

(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
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/084898 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 41/49**,
41/53

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03780

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. April 2002 (05.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: **REINHARDT BETON GMBH** [DE/DE];
Stollberger Strasse 44, OT Pfaffenhain, 09387 Jahnsdorf
(DE). **HERMSDORFER INSTITUT FÜR TECHNIS-
CHE KERAMIK E.V.** [DE/DE]; Marie-Curie-Strasse 17,
07629 Hermsdorf (DE).

Neustädter Strasse 22, 07768 Kahla (DE). **REINHARDT,
Tilo**; Stollberger Strasse 44, OT Pfaffenhain, 09387 Jahns-
dorf (DE). **REINHARDT, Wolfram**; Stollberger Strasse
44, OT Pfaffenhain, 09387 Jahnsdorf (DE). **VOIGT,
Ingolf**; An der Eule 24, 07743 Jena (DE).

(74) Anwalt: **DÄSCH, Götz**; Robert-Friese-Strasse 12, 07629
Hermsdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CZ, NO, PL.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

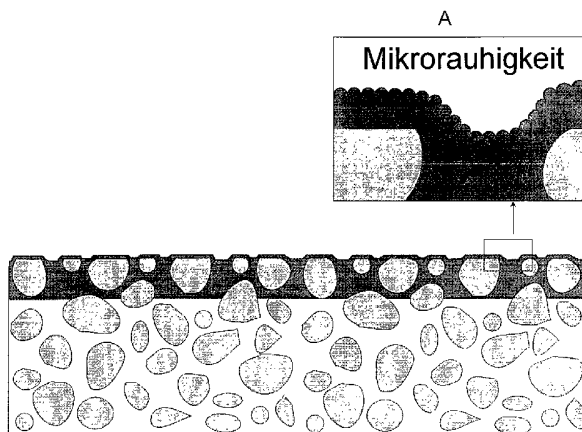
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: SURFACE-TREATED CUT STONE AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: OBERFLÄCHENBEHANDELTEN WERKSTEIN UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG



A...MICROROUGHNESS

(57) Abstract: The aim of the invention is to treat the surface of a cut stone, particularly a cast stone or terrazzo, in order to obtain properties such as acid and alkali resistance, resistance to customary detergents and cleaning agents, the inhibition of leaching appearances, efflorescences and of superficial discolorations associated therewith, as well as hydrophobic and anti-soiling behavior, whereby obtaining a highly wear resistant product, and the aforementioned properties are effective and useful, in particular, even when this product is horizontally arranged to form a non-slip floor or outer surface covering. To this end, the invention provides a cut stone whose surface has first areas, in which preferably the hard constituents of the cut stone are located and which are elevated with regard to second areas. At least the second areas are coated with a hydrophobic, organic-inorganic nanocomposite, and the surface of the coated areas is provided with a specific microroughness. The invention can be used in the production of building materials, preferably flooring tiles.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/084898 A1



(57) Zusammenfassung: Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Werkstein, insbesondere einen Betonwerkstein oder Terazzo, an der Oberfläche zur Erzielung solcher Eigenschaften, wie Säure- und Laugenbeständigkeit, Beständigkeit gegen handelsüblichen Reinigungs- und Pflegemitteln, Hemmung Auslaugerscheinungen, Ausblühungen und damit verbundenen oberflächlichen Verfärbungen sowie wasser- und schmutzabweisendes Verhalten so zu behandeln, daß ein hochverschleißfestes Erzeugnis erzielt wird und die genannten Eigenschaften insbesondere bei auch waagerechter Anordnung als trittfester Fußboden oder Außenflächenbelag wirksam und nutzbar sind. Diese Aufgabe wird durch einen Werkstein gelöst, dessen Oberfläche erste Bereiche aufweist, in welchen sich vorzugsweise die harten Bestandteile des Werksteins befinden und die erhaben gegenüber zweiten Bereichen hervorstehen, wobei zumindest die zweiten Bereiche mit einem hydrophoben, organisch-anorganischen Nanokomposit beschichtet sind und eine Mikrorauhigkeit der Oberfläche der beschichteten Bereiche gezielt eingestellt ist. Die Erfindung ist bei der Herstellung von Baumaterial, vorzugsweise von Fußbodenplatten, anwendbar.

Oberflächenbehandelter Werkstein und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft einen oberflächenbehandelten Werkstein, insbesondere einen Betonwerkstein bzw. Terazzo mit den Eigenschaften:

- säurebeständig und laugenbeständig,
- beständig gegenüber handelsüblichen Reinigungs- und Pflegemitteln,
- hemmend gegenüber Auslaugerscheinungen, Ausblühungen und damit verbundenen oberflächlichen Verfärbungen sowie
- wasser- und schmutzabweisend.

Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung solcher oberflächenoberflächenbehandelter Werksteine.

Die Vorzüge zementgebundener Steine liegen in der hohen Festigkeit, die durch neue Entwicklungen bis in den Bereich von 200 N/m^2 gesteigert wurde und in dem gegenüber Natursteinen geringeren Preis. Auf Grund seiner Porosität (Mikrorisse im Gefüge) ist der Betonwerkstein jedoch anfällig für Verschmutzungen, so dass große Aufwendungen zur Reinigung unter Einsatz aggressiver Chemikalien notwendig sind. Darüber hinaus besteht durch den Karbonatgehalt erhebliche Empfindlichkeit gegenüber Säureeinwirkung.

Versiegelungsmittel auf der Basis von Wachsen werden durch die mit aggressiven Reinigungsmitteln und rotierenden Bürsten betriebenen industriellen Reinigungsmaschinen schnell wieder aus den Poren herausgelöst. Beschichtungsmittel auf Kunstharzbasis (z. B. Poly[meth]acrylate) bieten mechanischer Beanspruchung und organischen Lösungsmitteln nur wenig Widerstand. Die am Markt erhältlichen Silan-, Siloxan- oder Siliconbeschichtungen führen zu einer Hydrophobierung der Oberfläche. Sie werden vor allem zur Imprägnierung verwendet, ohne die Poren zu versiegeln (Hans Schuhmann, Handbuch Betonschutz durch Beschichtungen, Expert-Verlag

1992, insbes. Kapitel 14) und sie bieten auf Grund ihrer geringen Haltbarkeit wenig Schutz gegen Säureangriff oder Verfärbungen.

Die gegenwärtig kommerziell angebotenen Oberflächenbehandlungsmittel sind in Tabelle 1 gegenübergestellt:

Oberflächen- behandlung	Vorteile	Nachteile
Fluatieren (z. B. mit MgSiF_6)	Verdichtung und Verfestigung der Oberfläche, Erhöhung der Beständigkeit gegen Wasser	keine Säurebeständigkeit
Kristallisieren (z. B. mit Oxalaten)	Verdichtung und Verfestigung der Oberfläche, Erhöhung der Beständigkeit gegen Wasser, Erhöhung des Glanzes	keine Säurebeständigkeit
Beschichtung mit Wachsen	Versiegelung der Poren, Erhöhung der Beständigkeit gegen Wasser und Säuren, Erhöhung des Glanzes	keine Beständigkeit ge- gen industriell eingesetz- te Reinigungsmittel, keine Beständigkeit ge- gen organische Lö- sungsmittel
Beschichtung mit Epoxidharzen	Versiegelung der Poren, Erhöhung der Beständigkeit gegen Wasser und Säuren, Erhöhung des Glanzes	Verfärbungen, geringe Witterungsbe- ständigkeit
Beschichtung mit Poly- methacrylaten	Versiegelung der Poren, Erhöhung der Beständigkeit gegen Wasser und Säuren, Erhöhung des Glanzes	geringe mechanische Beständigkeit
Beschichtung mit Silanen, Si- loxanen, Silico- nen	hydrophobe Oberfläche, Erhöhung der Beständigkeit gegen Wasser	geringe mechanische Beständigkeit, nicht ausreichend säure- beständig

Im US Patent 3,354,022 wird beschrieben, wie man durch definierte Strukturierung hydrophober Oberflächen die wasserabstoßende Wirkung erhöhen kann.

In den letzten Jahren ist es Prof. Barthlott gelungen, den Mechanismus der schmutzabweisenden Eigenschaften bestimmter Pflanzenblätter aufzuklären (WO 96/04123). Diese als Lotus-Effekt bekannt gewordene Selbstreinigungsfähigkeit beruht auf strukturierten hydrophoben Blattoberflächen. Solche Oberflächen sind wie oben beschrieben extrem wasserabweisend, d. h. der Wasserrandwinkel ist deutlich größer als 110° und der Tropfen hat nahezu Kugelgestalt. Das Wasser rollt so auf einer geneigten Oberfläche ab (perlt ab). Dabei wird Schmutz vom Wasser aufgenommen und mit abtransportiert.

Um derartige „selbstreinigende Oberflächen“ zu erzeugen bedarf es spezieller Strukturen, die gegenüber mechanischen Belastungen nicht stabil wären. Darüber hinaus ist mit „Selbstreinigung“ nach Prof. Barthlott gemeint, dass z. B. Regenwasser ausreichend ist, um eine Fassade sauber zu halten, indem sämtliche Schmutzpartikel durch die abrollenden Regentropfen aufgenommen und entfernt werden. Das ist bei waagerecht liegenden Flächen – wie Fußböden – nicht gegeben.

Die Gebrauchsmusterschrift DE 299 21 129 U1 beschreibt die Beschichtung von Fußböden aus Naturstein, dichter Grobkeramik und Betonstein durch ein anorganisch/organisches Hybridpolymer-Sol-Gel-System. Damit sollen in erster Linie rutschhemmende Beschichtungen realisiert werden. Im Beispiel wird ein UV-härtendes System angeführt. Es ist vor allem für die Nachbehandlung von Fußböden in alten Gebäuden, wie z. B. Schlössern, Burgen, Klöstern, Herrensitzen vorgesehen.

DE 3031 598 A1 beschreibt Metallaminsiliconatlösungen, die u. a. zur Mauerwerksimprägnierung verwendet werden. Sie dienen jedoch nicht zur Versiegelung der Oberfläche.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Werkstein, insbesondere einen Betonwerkstein oder Terrazzo, an der Oberfläche zur Erzielung der eingangs aufgezählten Eigenschaften so zu behandeln, daß ein hochverschleißfestes Erzeugnis erzielt wird und die genannten Eigenschaften insbesondere

bei auch waagerechter Anordnung als trittfester Fußboden oder Außenflächenbelag wirksam und nutzbar sind.

Diese Aufgabe wird durch die in den Patentansprüchen beschriebene Erfindung gelöst.

Mit der hier beschriebenen Lösung erhält man im Gegensatz zum geschilderten Stand der Technik Produkte mit folgenden Eigenschaften:

- Glanz,
- versiegelte Poren,
- erhöhte Beständigkeit gegen Säuren und Laugen,
- erhöhte Beständigkeit gegen Industriereiniger und organische Lösungsmittel,
- schmutzabweisend und leicht zu reinigen,
- ausreichend verschleißbeständig.

Mit keinem der in Tabelle 1 aufgeführten Oberflächenbehandlungsmittel lassen sich bisher alle diese Anforderungen gleichzeitig erfüllen.

Nanokompositmaterialien bieten durch den hohen Vernetzungsgrad eine Verschleißbeständigkeit, die über der von Kunstharz- oder Siliconbeschichtungen liegt. Weiterhin werden Lacke mit hohem Feststoffgehalt eingesetzt, welche die Poren nicht nur hydrophobieren, sondern weitgehend versiegeln.

Der Randwinkel von Wasser auf einer ebenen Probenoberfläche dient als Maß für die Hydrophobie dieser Oberfläche. Je größer der Randwinkel ist, desto hydrophober ist die Oberfläche. Thermodynamisch-geometrische Überlegungen führen zu der Erkenntnis, dass sich beim Übergang von glatten zu rauen Oberflächen der Randwinkel ändert. Ist er auf der glatten Fläche kleiner/größer als 90 °, dann verringert/erhöht er sich beim Übergang zu rauen Oberflächen. Somit lassen sich extrem wasserabstoßende Oberflächen erzeugen, indem man hydrophobe Materialien mit einer rauen bzw. strukturierten Oberfläche versieht.

Die hier beschriebenen beschichteten Betonwerksteine besitzen eine Oberfläche mit definierter Mikrorauigkeit, die zu schmutzabweisenden Oberflächen (hydrophob und/oder oleophob) führt. Da der Schmutz an der Oberfläche nicht haftet, lässt sich der Reinigungsaufwand drastisch senken. Die Mi-

krorauhigkeit wird erreicht durch entsprechende Vorbehandlung der Betonwerksteine (z. B. Schleifen mit definierter Körnung) und/oder durch Verwendung von Nanokompositlacken, die Füllstoffe (z. B. Siliciumdioxid) definierter Partikelgröße enthalten.

Die Mikrorauhigkeit führt zu einer Rutschhemmung. Diese Rutschhemmung ist bei Fußböden erwünscht und beispielsweise bei polierten Granitplatten, einem ansonsten teuren und hochwertigen Naturstein, nicht gegeben.

Die Verschleißbeständigkeit von beschichteten Platten besonders im Fußbodenbereich wird weiter verbessert, indem durch ein geeignetes Vorbehandlungsverfahren die Betonwerksteinoberfläche vor der Beschichtung so vorbereitet wird, dass die Kornoberflächen gegenüber der zementgebundenen Matrix hervorstehen. Eine Abnutzung durch Abrieb wird dann zuerst auf den Kornoberflächen stattfinden und die zementgebundenen Bereiche bleiben weiterhin versiegelt. (Fig. 4).

Mit der hier beschriebenen Lösung gelingt es, die vorteilhaften hydrophoben Eigenschaften von Nanokompositbeschichtungen so auf den Betonwerkstein zu übertragen, dass die Verschleißbeständigkeit nach wie vor durch die Hartstoffbestandteile gewährleistet bleibt. Die Zementmatrix wird dauerhaft vor chemischem Angriff geschützt. In Verbindung mit einer gezielt eingestellten Mikrorauhigkeit wird eine hohe schmutzabweisende Wirkung erreicht, wie sie im Stand der Technik nicht bekannt geworden ist.

Die Erfindung wird nachstehend an vier Ausführungsbeispielen zu den Herstellungsverfahren näher erläutert. Die beigefügten Abbildungen zeigen schematisch im Schnitt:

Fig. 1: eine unbehandelte Betonsteinplatte im geschnittenen oder geformten Zustand, deren Oberseite erfindungsgemäß behandelt werden soll.

Fig. 2: die gleiche Platte mit selektiv geschliffener Oberfläche, wobei die eingelagerten Körner höher hervorstehen als die zementgebundene Phase.

Fig. 3: die gleiche Platte im gebrauchsfertigen Zustand nach Auftragung der Nanokompositschicht, auf welcher, wie die Ausschnittvergrößerung

zeigt, durch zugesetzte Mikropartikel eine Mikrorauigkeit erzeugt wurde.

Fig. 4: die gleiche Platte nach starker Abnutzung, wobei die höher stehenden Körner den Abrieb auf der zementgebundenen Phase verhindern und die Poren dort versiegelt bleiben.

Beispiel 1

Betonwerksteinplatten bzw. Betonwerksteinbauteile enthalten in der Verschleißschicht als Zuschläge Hartgesteine wie z. B. Granitsplitt. Bei der Herstellung von den zu beschichtenden Betonwerksteinen wird dementsprechend als Zuschlag für die Verschleiß- bzw. Deckschicht Hartgestein ($> 70 \text{ Ma-\%}$ des gesamten Zuschlags) eingesetzt. Nach ausreichender Aushärtung der Zementsteinmatrix wird die Oberfläche des Betonwerksteins geschliffen. Die Schleifbedingungen werden so gewählt, dass die Zementsteinmatrix mindestens $0,05 \text{ mm}$ tiefer als der Hartgesteinszuschlag abgetragen wird. Die so vorbereitete Zementsteinmatrix wird durch Energieeintrag, z. B. IR-Strahlung, beschleunigt verfestigt und teilweise getrocknet, was zur Schaffung einer hochreaktiven Oberfläche führt. Die Dauer der Behandlung soll zwischen 1 und 20 Minuten, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Minuten liegen. Anschließend wird der für die jeweiligen Eigenschaften erforderliche Nanokompositlack appliziert. Die Applikation kann durch Sprühen, Spritzen, Walzen, Rakeln (auch mit porösen Rakeln), Fluten, Tauchen, Bürsten erfolgen. Die Anbindung des Lacks an die Oberfläche geschieht durch eine chemische Reaktion (Polykondensation) des Zementsteins mit dem Nanokompositlack. Die Kondensationsreaktion verläuft unter Abspaltung von Wasser. Die Reaktion wird wiederum durch Energieeintrag beschleunigt, vorzugsweise durch infrarote Strahlung. Bei lichthärtenden Nanokompositmaterialien erfolgt zusätzlich eine fotochemische Vernetzung organischer Gruppen durch Bestrahlung mit Licht, vorzugsweise UV-Licht.

Beispiel 2

Bereits verlegte Betonwerksteine werden mittels Hochdruckreiniger zunächst gereinigt und anschließend geschliffen. Wiederum werden die Schleifbedin-

gungen so gewählt, dass die Zementsteinmatrix mindestens 0,05 mm tiefer als der Zuschlag abgetragen wird. Die Zementsteinmatrix wird durch Gebläse oder durch Energieeintrag (z. B. IR-Strahlung) getrocknet, bis die Oberfläche des Betonwerksteins dauerhaft frei von flüssigem Wasser bleibt. Anschließend wird der für die jeweiligen Eigenschaften erforderliche Nanokompositlack appliziert. Die Applikation kann durch Sprühen, Spritzen, Walzen, Rakeln (auch mit porösen Rakeln), Fluten, Tauchen, Bürsten erfolgen. Die Anbindung des Lacks an die Oberfläche geschieht durch eine chemische Reaktion (Polykondensation) des Zementsteins mit dem Nanokompositlack. Die Kondensationsreaktion verläuft unter Abspaltung von Wasser. Die Reaktion wird wiederum durch Energieeintrag beschleunigt, vorzugsweise durch infrarote Strahlung. Bei lighthärtenden Nanokompositmaterialien erfolgt zusätzlich eine fotochemische Vernetzung organischer Gruppen durch Bestrahlung mit Licht, vorzugsweise UV-Licht.

Beispiel 3

Als thermisch härtendes Nanokompositmaterial in den Beispielen 1 und 2 wird das Produkt inoCOAT HC der inocermic GmbH, Hermsdorf verwendet.

Beispiel 4

Ein UV-härtendes Nanokompositmaterial kann auf folgende Weise erhalten werden: 89 g Vinyltriethoxysilan und 111 g Mercaptopropyltrimethoxysilan werden in einer Mischung aus 500 g Butylacetat und 250 g Ethanol gelöst und langsam unter Rühren mit 70 g 0,1 M Salzsäure versetzt. Nach 2 h Rühren werden in dieser Mischung 10 g Fällungskieselsäure FK 300 DS (Degussa) dispergiert. Es ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 30 °C ansteigt. Kurz vor der Verarbeitung löst man 2 g Fotoinitiator (z. B. Irgacure 184 von Ciba) in der Mischung. Nach dem Auftrag und dem Abdunsten des Lösungsmittels erfolgt die Härtung mit UV-Licht, z. B. mit Hilfe einer Quecksilbermitteldrucklampe, 1200 W innerhalb von 15 s.

Patentansprüche:

1. Oberflächenbehandelter Werkstein, insbesondere Betonwerkstein und Terrazzo, mit den Eigenschaften:

- säurebeständig und laugebeständig,
- beständig gegenüber handelsüblichen Reinigungs- und Pflegemitteln,
- hemmend gegenüber Auslaugerscheinungen, Ausblühungen und damit verbundenen oberflächlichen Verfärbungen,
- wasserabweisend und schmutzabweisend,

dadurch gekennzeichnet, dass seine Oberfläche erste Bereiche aufweist, in welchen sich vorzugsweise die harten Bestandteile des Werksteins befinden und die erhaben gegenüber zweiten Bereichen hervorstehen, wobei zumindest die zweiten Bereiche mit einem hydrophoben, organisch-anorganischen Nanokomposit beschichtet sind und eine Mikrorauhigkeit der Oberfläche der beschichteten Bereiche gezielt eingestellt ist.

2. Werkstein nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten Bereiche 0,005 mm bis 2 mm höher liegen, als die zweiten Bereiche.

3. Werkstein nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrorauhigkeit einen Mittenrauhwert R_a im Bereich von 0,05 μm bis 100 μm , vorzugsweise 1 μm bis 50 μm , eine gemittelte Rauhtiefe R_z im Bereich von 0,25 μm bis 500 μm , vorzugsweise 5 μm bis 250 μm und einen mittleren Rillenabstand RS_m von 0,5 μm bis 1000 μm , vorzugsweise 10 μm bis 500 μm , aufweist.

4. Verfahren zur Herstellung eines Werksteines nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Höhenunterschied zwischen den Bereichen durch Oberflächenbearbeitung, wie beispielsweise mittels Schleifen, Strahlen, Flammen, steinmetzmäßige Bearbeitung, Waschen oder Säuern hergestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-anorganische Nanokompositschicht durch Auftragung einer flüssigen Vorstufe und anschließende Trocknung und Aushärtung gebildet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung der flüssigen Vorstufe durch Spritzen, Sprühen oder Vernebeln erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung der flüssigen Vorstufe durch Pinsel- bzw. Bürstenauftrag, Verreiben, Walzen oder Rakeln erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung der flüssigen Vorstufe durch Tauchen, Fluten oder Lackvorhanggießen erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aushärtung thermisch bei Temperaturen $> 60^{\circ}$ erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aushärtung durch kurzzeitige Bestrahlung mit Licht, vorzugsweise UV-Licht erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aushärtung mit Unterstützung von Mikrowellenstrahlung erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung der Mikrorauigkeit durch mechanische Bearbeitung des unbeschichteten Werksteins, wie beispielsweise Schleifen oder Strahlen erfolgt und nach der Beschichtung mit dem Nanokomposit erhalten bleibt.
13. Verfahren nach Anspruch 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung der Mikrorauigkeit durch Einbettung von Mikropartikeln erfolgt, die der flüssigen Vorstufe des Nanokomposits zugesetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung der Mikrorauigkeit durch eine Kombination von mechanischer Bearbeitung des unbeschichteten Werksteines und Einbettung von Mikropartikeln in die flüssige Vorstufe des Nanokomposits erfolgt.

Fig. 1

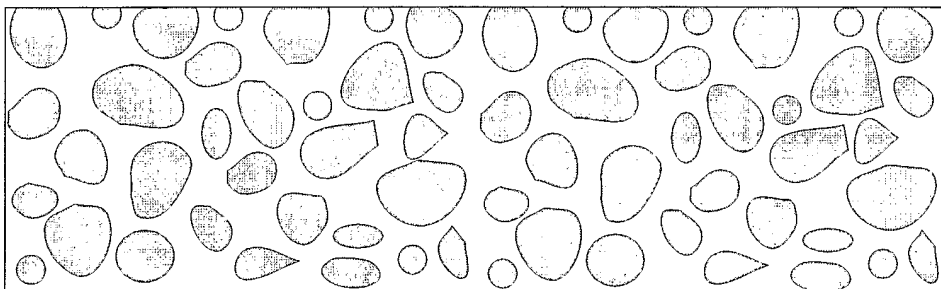


Fig. 2

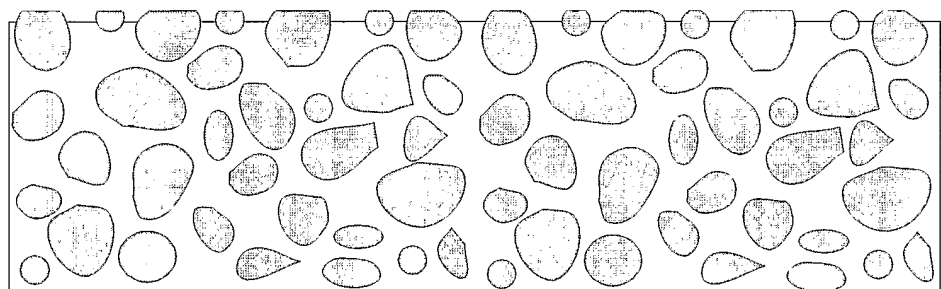


Fig. 3

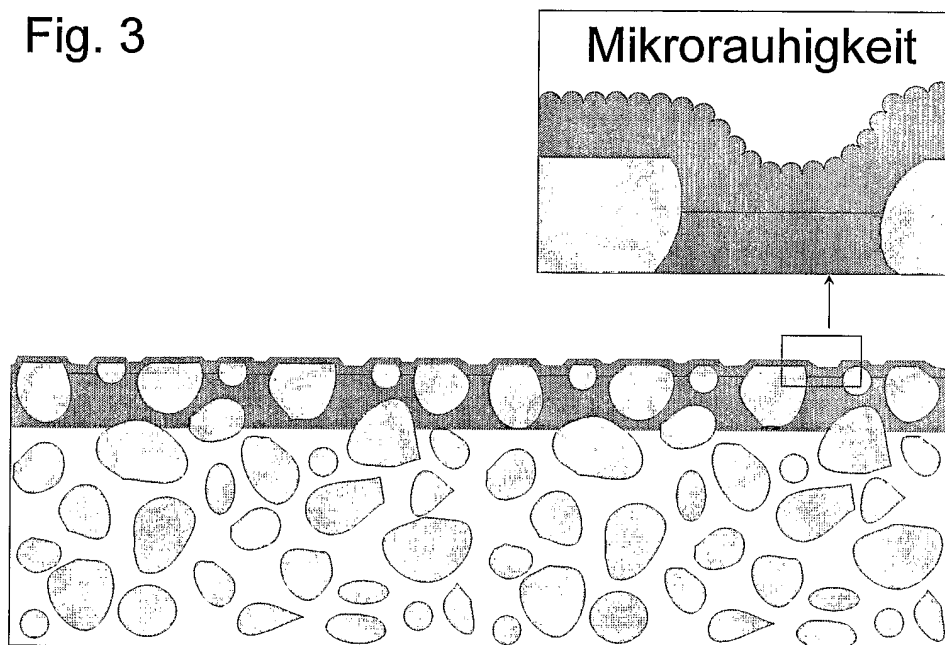
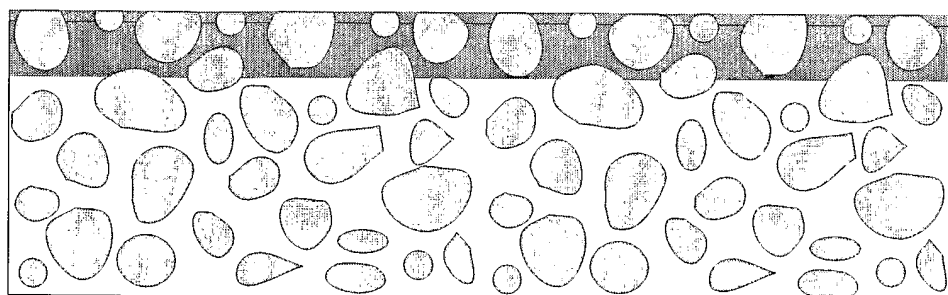


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 02/03780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C04B41/49 C04B41/53

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)

IPC 7 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, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 299 21 129 U (ALFRED GIERL GMBH) 3 February 2000 (2000-02-03) cited in the application the whole document ---	1-3
X	EP 0 616 989 A (BAYER AG) 28 September 1994 (1994-09-28) example of use ---	1,3-5,7, 12-14
X	EP 0 561 708 A (MINNESOTA MINING & MFG) 22 September 1993 (1993-09-22) examples ---	1,4,5,7, 12
X	GB 910 641 A (UNION CARBIDE CORP) 14 November 1962 (1962-11-14) example 7 ---	1,4,5,7, 12
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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

19 December 2002

Date of mailing of the international search report

10/01/2003

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Munro, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 02/03780

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 197 07 219 A (WACKER CHEMIE GMBH) 27 August 1998 (1998-08-27) example 1 ----	1, 4-6
X	EP 1 106 315 A (ERLUS BAUSTOFFWERKE) 13 June 2001 (2001-06-13) column 2, line 16 -column 8, line 40; claim 2 ----	1-14
X	EP 1 095 923 A (ERLUS BAUSTOFFWERKE) 2 May 2001 (2001-05-02) column 1, line 8 - line 15; claim 29 column 9, line 35 -column 11, line 50 ----	1-14
X	EP 1 072 572 A (ERLUS BAUSTOFFWERKE) 31 January 2001 (2001-01-31) column 12, line 36 - line 45; claim 1 ----	1-14
E	DE 100 49 721 A (HERMSDORFER INST FUER TECH KER ;REINHARDT BETON GMBH (DE)) 11 April 2002 (2002-04-11) the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No

PCT/EP 02/03780

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 29921129	U	03-02-2000	DE 29921129 U1	03-02-2000
EP 0616989	A	28-09-1994	DE 4309971 A1	29-09-1994
			AT 168365 T	15-08-1998
			DE 59406430 D1	20-08-1998
			DK 616989 T3	19-04-1999
			EP 0616989 A1	28-09-1994
			ES 2118997 T3	01-10-1998
			JP 7010658 A	13-01-1995
			US 5531812 A	02-07-1996
EP 0561708	A	22-09-1993	CA 2090302 A1	21-09-1993
			DE 69321636 D1	26-11-1998
			DE 69321636 T2	17-06-1999
			EP 0561708 A2	22-09-1993
			JP 6041154 A	15-02-1994
			US 5527931 A	18-06-1996
GB 910641	A	14-11-1962	NONE	
DE 19707219	A	27-08-1998	DE 19707219 A1	27-08-1998
			AT 201431 T	15-06-2001
			AU 6721498 A	18-09-1998
			CZ 9902931 A3	17-11-1999
			DE 59800757 D1	28-06-2001
			WO 9838257 A1	03-09-1998
			EP 0948574 A1	13-10-1999
			ES 2158673 T3	01-09-2001
			HU 0000883 A2	28-11-2001
			NO 994059 A	22-10-1999
			PL 335228 A1	10-04-2000
EP 1106315	A	13-06-2001	DE 19958764 A1	13-06-2001
			EP 1106315 A2	13-06-2001
EP 1095923	A	02-05-2001	DE 19958321 A1	03-05-2001
			CZ 20003975 A3	12-12-2001
			EP 1095923 A2	02-05-2001
EP 1072572	A	31-01-2001	DE 19947524 A1	01-02-2001
			CZ 20002725 A3	16-01-2002
			EP 1072572 A1	31-01-2001
DE 10049721	A	11-04-2002	DE 10049721 A1	11-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne s Aktenzeichen

PCT/EP 02/03780

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B41/49 C04B41/53

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 299 21 129 U (ALFRED GIERL GMBH) 3. Februar 2000 (2000-02-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-3
X	EP 0 616 989 A (BAYER AG) 28. September 1994 (1994-09-28) Anwendungsbeispiele ---	1,3-5,7, 12-14
X	EP 0 561 708 A (MINNESOTA MINING & MFG) 22. September 1993 (1993-09-22) Beispiele ---	1,4,5,7, 12
X	GB 910 641 A (UNION CARBIDE CORP) 14. November 1962 (1962-11-14) Beispiel 7 ---	1,4,5,7, 12
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/01/2003

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Munro, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 02/03780

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 07 219 A (WACKER CHEMIE GMBH) 27. August 1998 (1998-08-27) Beispiel 1 ---	1,4-6
X	EP 1 106 315 A (ERLUS BAUSTOFFWERKE) 13. Juni 2001 (2001-06-13) Spalte 2, Zeile 16 - Spalte 8, Zeile 40; Anspruch 2 ---	1-14
X	EP 1 095 923 A (ERLUS BAUSTOFFWERKE) 2. Mai 2001 (2001-05-02) Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 15; Anspruch 29 Spalte 9, Zeile 35 - Spalte 11, Zeile 50 ---	1-14
X	EP 1 072 572 A (ERLUS BAUSTOFFWERKE) 31. Januar 2001 (2001-01-31) Spalte 12, Zeile 36 - Zeile 45; Anspruch 1 ---	1-14
E	DE 100 49 721 A (HERMSDORFER INST FUER TECH KER ; REINHARDT BETON GMBH (DE)) 11. April 2002 (2002-04-11) das ganze Dokument -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal s Aktenzeichen

PCT/EP 02/03780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 29921129	U	03-02-2000	DE	29921129 U1	03-02-2000
EP 0616989	A	28-09-1994	DE	4309971 A1	29-09-1994
			AT	168365 T	15-08-1998
			DE	59406430 D1	20-08-1998
			DK	616989 T3	19-04-1999
			EP	0616989 A1	28-09-1994
			ES	2118997 T3	01-10-1998
			JP	7010658 A	13-01-1995
			US	5531812 A	02-07-1996
EP 0561708	A	22-09-1993	CA	2090302 A1	21-09-1993
			DE	69321636 D1	26-11-1998
			DE	69321636 T2	17-06-1999
			EP	0561708 A2	22-09-1993
			JP	6041154 A	15-02-1994
			US	5527931 A	18-06-1996
GB 910641	A	14-11-1962	KEINE		
DE 19707219	A	27-08-1998	DE	19707219 A1	27-08-1998
			AT	201431 T	15-06-2001
			AU	6721498 A	18-09-1998
			CZ	9902931 A3	17-11-1999
			DE	59800757 D1	28-06-2001
			WO	9838257 A1	03-09-1998
			EP	0948574 A1	13-10-1999
			ES	2158673 T3	01-09-2001
			HU	0000883 A2	28-11-2001
			NO	994059 A	22-10-1999
			PL	335228 A1	10-04-2000
EP 1106315	A	13-06-2001	DE	19958764 A1	13-06-2001
			EP	1106315 A2	13-06-2001
EP 1095923	A	02-05-2001	DE	19958321 A1	03-05-2001
			CZ	20003975 A3	12-12-2001
			EP	1095923 A2	02-05-2001
EP 1072572	A	31-01-2001	DE	19947524 A1	01-02-2001
			CZ	20002725 A3	16-01-2002
			EP	1072572 A1	31-01-2001
DE 10049721	A	11-04-2002	DE	10049721 A1	11-04-2002