

(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  
30. Januar 2014 (30.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/016209 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C04B 103/12 (2006.01) C04B 103/14 (2006.01)
- (74) Anwälte: TETZNER, Michael et al.; Van-Gogh-Str. 3,  
81479 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/065280 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Juli 2013 (19.07.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2012 106 658.2 23. Juli 2012 (23.07.2012) DE
- (71) Anmelder: THYSSENKRUPP RESOURCE  
TECHNOLOGIES GMBH [DE/DE]; Graf-Galen-Str. 17,  
59269 Beckum (DE). (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
- (72) Erfinder: ENDERS, Michael; Korduanenstr. 12, 48143  
Münster (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: USE OF HYDRATION-ACCELERATING SEEDS AS AN ADDITIVE FOR CEMENT AND/OR CONCRETE

(54) Bezeichnung : VERWENDUNG HYDRATATIONSBSCHLEUNIGENDER KEIME ALS ZUSATZSTOFF FÜR ZEMENT  
UND/ODER BETON

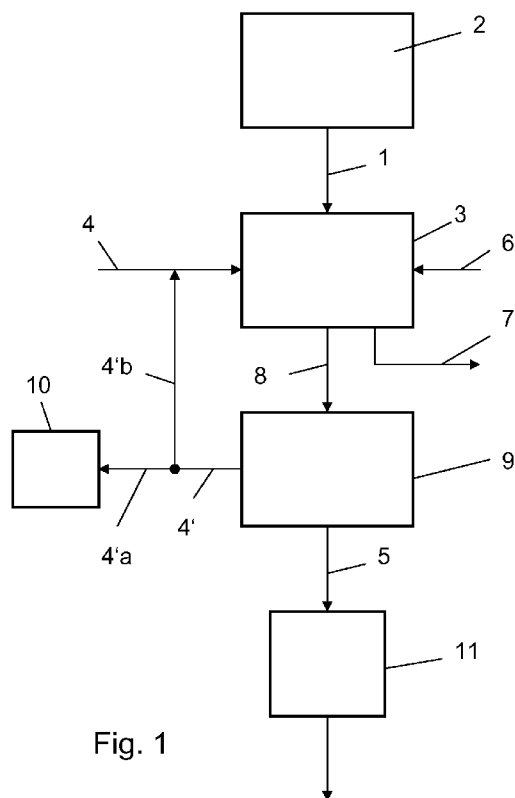


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to hydration-accelerating seeds composed of CSH phases or AFt/AFm phases or hemi-carbonate or mono-carbonate phases or a mixture of two or more of said phases which are used as an additive for cement and/or concrete, wherein the hydration-accelerating seeds are obtained as follows: a. using hot meal and/or bypass dust from a cement production process as a starting material, b. producing a suspension by mixing the starting material and an aqueous solution until a solid composed of hydration-accelerating seeds is formed, and c. separating the solid composed of hydration-accelerating seeds from the aqueous solution.

(57) Zusammenfassung: Erfindungsgemäß werden hydratationsbeschleunigende Keime aus CSH-Phasen oder AFt/AFm-Phasen oder Hemi- oder Monocarbonat-Phasen oder einer Mischung aus zwei oder mehreren diesen Phasen als Zusatzstoff für Zement und/oder Beton verwendet, wobei die hydratationsbeschleunigenden Keime wie folgt erhalten wurden: a. Verwendung von Heißmehl und/oder Bypassstaub aus einem Zementherstellungsprozess als Ausgangsmaterial; b. Herstellen einer Suspension durch Vermischen des Ausgangsmaterials mit einer wässrigen Lösung, bis sich ein aus hydratationsbeschleunigenden Keimen bestehender Feststoff bildet; und c. Abtrennen des aus hydratationsbeschleunigenden Keimen bestehenden Feststoffs aus der wässrigen Lösung.

WO 2014/016209 A1

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

Verwendung hydratationsbeschleunigender Keime als Zusatzstoff für Zement und/oder Beton

Die Erfindung betrifft eine Verwendung hydratationsbeschleunigender Keime aus CSH-Phasen oder AFt/AFM-Phasen oder Hemi- oder Monocarbonat-Phasen oder einer Mischung aus zwei oder mehreren dieser Phasen.

Bei der Zementhydratation reagieren die verschiedenen Zementklinkerphasen mit Wasser im Wesentlichen zu den Zementsteinphasen Calcium-Silikat-Hydrat, Ettringit, Calcium-Aluminat-Ferrit-Phasen, Monosulfat und Portlandit.

Aus der WO 2010026155 A1 ist es bekannt, die Zementhydratation durch Zugabe von CSH-Keimen zu Zement oder in Beton zu beschleunigen. Die Festigkeitsentwicklung eines Zements lässt sich durch die Zugabe von derartigen CSH-Keimen beschleunigen. Hierbei wird durch die Keimzugabe die Aktivierungsenergie für Teilreaktionen der Zementhydratation reduziert. Außerdem dienen diese Keime als Nuklei für die Neubildung der CSH-Phase. Bei der Herstellung der CSH-Keime gemäß der WO 2010026155 A1 reagiert eine wasserlösliche Calciumkomponente mit einer wasserlöslichen Siliziumkomponente in einer wässrigen Lösung, die zudem ein wasserlösliches Kammpolymer enthält, das als Fließmittel für hydraulische Bindemittel geeignet ist.

Die EP 1 923 366 A1 beschreibt ein Verfahren zur Aufarbeitung von Bypassstäuben, wobei die Bypassstäube mit einer wässrigen Phase in Kontakt gebracht werden und anschließend feste und unlösliche Bestandteile abgetrennt werden.

Aus der DE 694 07 418 T2 ist ein Erstarrungs- und Härtungsbeschleuniger für silikatische, hydraulische Bindemittel bekannt, der insbesondere aus der Hydratation von künstlichen Portland-Zementen, zerkleinerten Portland-Klinkern oder zusammengesetzten Portland-Zementen oder Mischungen der vorgenannten Ausgangsmaterialien hervorgeht.

Die auf dem Markt erhältlichen Produkte mit hydrationsbeschleunigenden Keimen sind jedoch relativ teuer, sodass die Einsatzmöglichkeiten begrenzt sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neue Verwendung für hydrationsbeschleunigende Keime aus CSH-Phasen oder AFt/AFM-Phasen oder Hemi- oder Monocarbonat-Phasen oder einer Mischung aus zwei oder mehreren dieser Phasen anzugeben, deren Herstellung hinsichtlich des Aufwandes und der Kosten reduzieren ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Anspruches 1 gelöst, indem hydrationsbeschleunigende Keime aus CSH-Phasen oder AFt/AFM-Phasen oder Hemi- oder Monocarbonat-Phasen oder einer Mischung aus zwei oder mehreren diesen Phasen als Zusatzstoff für Zement und/oder Beton verwendet werden, wobei die hydrationsbeschleunigenden Keime wie folgt erhalten wurden:

- a. Verwendung von Heißmehl und/oder Bypassstaub aus einem Zementherstellungsprozess als Ausgangsmaterial,
- b. Herstellen einer Suspension durch Vermischen des Ausgangsmaterials mit einer wässrigen Lösung, bis sich ein aus hydrationsbeschleunigenden Keimen bestehender Feststoff bildet, und
- c. Abtrennen des aus hydrationsbeschleunigenden Keimen bestehenden Feststoffs aus der wässrigen Lösung.

Die Verwendung von Zwischenprodukten des Zementherstellungsprozesses stellt eine vergleichsweise kostengünstige Möglichkeit zur Bereitstellung des Ausgangsmaterials dar. Hydrationsbeschleunigende Keime können somit als Nebenprodukt bei der Zementherstellung gewonnen werden.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Im Verfahrensschritt b) erfolgt das Vermischen vorzugsweise durch kontinuierliches Rühren, wobei es zweckmäßig ist, wenn dies in einem Reaktor in einem

Temperaturbereich von 5 bis 200°C, vorzugsweise von 15 bis 80°C erfolgt. Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der pH-Wert der Suspension in einem Bereich von 10 bis 14 eingestellt wird, indem insbesondere das Verhältnis von Ausgangsmaterial zu wässriger Lösung entsprechend angepasst wird.

5 Höhere Temperaturen beschleunigen das Wachstum der hydrationsbeschleunigenden Keime solange eine kritische, phasenspezifische, obere Temperaturgrenze nicht überschritten wird. Durch eine geeignete Auswahl der Reaktionszeit und der Temperatur im Reaktor lassen sich weiterhin abhängig von der mineralogisch/chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe gezielt  
10 hydrationsbeschleunigende Keime einer bestimmten Zusammensetzung und Größe erzeugen. Weiterhin kann es erforderlich sein, dass der Verfahrensschritt b) in einer Schutzgasatmosphäre, insbesondere unter CO<sub>2</sub>-Abschluss durchgeführt wird, um die Bildung von Calciumcarbonat zu verhindern.

15 Die Einstellung der gewünschten Mischung der oben angegebenen Phasen erfolgt durch externe Parameter, wie der Temperatur im Reaktor und/oder der pH-Konzentration der chemischen Bestandteile in der Lösung.

Befinden sich im Ausgangsmaterial auch inerte Materialien, wie beispielsweise Quarz oder Eisenerz, besteht die Möglichkeit, diese inerten Materialien während oder nach dem Verfahrensschritt b) auszuschleusen, um dadurch die Menge und  
20 Qualität der hydrationsbeschleunigenden Keime im Endprodukt zu regeln. Inertes Material, wie Quarz und Eisenerz, wird sich im Verfahrensschritt b) als Sediment absetzen und kann dann auf einfache Art und Weise ausgeschleust werden.

Nach dem Verfahrensschritt c) können die abgetrennten Keime noch Restfeuchten von weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 10 Gew.-%, höchstvorzugsweise von weniger als 7 Gew.-%, aufweisen.  
25

Es besteht aber auch die Möglichkeit, dieses inerte Material zusammen mit den gebildeten Keimen als Feststoff aus der wässrigen Lösung abzutrennen. Das Abtrennen des Feststoff aus der wässrigen Lösung erfolgt beispielsweise in einem

Hydrozyklon oder einer Filterpresse. Die im Verfahrensschritt c) verbleibende wässrige Lösung kann zumindest teilweise erneut als wässrige Lösung im Verfahrensschritt b) verwendet werden. Üblicherweise wird die nach dem Verfahrensschritt c) verbleibende wässrige Lösung mit löslichen Bestandteilen und/oder Schadstoffen aus dem Ausgangsmaterial belastet sein, sodass es zweckmäßig ist, wenigstens einen Teil der wässrigen Lösung auszuschleusen und einer Abtrennung löslicher Bestandteile oder Schadstoffe zu unterziehen.

Der im Verfahrensschritt c) abgetrennte Feststoff kann mit oder ohne etwaigem inerten Material durch Mahlung weiter zerkleinert werden. Für den Einsatz der hydratationsbeschleunigenden Keime als Zusatzstoff für Zement und/oder Beton hat sich eine Korngröße im Bereich von 10 nm bis 20 µm als zweckmäßig erwiesen.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen der Erfindung werden im Folgenden anhand der nachfolgenden Beschreibung und der Zeichnung näher erläutert.

Fig. 1 zeigt ein schematisches Ablaufschema des Verfahrens zur Herstellung der hydratationsbeschleunigenden Keime.

Als Ausgangsmaterial 1 werden Zwischenprodukte eines Zementherstellungsprozesses 2 verwendet. Hierbei kann es um Heißmehl und/oder Bypassstaub handeln. Das Ausgangsmaterial wird an geeigneten Stellen aus dem Zementherstellungsprozess ausgeschleust und einem Reaktor 3 zugegeben, wo durch Mischen des Ausgangsmaterials 1 mit einer wässrigen Lösung 4 durch kontinuierliches Rühren eine Suspension hergestellt wird, bis sich ein aus hydratationsbeschleunigenden Keimen bestehender Feststoff 5 bildet. Dieser Verfahrensschritt kann bis zu einigen Tagen dauern.

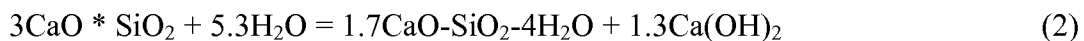
Durch den Freikalk aus dem Ausgangsmaterial 1 stellt sich in der wässrigen Lösung 4 ein pH-Wert zwischen 10 und 14 ein:



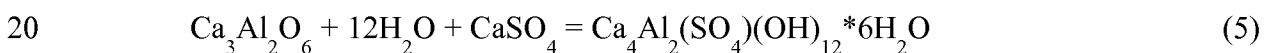
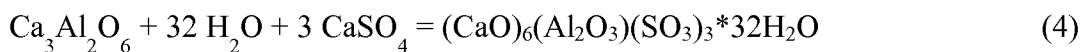
Die besondere Phasenzusammensetzung des Ausgangsmaterials 1 löst eine Hydratationsreaktion aus, wobei sich in der wässrigen Lösung 4 aus dem Ausgangsmaterial (z. B. Metakaolin, C2S, Schmelzphase, C3S) zusammen mit dem gelösten Calciumhydroxid und Wasser, in einem Prozess ähnlich der Zementhydratation, hydratationsbeschleunigende Keime 5 bilden.

Das Ausgangsmaterial 1 liegt in unterschiedlicher Reinheit vor. Abhängig vom Reaktionsumsatz, der Temperatur und der Reinheit des Ausgangsmaterials kann ein teilweiser bis vollständiger Umsatz zu den hydratationsbeschleunigenden Keimen aus CSH-Phasen und/oder AFt/AFM-Phasen und/oder Hemi- oder Monocarbonat-Phasen erreicht werden. Ebenso kann durch eine Vorwahl der Temperatur im Reaktor, der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe und der Stabilitätsbereiche der Hydratationsprodukte die Art und Menge der Hydratationsprodukte teilweise oder vollständig bestimmt werden. Es kommt dabei insbesondere zu folgenden Reaktionen

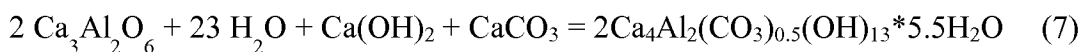
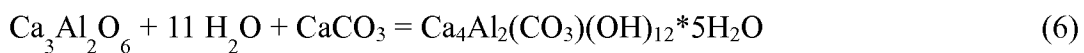
15 CSH-Phase:



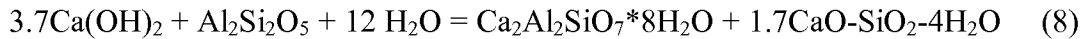
AFt/AFM-Phase:



Hemi- oder Monocarbonat-Phase:



Reaktion mit Metatonen:



Die Reaktion im Reaktor 3 erfolgt vorzugsweise in einer Schutzgasatmosphäre, um insbesondere die Bildung von Calciumcarbonat zu verhindern. Des Weiteren kann der Reaktionsumsatz gezielt durch die Einstellung einer bestimmten Temperatur der Suspension und/oder der Alkalinität der Suspension geregelt werden. Je nach zur Verfügung stehendem Ausgangsmaterial 1 wird man die Temperatur im Reaktor 3 im Bereich von 5 bis 200°C einstellen.

Weiterhin hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, wenn der pH-Wert der Suspension im Reaktor 3 in einem Bereich von 10 bis 14 eingestellt wird. Der pH-Wert ist ein Maß für den Protonen- und Hydroxylionengehalt einer wässrigen Lösung.

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt auf einfacher Art und Weise indem das Verhältnis von Ausgangsmaterial 1 und wässriger Lösung 4 entsprechend angepasst wird. Hydratphasen bilden sich aus den Ausgangsprodukten zementärer Systeme bei pH-Werten über 10. Nur dann liegen beispielsweise ausreichend  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und  $\text{H}_n\text{SiO}_4^{(4-n)}$ -Ionen für die Bildung von CSH-phasen vor. Bei Zutritt von  $\text{CO}_2$  bildet sich  $\text{CaCO}_3$ . Durch die dabei stattfindende Absenkung des pH-Wertes wird die Hydratphasenbildung unterdrückt.



Insbesondere die Stabilitätsbereiche der Aft- und AFM-phasen sind durch eine obere maximale Temperatur für die Phasenbildung bei 40 – 50°C charakterisiert. Diese obere Temperatur ermöglicht durch Vorwahl der Reaktortemperatur gezielt mineralogische Zusammensetzungen für das Produkt aus hydratationsbeschleunigenden Keimen einzustellen oder aber auch hydratationsbeschleunigende Keime vorwiegend aus CSH-Phasen bestehend herzustellen.

Es ist auch denkbar, die Reaktion durch weitere Zusatzmittel 6, wie gelöschten Kalk, Alkaliverbindungen, Sulfatverbindungen oder Chloride zu beeinflussen.

Der Verlauf und der Abschluss der Reaktion kann zum Beispiel durch die Verfügbarkeit von Calcium, Silizium oder Aluminiumspezies in der wässrigen Lösung 4 direkt abgebildet werden. Analytische Verfahren hierzu sind insbesondere aus der Zementchemie (Porenlösungsanalyse) bekannt. Weitere bekannte Verfahren, um den Reaktionsfortschritt und die Qualität des Produkts zu charakterisieren, sind Röntgenbeugungsverfahren und elektronenmikroskopischen Verfahren durch Phasenquantifizierung im Hydratationsprodukt und den Ausgangstoffen oder thermogravimetrische Messungen des gebundenen Wassers.

Enthält das Ausgangsmaterial 1 inertes Material, wie beispielsweise Quarz oder Eisenerz, so kann es wünschenswert sein, dieses Material von den hydrationsbeschleunigenden Keimen 5 abzutrennen. Dies kann beispielsweise durch Sedimentation im Reaktor 3 erfolgen, in dem inertes Material 7 aufgrund seiner Beschaffenheit während des Rührens nach unten absinkt und dort ausgeschleust werden kann.

Sobald sich die hydrationsbeschleunigenden Keime gebildet haben, wird die Suspension 8 aus dem Reaktor 3 ausgeschleust und einer Einrichtung 9 zur Abtrennung der hydrationsbeschleunigenden Keime 5 zugeführt. Die Einrichtung 9 wird beispielsweise durch einen Hydrozyklon oder eine Filterpresse gebildet. Die verbleibende wässrige Lösung 4' wird üblicherweise mit löslichen Bestandteilen und/oder Schadstoffen aus dem Ausgangsmaterial 1 belastet sein, sodass es zweckmäßig ist, wenigstens einen Teil 4'a der wässrigen Lösung auszuschleusen und einer Einrichtung 10 zur Abtrennung der löslichen Bestandteile oder Schadstoffe zuzuführen. Der verbleibende Teil 4'b kann erneut als wässrige Lösung dem Reaktor 3 zugeführt werden.

Die in der Einrichtung 9 abgetrennten, hydrationsbeschleunigenden Keime 5 stellen das gewünschte Endprodukt dar. Die Keime können in getrockneter oder in flüssiger Form als Suspension Zement oder Beton zugegeben werden, wo sie eine

Beschleunigung der Zementhydratation bewirken. Je nach Ausgangsmaterial kann es aber wünschenswert sein, wenn die hydrationsbeschleunigenden Keime 5 zuvor noch in einer Mühle 11 auf einen Korngrößenbereich von vorzugsweise 10 nm bis 20 µm zerkleinert werden. Die beschleunigende Wirkung der dem Bindemittel zugesetzten Keime kann über die Feinheit dem gewünschten beschleunigenden Effekt bei der Hydratation des Bindemittels angepasst werden. Es können auch durch die Mahlung AFt-Phasen gezielt mechanisch zerstört werden, um ein Produkt hydrationsbeschleunigender Keime vorwiegend aus CSH-Phasen bestehend zu erzeugen. Ebenso kann über die Größe und Anzahl der Keime die Gefügebildung des hydratisierten Zementsteins dahingehend beeinflusst werden, dass die Festigkeitsentwicklung und Dauerhaftigkeit bestimmten Anwendungsanforderungen der Bauindustrie oder anderen Verwendungen für Bindemittel besser entspricht.

Patentansprüche

1. Verwendung hydratationsbeschleunigender Keime (5) aus CSH-Phasen oder AFt/AFM-Phasen oder Hemi- oder Monocarbonat-Phasen oder einer Mischung aus zwei oder mehreren dieser Phasen, erhalten durch
  - 5 a. Verwendung von Heißmehl und/oder Bypassstaub aus einem Zementherstellungsprozess (2) als Ausgangsmaterial (1),
  - b. Herstellen einer Suspension (8) durch Vermischen des Ausgangsmaterials (1) mit einer wässrigen Lösung (4), bis sich ein aus hydratationsbeschleunigenden Keimen (5) bestehender Feststoff bildet, und
  - 10 c. des aus hydratationsbeschleunigenden Keimen (5) bestehenden Feststoffs aus der wässrigen Lösung (4)als Zusatzstoff für Zement und/oder Beton.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die im Verfahrensschritt c) verbleibende wässrige Lösung zumindest teilweise erneut als wässrige Lösung (4) im
  - 15 Verfahrensschritt b) verwendet wird.
3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Vermischen im Verfahrensschritt b) durch kontinuierliches Rühren erfolgt.
4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei vor dem Verfahrensschritt c) sedimentierte inerte Materialien (7) ausgeschleust werden.
- 20 5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der Verfahrensschritt b) in einem Reaktor (3) in einem Temperaturbereich von 5 bis 200 °C durchgeführt wird.
6. Verwendung nach Anspruch 1, wobei durch Auswahl der chemisch/mineralogischen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und die Regelung von Verweilzeit und Reaktortemperatur hydratationsbeschleunigende
  - 25 Keime einer gewählten Zusammensetzung erzeugt werden.

7. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der *pH*-Wert der Suspension (8) in einem Bereich von 10 bis 14 eingestellt wird.
8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei der *pH*-Wert der Suspension (8) durch Veränderung des Verhältnisses von Ausgangsmaterial (1) zu wässriger Lösung (4) eingestellt wird.  
5
9. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der Verfahrensschritt b) in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.
10. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der Verfahrensschritt c) in einem Hydrozyklon oder einer Filterpresse durchgeführt wird.
- 10 11. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die nach dem Verfahrensschritt c) verbleibende wässrige Lösung (4') mit löslichen Bestandteilen und/oder Schadstoffen aus dem Ausgangsmaterial belastet ist und wenigstens ein Teil (4'a) der wässrigen Lösung ausgeschleust wird und einer Abtrennung löslicher Bestandteile oder Schadstoffe unterzogen wird.
- 15 12. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der im Verfahrensschritt c) abgetrennte Feststoff durch Mahlung weiter zerkleinert wird.

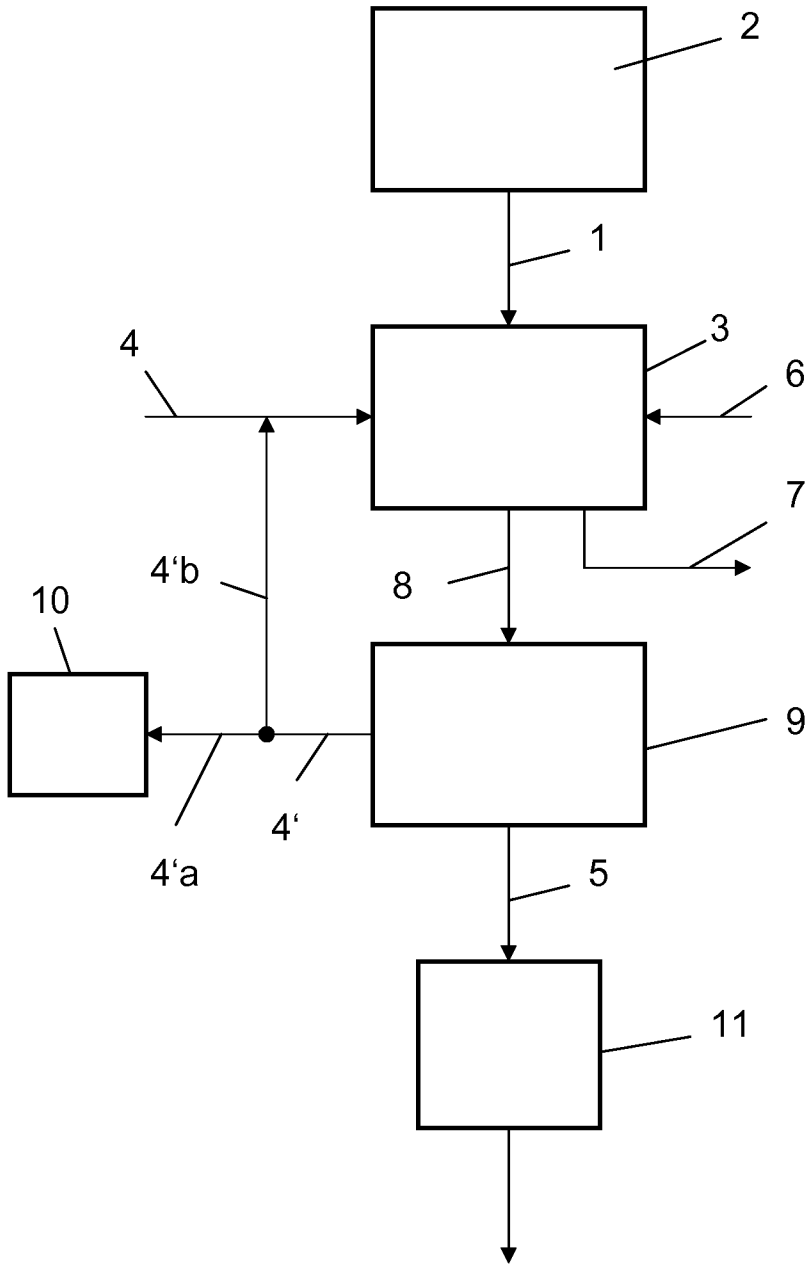


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/065280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
ADD. C04B103/12 C04B103/14

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 practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/026155 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; NICOLEAU LUC [DE]; JETZLSPERGER EVA [DE];) 11 March 2010 (2010-03-11) cited in the application the whole document	1-12
X	DE 694 07 418 T2 (LAFARGE) 14 May 1998 (1998-05-14) cited in the application the whole document	1-12
X	US 2003/005860 A1 (GOODSON DAVID M [US]) 9 January 2003 (2003-01-09) abstract paragraphs [0010], [0012] table 1 claims 1,4,6,17,18	1
	----- -/--	

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 application or patent 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  3 December 2013	Date of mailing of the international search report  03/01/2014
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  Kolb, Ulrike

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/065280

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 66 470 B (KNAUSS, A.) 1 October 1959 (1959-10-01) column 1, line 35 - column 2, line 49 claims 1,2	1
X	----- FR 1 276 696 A (DURIEZ, M. J. J.; LEZY, R. E. A.) 24 November 1961 (1961-11-24) résumé -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/065280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010026155	A1	11-03-2010	
		AU 2009289267 A1	11-03-2010
		CA 2735705 A1	11-03-2010
		CN 102216234 A	12-10-2011
		DE 202009017741 U1	20-05-2010
		EP 2321235 A1	18-05-2011
		EP 2664595 A2	20-11-2013
		EP 2664596 A2	20-11-2013
		JP 2012501293 A	19-01-2012
		RU 2011112305 A	10-10-2012
		TW 201016629 A	01-05-2010
		US 2011269875 A1	03-11-2011
		WO 2010026155 A1	11-03-2010
DE 69407418	T2	14-05-1998	
		AT 161245 T	15-01-1998
		CA 2168253 A1	09-02-1995
		DE 69407418 D1	29-01-1998
		DE 69407418 T2	14-05-1998
		DK 0711259 T3	24-08-1998
		EP 0711259 A1	15-05-1996
		ES 2110245 T3	01-02-1998
		FR 2708592 A1	10-02-1995
		JP 3607291 B2	05-01-2005
		JP H09500605 A	21-01-1997
		US 5709743 A	20-01-1998
		WO 9504007 A1	09-02-1995
US 2003005860	A1	09-01-2003	NONE
DE 1066470	B	01-10-1959	NONE
FR 1276696	A	24-11-1961	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
ADD. C04B103/12 C04B103/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
C04B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/026155 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; NICOLEAU LUC [DE]; JETZLSPERGER EVA [DE];) 11. März 2010 (2010-03-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
X	DE 694 07 418 T2 (LAFARGE) 14. Mai 1998 (1998-05-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
X	US 2003/005860 A1 (GOODSON DAVID M [US]) 9. Januar 2003 (2003-01-09) Zusammenfassung Absätze [0010], [0012] Tabelle 1 Ansprüche 1,4,6,17,18	1
	----- -/--	

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

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

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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

3. Dezember 2013

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/01/2014

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

Kolb, Ulrike

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 66 470 B (KNAUSS, A.) 1. Oktober 1959 (1959-10-01) Spalte 1, Zeile 35 - Spalte 2, Zeile 49 Ansprüche 1,2	1
X	FR 1 276 696 A (DURIEZ, M. J. J.; LEZY, R. E. A.) 24. November 1961 (1961-11-24) résumé	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/065280

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010026155	A1	11-03-2010	
		AU 2009289267	A1 11-03-2010
		CA 2735705	A1 11-03-2010
		CN 102216234	A 12-10-2011
		DE 202009017741	U1 20-05-2010
		EP 2321235	A1 18-05-2011
		EP 2664595	A2 20-11-2013
		EP 2664596	A2 20-11-2013
		JP 2012501293	A 19-01-2012
		RU 2011112305	A 10-10-2012
		TW 201016629	A 01-05-2010
		US 2011269875	A1 03-11-2011
		WO 2010026155	A1 11-03-2010
-----			
DE 69407418	T2	14-05-1998	
		AT 161245	T 15-01-1998
		CA 2168253	A1 09-02-1995
		DE 69407418	D1 29-01-1998
		DE 69407418	T2 14-05-1998
		DK 0711259	T3 24-08-1998
		EP 0711259	A1 15-05-1996
		ES 2110245	T3 01-02-1998
		FR 2708592	A1 10-02-1995
		JP 3607291	B2 05-01-2005
		JP H09500605	A 21-01-1997
		US 5709743	A 20-01-1998
		WO 9504007	A1 09-02-1995
-----			
US 2003005860	A1	09-01-2003	KEINE
-----			
DE 1066470	B	01-10-1959	KEINE
-----			
FR 1276696	A	24-11-1961	KEINE
-----			