

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Februar 2009 (05.02.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/015770 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 7/345 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/005785
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juli 2008 (16.07.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2007 035 259.1 27. Juli 2007 (27.07.2007) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH** [DE/DE]; Weberstrasse 5, 76133 Karlsruhe (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BEUCHLE, Günter** [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, Krassimir** [BG/DE]; Albert-Einstein-Strasse 2, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH**; Stabsabteilung Innovation, Postfach 36 40, 76021 Karlsruhe (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, 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, 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.
- (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, MC, MT, NL, NO, 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

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

(54) Bezeichnung: EINPHASIGES HYDRAULISCHES BINDEMittel, HERSTELLUNGSVERFAHREN UND DAMIT HERGESTELLTER 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 of at least $Q^{1.5}$ 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 $M[4]^{y+}$ tetrahedrally coordinated with oxygen. The molar ratio $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+} + O^{2-}/2)] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O^{2-}/2]$ has a value of between 0.75 and 2.75 and the binder has between 3.5% to 20% in weight of water. 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 converting calcium and silicate-containing starting material in an initial product that at least partially contains a calcium-hydroxo-silicate, subsequently grinding said calcium-hydroxo-silicate until it forms the single-phase hydraulic binder, and optionally, drying the 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 the 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 von höchstens $Q^{1.5}$ 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 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+} + O^{2-}/2)] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O^{2-}/2]$ einen Wert von 0,75 bis 2,75 aufweist und das Bindemittel 3,5 Gew.% bis 20 Gew.% H₂O enthält, sowie ein dieses Bindemittel enthaltendes Gemisch. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung des Bindemittels oder eines dieses Bindemittel enthaltendes Gemisch durch Umwandeln von calcium- und silikathaltigen Ausgangsstoffen in ein Vorprodukt, das zumindest teilweise ein Calcium-Hydroxo-Silikat enthält, anschließendem Mahlen des Calcium-Hydroxo-Silikats, bis sich das einphasige hydraulische Bindemittel bildet, und ggf. Trocknen des Bindemittels auf einen H₂O-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.

WO 2009/015770

- 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, S. 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 selbständige 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 Silikattetraeder über gemeinsame Sauerstoffe mit zwei weiteren Silikattetraedern verbunden (Q^2). Alle bisher bekannten hydraulischen Bindemittel auf Silikatbasis besitzen ein molares Verhältnis CaO:SiO₂ 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, Ca₃SiO₅), Dicalciumsilikat (Belit, vor allem β -Ca₂SiO₄) und untergeordnet Tricalciumaluminat Ca₃Al₂O₆ und Calciumaluminatferrit Ca₄(Al, Fe)₄O₁₀ 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 vermischt. 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 SiO₂, 4% bis 8% Aluminiumoxid Al₂O₃ und 1% bis 4% Eisenoxid Fe₂O₃.

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

- 3 -

und SiO₂, 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 Reaktionsenthalpie 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 CO₂ verlaufende Reaktion trägt mit einer Reaktion-

- 4 -

senthalpie 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, sowie 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 CO₂ in CaCO₃ 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 rea-

- 6 -

giert 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 molaren Ca:Si-Verhältnis von 1,7 bis 1,8 vor. Calcium-Silikat-Hydrate existieren dagegen in einem Bereich des molaren Ca : Si-Verhältnisses 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 $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 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 und x von 0 bis 2 variieren kann. 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.

Die DE 10 2005 037 771 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Belit-Bindemittel, bei dem ein Ausgangsmaterial, das Calciumoxid und Siliziumdioxid im molaren Ca:Si-Verhältnis zwischen 2,5:1 und 1,5:1 aufweist, mit Kristallisationskeimen aus α -Dicalcium-Silikat-Hydrat, α -C₂SH, versetzt wird. Das so modifizierte Ausgangsmaterial wird dann bei einer Temperatur zwischen 100 und 300°C hydrothermal behandelt, wodurch sich dieses überwiegend in das Zwischenprodukt α -C₂SH umwandelt. Nach dem Trocknen des Zwischenprodukts bei einer Temperatur zwischen 500 °C und 1000 °C und anschließendem Abkühlen scheidet sich das gewünschte Belit-Bindemittel ab.

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 Q⁰.

Aus der DE 22 22 545 B2 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Calciumsilikats des Xonotlit-Typs bekannt, das an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff enthält, 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 zu gehöriges Herstellungsverfahren, wobei das Tektoalumosilikat einen

- 8 -

Vernetzungsgrad von Q⁴ 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.

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 Herstel-

- 9 -

lungsverfahren durch die Merkmale des Anspruchs 8 oder 9 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 hydraulische 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 $\text{M}[6]^{x+}$ sechsfach oder höher mit Sauerstoff koordiniert, eingebaut, wobei die $\text{M}[6]^{x+}$ 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 $\text{M}[4]^{y+}$ 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 ist durch ein molares Verhältnis Ca:Si zwischen 0,75 und 2,75; besonders bevorzugt von 1,0 bis 2,0; definiert. Im Falle, dass ein Teil der Calcium- oder Siliziumatome durch die Substituenten $\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2}$ bzw. $\text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}$ ersetzt sind, wird anstelle des einfachen molaren Ca:Si -Verhältnisses, das identisch ist mit dem molaren $(\text{CaO}) : (\text{SiO}_2)$ -Verhältnis, das modifizierte molare Verhältnis $[\text{CaO} + (x/2) \cdot (\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}]$ angegeben.

Das erfindungsgemäße einphasige hydraulische Bindemittel ist durch einen geringen mittleren Vernetzungsgrad der Silikat-Baueinheiten von $Q^{1,5}$ oder geringer charakterisiert. Dieser Wert gibt das Auftreten von niedermolekularen Silikatbaueinheiten, d.h. von Monomeren bis Trimeren (z.B. Dimere in Suolunit oder Trimere in Rosenhahnit) an, wobei

- 10 -

monomere Silikatbaueinheiten, die auch als Inselsilikate oder als Q⁰-Einheiten bezeichnet werden, besonders bevorzugt sind. Ein weiteres Charakteristikum für das erfindungsgemäße einphasige hydraulische Bindemittel ist die Ausbildung von Silanol-Gruppen, die schwache Wasserstoff-Brücken ausbilden können.

Die Silikatbaueinheiten werden nach Trimethylsilylierung gaschromatographisch bestimmt. Das erfindungsgemäße einphasige hydraulische Bindemittel ist röntgenamorph.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein einphasiges hydraulisches Bindemittel, das aus hydraulisch aktivem Calciumsilikat besteht. Im Vergleich zu Portlandzement enthält dieses Bindemittel weniger Calcium bzw. weniger Calcium substituierende Elemente, so dass das molare Verhältnis [CaO + (x/2) · (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO₂ + M[4]^{y+}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 Ca(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

- 11 -

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 silikatische hydraulische Bindemittel zu einem Calcium-Silikat-Hydrat (C-S-H-Phase) mit einem molaren Ca:Si-Verhältnis kleiner als 1,5. Auf molekularer Ebene findet hierbei eine Vernetzung der Silikatbaueinheiten durch Polymerisation, auf makroskopischer Ebene 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 modifizierten molaren Verhältnis $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})]$:

$[SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ kleiner als 1,5 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 $Ca(OH)_2$.

Der erfindungsgemäß aus der Abbindereaktion entstandene Baustoff ist aufgrund der Abwesenheit von Portlandit und aufgrund des im Vergleich zu Zementstein aus Portlandzement geringeren molaren Ca:Si-Verhältnisses 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 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 silikatischen hydraulischen Bindemittels erfolgt in einem zweistufigen Verfahren.

In einem ersten Schritt (a) wird eine Mischung von festen Ausgangsstoffen mit oder ohne Wasser in ein Calcium-Hydroxo-Silikat umgewandelt. Diese Mischung enthält Calcium, Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff. Im Calcium-Hydroxo-Silikat liegt Silizium in Form von niedermolekularen Silikat-Baueinheiten vor, die Silanol-Gruppen aufweisen. Besonders bevorzugt sind niedermolekulare Silikatbaueinheiten, d.h. Monomere, die Silanol-Gruppen tragen. Die Umwandlung erfolgt durch die Zufuhr von mechanischer, thermischer oder chemischer Energie.

Das in Schritt (a) hergestellte Calcium-Hydroxo-Silikat ist durch ein System von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung von bisher bekannten, teilweise Kristallwasser enthaltenden Calcium-Hydroxo-Silikaten, die sich zur Herstellung des erfindungsgemäßen einphasigen hydraulischen Bindemittels eignen.

Tabelle 1

$\text{Ca}_{1,5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0,5(\text{Ca}(\text{OH})_2)$	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$
$\text{Ca}_{1,5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0,5\text{CaF}$	
$\text{Ca}_{1,5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0,5(\text{Mn}(\text{OH})_2)$	Poldervaarite
$\text{NaCa}[\text{SiO}_3(\text{OH})]$	
$\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Afwillit
$\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaF}_2$	Bulfonteinit
$\text{MnCaO}[(\text{SiO}_3(\text{OH})]$	Mozartite
$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$	Rosenhahnite
$\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Suolunit

Das erfindungsgemäße einphasige hydraulische Bindemittel entsteht schließlich gemäß Schritt (b) durch Mahlen des Calcium-Hydroxo-Silikats, bevorzugt unter erhöhter Scher- und Druckwirkung, z.B. in einer

- 13 -

Scheibenschwingmühle, einer Kugelmühle oder einer Wälzmühle. Durch das Mahlen werden die Wasserstoffbrückenbindungen umorganisiert und zum Teil oder ganz unter Abspaltung von molekularem Wasser zerstört. Die Veränderung der Wasserstoffbrückenbindungen und die Umwandlung in molekulares Wasser lassen sich schwingungsspektroskopisch nachweisen.

Schließlich wird, sofern erforderlich, während Schritt (c) der H₂O-Gehalt (Wassergehalt) des einphasigen hydraulischen Bindemittels auf einen Wert von 3,5 Gew.% bis 20 Gew.% eingestellt. Dazu wird zunächst der in Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungen gebundene Anteil des Bindemittels als H₂O-Gehalt bestimmt. Solange der H₂O-Gehalt des Bindemittels über 20 Gew.% liegt, erfolgt die Einstellung durch Trocknen.

Die Herstellung eines Gemisches, das das erfindungsgemäße silikatische hydraulische Bindemittel enthält, erfolgt in Analogie hierzu ebenfalls in einem zweistufigen Verfahren.

In einem ersten Schritt (a') wird eine Mischung aus silikathaltigen Rohstoffen und calciumhaltigen Rohstoffen, die Silizium-, Calcium-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome enthalten, mit oder ohne Wasser bereitgestellt und in ein Vorprodukt umgewandelt, das teilweise Calcium-Hydroxo-Silikat mit Silanol-Gruppen enthält.

Als calciumhaltige Rohstoffe eignen sich insbesondere CaO, CaCO₃ oder Ca(OH)₂. Als siliziumhaltige Rohstoffe kommen in erster Linie Quarz, Silica, Glimmer, Feldspäte, Gläser oder Schlacken in Frage.

In einer besonderen Ausgestaltung wird für Schritt (a') ein einzelnes Ausgangsmaterial, das bereits alle erforderlichen chemischen Elemente enthält oder ggf. durch Zugaben entsprechend eingestellt wird, eingesetzt. Hierfür eignen sich insbesondere Altbetone, die sowohl silikat- als auch calciumhaltige Rohstoffe enthalten.

Hieran anschließend wird gemäß Schritt (b') das Vorprodukt so lange gemahlen, bis sich aus dem Calcium-Hydroxo-Silikat das einphasige

- 14 -

hydraulische Bindemittel bildet.

In einer besonderen Ausgestaltung zeigt das erfindungsgemäße hydraulische Bindemittel eine Substitution auf verschiedenen Positionen im Festkörper. Die hieran beteiligten Elemente sind schon im Ausgangsmaterial enthalten oder gelangen durch Beimischungen zum Ausgangsmaterial in den Herstellungsprozess.

Das Bindemittel enthält Silikat-Baueinheiten mit Silanol-Gruppen, die aufgrund der spezifischen Zusammensetzung und der Verarbeitung einerseits in einem lagerfähigen Zustand gehalten werden und andererseits beim Anmachen des Bindemittels mit Wasser hydraulisch reagieren und zu einem Abbinden, d.h. zu einer Verfestigung führen. Die Art und Zusammensetzung der Mischung aus den Ausgangsstoffen bestimmt zusammen mit den Verarbeitungsparametern die genaue Zusammensetzung, Struktur und hydraulische Reaktivität des Bindemittels.

Als synthetische Ausgangsstoffe für Schritt (b) bzw. (b') eignen sich Produkte einer in Schritt (a) bzw. (a') durchgeführten hydrothermalen Synthese oder einer mechanochemischen Synthese, ggf. kombiniert mit einem hydrothermalen Folgeprozess.

- Erfolgt Schritt (a) bzw. (a') *hydrothermal* in einem Druckautoklaven bei 140 °C bis 300 °C, werden calciumhaltige Rohstoffe wie CaO, CaCO₃ oder Ca(OH)₂ und siliziumhaltige Rohstoffe wie Quarz, Silica, Glimmer, Feldspäte, Altbetone, Gläser oder Schlacken sowie ggf. weitere Reaktionspartner 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 erlaubt den Einsatz von langsam reagierenden Silizium-Verbindungen als Rohstoff.

- Erfolgt Schritt (a) bzw. (a') durch *mechanochemische* Herstellung, werden calciumhaltige Rohstoffe wie CaO, CaCO₃ oder Ca(OH)₂ und siliziumhaltige Rohstoffe wiederum ggf. unter Zugabe einer Lauge in einer

- 15 -

Mühle vermahlen. Bei reaktionsträgen Systemen, wie z.B. bei CaO mit Quarzsand, muss anschließend die oben beschriebene hydrothermale Behandlungsstufe angeschlossen werden.

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 Hydratationsprodukte 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: Calciumhydrogensilikat als Ausgangsstoff

Calciumhydrogensilikat α -C₂SH wurde gemäß DE 10 2005 037 771 A1 aus Ausgangsmaterialien wie Quarz, Sand, Kalkstein, Altbeton, Glas oder

- 16 -

Schlacken hydrothermal bei einer Temperatur von 140 °C bis 220 °C mit Kristallisationskeimen und mit bzw. ohne Zugabe von NaOH (pH 11-13) hergestellt. Die Behandlungsdauer lag zwischen 6 Std. und 3 Tagen. Aus dem Vorprodukt α -C₂SH wurde durch Mahlen das hydraulische Bindemittel wie in den folgenden beiden Varianten beschrieben, hergestellt. Dabei wurde das H-Brückensystem zerstört und zum Teil Wasser abgespalten. Im Unterschied zur DE 10 2005 037 771 A1 erfolgte hier höchstens eine Teilentwässerung; eine vollständige Entwässerung, die zur Umwandlung in eine Ca₂SiO₄-ähnliche Phase führt, ist nicht nötig.

Beispiel 1.1: Synthese von reinem α -C₂SH und Umwandlung in erfundungsgemäßes hydraulisches Bindemittel durch Mahlung

Die hydrothermale Synthese von α -C₂SH aus den Ausgangsmaterialien Sand, Portlandit, H₂O und NaOH (molares Ca:Si-Verhältnis = 2,0) erfolgte unter Impfen mit Kristallisationskeimen aus α -C₂SH bei 200 °C über 72 Std. mit Waschen in H₂O/Ethanol und anschließendem Trocknen bei 100 °C über 24 Std. Beim Mahlen in einer Scheibenschwingmühle für 60 bis 300 Sekunden wurde das Vorprodukt unter partieller Entwässerung und Umstrukturierung der OH-Gruppen in erfundungsgemäßes Bindemittel umgewandelt.

Dieser Effekt lässt sich mit IR-Spektroskopie nachweisen und verfolgen: Die Linien ν_1 OH(Ca) bei 3540 cm⁻¹ und δ OH(Si) bei 1270 cm⁻¹ verlieren mit zunehmender Mahldauer an Intensität, während eine breite Absorptionsbande, die im Bereich von 3200 bis 3500 cm⁻¹ entsteht, der ν_1 OH-Schwingung zugeordnet werden kann. Weitere Banden, die ebenfalls auf OH-Schwingungen zurückgehen, und zwar bei 678 cm⁻¹ und 713 cm⁻¹ (beide ν_L OH), und bei 747 cm⁻¹ und 754 cm⁻¹ (beide ν_1 Si-O(H)) werden durch den Mahlvorgang beeinflusst. Schließlich verändern sich die beiden für Stretschwingsungen von OH-Gruppen in H-Bindungen typischen Banden ν_1 OH(O) bei 2450 cm⁻¹ und 2840 cm⁻¹ als Funktion der Mahldauer. Beide Banden nehmen an Intensität ab, werden asymmetrischer und verschieben sich in Richtung zu höheren Wellen-

- 17 -

zahlen zu 2470 bzw. 2930 cm⁻¹, was die Entstehung neuer, verlängerter H-Bindungen anzeigt.

Das erfindungsgemäße Bindemittel ist röntgenamorph und erscheint im Röntgen-Pulverdiffraktogramm nur durch einen erhöhten Untergrund im Bereich 0,4 nm bis 0,23 nm von sehr schwachen Reflexen von α -C₂SH überlagert.

Die umstrukturierten OH-Gruppen sind für eine weitere Reaktion mit Wasser frei zugänglich. Diese Reaktion führte bei der hydraulischen Reaktion des Bindemittels zu einer Polykondensation der [SiO₃(OH)]-Einheiten, d.h. zur Bildung von C-S-H-Phasen unter Festigkeitsentwicklung. 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.

Die Wärmeentwicklung bei der Hydratation wurde mit einem Wärmeleitungskalorimeter verfolgt. Dazu wurde das Bindemittel 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. Dabei stieg die Nettowärmefreisetzung zunächst exponentiell, dann degressiv, bis sie nach 12 Stunden ihr Maximum erreichte. In den folgenden 5 bis 10 Stunden sank sie erst progressiv, danach degressiv, bis sie sich schließlich asymptotisch an die Nulllinie annäherte.

Die Bildung von C-S-H Phasen wurde mit Hilfe von Pulver-Röntgenbeugung nachgewiesen: Es zeigten sich eine breite Streuung im Bereich von 2,0 nm bis 1,0 nm (Basalreflex) sowie typische breite Reflexe bei 0,31 nm, bei 0,28 nm und bei 0,18 nm.

- 18 -

Beispiel 1.2: Herstellung von Al- und Schwefel-substituierten Calcium-Hydroxo-Silikat und Umwandlung in erfindungsgemäßes hydraulisches Bindemittel

Die Ausgangsmaterialien Sand, Portlandit, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, H_2O , 1M-NaOH (die molaren Verhältnisse betrugen $\text{CaO} : [\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3] = 2,0$; $\text{SiO}_2 : [\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3] = 7$; $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 1$) wurden mit Kristallisationskeimen aus $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ versetzt und bei 200 °C für 72 Std. einer hydrothermalen Behandlung unterzogen.

Das hergestellte Calcium-Hydroxo-Silikat besitzt die Zusammensetzung $\text{Ca}_2[\text{H Al}_{0,08} \text{S}_{0,04} \text{Si}_{0,88} \text{O}_4](\text{OH})$, das heißt die Elemente Aluminium und Schwefel sind in die Struktur von α -Dicalciumsilikathydrat $\text{Ca}_2[\text{HSiO}_4](\text{OH})$ eingebaut. Der Einbau in die Struktur erfolgt auf tetraedrischen Positionen und erniedrigt die Symmetrie von orthorhomatisch nach monoklin, was durch Aufspaltung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen wurde. In IR-Spektren an Al- und S-substituierten $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Einkristallen wurde eine Verschiebung der Si-O antisymmetrischen Strettschwingung von 974 cm^{-1} nach 980 cm^{-1} festgestellt. Eine weitere Folge der Substitution ist die Änderung der Frequenz der Doppelbande für die $\gamma\text{-OH}$ Schwingungen von 929 cm^{-1} auf 940 cm^{-1} bzw. von 955 cm^{-1} auf 947 cm^{-1} . Weiterhin wurden im Vergleich von reinen mit substituierten $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Phasen Intensitätsunterschiede insbesondere bei den Banden mit H-Beteiligung festgestellt. Auf atomarer Ebene treten Störstellen auf. Die Störstellen äußern sich als Kleinwinkelgrenzen, Verzwillingung und Domänenstrukturen, die mittels TEM (Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) bestätigt wurden.

Nach Waschen des Calcium-Hydroxo-Silikats mit H_2O und Ethanol und Trocknen bei 100 °C über 24 Stunden erfolgte das Mahlen in der Scheibenschwingmühle für 60 Sekunden.

Nachdem das auf diese Weise erfindungsgemäß hergestellte Bindemittel mit Wasser versetzt wurde, erfolgte die Hydratation und Festigkeitsentwicklung deutlich schneller als im Beispiel 1.1. Das Maximum der

- 19 -

Hydratationswärme war nach 10 Stunden erreicht. Bei einem Massenverhältnis 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. Aluminium und Schwefel im erfindungsgemäß hergestellten Calcium-Hydroxo-Silikat Ca₂[H Al_{0,08}Si_{0,04}O₄] (OH) erleichtern die Umsetzung zum erfindungsgemäßen Bindemittel und stellen bei der späteren Hydratation des Bindemittels Reaktionszentren dar, die die Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser steuern. Auf diese Weise ist daher eine Beschleunigung des Hydratationsprozesses möglich.

Beispiel 1.3: Verkürzte hydrothermale Behandlung

Die hydrothermale Synthese eines Vorprodukts aus den Ausgangsmaterialien Sand, Portlandit, H₂O und NaOH (molares Ca:Si-Verhältnis = 2,0) erfolgte unter Zugabe von Kristallisationskeimen aus α-C₂SH bei 190 °C über 6 Std. Der entstandene wässrige Schlamm wurde abfiltriert und anschließend bei 70 °C über 48 Std. getrocknet.

Durch die kurze hydrothermale Behandlung war das Vorprodukt ein inhomogenes Gemisch aus Calcium-Hydroxo-Silikat und weiteren Bestandteilen. Die Hauptbestandteile dieses Gemisches waren α-C₂SH, Jaffeit (Ca₆[Si₂O₇] (OH)₆) und ein amorpher Anteil. Als Nebenbestandteile traten Portlandit, Calcit und Quarz auf.

In einem weiteren Schritt wurde das Vorprodukt mit Sand im Massenverhältnis 1:1 vermischt und in einer Scheibenschwingmühle für 360 Sekunden (erfindungsgemäßes Gemisch 1) bzw. 720 Sekunden (erfindungsgemäßes Gemisch 2) gemahlen.

Tabelle 2 zeigt die mit quantitativer Rietveldanalyse und innerem Standard bestimmten Bestandteile der zwei erfindungsgemäßen Gemische, die ein amorphes einphasiges hydraulisches Bindemittel enthalten.

- 20 -

Tabelle 2

Bestandteil	erfindungsgemäßes Gemisch 1	erfindungsgemäßes Gemisch 2
α -C ₂ SH	12,9 Gew.%	12,0 Gew.%
Jaffeit	13,0 Gew.%	10,4 Gew.%
Portlandit	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Calcit	0,2 Gew.%	0,3 Gew.%
Quarz	47,7 Gew.%	49,0 Gew.%
Amorphes, einphasiges hydraulisches Bindemittel	26,2 Gew.%	28,3 Gew.%

Das Calcium-Hydroxo-Silikat wurde nur zum Teil in erfindungsgemäßes Bindemittel umgesetzt. Dieses Phänomen wurde auch mittels IR-Spektroskopie durch eine Verminderung der Intensität der für α -C₂SH typischen Banden belegt.

Der Mahlvorgang bewirkte neben einer Veränderung der Korngrößen vor allem eine Reaktion zwischen den Ausgangsstoffen, durch die das erfindungsgemäße hydraulische Bindemittel entstand. Die BET-Oberfläche des Vorprodukts betrug 30 m²/g und des Quarzes 2 m²/g, während die Mahlprodukte Werte von 6,6 m²/g (erfindungsgemäßes Gemisch 1) und 5,8 m²/g (erfindungsgemäßes Gemisch 2) aufwiesen.

Die erfindungsgemäßen Gemische 1 und 2 reagierten bei Zugabe von Wasser hydraulisch unter Bildung von C-S-H-Phasen und Festigkeitsentwicklung. Die Bildung von C-S-H Phasen wurde mit Hilfe von Pulver-Röntgenbeugung durch das Entstehen einer breiten Streuung im Bereich von 2 nm bis 1 nm (Basalreflex) sowie breiter Reflexe bei 0,31 nm, 0,28 nm und 0,18 nm nachgewiesen. Im IR Spektrum der hydratisierten Produkte wurde ebenfalls die Bildung von C-S-H nachgewiesen.

Untersuchungen mittels Leitungskalorimeter zeigten, dass eine kürzere Mahldauer insgesamt zu einer geringeren Nettowärmefreisetzung führte. Das Maximum der Wärmefreisetzung war deutlich erniedrigt und die Zeit bis zum Erreichen des Maximums verkürzt.

Beispiel 2: Natrium-Calciumhydrogensilikat als Ausgangsstoff

Als Ausgangsmaterialien dienten Quarzsand (SiO_2), CaCO_3 , Wasser und NaOH-Plätzchen (Molares Ca:Si-Verhältnis = 1.0).

Die Ausgangssubstanzen Quarzsand und CaCO_3 wurden gemeinsam oder getrennt vermahlen, um eine gute Durchmischung und geringe Korngrößen (kleiner 25 μm) für die Reaktion zu erreichen. Dann wurden NaOH und Wasser hinzu gegeben und die Gesamtmenge bei 220 °C in stahlummantelten Teflon-Autoklaven für 87 Std. hydrothermal behandelt. Nach dieser hydrothermalen Behandlung wurde filtriert, das Produkt von der Lösung abgetrennt und NaOH zurück gewonnen. Danach wurde anhaftende NaOH sowie überschüssiges Na_2CO_3 durch Waschen mit Wasser oder Ethanol abgetrennt. Das entstandene Zwischenprodukt besteht nahezu vollständig aus $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$, wie das Pulverdiffraktogramm zeigt.

Durch intensives Waschen mit Wasser kann ein Teil des Natriums in $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ durch Wasserstoff ersetzt sein. Das entstehende Produkt besitzt dann die Zusammensetzung $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ca}[\text{H}_{(1+x)}\text{SiO}_4]$ mit $x = [0, \dots, 1]$. Jeweils 30 g $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ wurden mit zunehmenden Mengen an Wasser (300, 1000, 3000 bzw. 5000 ml) gewaschen. Der Austausch von Natrium gegen Wasserstoff zeigt sich in zunehmenden Unterschieden in den IR-Spektren. Es entsteht eine breite Bande bei ca. 1300 cm^{-1} , die zusätzliche OH-Gruppen, und zwar δ -OH(Si) an den Si-Tetraedern, belegen. Darüber hinaus ändern sich einige der Banden im Bereich von 750 bis 1000 cm^{-1} (Si-O Strettschwingungen). Die beiden Banden bei 865 und 930 cm^{-1} , die ursprünglich etwa die gleiche Intensität aufweisen, gehen im Zuge des Waschens in eine starke Bande bei 942 cm^{-1} über.

Im zweiten Schritt zur Herstellung des erfindungsgemäßen Bindemittels wurden verschiedene Vorprodukte der Zusammensetzung $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ca}[\text{H}_{(1+x)}\text{SiO}_4]$ mit $x = [0, \dots, 1]$ durch Mahlen in einer Scheibenschwingmühle für 120 Sekunden in ein erfindungsgemäßes einphasiges hydraulisches Bindemittel umgewandelt. Durch den Mahlvorgang findet

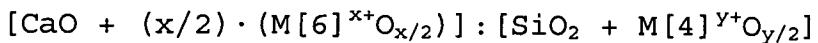
- 22 -

eine partielle Entwässerung und Umstrukturierung der OH-Gruppen statt. Die Bande bei 1397 cm^{-1} ($\delta\text{-OH(Si)}$) verliert als Funktion der Mahldauer an Intensität. Das gleiche Schicksal trifft die breiten Banden bei 2435 cm^{-1} und 2820 cm^{-1} (Streckschwingungen von OH-Gruppen, die an H-Bindungen ($\nu_1\text{ OH(O)}$) beteiligt sind. Die Banden werden kleiner, asymmetrischer und verschieben sich in Richtung zu höheren Wellenzahlen, was ein neues System von H-Bindungen belegt. Damit wird die Struktur des Vorprodukts zerstört. Das neu gebildete erfindungs-gemäße hydraulische Bindemittel ist röntgenamorph und einphasig.

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 Netto-wärmefreisetzung (sog. Ruheperiode) begann der eigentliche Hydratationsprozess bereits nach wenigen Minuten bis zu einigen Stunden, wobei das Maximum früher auftrat, als in den natriumarmen Beispielen. Bei einem Massenverhältnis 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.

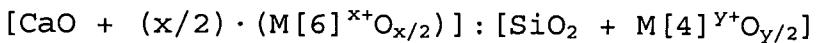
Patentansprüche

1. Einphasiges hydraulisches Bindemittel, das Silizium-, Calcium-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome in einer Anordnung enthält, die Silikat-Baueinheiten mit einem mittleren Vernetzungsgrad kleiner oder gleich 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



einen Wert von 0,75 bis 2,75 aufweist und
das Bindemittel 3,5 Gew.% bis 20 Gew.% H₂O enthält.

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



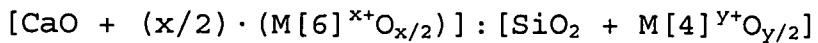
einen Wert von 1,0 bis 2,0 aufweist.

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-, S- 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

- 24 -



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 mit den Schritten
 - (a) Bereitstellen einer Mischung aus festen Ausgangsstoffen, die Silizium-, Calcium-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome enthält, und Umwandeln dieser Mischung in ein Calcium-Hydroxo-Silikat, das Silanol-Gruppen umfasst,
 - (b) Mahlen des Calcium-Hydroxo-Silikats, bis sich das einphasige hydraulische Bindemittel bildet, und
 - (c) Trocknen des einphasigen hydraulischen Bindemittels auf einen H₂O-Gehalt von 3,5 Gew.% bis 20 Gew.%, solange der H₂O-Gehalt über 20 Gew.% liegt.
9. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches nach Anspruch 6 oder 7 mit den Schritten
 - (a') Bereitstellen einer Mischung aus silikathaltigen Rohstoffen und calciumhaltigen Rohstoffen, die Silizium-, Calcium-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome enthalten, und Umwandeln dieser Mischung in ein Vorprodukt, das teilweise ein Calcium-Hydroxo-Silikat, das Silanol-Gruppen umfasst, enthält,
 - (b') Mahlen des Vorprodukts, bis sich aus dem Calcium-Hydroxo-Silikat das einphasige hydraulische Bindemittel bildet, und
 - (c') Trocknen des Gemisches, das das gebildete einphasigen hydraulischen Bindemittel enthält, auf einen H₂O-Gehalt des einphasigen hydraulischen Bindemittels von 3,5 Gew.% bis 20 Gew.%, solange dessen H₂O-Gehalt über 20 Gew.% liegt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei zur Durchführung von Schritt (a') Quarz, Silica, Glimmer, Feldspäte, Gläser oder Schlacken als silikathaltige Rohstoffe und CaO, CaCO₃ oder Ca(OH)₂, als calciumhaltige Rohstoffe oder Altbetone, die sowohl silikat- als auch calciumhaltige Rohstoffe enthalten, bereitgestellt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei in Schritt (a) oder (a') ein Calcium-Hydroxo-Silikat mit monomeren Silikat-Baueinheiten, die Silanol-Gruppen aufweisen, erstellt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei während Schritt (a) die festen Ausgangsstoffe oder während Schritt (a') die calciumhaltigen Rohstoffe und silikathaltigen Rohstoffe durch Reaktion mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 140 °C bis 300 °C umgesetzt werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei während des Verfahrens soviel Lauge zugegeben wird, dass sich ein pH-Wert von 11 bis 13 einstellt.
14. Baustoff, hergestellt durch Abbinden des einphasigen hydraulischen Bindemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder des Gemisches 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/EP2008/005785

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, XP002501597 table I Kapitel II: Experimental Procedure Kapitel III: Results and Discussion	1,2,5-7, 11-14
Y	----- -----	3,4,15

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

Date of mailing of the international search report

4 November 2008

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/EP2008/005785

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, XP002501598 Kapitel II page 901 Kapitel IV page 906	1,2,5,6, 14
Y	WO 2007/017142 A (KARLSRUHE FORSCHZENT [DE]; STEMMERMANN PETER [DE]; GARBEV KRASSIMIR [D]) 15 February 2007 (2007-02-15) page 3, column 21 - page 9, column 3; claim 1; examples 1-3	8-10
Y	US 2004/089203 A1 (RONIN VLADIMIR [SE]) 13 May 2004 (2004-05-13) paragraphs [0008], [0009]	8-10
Y	G. K. SUN, J. FRANCIS YOUNG & R. JAMES KIRKPATRICK: "Silicon Substitution for Aluminium in Calcium Silicate Hydrates" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 82, no. 5, 1999, pages 1307-1322, XP002501599 Kapitel I: Introduction page 1307, column 2	3,4
Y	FRIEDRICH WILHELM LOCHER: "Cement: Principles of Production and Use" 2006, VERLAG BAU + TECHNIK GMBH , DÜSSELDORF, DE, XP002501672 page 354 - page 356; figure 8.32	15
A	US 5 804 175 A (RONIN VLADIMIR P [SE] ET AL) 8 September 1998 (1998-09-08) column 2	1,8-10
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	8-10,14
A	WO 91/06513 A (LOHJA RAKENNUSMATERIAALIT OY A [FI]) 16 May 1991 (1991-05-16) page 2, line 13 - page 3, line 3	1,2,5-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/005785

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2007017142	A	15-02-2007	DE EP	102005037771 A1 1915325 A2		22-02-2007 30-04-2008
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
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
EP 0470948	A	12-02-1992	AT CS ZA	394712 B 9102415 A3 9106213 A		10-06-1992 19-02-1992 28-04-1993
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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/005785

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B7/345

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprässtoff 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. 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, Bd. 82, Nr. 11, 1999, Seiten 3225-3230, XP002501597 Tabelle I Kapitel II: Experimental Procedure Kapitel III: Results and Discussion	1,2,5-7, 11-14
Y	----- -----	3,4,15



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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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/EP2008/005785

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, XP002501598 Kapitel II Seite 901 Kapitel IV Seite 906	1,2,5,6, 14
Y	WO 2007/017142 A (KARLSRUHE FORSCHZENT [DE]; STEMMERMANN PETER [DE]; GARBEV KRASSIMIR [D]) 15. Februar 2007 (2007-02-15)	8-10
A	Seite 3, Spalte 21 - Seite 9, Spalte 3; Anspruch 1; Beispiele 1-3	12,13
Y	US 2004/089203 A1 (RONIN VLADIMIR [SE]) 13. Mai 2004 (2004-05-13) Absätze [0008], [0009]	8-10
Y	G. K. SUN, J. FRANCIS YOUNG & R. JAMES KIRKPATRICK: "Silicon Substitution for Aluminium in Calcium Silicate Hydrates" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, Bd. 82, Nr. 5, 1999, Seiten 1307-1322, XP002501599 Kapitel I: Introduction Seite 1307, Spalte 2	3,4
Y	FRIEDRICH WILHELM LOCHER: "Cement: Principles of Production and Use" 2006, VERLAG BAU + TECHNIK GMBH , DÜSSELDORF, DE , XP002501672 Seite 354 - Seite 356; Abbildung 8.32	15
A	US 5 804 175 A (RONIN VLADIMIR P [SE] ET AL) 8. September 1998 (1998-09-08) Spalte 2	1,8-10
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	8-10,14
A	WO 91/06513 A (LOHJA RAKENNUSMATERIAALIT OY A [FI]) 16. Mai 1991 (1991-05-16) Seite 2, Zeile 13 - Seite 3, Zeile 3	1,2,5-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/005785

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2007017142	A	15-02-2007	DE 102005037771 A1 EP 1915325 A2		22-02-2007 30-04-2008
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
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
EP 0470948	A	12-02-1992	AT 394712 B CS 9102415 A3 ZA 9106213 A		10-06-1992 19-02-1992 28-04-1993
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