

(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
31. Oktober 2019 (31.10.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/206824 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 28/14 (2006.01) C04B 7/32 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/060201

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. April 2019 (18.04.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2018 110 136.8

26. April 2018 (26.04.2018) DE

(71) Anmelder: CALUCEM GMBH [DE/DE]; Besselstrasse
8, 68219 Mannheim (DE).

(72) Erfinder: WALENTA, Guenther; 4 Rue de la Pepinie-
re, 69740 GENAS (FR). KADEN, Ronny; Edistrasse 38,
68535 Edingen-Neckarhausen (DE). SCHMID, Markus;
Am Nordostbahnhof 64, 90491 Nuernberg (DE).

(74) Anwalt: DREISS PATENTANWÄLTE PARTG MBB;
Friedrichstraße 6, 70174 Stuttgart (DE).

(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, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,
SA, 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.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, 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)

(54) Title: LOW-BELITE CSA CEMENT FOR CONSTRUCTION-CHEMICAL APPLICATIONS

(54) Bezeichnung: BELIT-MINIMIERTER CSA ZEMENT FÜR BAUCHEMISCHE ANWENDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a calcium sulfoaluminate cement which contains at least 90% by weight C4A3\$ in crystalline or amorphous form or as a mixture of crystalline and amorphous fractions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Calcium-Sulfoaluminat Zement, wobei er mindestens 90 Gew.-% C4A3\$ in kristalliner oder amorpher Form oder als Mischung aus kristallinen und amorphem Anteilen aufweist.



WO 2019/206824 A1

Belit-minimierter CSA Zement für bauchemische Anwendungen

[001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen CSA Klinker und seine Herstellung, sowie daraus ermahlenden Zement und seine Verwendung.

[002] Der Begriff CSA wird hier als Kurzbegriff verwendet und steht für den chemischen Begriff Calcium-Sulfoaluminat. Unter Calcium-Sulfoaluminat im engeren Sinn wird dabei die chemische Verbindung $C_4A_3\$$ verstanden, deren industriell hergestellte Variante auch als Kleinit oder Klein's Compound bezeichnet wird. Die natürlich vorkommende Form ist in der Mineralogie als Ye'elemit bekannt. Die Zusammensetzung der reinen CSA Phase und ihrer Bildung aus den Oxiden entspricht Gleichung 1.

[003] Gleichung 1 $4C + 3A + \$ \rightarrow C_4A_3\$$

[004] Die Gleichung ist in der zementchemischen Kurzschreibweise notiert. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung gilt die folgende Schreibweise: C: CaO, A: Al_2O_3 , \$: SO_3 , F: Fe_2O_3 , S: SiO_2 , H: H_2O , T: TiO_2 , M: MgO, Zn: ZnO, gegebenenfalls erschließt sich die exakte chemische Zusammensetzung aus dem Kontext.

[005] CSA Zemente finden in der Bauindustrie und Bauchemie Anwendung in verschiedenen Gebieten: Als Low-Energy- und Low- CO_2 -Zemente, als Quellzemente und als frühhochfeste und/oder rasch erstarrende Bindemittel. Im Jahre 1934 erstmals als rasch abbindendes und meerwasser-resistentes Bindemittel patentiert, begann die industrielle Anwendung der CSA Zemente Ende der 1950er Jahre als Quell- oder Expansivzemente. Raumbeständige CSA Zemente wurden dann zuerst in den 1970er Jahren von der chinesischen Baustoffakademie entwickelt und sind heute in China als Quellzement, Expansivzement, frühhochfester Zement und alkaliarmer Zement standardisiert (Luigi Buzzi et.al. High-performance and low- CO_2 cements based on calcium sulfoaluminate, ZKG International Nr. 50, 2010, S. 39 – 45).

[006] Die Ausgangsstoffe und Brenntemperaturen bei der Herstellung von CSA Klinkern werden in der Regel so gewählt, dass der Zement neben $C_4A_3\$$ die Klinkerphase C_2S (Belit) enthält, da beide Phasen zu ihrer Bildung ähnliche und vergleichsweise deutlich niedrigere Temperaturen erfordern als Portlandzement- oder Tonerdezementklinker. Da die Brenntemperaturen einen entscheidenden Einfluss auf die zur Herstellung benötigte Temperatur hat, stellen solche Zemente, im Vergleich zu Portlandzement, dessen Klinker bei $1450^\circ C$ gesintert wird, deshalb „Low-Energy-Cements“ dar. Ein weiterer erheblicher Vorteil liegt in einem deutlich geringeren CaO – Gehalt des CSA Klinkers und einem entsprechend geringeren Gehalt an Kalkstein in

der Rohmischung, was zu einer wesentlichen Verringerung der CO₂ – Emission pro t erzeugtem Klinker führt. CSA Zemente werden deshalb auch als „Low-CO₂-Cements“ bezeichnet.

[007] In Tabelle 1 sind zu spezifischem Energiebedarf und CO₂ – Emission einige Vergleichswerte zusammengestellt. Diese Werte stammen aus: J.H. Sharp et.al. Calcium sulfoaluminate cements – low-energy cements, special cements or what, Advances in Cement Research, 1999, 11, No.1, S. 3-13.

[008] Tabelle 1: Spezifischer Energiebedarf und CO₂-Ausstoß der reinen Phasen

Zement – Phase (rein)	Bildungsenthalpie [Kj/kg Klinker]	CO ₂ Ausstoß [kg/kg Klinker]
C ₃ S	1848	0,578
β-C ₂ S	1336	0,511
CA	1030	0,278
C ₄ A ₃ \$	ca. 800	0,216

[009] Aus Tabelle 1 wird deutlich, dass Zemente auf Basis C₄A₃\$ und C₂S mit erheblich geringerem thermischem Energieaufwand und mit geringerer CO₂ Emission hergestellt werden können, als Portlandzemente, bei denen die Phasen C₃S (3CaO·SiO₂, Tricalciumsilicat, „Alit“) und C₂S (2CaO·SiO₂, Dicalciumsilicat, „Belit“) die mineralogischen Hauptbestandteile der Klinker bilden. Die in Deutschland hergestellten Portlandzementklinker weisen mittlere Gehalte von ca. 63 Gew.-% C₃S und 16 Gew.-% C₂S auf (VDZ Zement-Taschenbuch 51. Ausgabe, Tafel I.3.1-2). Die Phase CA (CaO·Al₂O₃, Monocalciumaluminat) ist der mineralogische Hauptbestandteil der Tonerdezemente oder Calciumaluminatzemente, kurz CAC oder CA-Zemente nach DIN EN 14647. Der Gehalt an Monocalciumaluminat von Standard Tonerdezementen beträgt mindestens 40 Gew.-% (Friedrich W. Locher, Zement, Verlag Bau+Technik, 2000). Ein gemeinsames Brennen von C₄A₃\$ und dem im Vergleich zu C₂S sehr viel reaktiveren C₃S (Alit) ist praktisch ausgeschlossen, da die Bildung von Alit Temperaturen >1350°C erfordert, in denen der Anhydritanteil (CaSO₄) der CSA-Rohmischung und auch das gebildete C₄A₃\$ nicht mehr stabil sind.

[0010] In der Literatur zur Herstellung von CSA Klinkern wird der Temperaturbereich zur gleichzeitigen Maximierung der Bildung von C₄A₃\$ und C₂S (Belit), überwiegend zwischen 1250 – 1350°C angegeben. So nimmt man teilweise die geringe Reaktivität des C₂S in Kauf und versucht in anderen Fällen, mit verschiedenen Methoden und Zusätzen zur Rohmischung, aktivierend darauf einzuwirken. Da C₄A₃\$ selbst ab Temperaturen um 1330 – 1350°C instabil ist (Anhydrit zersetzt sich bereits bei

Temperaturen >1200 °C), sind an die Herstellung von CSA Klinkern hohe Anforderungen im Hinblick auf Zusammensetzung und Aufbereitung der Rohmaterialien, Prozesssteuerung und Maßnahmen zur Luftreinhaltung gestellt (Ivan Odler, Special Inorganic Cements, 2000; Luigi Buzzi et.al., a.a.O.).

[0011] Die Möglichkeit, CSA Zemente einerseits als Quell- oder Expansivzemente, andererseits aber auch als formstabile Spezialzemente mit steuerbaren Erstarrungs- und Erhärtungseigenschaften einsetzen zu können, lässt sich an einigen grundlegenden Hydratationsreaktionen der Phase $C_4A_3\$$ erläutern. In Tabelle 2 sind diese Reaktionen für das reine $C_4A_3\$$ dargestellt sowie für Mischungen aus $C_4A_3\$$ mit Calciumsulfat und Calciumoxid/Calciumhydroxid alleine und in Kombination.

[0012] Tabelle 2 Hydratationsreaktionen von $C_4A_3\$$

Nr.	Ausgangsstoffe				Produkte	Erstarren ¹⁾	Expansiv ²⁾
1	$C_4A_3\$$	+	18H	→	$C_4A\$H_{12} + 2AH_3$	lang	
2.1	$2C_4A_3\$ + 2C\$$	+	56H	→	$C_6A\$_3H_{32} + 4AH_3 + C_4A\H_{12}	kurz	-
2.2	$C_4A_3\$ + 2C\$$	+	38H	→	$C_6A\$_3H_{32} + 2AH_3$	lang	-
3	$C_4A_3\$ + 7CH$	+	24H	→	$C_3AH_6 + 2(C_3A \cdot 0.5C\$ \cdot 0.5CH \cdot 12H)$	sehr kurz	
4	$C_4A_3\$ + 8C\$ + 6C$	+	96H	→	$3C_6A\$_3H_{32}$	sehr kurz	+

¹⁾ US 2003 / 0183131 A1 ; ²⁾ Buzzi et.al., a.a.O.

[0013] Aus US 2003 / 0183131 A1 ist bekannt, dass ein Leim aus reinem $C_4A_3\$$ und Wasser (Tabelle 2, Nr.1) eine sehr langsame Erstarrungs- und Erhärtungscharakteristik aufweist. Als Hydratationsprodukte entstehen Monosulfat $C_4A\$H_{12}$ und Aluminiumhydroxid AH_3 . Bei Zusatz von steigenden Mengen Calciumsulfat (Anhydrit, Dihydrat etc.) bildet sich neben Monosulfat und Aluminiumhydroxid zunehmend festigkeitsbildendes Ettringit $C_6A\$_3H_{32}$ (Tabelle 2, Nr. 2.1), bis bei einem Molverhältnis $C\$: C_4A_3\$ = 2 : 1$ kein Monosulfat mehr auftritt und nur noch Ettringit und Aluminiumhydroxid vorliegt (Tabelle 2, Nr. 2.2). Bei weiter steigendem Molverhältnis $C\$: C_4A_3\$ = >2$ wird das Hydratationsprodukt zunehmend expansiv. Aus der DE 37 11 549 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Calciumsilicat-Gegenstands bekannt. Weiter wird die Verwendung des Calciumsilicat-Gegenstands in verschiedenen Anwendungsgebieten beschrieben, unter anderem als Baumaterial. Aus dem wissenschaftlichen Artikel "Solid-state synthesis of pure ye'elemite", Y. El Khessaimi et al. Journal of the European Ceramic Society 30 (2018) 3401-3411 ist eine

Verfahrensvorschrift zur Synthese einer reinen C_4A_3S -Phase sowie deren Charakterisierung bekannt.

[0014] Die Hydratation von Mischungen aus C_4A_3S und Calciumhydroxid oder Calciumoxid führt zu Hydrogranat C_3AH_6 und Afm – Phasen. In Tabelle 2, Nr. 3 ist ein Reaktionsbeispiel mit Calciumhydroxid dazu ausgeführt.

[0015] Durch gemeinsamen Zusatz von Calciumsulfat und Calciumoxid (oder Calciumhydroxid) lässt sich, entsprechend Tabelle 2, Nr.4, eine schnell erstarrende und erhärtende, ausschließlich Ettringit bildende, Mischung herstellen.

[0016] Die verschiedenen, bis heute technisch hergestellten Sulfobelit – Zementtypen, die neben C_4A_3S und Belit noch weitere Phasen in unterschiedlicher Menge enthalten können, lassen sich in 5 Kategorien unterteilen. In Tabelle 3 sind diese Kategorien, die das System der Belit-Sulfoaluminat-Ferrit Zemente im Wesentlichen charakterisieren (Ivan Odler a.a.O.) zusammengestellt.

[0017] Tabelle 3: Charakterisierung von handelsüblichen CSA Zementen

Kürzel	Zement-Benennung	Charakterisierung
SAB	Sulfoaluminat-Belit-	Hauptbestandteil Belit, CSA Gehalt rel. niedrig
SFAB	Sulfoferroaluminat-Belit-	SAB, teilweiser Ersatz von Al durch Fe
BSA	Belit-Sulfoaluminat-	Hauptbestandteil CSA, Belit-Anteil geringer
BSFA	Belit-Sulfoferroaluminat-	BSA, teilweiser Ersatz von Al durch Fe
BSAF	Belit- Sulfoaluminat-Ferrit	SAFB, hoher Fe Anteil im CSA, deutlicher Ferrit Gehalt

[0018] Der Stand der Technik stellt eine breite Palette CSA Zemente zur Verfügung, die eine C_4A_3S - Komponente enthalten und Belit als eine weitere, wesentliche Hauptkomponente.

[0019] Marktübliche CSA Zemente sind in der Regel als SAB/SAFB bis BSA/BSFA Varianten, entsprechend Tabelle 3 ausgeführt. Durch den Einsatz silikathaltiger Rohstoffe werden unterschiedliche Belit – Gehalte ermöglicht, die einerseits eine langsam verlaufende, langfristige Nacherhärtung sicherstellen und andererseits der Limitierung der maximal zu bildenden Ettringitmenge dienen. Beide Aspekte sind bei der Verwendung des CSA Zementes als Bindemittel in Mörteln und Betonen sinnvoll und absolut notwendig im Hinblick auf Dauerhaftigkeit und Raumbeständigkeit des erhärteten Zementes.

[0020] Unhydratisiert im erhärteten System verbliebene Reste an ettringitbildender Komponente können bei späterem Feuchtigkeits- oder Wasserzutritt, z.B. bei porösen

Systemen oder infolge von Mikrorissen, zu sekundärer Ettringitbildung und damit zur Schädigung des Form- oder Bauteils bis hin zu seiner vollständigen Zerstörung führen.

[0021] Diese Problematik wird deutlich, wenn man den Kristallwassergehalt von reinem Ettringit $C_6A_3H_{32}$ betrachtet, der 45,9 Gew.-% beträgt und damit einem W/Z- bzw. einem Wasser/Feststoff – Wert von 0,85 entspricht. In Mörtelrezepturen, bei denen dieser W/Z Wert üblicherweise wesentlich unterschritten wird, muss der Gehalt des Bindemittels an ettringitbildender Komponente, z.B. durch einen Gehalt an Belit, entsprechend limitiert werden, um ihre vollständige Hydratation zu gewährleisten.

[0022] In mehrkomponentigen bauchemischen Rezepturen, die neben CSA Zement auch Portlandzement und abgestimmte Calciumsulfatgehalte enthalten können, ist es dagegen wünschenswert, über ein Bindemittel zu verfügen, das einen möglichst hohen Gehalt an hydraulisch aktiver, ettringitbildender Phase aufweist und keine limitierenden, hydraulisch wenig- oder inaktiven Komponenten enthält.

[0023] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen solchen CSA Zement, mit einem hohen Gehalt an wirksamer Phase C_4A_3 , bei geringen Anteilen an hydraulisch wenig- und unreaktiven Phasen, insbesondere für die Verwendung in der Bauchemie zur Verfügung zu stellen. Der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement weist nur geringe Anteile an wenig- oder nichtreaktiven Phasen auf und kann deshalb in bauchemischen Rezepturen in niedrigeren Mengen eingesetzt werden als ein CSAB Zement, der wesentliche Anteile an gering- bis unreaktivem Belit enthält. Dieser Vorteil wirkt sich in verschiedener Hinsicht positiv aus, beispielhaft sei an dieser Stelle auf die Verringerung des erforderlichen Lagervolumens hingewiesen.

[0024] Der erfindungsgemäße CSA Zement weist nur geringe Gehalte an anderen, hydraulisch hoch reaktiven Phasen wie z.B. Calciumaluminat ($C_{12}A_7$, C_3A , CA) oder auch CaO und/oder $Ca(OH)_2$ auf, die unter bestimmten Umständen störende Einflüsse auf die C_4A_3 Hydratation ausüben könnten. Damit wird zum einen eine hohe Gleichmäßigkeit und zum anderen eine hohe Wirksamkeit der hydraulischen Komponente erreicht, was insbesondere in der Bauchemie von hohem Interesse ist.

[0025] Aus Tabelle 1 wird zudem deutlich, dass der erfindungsgemäße CSA Zement sowohl im Hinblick auf seinen spezifischen Energiebedarf in kJ/kg als auch im Hinblick auf den spezifischen CO_2 Ausstoß in kg/kg erzeugtem Klinker im Vergleich zu höher Belit- haltigen CSA Zementen unter Kosten- und Umweltgesichtspunkten erhebliche Vorteile aufweist. Der spezifische Energiebedarf zur Erzeugung von C_4A_3 liegt um ca. 40% niedriger, der spezifische CO_2 Ausstoß um mehr als 50% niedriger als der bei der Erzeugung von Belit.

[0026] Die Erfindung betrifft neben bauchemischen Rezepturen und der Verwendung des erfindungsgemäßen CSA Zementes als Bindemittelkomponente in Rezepturen der bauchemischen Industrie auch weitere Einsatzgebiete für CSA Zemente, bei denen der Zusatz an hochwirksamer Komponente $C_4A_3\$$ von Vorteil ist, wie z. B.

schwindkompensierte Systeme oder Immobilisierung von Schadstoffen und Schwermetallen oder Beschichtungen und Coatings.

[0027] Der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement enthält mindestens 90 Gew.-% $C_4A_3\$$ in kristalliner oder amorpher Form oder als Mischung aus kristallinen und amorphen Anteilen, wobei er eine spezifische Mahlfineinheit nach Blaine von 3500 cm^2/g , vorzugsweise von 4000 cm^2/g , vorzugsweise von 4500 cm^2/g , bis 6250 cm^2/g , vorzugsweise bis 6000 cm^2/g , vorzugsweise bis 5750 cm^2/g , vorzugsweise bis 5500 cm^2/g , aufweist. Der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement weist weiter höchstens 0,5 Gew.-% Freikalk, berechnet als CaO, und/oder höchstens 0,5 Gew.-% C_3A , und/oder höchstens 2,0 Gew.-% Mayenit berechnet als $C_{12}A_7$, und/oder höchstens 10,0 Gew.-% Krotit berechnet als CA, und des Weiteren zwischen 0,5 und 10 Gew.-% C_4AF und dessen Mischkristalle $C_6A_{3-x}F_x$ mit $1 \leq x \leq 3$, und/oder zwischen 0,5 und 10 Gew.-% Belit berechnet als C_2S , und/oder mindestens 0,5 Gew.-% Krotit berechnet als CA auf. Der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement weist hierdurch vorteilhafte Verarbeitungs- und Festigkeitseigenschaften auf.

[0028] Vorteilhafterweise enthält der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement höchstens 99,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 99 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 98 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 97 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 96 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 95 Gew.-% $C_4A_3\$$. Hierdurch wird die Herstellung bei weiterhin vorteilhaften Verarbeitungs- und Festigkeitseigenschaften vereinfacht.

[0029] Vorteilhafterweise enthält der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement höchstens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,1 Gew.-%, Freikalk berechnet als CaO.

[0030] Vorteilhafterweise enthält der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement höchstens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,1 Gew.-%, C_3A .

[0031] Vorteilhafterweise enthält der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement höchstens 1,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,5 Gew.-%, Mayenit berechnet als $C_{12}A_7$.

[0032] Vorteilhafterweise enthält der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement höchstens 7,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 5,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 2,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-%, Krotit berechnet als CA.

[0033] Vorteilhafterweise enthält der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement höchstens 7,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 5,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 2,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-%, C_4AF und dessen Mischkristalle $C_6A_{3-x}F_x$ mit $1 \leq x \leq 3$.

[0034] Vorteilhafterweise enthält der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement höchstens 7,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 5,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 2,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-%, Belit berechnet als C_2S .

[0035] Vorteilhafterweise enthält der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%, Krotit berechnet als CA .

[0036] Vorteilhafterweise enthält der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%, C_4AF und dessen Mischkristalle $C_6A_{3-x}F_x$ mit $1 \leq x \leq 3$.

[0037] Vorteilhafterweise enthält der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%, Belit berechnet als C_2S .

[0038] Vorteilhafterweise enthält der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement eines oder mehrere der folgenden weiteren Elemente: Si, Na, K, Mg, Sr, Ba, Ti, Zr, V, P, Cr, Mn, Zn. Die Elemente können in Reinform und/oder in Form ihrer Oxide in verschiedenen Oxidationsstufen und/oder in Form anderer Verbindungen enthalten sein. Zusätzlich oder alternativ können auch andere Übergangsmetalle in Reinform und/oder in Form ihrer Oxide in verschiedenen Oxidationsstufen und/oder in Form anderer Verbindungen enthalten sein.

[0039] Die Mineralphasen können im erfindungsgemäßen Calcium-Sulfoaluminat – Zement neben der kristallinen Form anteilig auch in kryptokristalliner und amorpher Form, oder als Mischungen aus kristallinen, kryptokristallinen und/oder amorphen Formen vorhanden sein. Bei der Angabe von Phasengehalten in Gew.-% sind deren amorphe Anteile gleicher chemischer Zusammensetzung mit umfasst.

[0040] Es ist bekannt, dass innerhalb des Kristallgitters der Calciumaluminat (CA , CA_2 , C_3A , $C_{12}A_7$) und Calcium-Sulfoaluminat (C_4A_3S) ein Ersatz von Al^{3+} durch Fe^{3+} erfolgen kann. Derartige Mischkristallbildungen von Fe^{3+}/Al^{3+} sind bei Benennung der Mineralphasen ausdrücklich miteingeschlossen, aber in der formalen Darstellung der Komponenten nicht explizit kenntlich gemacht.

[0041] Eine eigenständige Erfindung stellt die Verwendung des vorliegend beschriebenen erfindungsgemäßen Calcium-Sulfoaluminat Zements als Bindemittelkomponente in Rezepturen der bauchemischen Industrie dar.

[0042] Eine weitere eigenständige Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Calcium-Sulfoaluminat Zements mit mindestens 90 Gew.-% C_4A_3S in kristalliner oder amorpher Form oder als Mischung aus kristallinen und amorphen Anteilen und einer spezifischen Mahlfeinheit nach Blaine zwischen $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ und $6250\text{ cm}^2/\text{g}$ dar, wobei zur Herstellung des Calcium-Sulfoaluminat Zements eine Mischung aus Rohmaterialien verwendet wird, die zwischen 41 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 42,5 und 50 Gew.-%, Al_2O_3 und zwischen 34 und 41 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 35 und 40 Gew.-%, CaO und zwischen 11 und 19 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 12 und 18 Gew.-%, SO_3 enthält, sowie zwischen 0,1 und 3 Gew.-% SiO_2 und/oder zwischen 0,1 und 1 Gew.-% Fe_2O_3 und/oder zwischen 0,05 und 2,5 Gew.-% TiO_2 und/oder zwischen 0,05 und 2,5 Gew.-% ZnO, wobei das Verfahren weiter die Schritte umfasst Brennen der Mischung aus Rohmaterialien bei einer Brenntemperatur von wenigstens 1150°C und vermahlen der Rohmaterialien in eine Mischung aus Rohmaterialien mit einer spezifischen Mahlfeinheit nach Blaine zwischen $3500\text{ cm}^2/\text{g}$ und $6000\text{ cm}^2/\text{g}$.

[0043] Vorzugsweise enthält bei diesem Verfahren die Mischung aus Rohmaterialien zwischen 0,1 und 2,5 Gew.-%, SiO_2 und/oder zwischen 0,1 und 0,7 Gew.-%, Fe_2O_3 und/oder zwischen 0,05 und 2,1 Gew.-%, TiO_2 und/oder zwischen 0,05 und 2,4 Gew.-%, ZnO.

[0044] Vorzugsweise umfasst das Verfahren die Schritte, Brennen der Mischung aus Rohmaterialien bei einer Brenntemperatur von wenigstens 1175°C , vorzugsweise von wenigstens 1200°C , vorzugsweise von wenigstens 1225°C , und höchstens 1350°C , vorzugsweise von wenigstens 1325°C , vorzugsweise von wenigstens 1300°C , und/oder vermahlen der Rohmaterialien in eine Mischung aus Rohmaterialien mit einer spezifischen Mahlfeinheit nach Blaine von $4000\text{ cm}^2/\text{g}$, vorzugsweise $4500\text{ cm}^2/\text{g}$, bis $5500\text{ cm}^2/\text{g}$, wobei die Mahlung vorzugsweise in einer Kugelmühle durchgeführt wird, vorzugsweise in zwei Schritten, wobei in den beiden Schritten unterschiedliche Mahlkörper in der Kugelmühle verwendet werden.

[0045] Beispiel 1

[0046] Unter Verwendung der Ausgangsmaterialien: calc. Bauxit, Kalkstein, Calciumsulfat und calc. Alumina, wurden 7 homogene Mischungen mit einer spez.

Mahlfeinheit nach Blaine von ca. 5000 cm²/g hergestellt. Die jeweilige chemische Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien ist in Tabelle 4 angegeben.

[0047] Die Mischung 7 enthielt zusätzlich die pulverförmige Reinststoffkomponente ZnO als Mineralisator. Die jeweiligen Mengen an Ausgangsmaterialien zur Herstellung der 7 Mischungen sind in Tabelle 5 angegeben. Die jeweilige chemische Zusammensetzung der 7 Mischungen ist in Tabelle 6 angegeben.

[0048] Tabelle 4: Chemische Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Rohmaterial	Calc. Bauxit	Kalkstein	Calciumsulfat	Calc. Alumina
L.o.i.	0,21	43,72	10,85	0,14
SiO ₂	5,13	0,19	0,27	0,02
Al ₂ O ₃	88,52	0,04	0,35	99,86
TiO ₂	4,45	0,01	0,01	0
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃	1,12	0,04	0,07	0,03
CaO	0	55,77	40,49	0
MgO	0,29	0,43	0,11	0,03
K ₂ O	0,54	0,03	0,03	0,01
Na ₂ O	0,01	0	0	0,1
SO ₃	0,03	0,05	47,79	0,03
Summe	100,31	100,29	99,98	100,23
alle Daten in Gew.-%				

[0049] Tabelle 5: Zusammensetzung von 7 Rohmischungen

Mischung	1	2	3	4	5	6	7
Calc. Bauxit	-	30,4	39,2	20,5	-	-	-
Kalkstein	34,4	38,6	40,2	36,9	33,3	33,3	34,4
Calciumsulfat	24,6	21,5	20,6	22,1	26,7	30,0	24,0
Calc. Alumina	41,0	9,5	-	20,5	40,0	36,7	40,0
ZnO	-	-	-	-	-	-	1,6
alle Daten in Gew.-%							

[0050] Tabelle 6: Chemische Analyse (glühverlustfrei) der Rohmischungen nach Tabelle 5

Mischung	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	0,2	1,9	2,5	1,3	0,2	0,2	0,1
Al ₂ O ₃	49,9	44,4	42,5	46,4	47,5	45	47,2
TiO ₂	0,0	1,6	2,1	1,1	0,0	0,0	0,0
Fe ₂ O ₃	0,1	0,5	0,6	0,4	0,1	0,1	0,1
CaO	35,5	38,3	39,5	37,2	36,3	37,1	35,7
SO ₃	13,9	12,9	12,5	13,0	15,6	17,4	13,8
ZnO	-	-	-	-	-	-	2,31
Summe	99,6	99,6	99,7	99,4	99,7	99,8	99,21
alle Daten in Gew.-%							

[0051] Aus Teilmengen jeder der 7 Mischungen wurden Pellets gepresst und jeweils 1 Stunde lang bei 1250°C gebrannt. Danach wurden sie dem Ofen entnommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut auf die Ausgangsfeinheit gemahlen. An diesen Materialien wurde eine quantitative XRD Analyse mit der Rietveldmethode durchgeführt und danach die gesamte Probe noch einmal eine Stunde lang bei gleicher Temperatur gebrannt. Nach dem Abkühlen und erneutem Aufmahlen wurde an diesen Proben wiederum eine XRD – Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengestellt.

[0052] Tabelle 7: Mineralogische Analysen der Mischungen 1 – 7 (Brand bei 1250 °C)

Mischung	1	2	3	4	5	6	7
Ye'elimite (C ₄ A ₃ \$)	94,3	93,7	91,3	95,3	91,0	92,3	98,5
Anhydrit (C\$)	0,8	-	-	0,4	3,7	6,8	-
Perowskit (CT)	-	3,1	3,2	1,6	-	-	-
Krotit (CA)	4,4	-	-	-	3,9	-	0,4
Mayenit (C ₁₂ A ₇)	0,4	-	0,5	-	1,3	-	-
Freikalk (CaO)	-	0,1	-	-	-	0,8	-
Belit (C ₂ S _{α,β})	0,1	3,1	5,0	2,3	0,1	0,1	-
Gehlenit (C ₂ AS)	-	-	-	0,4	-	-	-
Gahnit (ZnAl ₂ O ₄)	-	-	-	-	-	-	1,1
alle Daten in Gew.-%							

[0053] Tabelle 7 zeigt, dass der angestrebte Ye'elimite Gehalt von > 90 Gew.-% unter den genannten Bedingungen mit den verwendeten Rohmaterialien in allen 7 Mischungen vorliegt.

[0054] Aus den sieben so erhaltenen Klinkern wurden die Proben 1, 5, 6 und 7 ausgewählt, jeweils 2 Minuten in einer Scheibenschwingmühle mit Achateinsatz bei 700 U/min ohne Zusätze auf eine Feinheit $5000 \text{ cm}^2/\text{g} \pm 250 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine aufgemahlen und anschließend im Wärmeflusskalorimeter bei 20°C mit einem W/Z von 0,50 für 50 h hydratisiert. Die gemessenen Wärmeflusskurven sind in Figur 1 wiedergegeben.

[0055] Figur 1 zeigt einen Vergleich der Wärmeflusskurven der Mischungen 1, 5, 6 und 7. Alle im Kalorimeter untersuchten Mischungen weisen nach dem Anmachen eine lange dormante Periode von mindestens 2,5 h auf und zeigen ein ausgeprägtes Wärmeflussmaximum. Mischung 7 zeigt im Vergleich zu den Wärmeflusskurven der Mischungen 1, 5 und 6 eine deutlich längere offene Zeit im Zementleim von ca. 7,5 h. Gleichzeitig weist Mischung 7 eine homogene Hydratationsreaktion auf.

[0056] Beispiel 2

[0057] Für einen Brennversuch im halbtechnischen Maßstab wurde die Rohmischung entsprechend der chemischen Zusammensetzung von Mischung 7 in Tabelle 6 ausgewählt und unter der Bezeichnung „R-BC7“ aus neuen Rohmaterialien hergestellt. Die chemischen Zusammensetzungen dieser Rohmaterialien sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die prozentuale Zusammensetzung der Rohmischung R-BC7 gibt Tabelle 9 wieder.

[0058] Tabelle 8: Chemische Charakterisierung der Rohstoffe für Mischung R-BC7

Rohmaterial	Anhydrit	calc. Alumina	Kalkstein	Kalkhydrat
L.O.I.	3,37	0,71	43,57	24,29
SiO ₂	0,74	0,01	0,26	1,94
Al ₂ O ₃	0,05	99,03	0,09	0,57
Fe ₂ O ₃	0,05	0,01	0,01	0,25
CaO	40,30	0,03	55,32	71,51
MgO	0,74	0,06	0,68	0,96
SO ₃	54,29	0,00	0,00	0,25
K ₂ O	0,02	0,00	0,00	0,10
Na ₂ O	0,06	0,16	0,03	0,04
P ₂ O ₅	0,02	0,00	0,02	0,01
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,02
Mn ₂ O ₃	0,01	0,00	0,00	0,02

SrO	0,33	0,00	0,03	0,04
ZnO	0,01	0,01	0,00	0,01
Summe	99,99	100,02	100,01	100,01
alle Daten in Gew.-%				

[0059] Tabelle 9: Prozentuale Zusammensetzung der Rohmischung R-BC7

calc. Alumina	39,7
Kalkstein	27,8
Kalkhydrat	9,5
Anhydrit	21,0
ZnO	2,0
alle Daten in Gew.-%	

[0060] Mit Hilfe eines Granuliertellers wurden Granalien der Rohmischung R-BC7 mit einem mittleren Durchmesser von 10 mm hergestellt. Der als Rohmischungskomponente eingesetzte Kalkhydratanteil diente der Verbesserung der Granulierbarkeit.

[0061] Die Granalien wurden einem mit Schweröl befeuerten Technikums – Drehofen von 7 m Länge und einem Innendurchmesser von 50 cm aufgegeben. Der Ofen wurde mit 1,5 Umdrehungen/min gefahren. Die Brenntemperatur in der Sinterzone wurde im Mittel bei 1270°C gehalten. Die Verweilzeit des Brennguts in der Sinterzone betrug 30 – 40 Minuten.

[0062] Nach dem Abkühlen wurde der erfindungsgemäße Klinker K-BC7 in zwei Stufen gemahlen. Die erste Mahlung erfolgte in einer Kugelmühle mit Kugelfüllung, die zweite Mahlung in einer Kugelmühle mit zylindrischen Mahlkörpern. Die Vermahlung des Klinkers erfolgte ohne weitere Zusätze. Die Zielfeinheit betrug 5000 cm²/g nach Blaine. Insgesamt wurden mehrere 100 kg des erfindungsgemäßen CSA Zements mit der Bezeichnung BC7 aus dem erfindungsgemäßen Klinker K-BC7 hergestellt.

[0063] In Tabelle 10 ist die chemische Analyse des erfindungsgemäßen CSA – Zements mit der Bezeichnung BC7 aus der Mahlung des Klinkers K-BC7 wiedergegeben. Als Vergleichsdaten sind die chemischen Analysen von Stichproben der beiden handelsüblichen CSA – Zemente „Alipre“ (Fa. Italcementi) und „Next Base“ (Fa. Buzzi Unicem) dargestellt.

[0064] Tabelle 10: Chemische Analysen des erfindungsgemäßen CSA Zementes BC7 und zweier handelsüblicher Vergleichs – Produkte

Zement	Prüfparameter	„Alipre“ (Fa.	„Next Base“ (Fa. Buzzi	„BC7“ (Calucem)
--------	---------------	------------------	---------------------------	--------------------

		Italcementi)	Unicem)	
Chemische Zusammensetzung (Gew.- %)	L.o.i.	0,52	1,43	0,06
	SiO ₂	8,83	10,52	0,59
	Al ₂ O ₃	31,23	29,43	47,20
	TiO ₂	0,43	1,49	0,02
	MnO	0,17	0,04	0,00
	Fe ₂ O ₃	1,50	3,00	0,05
	CaO	40,18	41,68	36,90
	MgO	4,28	2,51	0,49
	K ₂ O	0,50	0,39	0,01
	Na ₂ O	0,81	0,37	0,00
	SO ₃	11,37	9,24	12,90
	P ₂ O ₅	0,12	0,00	0,01
	ZnO	0,00	0,00	1,90
	Summe	99,94	100,10	100,12
Siebrückstand (Gew.- %)	90µm	0,0	1,4	4,2
Feinheit	Blaine (cm ² /g)	4700	4600	5210

[0065] Die mineralogische Zusammensetzung des erfindungsgemäßen CSA Zementes BC7 ist in Tabelle 11 wiedergegeben. Diesen Werten sind Stichprobenanalysen der handelsüblichen Calcium-Sulfoaluminat Zemente „Alipre“ (Fa. Italcementi) und „Next Base“ (Buzzi Unicem) gegenübergestellt.

[0066] Die beiden CSA – Zemente „Alipre“ und „Next Base“ weisen einen C₄A₃\$ Gehalt von unter 90 Gew.-% auf und einen Belit (C₂S_{α,β})-Gehalt von 11,80 Gew.-% („Alipre“) bzw. 17,70 Gew.-% („Next Base“).

[0067] Der erfindungsgemäße CSA – BC7 weist einen C₄A₃\$ Gehalt von 94,5 Gew.-% und einen Belit (C₂S_{α,β})-Gehalt von 2,0 Gew.-%. Schnell erstarrende Phasen, wie C₁₂A₇ sind nicht, bzw. nur in Spuren vorhanden.

[0068] Alle Phasengehalte wurden mit der Rietveldsoftware HighScore Plus, Version 4.6a der Firma PANalytical B.V., Almelo, Niederlande, bestimmt. Zur Analyse wurde ein Panalytical Cubix Röntgendiffraktometer mit schnellem Xcelerator Detektor verwendet.

[0069] Tabelle 11: Mineralogische Analysen des erfindungsgemäßen CSA Zementes BC7 und zweier handelsüblicher CSA Zemente

CSA Zement	„Alipre“ (Fa. Italcementi)	„Next Base“ (Fa. Buzzi Unicem)	Erfindungsgemäßer CSA – BC7 (Calucem)
C_4A_3S	69,2	61,9	94,5
α - C_2S	4,2	11,3	0,8
β - C_2S	7,6	6,4	1,2
C_3S	0,7	4,4	1,0
C_3MS_2	2,1	5,3	-
C_2AS	2,3	4	-
$3C_2S_3 \cdot C_3S \cdot CaF_2$ (Ellastadite-Fluor)	5,3	-	-
CT	0	3,9	-
C_3FT	3,7	1,1	-
MgO	4,1	1,7	-
CA	-	-	1,1
$C_{12}A_7$	0,8	0	0,3
ZnA (Gahnit)		-	1,1
alle Daten in Gew.-%			

[0070] Für den erfindungsgemäßen Zement BC7 sowie die Vergleichsproben „Alipre“ und „Next Base“ wurden nach EN 14647 der Wasseranspruch zum Erreichen der Normsteife, die Erstarrungszeit am Leim, sowie die Druckfestigkeitsentwicklung am Normmörtel nach 24 Stunden bestimmt.

[0071] Nach EN 14647 wird zur Bestimmung der Normsteife und des dafür erforderlichen Wasseranspruchs das Prüfverfahren der EN 196-3 angewandt. Die Bestimmung der Druckfestigkeit nach EN 14647 erfolgte an einem Normmörtel, der bei einem Normsandgehalt von 1350 g, 500 g Zement und 200 g Wasser enthält (W/Z = 0,40). Die Ergebnisse der Prüfungen des Wasseranspruchs und des Erstarrungsverhaltens an Leim sowie die Druckfestigkeitsprüfungen sind in Tabelle 12 dargestellt.

[0072] Tabelle 12: Ergebnisse der Erstarrungsprüfung und der Festigkeitsprüfung

Prüfparameter		„Alipre“ (Fa. Italcementi)	„Next Base“ (Fa. Buzzi Unicem)	Erfindungsgemäßer CSA – BC7 (Calucem)
Erstarren Leim	Wasserbedarf (%)	32,0	32,0	28,0

	EA (h:min)	0:09	0:17	1:45
	EE (h:min)	0:12	0:20	2:30
Druckfestigkeit	24h (MPa)	25	6	44

EA = Erstarrungsanfang; EE = Erstarrungsende

[0073] Die handelsüblichen Vergleichszemente zeigen beide ein rasches Erstarren am Zementleim von 9 Minuten („Alipre“) bzw. 17 Minuten („Next Base“), bei einem Wasseranspruch von 32%.

[0074] Der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement BC7 weist dagegen bei einem geringeren Wasserbedarf von 28% eine deutlich längere Erstarrungs-Charakteristik im Leim auf. Die Werte für den Wasserbedarf und die Erstarrungs-Charakteristik im Leim sind eher mit den Werten von Portland- und Tonerdezementen vergleichbar. Der „Alipre“ Vergleichszement zeigt mit 9 Minuten Erstarrungsbeginn die kürzeste Verarbeitungszeit.

[0075] Nach 24h liegt die Druckfestigkeit des „Next Base“ bei 6 MPa und die des „Alipre“ bei 25 MPa. Der erfindungsgemäße Calcium-Sulfoaluminat Zement BC7 weist demgegenüber nach 24h bereits eine Druckfestigkeit von 44 MPa auf und hat damit eine annähernd doppelt so hohe Festigkeit, wie das handelsübliche Vergleichsmuster „Alipre“.

[0076] **Beispiel 3**

Mit dem erfindungsgemäßen CSA Zement BC7 wurden unterschiedliche bauchemische Mischungen als selbstverlaufende Spachtelmasse hergestellt, unter Verwendung branchenüblicher Bindemittelbestandteile, Additive und Füllstoffe, wie sie für Produkte im Bereich Fliesenkleber, Ausgleichsmassen, Spachtelmassen und Reparaturmörtel typisch sind.

[0077] Unter den bauchemischen Rezepturen ist die selbstverlaufende Spachtelmasse ein besonders anspruchsvolles Produkt. Einerseits soll diese einen guten bis sehr guten Verlauf über die Verarbeitungszeit von 30 min besitzen, andererseits muss sie eine hohe Frühfestigkeit und schnelle Begehbarkeit gewährleisten. In der Regel weisen die qualitativ hochwertigen selbstverlaufenden Spachtelmassen einen hohen Gehalt an Calcium-Sulfoaluminat Zement auf.

[0078] Die Zusammensetzungen der verschiedenen Rezepturen sind in Tabelle 13 vollständig wiedergegeben. Die Rezepturbestandteile werden dabei unterteilt in „Bindemittel“, „Additive I und II“ und „Füllstoffe“. Jede der Grundrezepturen wurde mit dem erfindungsgemäßen Calcium-Sulfoaluminat Zement BC7 ausgeführt. Den beiden Rezepturen mit erfindungsgemäßigem CSA – Zement BC7-1 und BC7-2 sind Rezepturen

mit den handelsüblichen Vergleichszementen „Alipre“ (Fa. Italcementi) und „Next Base“ (Fa. Buzzi Unicem) gegenübergestellt. Rezeptur BC7-1 enthält 19,66 Gew.-% des erfindungsgemäßen CSA – Zements BC7. In Rezeptur BC7-2 wurde der BC7 – Gehalt auf 14,74 Gew.-% verringert und die Rezeptur mit Kalksteinmehl (F2) auf 100% aufgefüllt.

[0079] Die vier Mischungen wurden jeweils über einen Zeitraum von 30 Minuten nach ihrer Herstellung durch das Messen der Ausbreitmaße a_5 , a_{15} und a_{30} auf ihre Konsistenz, sowie an Normenprismen 4 cm x 4 cm x 16 cm auf ihre Druckfestigkeitsentwicklung nach 4 h, 6 h und 24 h geprüft. Im Folgenden werden die in der Tabelle 13 verwendeten Begriffe und Abkürzungen erläutert.

[0080] Unter „Bindemittel“ werden die Rezepturanteile: Portlandzement (OPC) Milke Premium CEM I 52,5 R, Fa. HeidelbergCement AG, Calcium-Sulfoaluminat Zement (CSA) und Calciumsulfat (C\$) Anhydrit – Micro A, Fa. Casea verstanden.

[0081] Als „Additive I“ sind die Zusätze mit primär verzögernder und beschleunigender Wirkung bezeichnet: Weinsäure L(+) p.a. (WS), Fa. HARKE Chemicals GmbH und Lithiumcarbonat rein. (LiC), Fa. Merck Art.-Nr. 5670.

[0082] „Additive II“ sind diejenigen Zusätze, die primär Einfluss auf die Konsistenz der Mischung ausüben: Verflüssiger ViscoCrete-225 P (VF), Fa. SIKA; Celluloseether Culminal MHPC-500 PF (CE), Fa. Ashland; und Entschäumer Agitan P 801 (ES), Fa. Münzing Chemie GmbH, Redispergierbares Polymer Pulver (RPP) ELOTEX FL 2280, Fa. Akzo Nobel Chemicals AG.

[0083] Als Füllstoffe (F) sind inerte, nicht an den hydraulischen Reaktionen beteiligte Materialien bezeichnet. In den Beispielen wurden Quarzsand F34 (F1), Fa. Quarzwerke GmbH und Kalksteinmehl 40GU (F2), Fa. Omya GmbH eingesetzt.

[0084] In der Tabelle 13 angegebene Prozentwerte beziehen sich auf den prozentualen Anteil einer Komponente am Gesamtgewicht der Mischung.

[0085] Alle bauchemischen Mischungen wurden mit einem konstanten Wasser/Feststoffwert (W/F-Wert) von 0,21 angemacht.

[0086] Die Prüfung des Ausbreitmaßes erfolgte in der Weise, dass jeweils 2000 g der trockenen Rezepturmischung exakt eingewogen und in einem Mörtelmischer nach EN 196 mit 420 g entmineralisiertem Wasser 30 Sekunden auf Stufe I und danach 90 Sekunden auf Stufe II angemischt wurden. Das Anmachwasser wurde dazu im Mischtroge vorgelegt und anschließend die Trockenmischung zugegeben. Die erhaltene gießfähige Mischung wurde sofort auf 3 Auslaufringe, d.h. ringförmige Aluminiumgefäße von 35 mm Höhe und einem inneren Durchmesser von 68 mm, verteilt, die zentriert auf

3 mit konzentrischen Graduierungen versehenen, exakt waagrecht ausgerichteten, trockenen Ausbreitplatten aus Plexiglas angeordnet waren. 5 Minuten nach Mischbeginn wurde der erste Ring angehoben und der Durchmesser der kreisförmig verlaufenen Masse als Mittelwert aus zwei senkrecht zueinanderstehenden Messungen mit dem Messschieber, als a_5 Wert ermittelt. In gleicher Weise wurde nach 15 und 30 Minuten mit den beiden anderen Ringen verfahren und die Werte a_{15} und a_{30} ermittelt.

[0087] Zur Ermittlung der Druckfestigkeit nach 4, 6 und 24 h wurden die bauchemischen Mischungen in gleicher Weise hergestellt und die gießfähigen Materialien nach Mischende ohne zusätzliche Verdichtungsmaßnahmen in Prismenformen nach EN 196 eingefüllt. Die Formen wurden entsprechend EN 196 gelagert und die Prismen normgemäß zu den vorgesehenen Terminen geprüft.

[0088] Tabelle 13: Selbstverlaufende Spachtelmassen mit verschiedenen Calcium-Sulfoaluminat Zementen

Zement	„Alipre“	„Next Base“	BC7-1	BC7-2
Rezeptur				
CSA (%)	19,66	19,66	19,66	14,74
OPC (%)	4,91	4,91	4,91	4,91
C\$ (%)	4,91	4,91	4,91	4,91
Summe Bindemittel	29,49	29,49	29,49	24,57
Additive I				
WS (%)	0,13	0,13	0,13	0,13
LiC (%)	0,29	0,29	0,29	0,29
Additive II				
VF (%)	0,10	0,10	0,10	0,10
CE (%)	0,07	0,07	0,07	0,07
ES (%)	0,14	0,14	0,14	0,14
RPP (%)	0,98	0,98	0,98	0,98
Füllstoffe				
F1 (%)	40,54	40,54	40,54	40,54
F2 (%)	28,26	28,26	28,26	33,17
W/F - Wert	0,21	0,21	0,21	0,21
Ausbreitmaß				
a_5 (mm)	245	232	245	242
a_{15} (mm)	246	232	240	245
a_{30} (mm)	250	236	235	245

Druckfestigkeit				
4 h (MPa)	15,3	13,9	17,8	14,3
6 h (MPa)	17,5	15,3	22,2	17,1
24 h (MPa)	26,3	21,2	33,9	27,1

[0089] Aus Tabelle 13 wird deutlich, dass alle selbstverlaufenden Spachtelmassen einen sehr guten Verlauf über 30 min besitzen. Die Spachtelmasse BC7-1 mit 19,66% erfindungsgemäßem Calcium-Sulfoaluminat Zement BC7 zeigt nach 4 h, 6 h und 24 h deutlich höhere Druckfestigkeiten im Vergleich zu den Spachtelmassen mit 19,66% „Alipre“ und 19,66% „Next Base“. Die Spachtelmasse BC7-2 mit nur 14,74% erfindungsgemäßem Calcium-Sulfoaluminat Zement BC7 liegt überraschender Weise auf dem Festigkeitsniveau der Vergleichsrezepturen „Alipre“ und „Next Base“ mit 19,66% Zementgehalt.

[0090] Der Calcium-Sulfoaluminat Zement kann insbesondere höchstens 97 Gew.-%, $C_4A_3\$$ mindestens 1 Gew.-% Belit berechnet als C_2S und mindestens 0,5 Gew.-% Krotit, berechnet als CA enthalten.

[0091] Der Calcium-Sulfoaluminat Zement kann insbesondere höchstens 97 Gew.-%, $C_4A_3\$$ mindestens 1 Gew.-% Belit berechnet als C_2S und mindestens 0,5 Gew.-% Krotit, berechnet als CA und mindestens 0,1 Gew.-% höchstens 2,0 Gew.-%, insbesondere höchstens 1,0 Gew.-%, insbesondere höchstens 0,5 Gew.-% Mayenit, berechnet als C12A7 enthalten.

[0092] Der Calcium-Sulfoaluminat Zement kann insbesondere höchstens 97 Gew.-%, $C_4A_3\$$ mindestens 1,5 Gew.-% Belit berechnet als C_2S und mindestens 0,5 Gew.-% Krotit, berechnet als CA enthalten.

[0093] Der Calcium-Sulfoaluminat Zement kann insbesondere höchstens 97 Gew.-%, $C_4A_3\$$ mindestens 1,5 Gew.-% Belit berechnet als C_2S und mindestens 0,5 Gew.-% Krotit, berechnet als CA und mindestens 0,1 Gew.-% höchstens 2,0 Gew.-%, insbesondere höchstens 1,0 Gew.-%, insbesondere höchstens 0,5 Gew.-% Mayenit, berechnet als C12A7 enthalten.

[0094] Erfindungsgemäß ist auch ein Calcium-Sulfoaluminat Zement bzw. dessen Herstellung gemäß einer oder mehrere der nachfolgenden Klauseln:

Klauseln:

- 1 Calcium-Sulfoaluminat Zement dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 90 Gew.-% $C_4A_3\$$ in kristalliner oder amorpher Form oder als Mischung aus kristallinen und amorphen Anteilen, enthält, wobei er eine spezifische Mahlfineinheit nach Blaine von 3500 cm^2/g , vorzugsweise von 4000 cm^2/g , vorzugsweise von 4500 cm^2/g , bis 6250 cm^2/g , vorzugsweise bis 6000 cm^2/g , vorzugsweise bis 5750 cm^2/g , vorzugsweise bis 5500 cm^2/g , aufweist.
- 2 Calcium-Sulfoaluminat Zement dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 90 Gew.-% und höchstens 97 Gew.-%, $C_4A_3\$$ in kristalliner oder amorpher Form oder als Mischung aus kristallinen und amorphen Anteilen, enthält, wobei er eine spezifische Mahlfineinheit nach Blaine von 3500 cm^2/g bis 6250 cm^2/g aufweist, wobei er weiter mindestens 1 Gew.-% Belit berechnet als C_2S enthält.
- 3 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach Klausel 1, dadurch gekennzeichnet, dass er höchstens 99,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 99 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 98 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 97 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 96 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 95 Gew.-% $C_4A_3\$$ enthält.
- 4 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach einer der Klauseln 1 bis 3 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass er höchstens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,1 Gew.-%, Freikalk berechnet als CaO enthält.
- 5 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach einer der Klauseln 1 bis 4 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass er höchstens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,1 Gew.-%, C_3A enthält.
- 6 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach einer der Klauseln 1 bis 5 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass er höchstens 2,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,5 Gew.-%, Mayenit berechnet als $C_{12}A_7$ enthält.

7 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach einer der Klauseln 1 bis 6 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass er höchstens 10,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 7,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 5,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 2,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-%, Krotit berechnet als CA enthält.

8 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach einer der Klauseln 1 bis 7 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass er höchstens 10,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 7,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 5,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 2,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-%, C₄AF und dessen Mischkristalle C₆A_{3-x}F_x mit $1 \leq x \leq 3$ enthält.

9 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach einer der Klauseln 1 bis 8 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass er höchstens 10,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 7,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 5,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 2,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-%, Belit berechnet als C₂S enthält.

10 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach einer der Klauseln 1 bis 9 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%, Krotit berechnet als CA enthält.

11 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach einer der Klauseln 1 bis 10 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%, C₄AF und dessen Mischkristalle C₆A_{3-x}F_x mit $1 \leq x \leq 3$ enthält.

12 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach einer der Klauseln 1 bis 11 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%, Belit berechnet als C₂S enthält.

13 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach einer der Klauseln 1 bis 12 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass er eines oder mehrere der folgenden weiteren Elemente oder ihre Oxide in verschiedenen Oxidationsstufen, sowie deren Verbindungen enthält: Si, Na, K, Mg, Sr, Ba, Ti, Zr, V, P, Cr, Mn, Zn und/oder andere Übergangsmetalle.

14 Verwendung eines Calcium-Sulfoaluminat Zements nach einer der vorangegangenen Klauseln 1 bis 13 als Bindemittelkomponente in Rezepturen der bauchemischen Industrie.

15 Verfahren zur Herstellung eines Calcium-Sulfoaluminat Zements, vorzugsweise nach einer der Klauseln 1 bis 14 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, wobei zur Herstellung des Calcium-Sulfoaluminat Zements eine Mischung aus Rohmaterialien verwendet wird, die zwischen 41 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 42,5 und 50 Gew.-%, Al_2O_3 und zwischen 34 und 41 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 35 und 40 Gew.-%, CaO und zwischen 11 und 19 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 12 und 18 Gew.-%, SO_3 enthält.

16 Verfahren nach Klausel 15 oder nach einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung eines Calcium-Sulfoaluminat Zements, vorzugsweise nach einer der Klauseln 1 bis 13 oder nach einem der Ansprüche 3 oder 4, wobei die Mischung aus Rohmaterialien zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 2,5 Gew.-%, SiO_2 und/oder zwischen 0,1 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,7 Gew.-%, Fe_2O_3 und/oder zwischen 0 und 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 2,1 Gew.-%, TiO_2 und/oder zwischen 0 und 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 2,4 Gew.-%, ZnO enthält.

17 Verfahren nach Klausel 15 oder 16 oder nach einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung eines Calcium-Sulfoaluminat Zements, vorzugsweise nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Verfahren die Schritte umfasst, Brennen der Mischung aus Rohmaterialien bei einer Brenntemperatur von wenigstens 1150°C, vorzugsweise von wenigstens 1175°C, vorzugsweise von wenigstens 1200°C, vorzugsweise von wenigstens 1225°C, und höchstens 1350°C, vorzugsweise von wenigstens 1325°C,

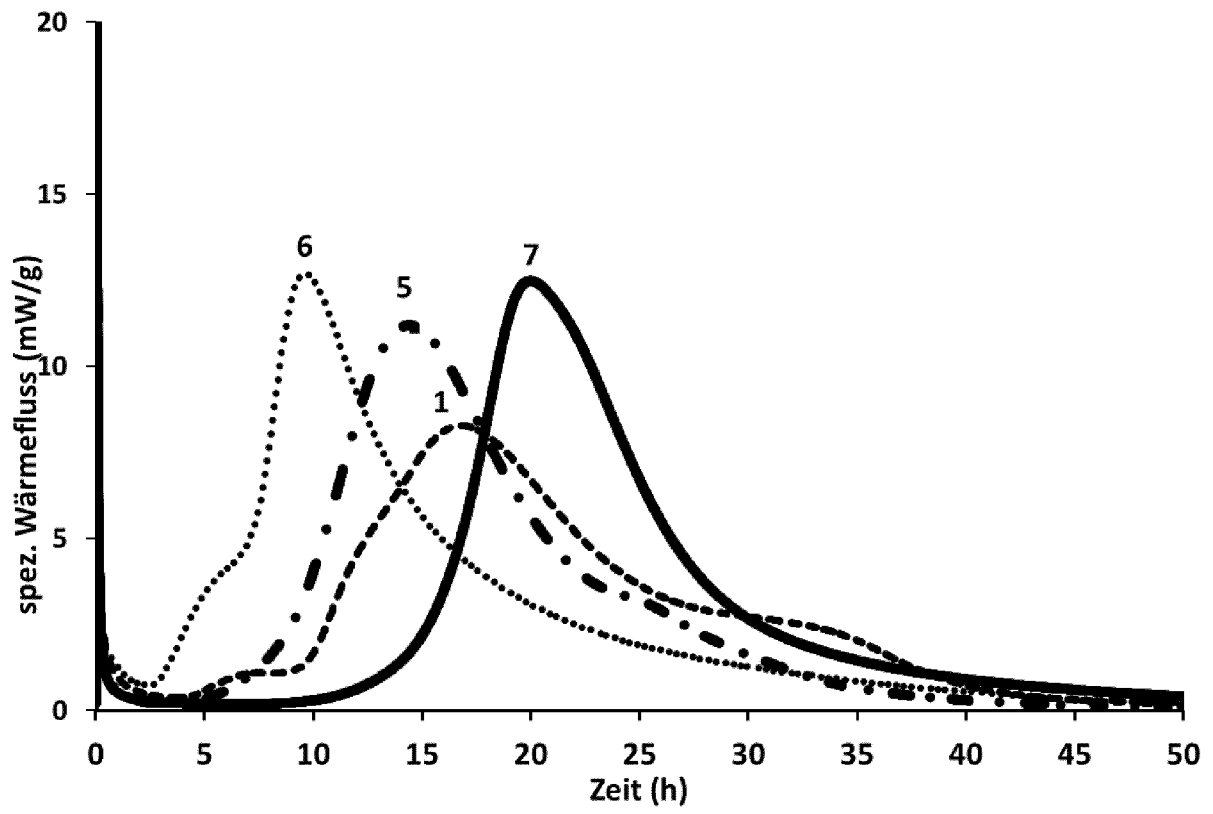
vorzugsweise von wenigstens 1300°C, und/oder vermahlen der Rohmaterialien in eine Mischung aus Rohmaterialien mit einer spezifischen Mahlfineinheit nach Blaine von 3500 cm²/g, vorzugsweise 4000 cm²/g, vorzugsweise 4500 cm²/g, bis 6000 cm²/g, vorzugsweise 5500 cm²/g, wobei die Mahlung vorzugsweise in einer Kugelmühle durchgeführt wird, vorzugsweise in zwei Schritten, wobei in den beiden Schritten unterschiedliche Mahlkörper in der Kugelmühle verwendet werden.

Ansprüche

- 1 Verfahren zur Herstellung eines Calcium-Sulfoaluminat Zements mit mindestens 90 Gew.-% C_4A_3S in kristalliner oder amorpher Form oder als Mischung aus kristallinen und amorphen Anteilen und einer spezifischen Mahlfineinheit nach Blaine zwischen 3500 cm^2/g und 6250 cm^2/g , wobei zur Herstellung des Calcium-Sulfoaluminat Zements eine Mischung aus Rohmaterialien verwendet wird, die
zwischen 41 und 50 Gew.-% Al_2O_3 ,
zwischen 34 und 41 Gew.-% CaO und
zwischen 11 und 19 Gew.-% SO_3 ,
sowie
zwischen 0,1 und 3 Gew.-% SiO_2 und/oder
zwischen 0,1 und 1 Gew.-% Fe_2O_3 und/oder
zwischen 0,05 und 2,5 Gew.-% TiO_2 und/oder
zwischen 0,05 und 2,5 Gew.-% ZnO
enthält, wobei das Verfahren die Schritte umfasst,
vermahlen der Rohmaterialien in eine Mischung mit einer spezifischen Mahlfineinheit nach Blaine zwischen 3500 cm^2/g und 6000 cm^2/g und
Brennen der Mischung bei einer Brenntemperatur von wenigstens 1150°C.
- 2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mahlung in einer Kugelmühle durchgeführt wird, vorzugsweise in zwei Schritten, wobei in den beiden Schritten unterschiedliche Mahlkörper in der Kugelmühle verwendet werden.
- 3 Calcium-Sulfoaluminat Zement, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 90 Gew.-% C_4A_3S in kristalliner oder amorpher Form oder als Mischung aus kristallinen und amorphen Anteilen, sowie
höchstens 0,5 Gew.-% Freikalk, berechnet als CaO und/oder
höchstens 0,5 Gew.-% C_3A und/oder
höchstens 2,0 Gew.-% Mayenit, berechnet als $C_{12}A_7$ und/oder
höchstens 10,0 Gew.-% Krotit, berechnet als CA,
und des Weiteren
zwischen 0,5 und 10,0 Gew.-% C_4AF und dessen Mischkristalle $C_6A_{3-x}F_x$ mit $1 \leq x \leq 3$, und/oder

- zwischen 0,5 Gew.-% und 10,0 Gew.-% Belit, berechnet als C_2S , und/oder mindestens 0,5 Gew.-% Krotit, berechnet als CA, enthält und des Weiteren eine spezifische Mahlfineinheit nach Blaine zwischen $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ und $6250 \text{ cm}^2/\text{g}$ aufweist.
- 4 Calcium-Sulfoaluminat Zement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass er eines oder mehrere der folgenden weiteren Elemente oder ihre Oxide in verschiedenen Oxidationsstufen, sowie deren Verbindungen enthält: Si, Na, K, Mg, Sr, Ba, Ti, Zr, V, P, Cr, Mn, Zn und/oder andere Übergangsmetalle.
 - 5 Verwendung eines Calcium-Sulfoaluminat Zements nach Anspruch 3 oder 4 als Bindemittelkomponente in Rezepturen der bauchemischen Industrie.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2019/060201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B28/14 C04B7/32
ADD.
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.
A	US 2013/233207 A1 (MARCHI MAURIZIO ILER [IT] ET AL) 12 September 2013 (2013-09-12) the whole document -----	1-5
A	EP 2 842 922 A1 (HEIDELBERGCEMENT AG [DE]) 4 March 2015 (2015-03-04) the whole document -----	1-5
A	FR 2 807 424 A1 (ENERGETIC IND INTERNAT [FR]) 12 October 2001 (2001-10-12) the whole document -----	1-5
A	EP 2 850 042 B1 (CIMENTS FRANÇAIS [FR]) 23 March 2016 (2016-03-23) the whole document -----	1-5

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 5 September 2019	Date of mailing of the international search report 13/09/2019
--	---

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 Roesky, Rainer
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2019/060201

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2013233207	A1	12-09-2013	CA 2817870 A1	24-05-2012
			CN 103298764 A	11-09-2013
			CY 1116005 T1	25-01-2017
			DK 2640673 T3	26-01-2015
			EP 2640673 A1	25-09-2013
			ES 2529127 T3	17-02-2015
			IT 1402754 B1	18-09-2013
			MA 34731 B1	03-12-2013
			PT 2640673 E	16-02-2015
			SM T201500045 B	05-05-2015
			US 2013233207 A1	12-09-2013
			WO 2012065976 A1	24-05-2012
EP 2842922	A1	04-03-2015	AU 2014317427 A1	10-03-2016
			CA 2922533 A1	12-03-2015
			CN 105683121 A	15-06-2016
			EA 201690525 A1	30-06-2016
			EP 2842922 A1	04-03-2015
			ES 2659219 T3	14-03-2018
			MA 38920 A1	31-10-2016
			PL 2842922 T3	30-05-2018
			UA 114680 C2	10-07-2017
			US 2016214891 A1	28-07-2016
			WO 2015032482 A1	12-03-2015
			FR 2807424	A1
CN 1316396 A	10-10-2001			
FR 2807424 A1	12-10-2001			
IT T020000639 A1	04-10-2001			
US 6730162 B1	04-05-2004			
WO 0174737 A1	11-10-2001			
EP 2850042	B1	23-03-2016	CY 1117694 T1	17-05-2017
			DK 2850042 T3	04-07-2016
			EP 2850042 A1	25-03-2015
			ES 2577280 T3	14-07-2016
			FR 2990363 A1	15-11-2013
			HU E029158 T2	28-02-2017
			PL 2850042 T3	30-09-2016
			US 2015132063 A1	14-05-2015
WO 2013171418 A1	21-11-2013			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/060201

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C04B28/14 C04B7/32
 ADD.

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.
A	US 2013/233207 A1 (MARCHI MAURIZIO ILER [IT] ET AL) 12. September 2013 (2013-09-12) das ganze Dokument	1-5
A	EP 2 842 922 A1 (HEIDELBERGCEMENT AG [DE]) 4. März 2015 (2015-03-04) das ganze Dokument	1-5
A	FR 2 807 424 A1 (ENERGETIC IND INTERNAT [FR]) 12. Oktober 2001 (2001-10-12) das ganze Dokument	1-5
A	EP 2 850 042 B1 (CIMENTS FRANÇAIS [FR]) 23. März 2016 (2016-03-23) das ganze Dokument	1-5

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
5. September 2019	13/09/2019

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 Roesky, Rainer
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/060201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2013233207 A1	12-09-2013	CA 2817870 A1	24-05-2012
		CN 103298764 A	11-09-2013
		CY 1116005 T1	25-01-2017
		DK 2640673 T3	26-01-2015
		EP 2640673 A1	25-09-2013
		ES 2529127 T3	17-02-2015
		IT 1402754 B1	18-09-2013
		MA 34731 B1	03-12-2013
		PT 2640673 E	16-02-2015
		SM T201500045 B	05-05-2015
		US 2013233207 A1	12-09-2013
WO 2012065976 A1	24-05-2012		
EP 2842922 A1	04-03-2015	AU 2014317427 A1	10-03-2016
		CA 2922533 A1	12-03-2015
		CN 105683121 A	15-06-2016
		EA 201690525 A1	30-06-2016
		EP 2842922 A1	04-03-2015
		ES 2659219 T3	14-03-2018
		MA 38920 A1	31-10-2016
		PL 2842922 T3	30-05-2018
		UA 114680 C2	10-07-2017
		US 2016214891 A1	28-07-2016
		WO 2015032482 A1	12-03-2015
FR 2807424 A1	12-10-2001	AU 4846401 A	15-10-2001
		CN 1316396 A	10-10-2001
		FR 2807424 A1	12-10-2001
		IT T020000639 A1	04-10-2001
		US 6730162 B1	04-05-2004
		WO 0174737 A1	11-10-2001
EP 2850042 B1	23-03-2016	CY 1117694 T1	17-05-2017
		DK 2850042 T3	04-07-2016
		EP 2850042 A1	25-03-2015
		ES 2577280 T3	14-07-2016
		FR 2990363 A1	15-11-2013
		HU E029158 T2	28-02-2017
		PL 2850042 T3	30-09-2016
		US 2015132063 A1	14-05-2015
		WO 2013171418 A1	21-11-2013