ein dieses Bindemittel enthaltendes Gemisch. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung des Bindemittels oder eines dieses Bindemittel enthaltenden Gemischs durch Reaktionsmahlen eines Ausgangsstoffes aus Silikat-Baueinheiten mit einem Vernetzungsgrad von Q^0 bis Q^2 und ggf. weiteren Materialien mit einem silikatischen Rohstoff mit einem Vernetzungsgrad der Silikat-Baueinheiten von Q^3 bis Q^4 und ggf. Trocknen des einphasigen hydraulischen Bindemittels auf einen H_2O -Gehalt von 3,5 Gew.% bis 20 Gew.%. Die Erfindung betrifft schließlich einen Baustoff, der durch Abbinden des Bindemittels oder eines dieses Bindemittel enthaltenden Gemischs mit Wasser und anschließendem Aushärten entsteht.



MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, **Veröffentlicht:**
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — *mit internationalem Recherchenbericht*
TD, TG).

- 1 -

Einphasiges hydraulisches Bindemittel, Herstellungsverfahren und damit hergestellter Baustoff

Die Erfindung betrifft ein einphasiges hydraulisches Bindemittel, ein Gemisch, das ein derartiges Bindemittel enthält, Verfahren zur Herstellung des Bindemittels und des Gemischs sowie einen Baustoff, der mit dem Bindemittel oder dem Gemisch hergestellt wurde.

Die hydraulische Reaktivität beschreibt die Reaktion eines Bindemittels mit Wasser unter Ausbildung eines festen Materials. Die Definition dieses Vorgangs erfolgt in Anlehnung an die bislang bekannten hydraulischen Bindemittel wie z.B. Portlandzement. Nach Härig, Günther, in Klausen, *Technologie der Baustoffe*, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 1996, S. 53, erhärten hydraulische Bindemittel nach Wasserzugabe sowohl an Luft als auch unter Wasser. Nach H.F.W. Taylor, *The chemistry of cements*, Academic Press, London 1964, Seite 2f, ist Zement ein *hydraulisches Bindemittel*, das, mit Wasser zu einer Paste (Zementleim) angerührt, in Folge von chemischen Reaktionen zwischen dem Wasser und den im Zement vorhandenen Verbindungen selbstständig ansteift und zu Zementstein aushärtet. Das Ansteifen und Aushärten hängen dabei weder von einer Trocknung noch von Reaktionen mit dem CO₂ aus der Luft ab. Die Reaktion läuft daher sowohl an Luft als auch unter Wasser ab.

Weiterhin sind latenthdraulische (sog. puzzolanische) Bindemittel bekannt. Nach Härig (s.o.) erhärten diese nach Wasserzugabe nur bei Anwesenheit eines Anregers. Zum Start der Abbindereaktion wird dann z.B. Kalkhydrat oder Portlandzement hinzu gegeben; es findet jedoch keine selbstständige Reaktion statt.

Bisher bekannte hydraulische Bindemittel auf Silikatbasis enthalten kein molekulares Wasser, ihre hydraulischen Komponenten enthalten in ihrer Summenformel keinen an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff und die hydraulischen Komponenten bestehen überwiegend aus kristallinen (Erd-)Alkalisilikaten. Die Silikatanionen der hydraulisch aktiven

- 2 -

Phasen liegen nach H.F.W. Taylor, *The chemistry of cements*, Academic Press, London 1964, S. 2f. in Form einzelner isolierter oder monomerer Silikat-Tetraeder vor (Q^0). Ausnahme ist die seltene Phase Belinit, die ein Ringsilikat ist und Chlor enthält. In Belinit ist jedes Silikat-Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffe mit zwei weiteren Silikat-Tetraedern verbunden (Q^2). Alle bisher bekannten hydraulischen Bindemittel auf Silikatbasis besitzen ein molares Verhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ von mindestens zwei.

Derartige hydraulische Bindemittel werden rein oder vermischt mit anderen Stoffen als Zement vielfältig zur Herstellung von festen Baustoffen wie Beton, Mörtel oder in Spezialbindern, eingesetzt. Technische Bedeutung besitzen darüber hinaus zwei weitere Typen von meist höher kondensierten silikatischen und amorphen (aber nicht hydraulischen) Bindemitteln, nämlich einerseits Wassergläser und andererseits latent hydraulische bzw. pozzulanische Materialien wie Hochofenschlacken, Flugaschen usw.

1. Zement wird durch gemeinsames Brennen von Calciumkarbonat und einem Silikatträger bei ca. 1450 °C zu einem Produkt hergestellt, das als (Zement-)Klinker bezeichnet wird und im Wesentlichen aus den hydraulisch reaktiven Klinkerphasen Tricalciumsilikat (Alit, Ca_3SiO_5), Dicalciumsilikat (Belit, vor allem $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) und untergeordnet Tricalciumaluminat $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ und Calciumaluminatferrit $\text{Ca}_4(\text{Al},\text{Fe})_4\text{O}_{10}$ besteht. Durch Mahlen und Zusetzen weiterer Stoffe, vor allem von Gips oder Anhydrit als Reaktionsverzögerer, wird so genannter Portlandzement (CEM I) erhalten. CEM I wird oft mit latent hydraulischen Silikaten zu den Zementtypen CEM II bis CEM V vermahlen. Durch das Mahlen wird eine höhere Oberfläche erzeugt, was die Geschwindigkeit der hydraulischen Reaktion beschleunigt. Nach DIN 1164 besteht Portlandzement aus 61% bis 69% Calciumoxid CaO , 18% bis 24% Siliziumdioxid SiO_2 , 4% bis 8% Aluminiumoxid Al_2O_3 und 1% bis 4% Eisenoxid Fe_2O_3 .

2. Weiterhin werden so genannte Wassergläser hergestellt. Hierbei handelt es sich um feste, aber wasserlösliche Gläser aus Alkalioxiden

- 3 -

und SiO_2 , die bei ca. 1400 °C erschmolzen werden. Wassergläser werden als konzentrierte, stark alkalische Lösungen oder Pulver eingesetzt.

3. Darüber hinaus lassen sich silikatische Ausgangsstoffe durch Reaktion mit einer Lauge zu einem Bindemittel umsetzen, wobei Alkalihydroxide als Laugen dienen. Das entstehende Produkt wird meist als Geopolymer bezeichnet, besitzt jedoch nur eine geringe wirtschaftliche Bedeutung.

Die Typen 2 und 3, Wassergläser und Geopolymere, sind nur bedingt als hydraulische Bindemittel im Sinne der eingangs aufgeführten Definition zu sehen, da sie entweder schon als Lösung, also nicht fest, vorliegen bzw. wegen ihrer hohen Wasserlöslichkeit unter Wasser nicht erhärten (Alkalisilikate) oder als Feststoffe nicht reaktiv sind und zum Anstoß der hydraulischen Reaktion Zusätze wie CEM I oder Lauge benötigen. Sie erfordern zu ihrer Herstellung sowohl besondere Ausgangsmaterialien als auch jeweils mehrere aufwändige Verfahrensschritte, wodurch ihre Herstellung teuer ist. Gleichzeitig ist ihre Verträglichkeit mit verschiedenen Zusätzen aufgrund des sehr hohen pH-Wertes äußerst eingeschränkt und die meist sehr langsame Reaktionsgeschwindigkeit kann nicht wirksam beeinflusst, insbesondere nicht beschleunigt werden. Wegen der eingeschränkten Verarbeitbarkeit (langsame Erhärtung, stark alkalische Reaktion) und der geringen Festigkeit ist ihr Anwendungsspektrum daher begrenzt.

Das bekannteste und am häufigsten eingesetzte hydraulische Bindemittel ist Zement, insbesondere Portlandzement. Der für die Herstellung des Vorprodukts Zementklinker bei Temperaturen bis zu ca. 1450 °C notwendige Brennprozess ist nach H.F.W.Taylor, *Cement chemistry*, Academic Press, London 1990, S. 64f mit einer theoretischen Reaktionssenthalpie von + 1761 kJ pro kg Zementklinker besonders energieintensiv. Der Löwenanteil des Energiebedarfs entfällt auf die Entsäuerung (oder Dekarbonatisierung) von Calciumkarbonat, das aus Kalkstein, Kalkmergeln oder anderen kalkhaltigen Materialien stammt. Die unter Freisetzung von CO_2 verlaufende Reaktion trägt mit einer Reaktions-

- 4 -

enthalpie von + 2138 kJ pro kg Zementklinker stark endotherm zur Gesamtreaktion bei.

Zur Herstellung von 1 kg Portlandzement sind etwa 1,2 kg Kalk erforderlich. Zusätzlich ist zur Bildung der hydraulisch aktiven Klinkerphasen Alit, Belit, Tricalciumaluminat und Calciumaluminatferrit die teilweise Aufschmelzung der Ausgangsmaterialien nötig. Für das Endprodukt Portlandzement ergibt sich als Summe des theoretischen Energiebedarfs, der Wärmeverluste, der Mahlenergie etc. ein tatsächlicher Gesamtenergieaufwand von ca. + 4300 kJ pro kg.

Bei der Herstellung von Portlandzement werden aus den calciumcarbonathaltigen Ausgangsmaterialien erhebliche Mengen an CO₂, freigesetzt, die in Summe etwa 850 g CO₂ pro kg Klinker betragen.

Die Reaktion von Portlandzement mit Wasser führt zur Verfestigung (Aushärtung). Hierbei entstehen nach H.F.W.Taylor, *Cement chemistry*, Academic Press, London 1990, S. 218, C-S-H-Gele, d.h. schlecht kristalline Calcium-Silikat-Hydrate), Calcium-Aluminat-Hydrate und Portlandit Ca(OH)₂. Letzterer ist eine notwendige Folge der Abbindereaktion und tritt mit einem Anteil von ca. 20 Gew.% im abgebundenen, d.h. ausgehärteten Zementstein auf.

Der Gesamt-Calcium-Gehalt in Portlandzement allgemein und besonders im Vorprodukt Klinker kann nicht wesentlich erniedrigt werden, da sonst die hydraulische Reaktivität stark zurückgeht. Der Gesamt-Calcium-Gehalt liegt, als molares Ca:Si-Verhältnis ausgedrückt, das im Übrigen mit dem molaren (CaO):(SiO₂)-Verhältnis identisch ist, stets bei 3,0 +/- 0,2. Die in Zementstein aus Portlandzement vorliegende Bindemittelmatrix aus C-S-H-Gel, die im Wesentlichen aus der Reaktion von Tricalciumsilikat (Ca₃SiO₅) stammt, besitzt ein molares Ca:Si-Verhältnis von 1,7 bis 1,8. Das überschüssige CaO liegt nach der Hydratation als Portlandit Ca(OH)₂ vor.

Portlandit trägt nur unwesentlich zur mechanischen Stabilität des

- 5 -

Baustoffs bei. Vielmehr bestimmt Portlandit in der Nutzungsphase des Zements den pH-Wert des Baustoffes, der dann bei etwa pH 12,5 liegt. Säureangriffe werden zunächst durch Portlandit gepuffert; ist dieser jedoch aufgebraucht, indem er z.B. durch CO_2 in CaCO_3 umgewandelt ist, sinkt der pH-Wert und die Bindemittelmatrix aus C-S-H-Gel wird angegriffen und zersetzt.

Eine Hemmung der Reaktion kann durch ein möglichst dichtes Gefüge und damit eine geringe Stofftransportgeschwindigkeit erreicht werden. Die Lösung von Portlandit selbst generiert jedoch neue Angriffsmöglichkeiten. Die Pufferung des pH-Wertes in Zement durch Portlandit stellt somit einen eingeschränkten Korrosionsschutz für Baustahl dar. Die durch Portlandit generierte hohe Alkalität verhindert dagegen den Einsatz von Basen- oder Alkali-empfindlichen Zusätzen in zementgebundenen Baustoffen, wie z.B. organischen Fasern. Für den Korrosionsschutz wäre ein pH-Wert von über 9,5 ausreichend.

Portlandzement zeigt beim Abbinden eine hohe Reaktionsenthalpie, die im Wesentlichen aus der Bildung von Portlandit stammt, und zu Wärmeaustaus in großen, massigen oder voluminösen Bauteilen führt. Die Wärmeentwicklung pro Zeiteinheit kann durch Verlangsamung des Reaktionsumsatzes mittels Kornvergrößerung, Zusatzmittel oder Verdünnung mit Flugaschen vermindert werden. Dies bremst allerdings auch die Festigkeitsentwicklung.

Die Festigkeit von Zementstein wird durch die Hauptkomponente C-S-H-Gel bestimmt, die nur etwa 50 Gew.% ausmacht. Daher beträgt der effektive Energieaufwand zur Herstellung der festigkeitsbestimmenden Bestandteile von Zementstein aus Portlandzement ca. 8600 kJ pro kg. Die andere Hälfte des Zementsteins, im wesentlichen Calciumaluminathydrate und Portlandit, trägt zur Festigkeit des Werk- oder Baustoffs kaum bei und ist, bezogen auf die Festigkeit, ein unerwünschtes Nebenprodukt. Die Portlanditmenge kann in technischen Systemen nachträglich durch die Beimischung von Mikrosilica oder latent hydraulischen Stoffen reduziert werden. Überschüssiger Portlandit reagiert

- 6 -

dann langsam unter Verbrauch von Microsilica zu zusätzlichen Calcium-Silikat-Hydraten weiter. Dieser Prozess ist allerdings aufwändig und teuer.

C-S-H-Gele können darüber hinaus Calcium in variablen Mengen einbauen. Mit zunehmendem Calciumgehalt sinkt der Vernetzungsgrad der zugehörigen Silikat-Baueinheiten und damit ihr Beitrag zur Festigkeit des Baustoffes sowie ihre chemische Beständigkeit. In abgebundenem Portlandzementstein liegen die C-S-H-Gele mit einem Calciumgehalt im molaren Ca:Si-Verhältnis von 1,7 bis 1,8 vor. Calcium-Silikat-Hydrate existieren dagegen in einem molaren Ca:Si-Bereich von 0,5 bis 3,0. Dies wird durch natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Feststoffe belegt.

Aus den genannten Gründen wäre es daher sinnvoll, in einem ausgehärteten, hydraulischen Bindemittel im Allgemeinen und in Zementstein aus Portlandzement im Besonderen C-S-H-Gele mit niedrigem Calciumgehalt anzustreben. Allerdings führt bereits eine geringe Reduktion des Calciumgehalts bei der Produktion von Portlandzementklinker im Drehrohrofen zu reaktionsträgen Calciumsilikaten, insbesondere zu einer Erhöhung des Gehalts an Belit. Eine weitere Senkung des Calciumgehalts führt zu hydraulisch inaktiven Produkten wie Wollastonit $\beta\text{-CaSiO}_3$, Pseudowollastonit $\alpha\text{-CaSiO}_3$ oder Rankinit $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. Auf diese Weise, also auf einer „Klinkerroute“, sind calciumarme hydraulische Bindemittel nicht zu erhalten.

Im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ gibt es reine Calcium-Silikat-Hydrate mit molaren Ca:Si-Verhältnissen kleiner als 2,0 und insbesondere kleiner oder gleich 1,0. Es sind sowohl natürlich vorkommende Mineralien, z.B. 11 Å Tobermorit, 14 Å Tobermorit, Xonotlit, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, oder Suolunit [nach Young-Hwei Huang, *Suolunite, a new mineral*, American Mineralogist 53 (1968), S. 349], als auch Syntheseprodukte bekannt. Diese Verbindungen besitzen aufgrund ihres molaren Ca:Si-Verhältnisses einen Silikat-Vernetzungsgrad zwischen Q^0 und Q^3 und enthalten in einzelnen Fällen Silanol-Gruppen, jedoch ist von keiner dieser Phasen

- 7 -

eine hydraulische Reaktivität oder ein latent hydraulisches Verhalten bekannt.

Darüber hinaus gibt es Verbindungen, in denen Teile der Calciumionen substituiert werden: $M^{(II)}_{x}M^{(I)}_{(2-x)}[SiO_4]$, wobei $M^{(II)}$ = Erdalkalien und $M^{(I)}$ = Alkalien darstellen. Auch hier treten ähnliche molare Ca:Si-Verhältnisse und damit ähnliche Vernetzungsgrade wie bei den oben genannten reinen Calcium-Silikat-Hydraten und wiederum in einzelnen Fällen Silanol-Gruppen auf. Auch von keiner dieser Phasen ist eine hydraulische Reaktivität oder ein latent hydraulisches Verhalten bekannt.

Hasegawa et al. beschreiben in *Mechano-radicals produced from ground quartz and quartz glass*, Powder Tech. 85 (1995) S. 269, Veränderungen, die beim Mahlen von Quarz auftreten, indem sie Fehlstellen an der Quarzoberfläche durch spektroskopische Verfahren nachweisen. Dabei entstehen keine hydraulischen Phasen.

Carmody et al. weisen in *Modification of kaolinite surfaces through mechano-chemical activation with quartz: a diffuse reflectance infrared fourier transform and chemometrics study*, Appl. Spectroscopy 60 (2006) S. 1414, die Veränderungen von Kaolinit-Oberflächen durch gemeinsames Mahlen mit Quarz nach. Auch hier entsteht keine neue Phase, die hydraulisch reaktiv ist.

Justnes et al. beschreiben in *Mechanism for performance of energetically modified cement versus corresponding blended cement*, Cem. Concr. Res. 35 (2005) S. 315, das gemeinsame Mahlen von Zement mit Quarz und die dabei auftretende Verringerung der Korngröße beider Mischungspartner. Wiederum entsteht keine neue Phase. Quarz wird ausdrücklich als nicht reaktiver Füllstoff bezeichnet.

Aus M. Senna, *Incipient chemical interactions between fine particles under mechanical stress - a feasibility of producing advanced materials via mechanochemical routes*, Solid state Ionics 63-65 (1993) S. 3-

- 8 -

9, ist bekannt, dass sich Oxide und Hydroxide in Form sehr feiner Partikel, z.B. als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und SiO_2 , durch eine mahlende Homogenisierung, die auch als *sanfte Mechanochemie* (*soft mechanochemistry*) bezeichnet wird, unter dem Einfluß von Hydroxyl-Gruppen oder von Wasser an ihrer Oberfläche verändern. Dabei ließen sich eine Zerstörung der Kristallstruktur (*Amorphisierung*) und eine Dehydrierung der Hydroxide beobachten. Diese Befunde wurden aufgrund deutlicher Veränderungen in der thermischen Behandlung zum Brennen von Keramiken, die nicht hydraulisch aktiv sind, erlangt.

Die WO 2007/017142 A2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Belit-Bindemittel. Belit enthält keinen an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff und besitzt einen Vernetzungsgrad von Q^0 .

Aus der DE 22 22 545 B2 ist ein Verfahren zur Herstellung eines wasserhaltigen Calciumsilikats des Xonotlit-Typs bekannt, wobei der Xonotlit kristallin ist. Das in diesem Patent beschriebene amorphe Vorprodukt ist, bedingt durch die hydrothermale Herstellung, ein nicht hydraulisch erhärtendes Hydrat.

Die EP 0 500 840 B1 offenbart Tektoalumosilikat-Zement sowie ein zugehöriges Herstellungsverfahren, wobei das Tektoalumosilikat einen Vernetzungsgrad von Q^4 aufweist. Die hydraulische Erhärtung von entsprechenden Verbindungen basiert zudem nicht auf der Bildung von C-S-H-Phasen.

Gemäß der DE 195 48 645 A1, die ein Verfahren zur Herstellung von Sekundärrohstoffen aus Abbruchmaterial beschreibt, wird Betonabbruch durch Mahlen aktiviert. Es wird jedoch derart gemahlen, dass kein hydraulisch reaktives Produkt entsteht, sondern ein Produkt, das als Zementrohmehlkomponente verwendet werden kann. Durch die Verwendung von Betonabbruch ist in der Ausgangskomponente zudem ein Sulfatträger enthalten, der als Reaktionsprodukt die Herstellung eines einphasigen Produktes verhindern dürfte.

- 9 -

Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein einphasiges hydraulisches Bindemittel, ein Gemisch, das ein derartiges Bindemittel enthält, Verfahren zur Herstellung des Baustoffs und des Gemischs sowie einen Baustoff, der mit dem Bindemittel oder dem Gemisch hergestellt wurde, vorzuschlagen, die die vorher genannten Nachteile und Einschränkungen nicht aufweisen.

Insbesondere soll ein einphasiges hydraulisches Bindemittel auf Silikatbasis und ein dieses Bindemittel enthaltendes Gemisch bereitgestellt werden, das im Vergleich zu herkömmlichem Portlandzement bzw. zu hydraulischen oder latent hydraulischen Bindemitteln

- den Energieverbrauch bei der Bindemittelherstellung verringert, d.h. das bei niedrigen Temperaturen hergestellt wird,
- die Höhe der CO₂-Emissionen senkt,
- eine geringere gesamte oder gleichmäßige Wärmefreisetzung bei der Hydratation zeigt und
- eine höhere Beständigkeit und Festigkeit der mit diesem Bindemittel hergestellten Bau- bzw. Werkstoffe erzielt.

Diese Aufgabe wird im Hinblick auf das einphasige hydraulische Bindemittel durch die Merkmale des Anspruchs 1, im Hinblick auf das Gemisch durch das Merkmal des Anspruchs 6, im Hinblick auf die Herstellungsverfahren durch die Merkmale eines der Ansprüche 8 bis 10 und im Hinblick den Baustoff durch die Merkmale des Anspruchs 14 gelöst. Die Unteransprüche beschreiben jeweils vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

Das erfindungsgemäße hydraulische Bindemittel ist eine hydraulisch aktive silikatische Verbindung, die Calcium, Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff enthält. Weitere Elemente können ebenfalls Bestandteil des Bindemittels sein und werden nach der Art ihres Einbaus unterschieden: Alkalien, insbesondere Natrium; Erdalkalien, insbesondere Magnesium, oder andere zweiwertige Kationen, insbesondere Fe^[+II] und Mangan; dreiwertige Kationen, insbesondere Al^[+III], werden, als M^{[6]*+} sechsfach oder höher mit Sauerstoff koordiniert, eingebaut,

- 10 -

wobei die $M[6]^{x+}$ das Calcium teilweise ersetzen. Tetraedrisch durch Sauerstoff koordinierte Elemente, insbesondere Phosphor, Aluminium oder Fe^{3+} bilden Sauerstoffanionen und werden als Phosphat, Aluminat oder Ferrat auf tetraedrischen Positionen als $M[4]^{y+}$ eingebaut, wobei sie Silizium teilweise ersetzen. Das amphotere Aluminium eignet sich ebenso wie Magnesium für beide Varianten. Die Hochzahlen $x+$ und $y+$ geben jeweils die Ladung des betreffenden Kations an.

Die Stöchiometrie des erfindungsgemäßen hydraulischen Bindemittels wird durch den Bereich des molaren Verhältnisses Ca:Si von 0,2 bis 2,0; besonders bevorzugt von 0,3 und bis unter 1,0, definiert. Die Bestandteile Sauerstoff, Wasserstoff bzw. Calcium und weitere Elemente sorgen für den Ladungsausgleich. Im Falle, dass ein Teil der Calcium- oder Siliziumatome durch die Substituenten $M[6]^{x+}O_{x/2}$ bzw. $M[4]^{y+}O_{y/2}$ ersetzt sind, wird anstelle des einfachen molaren Ca:Si-Verhältnisses, das identisch ist mit dem molaren $(CaO):(SiO_2)$ -Verhältnis, das modifizierte molare Verhältnis $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ angegeben.

Das Bindemittel erweist sich nach Röntgenbeugungs-Untersuchungen (Röntgen-Pulverdiffraktometrie) als röntgenamorph.

Silikationen bestehen aus Sauerstofftetraedern, deren Zentrum durch ein tetraedrisch koordiniertes Silizium besetzt ist. Die derart aufgebauten Silikattetraeder sind über gemeinsame Sauerstoff-Atome miteinander verknüpft. Silizium-Atome können in höheren Anteilen durch Aluminium-Atome, zu geringeren Anteilen durch Bor-, Germanium-, Titan-, Eisen-, Beryllium- oder Phosphor-Atome ersetzt sein. Die Struktur der Silikationen im erfindungsgemäßen hydraulischen Bindemittel ist durch eine variable Verknüpfung der Tetraeder gekennzeichnet.

Untersuchungen mit ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie zeigten eine breite Verteilung des Silikat-Vernetzungsgrades: Es traten NMR-Signale mit den typischen chemischen Verschiebungen für Q^0 (monomere Silikat-Tetraeder), über Q^1 , Q^2 , Q^3 bis Q^4 auf. Die Hochzahl gibt

- 11 -

hierbei die Anzahl der mit dem betrachteten Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffe verknüpften Tetraedernachbarn an: Q^1 beschreibt ein Silikat-Dimer oder die endständigen Silikat-Tetraeder in einer Kettenanordnung mit Q^2 -Kettengliedern; Q^3 und Q^4 entsprechen Silikat-Tetraedern mit drei bzw. vier Silikat-Tetraedern als Nachbarn. Die aufgefundenen Verteilungsbreite des einphasigen hydraulischen Bindemittels weist einen mittleren Vernetzungsgrad größer als $Q^{1,5}$ auf und belegt nicht nur das Vorkommen unterschiedlicher Vernetzungsgrade Q^n , sondern auch eine hohe Unordnung der einzelnen Vernetzungstypen.

Die teilweise Substitution von Siliziumatomen durch Atome anderer Netzwerkbildner, insbesondere von Aluminium, Bor, Germanium, Phosphor, Eisen, Beryllium oder Titan, ist möglich. Besonders relevant ist die Aluminium-Substitution, die maximal bis zu einem molaren Verhältnis von Al:Si zu 1:2 reichen kann.

Die Calciumatome liegen in Form von Ca^{2+} -Ionen als Bindungspartner der negativ geladenen Silikat-Einheiten vor. Ein teilweiser Ersatz durch Na-, K-, Li-, Mg-, Sr-, Ba-, Mn-, Fe[+II]- oder Al[+III]-Atome ist möglich.

Die Wasserstoff-Atome liegen in Form von Silanol-Gruppen und ggf. als molekulares Wasser oder als Hydroxid vor; dieses Vorkommen lässt sich mittels Infrarot- oder Raman-Spektroskopie nachweisen, wobei Schwingungsmoden für Si-OH (Silanol-Gruppe) gefunden worden sind. Daneben lassen sich Schwingungsmoden für Ca-OH und H-O-H nachweisen.

Der summarische H_2O -Gehalt (Wassergehalt) des erfindungsgemäßen einphasigen hydraulischen Bindemittels steht im Gegensatz zu bekannten hydraulischen Bindemitteln wie z.B. Zementklinker. Er umfasst den in Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungen gebundene Anteil des Bindemittels, worin der H_2O -Gehalt zwischen 3,5 Gew.% und 20 Gew.% liegt.

Die vorliegende Erfindung betrifft also ein einphasiges hydraulisches Bindemittel, das aus hydraulisch aktivem Calciumsilikat besteht. Im

- 12 -

Vergleich zu Portlandzement enthält dieses Bindemittel weniger Calcium bzw. weniger Calcium substituierende Elemente, so dass das molare Verhältnis $[\text{CaO} + (x/2) \cdot (\text{M}[6]^{x+} \text{O}_{x/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[4]^{y+} \text{O}_{y/2}]$ geringer ist. Das erfindungsgemäße einphasige hydraulische Bindemittel lässt sich qualitativ aus denselben Ausgangsmaterialien wie Portlandzement herstellen, die jedoch in hiervon verschiedenen Mengen eingesetzt werden. Außerdem erfordert der Herstellungsprozess niedrigere Temperaturen, so dass sich Energieaufwand und Kohlendioxidemissionen verringern.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Gemisch, das einen Anteil des erfindungsgemäßen einphasigen hydraulischen Bindemittels umfasst. Der Anteil beträgt vorzugsweise mindestens 10 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 25 Gew.%, insbesondere mindestens 50 Gew.%.

Das Abbinden oder auch das Aushärten findet, wie von Portlandzement bekannt, durch Mischen mit Wasser und gegebenenfalls unter Wasser statt. Durch die Hydratation entsteht ein mechanisch fester Baustoff. Bei der hydraulischen Reaktion des erfindungsgemäßen hydraulischen Bindemittels entsteht **kein** Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, er ist zu keiner Zeit röntgenographisch nachweisbar. Weiterhin verläuft die Abbindereaktion unter geringerer Wärmefreisetzung als bei der Hydratation von Portlandzement. Die Abbindegeschwindigkeit lässt sich, wie bereits für Portlandzement bekannt, durch die Substitution verschiedener Elemente, die Variation der Verarbeitung (z.B. Mahlen) sowie durch oberflächenaktive Zusätze, wie z.B. organische Zusätze, in einem weiten Bereich einstellen. Das Maximum der Hydratationswärme wird dann nach einem Zeitraum von einigen Minuten oder erst nach mehreren Tagen erreicht.

Beim Abbinden reagiert das erfindungsgemäße hydraulische Bindemittel zu einem Calcium-Silikat-Hydrat (C-S-H-Phase) mit einem molaren Ca:Si-Verhältnis von mindestens 0,2 und weniger als 1,5. Auf molekularer Ebene ändert sich hierbei die Vernetzung der Silikat-Baueinheiten, auf makroskopischer Ebene findet eine Verfestigung statt.

Je nach Zusammensetzung des Ausgangsmaterials enthält das Hydratationsprodukt gegebenenfalls noch weitere Alkalien, Erdalkalien oder andere Elemente, so dass ein Calcium-Silikat-Hydrat mit einem molaren Ca:Si-Verhältnis kleiner oder gleich 1,0 entsteht. Abgebundener Portlandzement besteht dagegen aus einem C-S-H-Gel (Zementgel) mit einem molaren Ca:Si-Verhältnis von 1,7 bis 1,8 und enthält zusätzlich Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Der erfindungsgemäß aus der Abbindereaktion entstandene Baustoff ist aufgrund der Abwesenheit von Portlandit, aufgrund des im Vergleich zu Zementstein aus Portlandzement geringeren molaren Ca:Si-Verhältnisses und aufgrund der höheren Verknüpfung der Silikat-Baueinheiten chemisch beständiger als Portlandzementstein. Die gemessene Druckfestigkeit nach 28 Tagen überschreitet 20 N/mm^2 . Dieser Wert liegt in der Größenordnung der europäischen Norm EN 197 für Zemente, die 3 verschiedene Klassen für die Festigkeit von 32,5, 42,5 und $52,5 \text{ N/mm}^2$ angibt.

Falls das erfindungsgemäße Bindemittel weniger als 1% Na_2O enthält, kann es gemeinsam mit alkaliempfindlichen Zusätzen wie z.B. anorganischen oder organischen Fasern mit geringer Alkalibeständigkeit zu einem erfindungsgemäßen Baustoff umgesetzt werden.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen einphasigen hydraulischen Bindemittels oder eines Gemisches, das das erfindungsgemäße einphasige hydraulische Bindemittel enthält, erfolgt durch ein Ko-Vermahlen (Reaktionsmahlen) eines Vorproduktes, das Calcium, Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff mit monomeren oder dimeren Silikat-Baueinheiten enthält (d.h. ein Calcium-Silikat-Hydrat), mit einem festen silikatischen Rohstoff mit hohem Vernetzungsgrad, wie z.B. Quarz oder Quarzsand.

Der erste Ausgangsstoff ist dabei durch die chemischen Elemente Calcium, Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff charakterisiert, die in

- 14 -

Form von strukturellem Wasser, Kristallwasser oder OH-Gruppen sowie von monomeren oder dimeren Silikat-Einheiten vorliegen.

Der zweite Ausgangsstoff ist ein silikatischer Feststoff, der durch einen hohen Vernetzungsgrad der Silikat-Tetraeder von Q^3 bis Q^4 charakterisiert ist.

In einer besonderen Ausgestaltung liegen beide Ausgangsstoffe in einem gemeinsamen Material vor. Hierfür eignen sich bevorzugt alte, d.h. nicht mehr als Baustoff genutzte Zementsteine oder Mörtel, die Calcium-Silikat-Hydrate, ggf. Zuschläge und bereits Sand enthalten, die direkt vermahlen werden.

In einer besonderen Variante dieser Ausgestaltung wird darüber hinaus zusätzlich einer der Ausgangsstoffe zugegeben, um eine bestimmte Zusammensetzung, insbesondere im Hinblick auf ein gewünschtes molares Ca:Si-Verhältnis im erfindungsgemäßen Bereich zu erhalten. Darüber hinaus können geringe Mengen an Wasser für diese Abstimmung zugegeben werden.

In einer weiteren Ausgestaltung werden Ausgangsmaterialien, die beim Mahlen zunächst zum ersten Ausgangsstoff reagieren, und der zweite Ausgangsstoff eingesetzt. Dies erfolgt vorzugsweise bei einem Ansatz, der das Vermahlen von Portlandit $Ca(OH)_2$ und Aerosil (amorphes SiO_2) umfaßt. Dabei reagieren zunächst Portlandit und Aerosil zu einem ersten Ausgangsstoff, nämlich einer C-S-H-Phase, die anschließend mit dem zweiten Ausgangsstoff, weiterem hochpolymeren Aerosil, zu dem erfindungsgemäßen Bindemittel reagiert.

Das erfindungsgemäße einphasige hydraulische Bindemittel entsteht beim Vermahlen der Ausgangsstoffe in einer Mühle, bevorzugt unter erhöhter Scher- und Druckwirkung, z.B. in einer Scheibenschwingmühle, einer Kugelmühle oder einer Wälzmühle. Die beiden Reaktanden bilden dabei einen neuen Stoff mit einem mittleren Vernetzungsgrad von mehr als $Q^{1,5}$. Der zweite Ausgangsstoff wird beim Ko-Vermahlen depolymeri-

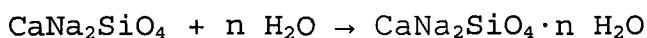
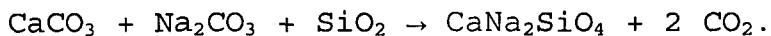
- 15 -

siert. Das so gebildete einphasige Bindemittel enthält Silikat-Baueinheiten mit Silanol-Gruppen, die beim Anmachen des Bindemittels mit Wasser hydraulisch reagieren und zu einem Abbinden, zu einer Verfestigung führen.

Die Art und Zusammensetzung der Ausgangsstoffe (Reaktanden) bestimmt zusammen mit den Parametern des Ko-Vermahlens die genaue Zusammensetzung, Struktur und hydraulische Reaktivität des Bindemittels. Insbesondere der Calciumgehalt führt, z.B. bei Verwendung eines synthetischen Calcium-Silikat-Hydrats als erstem Ausgangsstoff mit einem molaren Ca:Si-Verhältnis von 1,0 bis 1,2 zu verschiedenen schnell hydraulisch reagierenden Produkten.

Der erste Ausgangsstoff wird in der Regel über eines der im Folgenden erläuterten Verfahren hergestellt:

- In einem *thermischen Verfahren* werden zunächst Alkali-/Erdalkali-Silikate bei Temperaturen bis 700 °C hergestellt, indem Alkaliverbindungen, Erdalkaliverbindungen und Silikate gemeinsam gesintert werden. Eine anschließende Behandlung mit Wasser führt durch Einbau von Kristallwasser zu dem gewünschten Alkali-/Erdalkali-Silikat-Hydrat. Als Beispiel dient die Herstellung von $\text{CaNa}_2\text{SiO}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ aus CaCO_3 , Na_2CO_3 , SiO_2 und H_2O :



- In einem *hydrothermalen Verfahren* in Druckautoklaven bei 140 °C bis 300 °C werden calciumhaltige Rohstoffe wie CaO , CaCO_3 oder Ca(OH)_2 und siliziumhaltige Rohstoffe wie Quarz, Silica, Glimmer, Feldspäte, Altbetone, Gläser oder Schlacken durch direkte Reaktion mit Wasser oder Wasserdampf im Druckautoklaven umgesetzt. Die Zugabe einer Lauge, bevorzugt NaOH oder KOH , ist möglich. Die Lauge stellt den pH-Wert zwischen 11 und 13 ein, erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit und

- 16 -

erlaubt den Einsatz von langsam reagierenden Silizium-Verbindungen als Rohstoff.

- In einem *mechanochemischen Verfahren* werden calciumhaltige Rohstoffe wie CaO, CaCO₃ oder Ca(OH)₂, und die siliziumhaltigen Rohstoffe wiederum ggf. unter Zugabe einer Lauge in einer Mühle vermahlen. Bei reaktionsträgen Systemen, wie z.B. bei der Vermahlung von CaO mit Quarzsand, muss anschließend die oben beschriebene hydrothermale Behandlungsstufe angeschlossen werden.
- Daneben ist die Herstellung eines ersten Ausgangsstoffes durch die Hydratation von Zementklinkern oder Sol-Gel-Verfahren möglich.

Als zweiter Ausgangsstoff (Silikatträger) dient Quarz, Quarzsand oder ein anderer Rohstoff, Sekundärrohstoff oder ein synthetisches Produkt. Beispiele hierfür sind silikatische Gläser, Feldspäte oder Schlacken.

Darüber hinaus ist eine gemeinsame Bildung oder bereits ein vermischt Vorliegen der beiden Ausgangsstoffe möglich:

- *In-situ Bildung*: Der erste Ausgangsstoff wird erst beim Mahlen gebildet und reagiert dann mit dem überschüssigem oder zusätzlichem, hochpolymeren zweiten Ausgangsstoff.
- *Gemischte Ausgangsstoffe*: Die beiden Ausgangsstoffe liegen bereits gemeinsam in einer Mischung vor und werden direkt reaktionsvermahlen.

In einer weiteren Ausgestaltung besteht die Möglichkeit der Herstellung von Komposit-Bindemitteln unter Einsatz von Hochofenschlacke, Flugasche, natürlichen Puzzolanen oder herkömmlichem (Portland-)Zement. Letzteres ist dann besonders interessant, wenn der erfindungsgemäße Zement sehr schnell reagiert (Reaktionssteuerung) oder wenn die Mischung der Ausgangsmaterialien mehr Calcium als erforderlich enthält.

Aus einem erfindungsgemäßen hydraulischen Bindemittel gebildete Hy-

- 17 -

dratationsprodukte enthalten Calcium-Silikat-Hydrate mit einem niedrigem molaren Ca:Si-Verhältnis und sind damit chemisch beständiger als C-S-H-Gele in Portlandzementstein, da kein Portlandit gebildet wird und die Silikat-Baueinheiten einen höheren Vernetzungsgrad im Vergleich zu Portlandzementstein aufweisen. Auch liegt an den Kontaktstellen des Bindemittels zum Zuschlag in Mörteln oder Betonen kein verwitterungsempfindlicher Portlandit vor, so dass sich keine Sollbruchstellen im Verbund von Mörteln und Betonen bilden. Falls das erfindungsgemäße Bindemittel weniger als 1% Na₂O enthält, ist das daraus gebildete Bindemittelgerüst weniger anfällig für sekundär auftretende Alkali-Kieselsäure-Reaktionen, so dass alkaliempfindliche Zuschläge einsetzbar sind.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Als Ausgangsstoffe dienten eine mechanochemisch hergestellte Calcium-Silikat-Hydrat Phase (C-S-H(I)) mit einem molaren Ca:Si-Verhältnis von 1,2 und Quarz (feinkörnig, gewaschen und geäugt).

Die C-S-H(I)-Phase wurde mechanochemisch nach Saito et al., *Mechano-chemical synthesis of hydrated silicates by room temperature grinding*, Solid State Ionics, 101-103 (1997), S. 37, synthetisiert, wobei Aerasil, CaO und H₂O bei einem Massenverhältnis Wasser:Feststoff von 10 in einer Kugelmühle (Mahldauer 32 Std., alle 20 Min. für 10 Min. Ruhestand) vermahlen und anschließend bei 60 °C für 120 Std. getrocknet wurden.

Die C-S-H(I)-Phase wurde anschließend zusammen mit dem Quarz im Massenverhältnis 1:1 (jeweils 1,1 g) in einer Scheibenschwingmühle für 180 Sek. gemahlen. Der Mahlvorgang bewirkte neben einer Veränderung der Korngrößen vor allem eine Reaktion zwischen den Ausgangsstoffen, durch die ein erfindungsgemäßes hydraulisches Bindemittel entstand.

Die BET-Oberflächen der Ausgangsstoffe betrugen im Mittel für C-S-H(I) $68 \text{ m}^2/\text{g}$ und für Quarz $2 \text{ m}^2/\text{g}$, während das Mahlprodukt einen Wert von $3 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

Im IR-Spektrum wurde die Reaktion der Ausgangsstoffe zum erfindungsgemäßen Bindemittel verfolgt. Durch das Mahlen wurde zunächst die Hauptbande der Si-O Stretschwiegung bei 960 cm^{-1} und die Bande der Si-O-Si Schwingung bei 668 cm^{-1} von C-S-H(I) deutlich geschwächt und verschwand bei intensiver Behandlung ganz. Die (Si-O)-Stretschwiegungen von 1078 cm^{-1} und 1173 cm^{-1} von Quarz verschwand ebenfalls, dafür wurden verbreiterte und schwächere Banden bei 1095 cm^{-1} und 1165 cm^{-1} gemessen, d.h. Quarz depolymerisiert. Im Bereich der OH-Stretschwiegung treten nach dem Mahlen zusätzliche, durch Silanol-Gruppen verursachte Banden auf.

Dieser Befund wurde durch ^{29}Si -Festkörper-NMR-Untersuchungen bestätigt. C-S-H(I) mit einem molaren Ca:Si-Verhältnis von 1,2 enthält deutlich Q¹- und Q²-Silikatspezies in einem Verhältnis von 3 zu 2. Nach dem Mahlen war eine Verbreiterung des Q²-Signals, die Konstanz von Q¹ sowie neu Q³ vorhanden. Q⁴ nahm ab, was die Depolymerisation von SiO_2 belegt.

Auch die Ergebnisse der Röntgenbeugung belegen die Reaktion. Generell steigt der röntgenamorphe Anteil mit steigender Mahldauer an. Der charakteristische Basalreflex von C-S-H(I) mit einem molaren Ca:Si-Verhältnis von 1,2 bei 11.45 \AA nimmt bei kurzer Mahldauer zusammen mit anderen Reflexen deutlich an Intensität ab. Schwache, aber noch erkennbare Reflexe treten verschoben auf; z.B. von 3.05 \AA und 2.8 \AA nach 3.02 \AA bzw. 2.84 \AA .

Die Hydratation des hydraulischen Bindemittels wurde mittels eines Wärmeleitfähigkeitskalorimeters verfolgt. Dabei trat ein Maximum der Wärmefreisetzung infolge der Benetzungswärme direkt nach der Injektion von Wasser auf. Anschließend klang die Wärmefreisetzung fast voll-

- 19 -

ständig ab, um schließlich nach einem Minimum bei etwa 25 Min. bis zu einem zweiten Maximum nach 4 bis 5 Std. anzusteigen. Danach fällt die Wärmefreisetzung allmählich ab und nähert sich nach 40 bis 100 Std. asymptotisch der Nulllinie.

Nach dem Aushärten dominierte das Q^2 -NMR-Signal, das die Neubildung von C-S-H Phase belegt, das Spektrum des abgebundenen Baustoffs. Auch röntgenographisch ließ sich die Neubildung von C-S-H Phase durch Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm bei 3.05 Å und 2.8 Å sowie die Entstehung eines breiten Reflexes zwischen 17 Å und 11.5 Å nachweisen. Beide Messungen belegen die Entstehung eines Calcium-Silikat-Hydrates mit einem geringeren molaren Ca:Si-Verhältnis im abgebundenen Baustoff im Vergleich zum Ausgangsstoff C-S-H(I).

Schließlich liegt im IR-Spektrum des reinen abgebundenen Baustoffs die (Si-O)-Streckschwingung der C-S-H-Phase bei 970 cm^{-1} , was einem molaren Ca:Si-Verhältnis von < 1 und damit im Vergleich zu Portlandzement einer höheren Polymerisation entspricht. Außerdem war die Si-O-Si Bande bei 668 cm^{-1} deutlich zu erkennen.

Bei einem Verhältnis Wasser zu Bindemittel von 0,3 und Zugabe von drei Teilen Sand zu einem Teil Bindemittel wurde nach 28 Tagen eine Druckfestigkeit von 20 N/ mm^2 überschritten.

Beispiel 2

Als Ausgangsstoffe zur Vermahlung wurde eine hydrothermal synthetisierte Mischung eingesetzt, die C-S-H(I) Phase mit einem molaren Ca:Si-Verhältnis von 1,0 und Quarz enthielt.

Zunächst wird die hydrothermale Synthese der Mischung beschrieben. Dazu wurden zunächst $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Quarz gemeinsam in einer Scheibenschwingmühle für 180 Sek. zerkleinert und homogenisiert. Zu 30 g dieser Mischung werden 90 ml Milliporewasser und 10 ml 1M-NaOH hinzugegeben. Dann wurde die Gesamtmenge in einem stahlummantelten Autokla-

- 20 -

ven aus Teflon hydrothermal bei 190 °C über 8,5 Std. behandelt.

Das Pulverdiffraktogramm zeigte, dass die hydrothermal synthetisierte Mischung neben den Hauptphasen C-S-H(I) und Quarz kleinere Mengen an 11 Å-Tobermorit, α -C₂SH, Portlandit und CaCO₃ enthielt.

C-S-H(I) besaß keinen basalen Reflex und war somit weniger kristallin (d.h. ungeordneter) als die in Beispiel 1 eingesetzte C-S-H-Phase. Der Reflex bei 0,305 nm besaß die höchste Intensität zusätzlich trat ein Reflex bei 0,28 nm mit 40 bis 50% der Intensität des 0,305 nm-Reflexes auf. Im Infrarot-Spektrum war C-S-H(I) durch eine intensive und breite Bande bei 972 cm⁻¹, die der (Si-O)-Streckschwingung entspricht, charakterisiert. Die Si-O-Streckschwingung des in der Mischung ebenfalls enthaltenen Quarzes lag bei 1078 cm⁻¹.

2,2 g dieses Gemisches wurden anschließend in einer Scheibenschwingmühle für 180 Sek. vermahlen und so in ein erfindungsgemäßes Gemisch überführt das das erfindungsgemäße hydraulische Bindemittel enthält.

Nach dem Mahlen ist die Hauptbande des C-S-H ohne sichtbare Frequenzänderung verbreitert. Eine weitere breite Bande von Si-O-Streckschwingungen besitzt ein Maximum bei 1102 cm⁻¹. Dies zeigt die Depolymerisation des Quarzes als Folge des Mahlens. Im Bereich der OH-Streckschwingung treten nach dem Mahlen zusätzliche, durch Silanol-Gruppen verursachte Banden auf.

Dieser Befund wurde durch ²⁹Si-NMR-Spektroskopie bestätigt, wobei die Messungen nach dem Mahlvorgang einen mittleren Silikat-Polymerisationsgrad von Q^{1,8} mit einer sehr breiten Verteilung des Signals im Bereich von Q⁰ (chemische Verschiebung bis -70 ppm) bis Q² (chemische Verschiebung bis -90 ppm) ergaben.

Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm waren die C-S-H-Reflexe nach dem Mahlen nur noch schwach zu erkennen. Ähnlich wie in Beispiel 1 trat eine geringe Verschiebung der Reflex bei 0,305 nm und 0,28 nm zu 0,302 nm

- 21 -

bzw. 0,284 nm auf. Die Intensitäten der Reflexe gleichen sich an. Nebenphasen wie Portlandit, Calcit und α -C₂SH werden während des Mahlens vollständig zerstört. Insgesamt nahm nach dem Mahlen die Kleinwinkelstreuung deutlich ab: Die Probe wurde homogenisiert.

Anschließend wurde das erfindungsgemäße Gemisch, das das erfindungsgemäße hydraulische Bindemittel enthält mit Wasser versetzt. Das Bindemittel wurde durch Zugabe von Wasser (Massenverhältnis Wasser:Bindemittel = 1,0) zur Hydratation gebracht. In den ersten Sekunden nach dem Zudosieren von (Anmach-)Wasser wurde das Freisetzen von Benetzungswärme beobachtet. Nach einer Periode sehr geringer Nettowärmefreisetzung (sog. Ruheperiode) begann der eigentliche Hydratationsprozess bereits nach wenigen Minuten bis zu einigen Stunden. Bei einem Verhältnis Wasser zu Bindemittel von 0,3 und Zugabe von drei Teilen Sand zu einem Teil Bindemittel wurde nach 28 Tagen eine Druckfestigkeit von 20 N/mm² überschritten.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm nahm die Menge C-S-H stark zu. Neben Reflexen bei 0,305 nm und 0,28 nm (C-S-H(I)) war zwischen 1,9 nm und 1,2 nm ein breiter Reflex vorhanden, der für das Hydratationsprodukt C-S-H-Phase mit einem molaren Verhältnis Ca:Si geringer als 1 typisch ist.

Beispiel 3

Als Ausgangsstoffe dienten Ca(OH)₂ und Aerosil. 17,7 g Ca(OH)₂ und 14,3 g Aerosil wurden zunächst in einem Taumelmischer mit Hilfe von Zirkonoxidkugeln intensiv gemischt und kompaktiert (Volumenreduktion). Die spezifische BET-Oberfläche der Mischung betrug 87 m²/g. Anschließend wurden jeweils 4 g dieser Mischung unterschiedlich gemahlen und zum erfindungsgemäßen Bindemittel umgesetzt. Dies geschah in einer Scheibenschwingmühle in Wolframcarbid-Mahlgefäß für 60 Sekunden (spezifische Oberfläche nach dem Mahlen 17,5 m²/g) bzw. 180 Sek. (4,2 m²/g) und in einer Kugelmühle in Zirkondioxid-Mahlgefäß für 60 Min. (5,8 m²/g) bzw. 180 Min. (3,0 m²/g).

Die Bildung des erfindungsgemäßen Bindemittels wurde im IR-Spektrometer verfolgt. Die ursprüngliche Frequenz der ν_2 O-Si-O von 471 cm^{-1} in Aerosil veränderte sich zu 478 cm^{-1} bei gleichzeitiger Verbreiterung der Linie. Dies belegt eine interne Deformation der Si-Tetraeder, die auf veränderte Umgebungen der Si-Tetraeder, d.h. auf einen erniedrigten Verknüpfungsgrad zurückgeht. Die Bande bei 388 cm^{-1} , die den Librationsschwingungen der OH-Gruppen im Portlandit entspricht, verschwand durch das Mahlen. Gleichzeitig verlor die OH-Schwingung des Portlandit bei 3660 cm^{-1} an Intensität und verschwand schließlich ebenfalls. Dieser Befund belegt, dass eine Zerstörung des Portlandits stattfand.

Außerdem wurde das neu gebildete Bindemittel durch eine neue breite und sehr intensive Bande bei 1000 cm^{-1} sichtbar. Die Hauptinfrarotbanden bei 1105 cm^{-1} bzw. 1205 cm^{-1} , die als (Si-O)-Streckschwingungen von Aerosil bekannt sind, waren nur noch als Schulter zu erkennen, was die Depolymerisation des Aerosils und die Entstehung einer neuen Phase mit (Ca-O-Si)-Bindungen in Folge des Mahlens belegt. Im Bereich der OH-Streckschwingung treten nach dem Mahlen zusätzliche, durch Silanol-Gruppen verursachte Banden auf.

Mittels eines Wärmeflusskalorimeters wurde die Hydratation aller vier Chargen verfolgt, die innerhalb eines Zeitraumes von 30 Stunden verlief. Zunehmende Mahldauer beschleunigte die Hydratationsreaktion. Bei einem Verhältnis Wasser zu Bindemittel von 0,3 und Zugabe von drei Teilen Sand zu einem Teil Bindemittel wurde nach 28 Tagen eine Druckfestigkeit von 20 N/mm^2 überschritten.

Beispiel 4

Als Ausgangsstoffe zur Vermahlung wurde eine hydrothermal synthetisierte Mischung aus C-S-H(I), α -C₂SH, 10 Å-Tobermorit und Quarz eingesetzt.

- 23 -

Zur Synthese der hydrothermal synthetisierte Mischung wurden Ca(OH)_2 und Quarz, 1M-NaOH-Lösung und H_2O in einem Stahl-Autoklaven hydrothermal bei 160 °C über 4 Std. behandelt.

Eine quantitative Röntgenanalyse zeigte, dass die hydrothermal synthetisierte Mischung aus 37 Gew.% amorpher C-S-H-Phase, 50 Gew.% α - C_2SH , 12 Gew.% Quarz, sowie einer kleineren Menge an 10 Å-Tobermorit, Portlandit und CaCO_3 bestand. Im IR-Spektrum ist die amorphe C-S-H-Phase durch eine intensive und breite Bande bei 945 cm^{-1} , die der (Si-O)-Streckschwingung entspricht, charakterisiert. Die Si-O-Streckschwingung von α - C_2SH liegt bei 985 cm^{-1} . Eine weitere Bande bei 754 cm^{-1} ist ebenfalls für α - C_2SH typisch und entspricht den Si-O(H)-Streckschwingungen.

52 g dieses Gemisches wurden mit 52 g Sand vermischt und anschließend in einer Scheibenschwingmühle für 720 s vermahlen und so in das erfindungsgemäße Gemisch, das das hydraulische Bindemittel enthält, überführt. Das Röntgendiffraktogramm zeigt, dass keine kristallinen Bestandteile außer Quarz vorhanden sind. Eine quantitative Phasenanalyse mit Rietveldmethode und internem Standard zeigt, dass das Bindemittel aus 55 Gew.% amorpher Phase und 45 Gew.% Quarz besteht.

Nach dem Mahlen ist die Hauptbande des C-S-H wesentlich verbreitert. Während die Bande der Si-O-Streckschwingungen von α - C_2SH deutlich sichtbar bleibt ist die Bande bei 754 cm^{-1} (Si-O(H)-Streckschwingungen, α - C_2SH) nicht mehr vorhanden. Alle Banden des α - C_2SH , an denen H-Atome beteiligt sind, sind entweder nicht mehr vorhanden oder wesentlich abgeschwächt. Neu ist eine Absorption zwischen 3200 cm^{-1} und 3750 cm^{-1} , die neu auftretenden durch Silanol-Gruppen verursachten Banden entspricht. Die stärksten Banden von Quarz (1078 cm^{-1} und 1177 cm^{-1}) verschoben sich zu 1095 cm^{-1} bzw. 1165 cm^{-1} , was eine partielle Depolymerisation belegt.

Das Bindemittel wurde durch Zugabe von Wasser (Massenverhältnis Was-

- 24 -

ser:Bindemittel = 1,0) zur Hydratation gebracht. In den ersten Sekunden nach dem Zudosieren von (Anmach-)Wasser wurde das Freisetzen von Benetzungswärme beobachtet. Nach einer Periode sehr geringer Netto-wärmefreisetzung (sog. Ruheperiode) begann der eigentliche Hydratationsprozess bereits nach wenigen Minuten bis zu einigen Stunden, wobei das Maximum der Wärmefreisetzung nach 5 bis 10 Stunden erreicht wurde. Bei einem Verhältnis Wasser zu Bindemittel von 0,3 und Zugabe von drei Teilen Sand zu einem Teil Bindemittel wurde nach 28 Tagen eine Druckfestigkeit von 20 N/mm² überschritten.

Röntgenographisch wurde die Neubildung von C-S-H Phase mit einem mola ren Ca:Si-Verhältnis von etwa 1,0 nachgewiesen.

Patentansprüche

1. Einphasiges hydraulisches Bindemittel, das Silizium-, Calcium-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome in einer Anordnung enthält, die Silikat-Baueinheiten mit einem mittleren Vernetzungsgrad größer als Q^{1,5} und Silanol-Gruppen umfasst, wobei kein oder ein Teil der Calcium-Atome durch ein sechsfach oder höher mit Sauerstoff koordiniertes Metall-Atom M[6]^{x+} und/oder kein oder ein Teil der Silizium-Atome durch ein tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniertes Metall-Atom M[4]^{y+} ersetzt sind, das molare Verhältnis

$$[\text{CaO} + (x/2) \cdot (\text{M}[6]^{x+} \text{O}_{x/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[4]^{y+} \text{O}_{y/2}]$$

einen Wert von 0,2 bis 2,0 aufweist und das Bindemittel 3,5 Gew.% bis 20 Gew.% H₂O enthält.

2. Einphasiges hydraulisches Bindemittel nach Anspruch 1, wobei das molare Verhältnis

$$[\text{CaO} + (x/2) \cdot (\text{M}[6]^{x+} \text{O}_{x/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[4]^{y+} \text{O}_{y/2}]$$

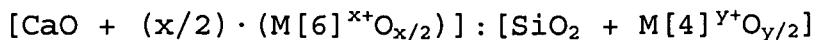
einen Wert von 0,3 bis unter 1,0 aufweist.

3. Einphasiges hydraulisches Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, worin ein Teil der Calcium-Atome durch Na-, K-, Li-, Mg-, Sr-, Ba-, Mn-, Fe[+II]- oder Al[+III]-Atome ersetzt ist.

4. Einphasiges hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin ein Teil der Silizium-Atome durch Al-, Ge-, B-, P-, Fe-, Be- oder Ti-Atome ersetzt ist.

5. Einphasiges hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das nach Zugabe von Wasser zu Hydraten reagiert, wobei mehr als 50 Gew.% der Hydrate Calcium-Silikat-Hydrate mit einem molaren Verhältnis

- 26 -



kleiner als 1,5 sind.

6. Gemisch, das ein einphasiges hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
7. Gemisch nach Anspruch 6, das mindestens 10 Gew.% des einphasigen hydraulischen Bindemittels enthält.
8. Verfahren zur Herstellung eines einphasigen hydraulischen Bindemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch
 - Reaktionsmahlen eines ersten Ausgangsstoffes, der Calcium-, Silizium-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome enthält, die in Form von strukturellem Wasser, Kristallwasser oder Hydroxid-Gruppen sowie von Silikat-Baueinheiten mit einem Vernetzungsgrad von Q^0 bis Q^2 vorliegen, mit einem zweiten Ausgangsstoff in Form eines festen silikatischen Rohstoffs, der einen Vernetzungsgrad der Silikat-Baueinheiten von Q^3 bis Q^4 aufweist, und,
 - solange der H_2O -Gehalt über 20 Gew.% liegt, Trocknen des einphasigen hydraulischen Bindemittels auf einen H_2O -Gehalt von 3,5 Gew.% bis 20 Gew.%.
9. Verfahren zur Herstellung eines einphasigen hydraulischen Bindemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch
 - Reaktionsmahlen eines Stoffes, der beim Reaktionsmahlen einen ersten Ausgangsstoff bildet, der Calcium-, Silizium-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome enthält, die in Form von strukturellem Wasser, Kristallwasser oder Hydroxid-Gruppen, sowie von Silikat-Baueinheiten mit einem Vernetzungsgrad von Q^0 bis Q^2 , vorliegen, mit einem zweiten Ausgangsstoff in Form eines festen silikatischen Rohstoffs, der einen Vernetzungsgrad der Silikat-Baueinheiten von Q^3 bis Q^4 aufweist, und,
 - solange der H_2O -Gehalt über 20 Gew.% liegt, Trocknen des ein-

- 27 -

phasigen hydraulischen Bindemittels auf einen H₂O-Gehalt von 3,5 Gew.% bis 20 Gew.%.

10. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches nach Anspruch 6 oder 7

durch

- Reaktionsmahlen von Rohstoffen, die einen ersten Ausgangsstoff gemäß Anspruch 8 oder einen Stoff, der gemäß Anspruch 9 beim Reaktionsmahlen den ersten Ausgangsstoff bildet, und einen zweiten Ausgangsstoff gemäß Anspruch 8 oder 9 und weitere Materialien enthalten, und,
- solange der H₂O-Gehalt des einphasigen hydraulischen Bindemittels über 20 Gew.% liegt, Trocknen des Gemischs, bis das darin enthaltene einphasige hydraulische Bindemittel einen H₂O-Gehalt von 3,5 Gew.% bis 20 Gew.% aufweist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei Quarz oder

Quarzsand als zweiter Ausgangsstoff eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 8, 10 oder 11, wobei der erste und der zweite Ausgangsstoff gemeinsam in einem Material vorliegen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei nicht mehr als Baustoff genutzter Zementstein oder Mörtel, die Zuschläge oder Sand enthalten können, direkt vermahlen werden.

14. Baustoff, hergestellt durch Abbinden des einphasigen hydraulischen Bindemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder des Gemischs nach Anspruch 6 oder 7 mit Wasser und anschließendem Aushärten.

15. Baustoff nach Anspruch 14, der alkaliempfindliche Zusätze enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/005786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B7/345

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, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GUOKUANG SUN, ADRIAN R. BROUH & J. FRANCIS YOUNG: "29Si NMR Study of the Hydration of Ca3SiO5 and beta-Ca2SiO4 in the Presence of Silica Fume" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 82, no. 11, 1999, pages 3225-3230, XP002501376 table I Kapitel II: Experimental Procedure Kapitel III: Results and Discussion	1,2,5,6, 14
Y	----- -/-	12,13,15

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

4 November 2008

Date of mailing of the international search report

21/11/2008

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Büscher, Olaf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/005786

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KRASSIMIR GARBEV & PETER STEMMERMANN: "Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air-A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 90, no. 3, March 2007 (2007-03), pages 900-907, XP002501743 Kapitel II page 901 Kapitel IV page 906 -----	1,2,5,6, 14
X	DD 117 437 A1 (GERHARD HEINICKE, KLAUS-DIETER SIGRIST, HARTMUT JOST, JÜRGEN JEDAMZIK) 12 January 1976 (1976-01-12) example 2 page 6, lines 9-26 page 8, lines 1-31 -----	8
A	GUOMIN MI, FUMIO SAITO & MITSUO HANADA: "Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in a planetary ball mill" POWDER TECHNOLOGY, vol. 93, 1997, pages 77-81, XP002501744 Kapitel 2: Experimental -----	9-11,14
Y	US 2004/089203 A1 (RONIN VLADIMIR [SE]) 13 May 2004 (2004-05-13) paragraphs [0008], [0009], [0014], [0015] -----	9,12,13
A	LOCHER, FRIEDRICH WILHELM: "Cement: Principles of Production and Use" 2006, VERLAG BAU + TECHNIK, DÜSSELDORF, DE, XP002501672 page 354 - page 356; figure 8.32 -----	1,8, 10-13
A	EP 0 470 948 A (KOEHLER PAVLIK JOHANN [AT]) 12 February 1992 (1992-02-12) page 3, line 45 - page 4, line 20; examples 1-6,9 -----	11-14
A	US 5 804 175 A (RONIN VLADIMIR P [SE] ET AL) 8 September 1998 (1998-09-08) column 3, lines 27-40 column 3, line 66 - column 4, line 5 column 6, line 28 - column 7, line 47 tables 1,2 -----	1,8-13
A	WO 91/06513 A (LOHJA RAKENNUSMATERIAALIT OY A [FI]) 16 May 1991 (1991-05-16) page 2, column 13 - page 3, column 3 -----	1,2,5-15
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/005786

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 2007/017142 A (KARLSRUHE FORSCHZENT [DE]; STEMMERMANN PETER [DE]; GARBEV KRASSIMIR [D) 15 February 2007 (2007-02-15) -----	1,8-14
A	ULRICH HOFFMANN, CHRISTIAN HORST & ULRICH KUNZ IN: KAI SUNDMACHER, ACHIM KIENLE & ANDREAS SEIDEL-MORGENSTERN: "Integrated Chemical Processes: Synthesis, Operation, Analysis and Control" 2005, WILEY-VCH VERLAG GMGH & CO.KGAA , WEINHEIM , XP002501751 Kapitel 14: Reactive Comminution page 407 - page 436 -----	8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2008/005786

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **Claims 1, 2, 5-15 (incomplete) 3, 4 (not searched)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see extra sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2**Claims 1, 2, 5-15 (incomplete) 3, 4 (not searched)****Disclosure and clarity of the invention**

The independent claim 1 and the subclaims 2, 5-7, 14 and 15 dependent thereon do not meet the requirements regarding disclosure and clarity of the invention (PCT Articles 5 and 6).

Disclosure of the invention in the independent claim 1

It follows from the description (page 9, line 25, to page 10, line 17 and page 11, lines 10-18) that calcium and/or silicon can be substituted by other elements.

Alkalies, alkaline earths, iron (II), manganese or trivalent cations such as aluminium are stated as substituents for calcium and phosphorus, while aluminium, iron (III) etc are stated as substituents for silicon (page 11, lines 10-18). On page 13, lines 1-7, it is stated that "depending on the composition of the starting material" the hydration product of the hydraulic binder "can optionally contain further alkalies, alkaline earths or other elements so that a calcium-silicate hydrate with a modified molar Ca:Si ratio, that is smaller than or equal to 1.0, can be produced" .

The deficiencies of the disclosure of the invention are the following:

(a) it is not disclosed by which materials the substituents are introduced into the calcium-silicate system. It is not disclosed which mixing ratios are required in order to produce the inventive binder having the modified molar ratio.

(b) it is not disclosed how the substitution of calcium and/or silicon or the substitution and production process is to be carried out (type of materials, composition, milling parameters, etc). A substitution of calcium or silicon is not disclosed neither in the substantive matter of the independent claims 8 and 9 relating to the "method of production" nor in the embodiments 1-4.

These deficiencies in the disclosure of the invention do not allow a person skilled in the art to determine which technical features are required for producing a single-phase binder according to claim 1 (PCT Article 5) in which calcium and/or silicon is/are partially replaced by metal atoms.

Searched substantive matter

The search with respect to the mentioned claims was restricted to the following substantive matter which is supported by the description:

- a single-phase hydraulic binder having a molar Ca:Si ratio of 0.2 to 2.0 and comprising silicon atoms, calcium atoms and oxygen atoms in an arrangement that comprises silicate components having a degree of crosslinking greater than Q1.5, the binder comprising 3.5 to 20 percent by weight of water.
- the production of the binder according to the claims 8 and 9 by reaction milling.

Due to the restricted substantive matter of claim 1, the subject matter of the subclaims 3 and 4 was not taken into consideration in the International Search Report.

The International Search Report is based on the restricted substantive matter which was searched.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/005786

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DD 117437	A1	12-01-1976	NONE			
US 2004089203	A1	13-05-2004	AU BR CA CN EP JP KR MX RU SE SE WO TR UA ZA	2003239026 A1 0315470 A 2503369 A1 1694855 A 1558543 A1 2006505479 T 20050074523 A PA05004693 A 2326843 C2 524154 C2 0203287 A 2004041746 A1 200501408 T2 80001 C2 200503583 A		07-06-2004 23-08-2005 21-05-2004 09-11-2005 03-08-2005 16-02-2006 18-07-2005 18-10-2005 20-06-2008 06-07-2004 08-05-2004 21-05-2004 22-01-2007 10-08-2007 22-02-2006
EP 0470948	A	12-02-1992	AT CS ZA	394712 B 9102415 A3 9106213 A		10-06-1992 19-02-1992 28-04-1993
US 5804175	A	08-09-1998	AT AU AU BR CA CN DE DE DK EP ES FI GR JP JP NO SE SE WO	154923 T 679989 B2 6694894 A 9406673 A 2160917 C 1122129 A 69404035 D1 69404035 T2 696262 T3 0696262 A1 2104385 T3 955132 A 3023998 T3 3272360 B2 8509670 T 954144 A 501511 C2 9301493 A 9425411 A1		15-07-1997 17-07-1997 21-11-1994 23-01-1996 02-01-2001 08-05-1996 07-08-1997 22-01-1998 01-09-1997 14-02-1996 01-10-1997 27-10-1995 31-10-1997 08-04-2002 15-10-1996 18-10-1995 06-03-1995 31-10-1994 10-11-1994
WO 9106513	A	16-05-1991	DE EP FI NO	69007294 D1 0498815 A1 88284 B 921603 A		14-04-1994 19-08-1992 15-01-1993 26-06-1992
WO 2007017142	A	15-02-2007	DE EP	102005037771 A1 1915325 A2		22-02-2007 30-04-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/005786

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B7/345

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte 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, WPI Data, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GUOKUANG SUN, ADRIAN R. BROUUGH & J. FRANCIS YOUNG: "29Si NMR Study of the Hydration of Ca3SiO5 and beta-Ca2SiO4 in the Presence of Silica Fume" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, Bd. 82, Nr. 11, 1999, Seiten 3225-3230, XP002501376 Tabelle I Kapitel II: Experimental Procedure Kapitel III: Results and Discussion	1,2,5,6, 14
Y	----- -----	12,13,15
		-/-

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 Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

4. November 2008

21/11/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Büscher, Olaf

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/005786

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KRASSIMIR GARBEV & PETER STEMMERMANN: "Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air-A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, Bd. 90, Nr. 3, März 2007 (2007-03), Seiten 900-907, XP002501743 Kapitel II Seite 901 Kapitel IV Seite 906 -----	1,2,5,6, 14
X	DD 117 437 A1 (GERHARD HEINICKE, KLAUS-DIETER SIGRIST, HARTMUT JOST, JÜRGEN JEDAMZIK) 12. Januar 1976 (1976-01-12)	8
A	Beispiel 2 Seite 6, Zeilen 9-26 Seite 8, Zeilen 1-31 -----	9-11,14
Y	GUOMIN MI, FUMIO SAITO & MITSUO HANADA: "Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in a planetary ball mill" POWDER TECHNOLOGY, Bd. 93, 1997, Seiten 77-81, XP002501744 Kapitel 2: Experimental	9
Y	US 2004/089203 A1 (RONIN VLADIMIR [SE]) 13. Mai 2004 (2004-05-13) Absätze [0008], [0009], [0014], [0015]	9,12,13
A	-----	1,8, 10-13
Y	LOCHER, FRIEDRICH WILHELM: "Cement: Principles of Production and Use" 2006, VERLAG BAU + TECHNIK, DÜSSELDORF, DE, XP002501672 Seite 354 - Seite 356; Abbildung 8.32	15
A	EP 0 470 948 A (KOEHLER PAVLIK JOHANN [AT]) 12. Februar 1992 (1992-02-12) Seite 3, Zeile 45 - Seite 4, Zeile 20; Beispiele 1-6,9 -----	11-14
A	US 5 804 175 A (RONIN VLADIMIR P [SE] ET AL) 8. September 1998 (1998-09-08) Spalte 3, Zeilen 27-40 Spalte 3, Zeile 66 - Spalte 4, Zeile 5 Spalte 6, Zeile 28 - Spalte 7, Zeile 47 Tabellen 1,2 -----	1,8-13
A	WO 91/06513 A (LOHJA RAKENNUSMATERIAALIT OY A [FI]) 16. Mai 1991 (1991-05-16) Seite 2, Spalte 13 - Seite 3, Spalte 3 -----	1,2,5-15
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/005786

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2007/017142 A (KARLSRUHE FORSCHZENT [DE]; STEMMERMANN PETER [DE]; GARBEV KRASSIMIR [D) 15. Februar 2007 (2007-02-15) -----	1,8-14
A	ULRICH HOFFMANN, CHRISTIAN HORST & ULRICH KUNZ IN: KAI SUNDMACHER, ACHIM KIENLE & ANDREAS SEIDEL-MORGENSTERN: "Integrated Chemical Processes: Synthesis, Operation, Analysis and Control" 2005, WILEY-VCH VERLAG GMGH & CO.KGAA , WEINHEIM , XP002501751 Kapitel 14: Reactive Comminution Seite 407 – Seite 436 -----	8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/005786**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. 1, 2, 5-15 (unvollständig), 3, 4 (nicht gesucht)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1,2,5-15 (unvollständig),3,4 (nicht gesucht)

Offenbarung und Klarheit der Erfindung

Der unabhängige Anspruch 1 und die davon abhängigen Unteransprüche 2, 5-7, 14 und 15 erfüllen nicht die Erfordernisse der Artikels 5 und 6 PCT in Hinsicht auf Offenbarung und Klarheit der Erfindung.

Offenbarung der Erfindung im unabhängigen Anspruch 1

Es geht aus der Beschreibung (Seite 9, Zeile 25 – Seite 10, Zeile 17 und Seite 11, Zeile 10-18) hervor das Calcium und/oder Silizium durch weitere Elemente substituiert werden können.

Als mögliche Substituenten werden Alkalien, Erdalkalien, Eisen (II), Mangan oder dreiwertige Kationen wie Aluminium als Substituenten für Calcium und Phosphor, Aluminium, Eisen (III), etc. als Substituenten für Silizium genannt (Seite 11, Zeile 10-18). Auf Seite 13, Zeile 1-7 wird erwähnt das "je nach Zusammensetzung des Ausgangsmaterials" das Hydratationsprodukt des hydraulischen Bindemittels "gegebenenfalls noch weitere Alkalien, Erdalkalien oder andere Elemente" enthalten kann, "so dass ein Calcium-Silikat-Hydrat mit einem modifizierten molaren Ca:Si-Verhältnis kleiner oder gleich 1.0" entstehen kann:

Die Mängel der Offenbarung der Erfindung sind die folgenden:

(a) es wird nicht offenbart durch welche Materialien die Substituenten in das Calcium-Silikat-System eingebracht werden. Es wird nicht offenbart welche Mischungsverhältnisse notwendig sind um das erfindungsgemäße Bindemittel mit modifiziertem molaren Verhältnis herzustellen.

(b) es wird nicht offenbart wie die Substitution von Calcium und/oder Silizium, bzw. der Substitutions- und Herstellungsprozess stattfinden soll (Art der Materialien, Zusammensetzung, Mahlparameter, etc.). Weder im Sachverhalt die unabhängigen Ansprüche 8 und 9 zum "Verfahren zur Herstellung" betreffend, noch in den Ausführungsbeispielen 1-4 wird eine Substitution von Calcium oder Silizium offenbart.

Diese Mängel in der Offenbarung der Erfindung ermöglichen es einem Fachmann nicht, festzustellen, welche technischen Merkmale notwendig sind, um ein einphasiges Bindemittel gemäss Anspruch 1 herzustellen (Artikel 5 PCT) in dem Calcium und/oder Silizium teilweise durch Metall-Atome ersetzt sind.

Recherierter Sachverhalt

Die Recherche der genannten Ansprüche wurde auf den folgenden Sachverhalt beschränkt, welcher durch die Beschreibung gestützt wird:
- ein einphasiges hydraulisches Bindemittel, welches ein molares Ca:Si-Verhältnis von 0.2 bis 2.0 aufweist und Silizium-, Calcium- und Sauerstoff-Atome in einer Anordnung enthält, die Silikat-Baueinheiten mit einem Vernetzungsgrad grösser als Q1.5 umfasst, wobei das Bindemittel 3.5 bis 20 Gew.% Wasser enthält.

- die Herstellung des Bindemittels gemäss den Ansprüchen 8 und 9 durch Reaktionsmahlen.

Aufgrund des eingeschränkten Sachverhaltes von Anspruch 1 wurde der Gegenstand der Unteransprüche 3 und 4 nicht im Recherchebericht berücksichtigt.

Der Recherchebericht basiert auf dem gesuchten eingeschränkten Sachverhalt.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/005786

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DD 117437	A1	12-01-1976	KEINE		
US 2004089203	A1	13-05-2004	AU 2003239026 A1 BR 0315470 A CA 2503369 A1 CN 1694855 A EP 1558543 A1 JP 2006505479 T KR 20050074523 A MX PA05004693 A RU 2326843 C2 SE 524154 C2 SE 0203287 A WO 2004041746 A1 TR 200501408 T2 UA 80001 C2 ZA 200503583 A		07-06-2004 23-08-2005 21-05-2004 09-11-2005 03-08-2005 16-02-2006 18-07-2005 18-10-2005 20-06-2008 06-07-2004 08-05-2004 21-05-2004 22-01-2007 10-08-2007 22-02-2006
EP 0470948	A	12-02-1992	AT 394712 B CS 9102415 A3 ZA 9106213 A		10-06-1992 19-02-1992 28-04-1993
US 5804175	A	08-09-1998	AT 154923 T AU 679989 B2 AU 6694894 A BR 9406673 A CA 2160917 C CN 1122129 A DE 69404035 D1 DE 69404035 T2 DK 696262 T3 EP 0696262 A1 ES 2104385 T3 FI 955132 A GR 3023998 T3 JP 3272360 B2 JP 8509670 T NO 954144 A SE 501511 C2 SE 9301493 A WO 9425411 A1		15-07-1997 17-07-1997 21-11-1994 23-01-1996 02-01-2001 08-05-1996 07-08-1997 22-01-1998 01-09-1997 14-02-1996 01-10-1997 27-10-1995 31-10-1997 08-04-2002 15-10-1996 18-10-1995 06-03-1995 31-10-1994 10-11-1994
WO 9106513	A	16-05-1991	DE 69007294 D1 EP 0498815 A1 FI 88284 B NO 921603 A		14-04-1994 19-08-1992 15-01-1993 26-06-1992
WO 2007017142	A	15-02-2007	DE 102005037771 A1 EP 1915325 A2		22-02-2007 30-04-2008