

(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  
12. Januar 2017 (12.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/005350 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 40/02 (2006.01) C04B 111/00 (2006.01)  
C04B 28/18 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/001108

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Juni 2016 (25.06.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
15002019.6 6. Juli 2015 (06.07.2015) EP

(71) Anmelder: HEIDELBERGCEMENT AG [DE/DE];  
Berliner Str. 6, 69120 Heidelberg (DE).

(72) Erfinder: ITUL, Anca; Alte Eppelheimer Str. 18, Ap. 4,  
69115 Heidelberg (DE). BEN HAHA, Mohsen; Sandgasse  
10, 69117 Heidelberg (DE). SPENCER, Nicholas; Alte  
Poststrasse 1, 69254 Malsch (DE).

(74) Anwalt: WAGNER, Jutta; ZELLENTIN & PARTNER  
GBR, Rubensstrasse 30, 67061 Ludwigshafen/Rhein (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, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, 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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)



WO 2017/005350 A1

(54) Title: METHOD FOR BINDING CARBON DIOXIDE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR BINDUNG VON KOHLENDIOXID

(57) Abstract: The invention relates to a method for binding carbon dioxide, comprising: providing a starting material which comprises sources for CaO and SiO<sub>2</sub> and optionally also Al, Fe and/or Mg; hydrothermally treating the starting material in an autoclave at 50 to 300 °C; annealing at 350 to 600 °C; and curing the resulting material with carbon dioxide. The invention further relates to components which are obtained by curing a material according to the method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bindung von Kohlendioxid umfassend: Bereitstellen eines Ausgangsmaterials, welches Quellen für CaO und SiO<sub>2</sub> sowie ggfs. auch Al, Fe und/oder Mg umfasst, hydrothermale Behandlung des Ausgangsmaterials in einem Autoklaven bei 50 bis 300 °C, Tempern bei 350 bis 600 °C und Härten des erhaltenen Materials mit Kohlendioxid. Die Erfindung betrifft außerdem Bauteile, die durch Härten eines Materials gemäß dem Verfahren erhalten werden.

### Verfahren zur Bindung von Kohlendioxid

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dem Kohlendioxid gebunden werden kann, und Bauteile aus einem mit dem Verfahren erhältlichen Material.

[0002] Die Emmission von Kohlendioxid hat in den letzten Jahrzehnten ständig zugenommen und wird von vielen für einen Klimawandel, vor allem eine steigende Durchschnittstemperatur, verantwortlich gehalten. Es gibt daher schon länger Bestrebungen, den Anstieg des Gehalts an Kohlendioxid in der Atmosphäre zu stoppen, idealerweise sogar den Gehalt zu senken.

[0003] Ein Vorschlag besteht darin, das von Kraftwerken und anderen Anlagen abgegebene Kohlendioxid in nützliche Produkte umzuwandeln, siehe z. B. US 8,114,367 B2, US 2006/0185560 A1, US 8,367,025 B2, US 2013/0112115 A1 und EP 2 511 003 A1. Der Ersatz von Zement durch ein Material, welches Kohlendioxid absorbiert, ist schon deshalb besonders interessant, weil gerade die Herstellung von Zement trotz mannigfaltiger Bemühungen und Erfolge immer noch sehr viel Kohlendioxid freisetzt.

[0004] In US 8,114,367 B2 fehlt es jedoch an einer konkreten Beschreibung von geeigneten Materialien und ihrer Herstellung. Spätere Anmeldungen desselben Erfinders beschreiben Wollastonit,  $\text{CaSiO}_4$  oder kurz CS, als Material, welches unter Bindung von Kohlendioxid erhärtet. Dessen Herstellung erfordert ein Brennen von geeignetem Ausgangsmaterial bei immerhin noch 1200 °C, wodurch sich die Einsparung an Kohlendioxid in Grenzen hält.

[0005] Alternative Belit-Zemente lassen sich beispielsweise durch hydrothermale Behandlung im Autoklaven bei 100 bis 300 °C und anschließendes Reaktionsmahlen (EP 2 243 754 A1) oder Tempern bei unter 500 °C (EP 2 676 943 A1) erhalten. Jedoch erhärten Belit-Zemente hydraulisch, binden also beim Erhärten kein Kohlendioxid.

[0006] Es besteht daher weiter die Aufgabe, Verfahren zum Binden von Kohlendioxid zu finden.

[0007] Überraschend wurde nun festgestellt, dass ein durch hydrothermale Behandlung und Tempern hergestelltes Material unter Bindung von Kohlendioxid erhärten kann.

[0008] Die obige Aufgabe wird daher durch ein Verfahren gelöst, bei dem man ein Ausgangsmaterial, welches Quellen für CaO und SiO<sub>2</sub> umfasst, in einem Autoklaven bei 50 bis 300 °C hydrothermal behandelt und das erhaltene Material nach Tempern bei 350 bis 600 °C mit Kohlendioxid härtet. Die Erfindung betrifft außerdem Bauteile, welche durch Härten eines Materials mit Kohlendioxid erhalten werden, wobei das Material durch hydrothermale Behandlung eines Ausgangsmaterial, welches Quellen für CaO und SiO<sub>2</sub> umfasst, in einem Autoklaven bei 100 bis 300 °C und Tempern bei 350 bis 600 °C erhalten wurde.

[0009] Es werden folgende in der Zementindustrie üblichen Abkürzungen verwendet: H – H<sub>2</sub>O, C – CaO, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M – MgO, S – SiO<sub>2</sub> und \$ – SO<sub>3</sub>. Um die weitere Beschreibung zu vereinfachen werden zumeist Verbindungen in ihrer reinen Form angegeben, ohne explizite Angabe von Mischreihen / Substitution durch Fremdionen usw. wie sie in technischen und industriellen Materialien üblich sind. Wie jeder Fachmann versteht, kann die Zusammensetzung der in dieser Erfindung namentlich genannten Phasen, in Abhängigkeit vom Chemismus des Rohmehls und der Art der Herstellung, durch die Substitution mit diversen Fremdionen variieren, wobei solche Verbindungen ebenfalls in den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung fallen und von der Angabe der reinen Phasen/Verbindungen umfasst sein sollen.

[00010] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die hydrothermale Behandlung eines Ausgangsmaterials aus einem oder mehreren Rohstoffen, welche ausreichende Mengen CaO und SiO<sub>2</sub> bereitstellen. Dabei eignen sich

einerseits reine bzw. im Wesentlichen reine Rohstoffe wie Calciumhydroxid oder -oxid und Quarzmehl oder Microsilica. Andererseits kann eine Vielzahl natürliche aber auch industrielle Materialien, wie zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, Bauxit, Ton / Tonstein, kalzinierte Tone (z.B. Metakaolin), Basalte, Peridotite, Dunite, Ignimbrite, Aschen / Schlacken / Hüttensande hoher und geringer Qualität (in Bezug auf Mineralogie / Glasgehalt, Reaktivität, etc.), diverse Haldenmaterialien, Rot- und Braunschlämme, natürliche Sulfatträger, Entschwefelungsschlämme, Phosphogips, Rauchgasgips, Titanogips, Fluorogips, etc., in geeigneter Kombination als Ausgangsmaterial verwendet werden. Es fallen ebenfalls namentlich nicht genannte Stoffe / Stoffgruppen in den Schutzbereich, welche die chemischen Mindestanforderungen als potentielle Rohstoffe erfüllen. Bevorzugt werden Sekundärrohstoffe, also Neben- und Abfallprodukte, als Rohstoffe eingesetzt.

[00011] Besonders bevorzugt sind Rohstoffe, die zugleich  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  enthalten, so dass das gewünschte molare Verhältnis  $\text{Ca/Si}$  bereits vorliegt. Ist das gewünschte  $\text{Ca/Si}$ -Verhältnis nicht vorhanden, so müssen die Rohstoffe vor der weiteren Behandlung bezüglich der chemischen Zusammensetzung durch Zugabe weiterer Reaktionspartner wie Ca- oder Si-haltiger Feststoffe auf ein geeignetes Ca:Si-Molverhältnis im Ausgangsmaterial, das in der Regel von 1,5 bis 2,5 beträgt, eingestellt werden. Hierfür eignen sich beispielsweise Portlandit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder gebrannter Kalk. In der Regel werden die Rohstoffe bzw. das Ausgangsmaterial bezüglich Korngrösse und Korngrößenverteilung durch mechanische oder thermische Behandlung optimiert, wobei die thermische Behandlung auch zu einer Optimierung der chemischen Zusammensetzung führen kann.

[00012] Ein großer Teil der Rohstoffe bringt zusätzlich zu Quellen für  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  auch weitere Elemente wie Aluminium, Eisen, Magnesium und andere in die Ausgangsmaterialmischung ein. Diese weiteren Elemente werden als Fremdionen in die Phasen eingebaut oder bilden eigene Phasen aus. Sofern sie vorhanden

sind, wird ein molares  $(Ca+Mg)/(Si+Al+Fe)$ -Verhältnis von 1 bis 3,5, ein molares Verhältnis  $Ca:Mg$  von 0,1 bis 100 und ein molares Verhältnis  $(Al+Fe)/Si$  von 100 bis 0,1 bevorzugt. Das molare Verhältnis der Summe von Calcium und Magnesium zur Summe von Silizium, Aluminium und Eisen soll vorzugsweise von 1,5 bis 2,5, besonders bevorzugt etwa 2, betragen. Das Verhältnis von Calcium zu Magnesium beträgt vorzugsweise von 0,2 bis 20, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5. Das Verhältnis der Summe von Aluminium und Eisen zu Silizium beträgt für einen hohen Aluminiumgehalt bevorzugt von 100 bis 10, für einen mittleren Aluminiumgehalt von 1 bis 20 und für einen niedrigen Aluminiumgehalt von 0,01 bis 2. Bei der Berechnung werden auch diejenigen Anteile berücksichtigt, die sich inert verhalten.

[00013] In einer bevorzugten Ausgestaltung wird Feinkornmaterial als Ausgangsmaterial gewählt, dessen Größtkorn vorzugsweise höchstens 0,1 mm beträgt. Hierfür kommen insbesondere die feineren Kornfraktionen aus der Wiederaufbereitung von zementhaltigen Bindemitteln in Baustoffen wie Altbetonen und -zementen zum Einsatz. Ein feineres Ausgangsmaterial ist sowohl im Hinblick auf die Umsetzungsgeschwindigkeit vorteilhaft, als auch hinsichtlich des Aufwandes für die Mahlung des fertigen Materials zur Umsetzung mit Kohlendioxid. Bei entsprechend feinem Ausgangsmaterial kann eine Mahlung entbehrlich sein.

[00014] Während des Mischens der Rohstoffe oder in einem der anschließenden Prozessschritte erfolgt vorzugsweise eine Zugabe von zusätzlichen Elementen oder Oxiden in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%. Natrium, Kalium, Bor, Schwefel, Phosphor oder deren Kombination sind als diese zusätzlichen Elemente/Oxide, die auch zusammenfassend als Fremdoxide bezeichnet werden, bevorzugt. Hierfür eignen sich Alkali- und/oder Erdalkali-Salze und/oder Hydroxide, beispielsweise  $CaSO_4 \cdot H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaHPO_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Ca_3P_2O_8$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $MgSO_4$ ,  $Na_2Al_2O_4$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $K_3PO_4$ ,  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8 H_2O$  usw. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Ausgangsmaterialmischung ein molares

Verhältnis P/Si von etwa 0,05 und/oder S/Si von etwa 0,05 und/oder K/Ca von etwa 0,05 auf.

[00015] Die, ggfs. wie beschrieben vorbehandelte, Rohstoffmischung kann gegebenenfalls mit Kristallisationskeimen, die beispielsweise Calciumsilikathydrate, Portlandklinker, Hüttensand, Magnesiumsilikate, Calciumsulfat-aluminat(belit)zement, Wasserglas, Glaspulver etc. enthalten, versetzt, also geimpft werden. Die Reaktion kann hierbei durch Impfen mit von 0,01 - 30 Gew.-% verschiedener Calciumsilikat und Calciumsilikathydrat enthaltender Verbindungen, insbesondere mit  $\alpha$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , Afwillit, Calciochondroit,  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  und anderen Verbindungen, beschleunigt werden.

[00016] Die hergestellte Mischung der Rohstoffe, die ggf. wie oben beschrieben geimpft ist, wird anschließend einer hydrothermalen Behandlung im Autoklaven bei einer Temperatur von 100 bis 300 °C, bevorzugt von 150 °C bis 250 °C unterzogen. Hierbei werden bevorzugt ein Wasser/Feststoff-Verhältnis von 0,1 bis 100, bevorzugt von 2 bis 20, und Verweilzeiten von 0,1 bis 24 Stunden, bevorzugt von 1 bis 16 Stunden, gewählt. Der Druck während der hydrothermalen Behandlung hängt vor allem von der Temperatur ab und entspricht üblicherweise dem Dampfdruck von Wasser bei der gewählten Temperatur. Bei 150 °C sind ca. 4,75 bar, bei 200 °C etwa 15 bar, bei 250 °C etwa 40 bar und bei 300°C ca. 85,8 bar zu erwarten.

[00017] Eine bevorzugte Wärmequelle für die hydrothermale Behandlung sind Mikrowellen, hierbei wird der Autoklav mit einem Mikrowellengenerator kombiniert.

[00018] Das erhaltene Material umfasst vor allem Calciumsilikathydrate, und je nach Rohstoffen auch Calciumaluminathydrat oder Calciumaluminiumsilikathydrat oder Magnesiumsilikathydrat oder Calciummagnesiumsilikathydrat oder Magnesium(Aluminium, Eisen)silikathydrat oder Magnesium (Calcium, Aluminium, Eisen)silikathydrat und ggf. weitere Verbindungen und eignet sich bereits zur

Umsetzung mit Kohlendioxid. Das Material enthält zumindest ein, normalerweise mehrere, der genannten Calcium- und/oder Magnesiumsilikat- bzw. aluminathydrate, typischerweise:

- 0,01 bis 100 Gew.-%  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S<sub>H</sub>, verschiedene C-S-H Formen einschließlich Delloit und teilweise karbonatisierte C-S-H Phasen sowie amorphe und wenig kristalline Phasen davon
- 0 bis 80 Gew.-% Katoit, Si-Katoit, Fe-Katoit, auch als Mono- und Hemikarbonate sowie als amorphe und wenig kristalline Phasen
- 0 bis 80 Gew.-% Magnesium(Calcium, Aluminium, Eisen)silikate, -silikathydrate sowie amorphe und wenig kristalline Phasen davon
- 0 bis 80 Gew.-% Aluminium- und/oder Eisensilikate und -silikathydrate sowie amorphe und wenig kristalline Phasen davon
- Spuren- und Nebenbestandteile wie Aluminium- / Eisenoxide und -hydroxide, C<sub>2</sub>AS, CH, MgCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Quarz und Calcit.

Bezeichnungen wie Magnesium(Aluminium, Eisen)silikathydrat und Magnesium(Calcium, Aluminium, Eisen)silikat bedeuten, dass es sich um ein Magnesiumsilikathydrat bzw. Magnesiumsilikat handelt, in welchem Magnesium teilweise durch Aluminium und/oder Eisen bzw. Calcium, Aluminium und/oder Eisen ersetzt sein kann, aber nicht muss. Die in Klammern angegebenen Elemente substituieren optional einzeln oder zusammen das vorangehende Element.

[00019] Anschließend wird das Produkt der hydrothermalen Behandlung getempert. Die Temperung erfolgt bei einer Temperatur von 350 °C bis 600°C. Hierbei betragen die Aufheizrate von 10 - 6000 °C/min, bevorzugt von 20 - 100 °C/min und besonders bevorzugt etwa 40 °C/min, und die Verweilzeit von 0,01 - 600 min, bevorzugt von 1 - 120 min und besonders bevorzugt von 5 - 60 min. Zur Senkung des Anteils an reaktionsträgerem  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S bewährt sich eine zusätzliche Haltezeit während des Aufheizens bei 400 - 440 °C von 1 - 120 min, bevorzugt von 10 - 60 min. Es findet kein Reaktionsmahlen statt.

[00020] Es ist möglich, das bei der hydrothermalen Behandlung erhaltene Produkt vor dem Tempern zu Mahlen. Der Mahlprozess kann sowohl am nassen als auch am getrockneten Zwischenprodukt erfolgen. Es wurde überraschend gefunden, dass eine Mahlung des Zwischenprodukts zu signifikant reaktiveren Endprodukten führt. Es findet jedoch kein Reaktionsmahlen statt, d.h. die zugeführte Mahlenergie wird so begrenzt, dass im wesentlichen keine chemischen oder mineralogischen Umwandlungen ausgelöst werden. Ziel der Mahlung ist eine Deagglomeration und eine Verbesserung des Kornbandes.

[00021] Beim Tempern wird in einer bevorzugten Ausführungsform das abgespaltene Wasser abgeführt, bevorzugt durch einen Gasstrom. Hierfür eignet sich ein Luftstrom, aber auch ein Inertgasstrom oder ein Unterdruck sowie ein großes Oberfläche/Volumenverhältnis.

[00022] Nach dem Tempern erhält man ein Produkt, welches typischerweise mindestens ein Calciumsilikat und mindestens eine röntgenamorphe Phase umfasst, sowie je nach Rohstoffen auch Calciumaluminat, Calciumaluminiumsilikat, Magnesium(calcium,aluminium,eisen)silikat und/oder Calciummagnesiumsilikat. In der Regel enthält das Produkt die folgenden Komponenten:

- 1 - 100 Gew.-%  $C_2S$  Polymorphe, als kristalline, wenig kristalline oder amorphe Phasen
- 0 - 30 Gew.-% Hydrate aus der hydrothermalen Behandlung,
- 0 - 95 Gew.-% reaktive Calciumaluminat, vorzugsweise in Form von kristallinem  $C_{12}A_7$ , oder von wenig kristallinen oder amorphen Aluminatphasen
- 0 - 80 Gew.-% Magnesium(Calcium, Aluminium, Eisen)silikate, als kristalline, wenig kristalline oder amorphe Phasen, die Fremdionen wie Fe, Al, Ca enthalten können
- 0 - 80 Gew.-% Calciumaluminatsilikate, als kristalline, wenig kristalline oder amorphe Phasen

- 1 - 80 Gew.-% Calciummagnesiumaluminatsilikate, als kristalline, wenig kristalline oder amorphe Phasen und
- bis zu 30 Gew.-% Spuren- und Nebenbestandteile, insbesondere  $C_5A_3$ , CA, Calciumoxid,  $\gamma$ -Aluminiumoxid und andere Aluminiumoxide, Quarz und/oder Kalkstein, CaO, Calciumsulfat,  $MgCO_3$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Fe_3O_4$ , Eisensilikate wie  $Fe_2SiO_4$ , amorphe Eisen-haltige Phasen

wobei sich alle Anteile des Produkts auf 100 % summieren und die Summe von Calciumsilikaten, Calciumaluminaten, Calciumaluminiumsilikaten, Magnesiumsilikaten und Calciummagnesiumsilikaten mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, am meisten bevorzugt mindestens 70 Gew.-% beträgt.

[00023] Erfindungsgemäß eignet sich das nach der hydrothermalen Behandlung und dem Tempern erhaltene Produkt als Bindemittel, welches durch Reaktion mit Kohlendioxid erhärtet und stellt damit ein Material für die Absorption von Kohlendioxid dar. Das Material entwickelt bei der Reaktion mit Kohlendioxid analog zu Zement bei der Reaktion mit Wasser eine Festigkeit und kann daher anstelle von Zement verwendet werden

[00024] Nötigenfalls wird das Material auf eine gewünschte Feinheit gemahlen, wie es von der Zementherstellung an sich bekannt ist. Dieselben Vorrichtungen und auch Mahlhilfsmittel wie bei z.B. Portlandzement sind brauchbar. Die Feinheit beträgt üblicherweise von 2000 bis 10.000  $cm^2/g$ , insbesondere von 3000 bis 5000  $cm^2/g$  nach Blaine.

[00025] Ebenso analog zum Zement werden in der Regel Gesteinskörnungen zugefügt. Auch Zusatzstoffe und/oder Zusatzmittel sowie ggfs. Klinkerersatzmaterial wie Puzzolane und latent hydraulische Materialien können zugefügt werden.

[00026] Abweichend von Zement benötigt das Material keinen Wasserzusatz. Zur Einstellung der Konsistenz wird jedoch vorzugsweise Wasser zugefügt, andere Flüssigkeiten wie z.B. Alkohole wären aber genauso möglich.

[00027] Das Material wird dann zur Herstellung von Bauteilen in Formen gegossen oder als Mörtel oder Ortbeton verarbeitet.

[00028] Die erfindungsgemäßen Bauteile sind eine besonders bevorzugte Anwendung des Materials, da die Herstellung in einfacher Weise örtlich nahe von Anlagen, welche Kohlendioxid ausstoßen, anordenbar ist. Damit kann einerseits leicht eine hohe Konzentration an Kohlendioxid für ein schnelles Erhärten geschaffen werden. Andererseits entfallen Wege, um Kohlendioxid, welches aus dem Abgas solcher Anlagen gefiltert wurde, zu transportieren. Selbstverständlich ist es aber auch möglich, Kohlendioxid, welches irgendwo reversibel an ein Adsorbens gebunden wurde, durch Freisetzung aus dem Adsorbens am Ort der Verwendung des erfindungsgemäß erhaltenen Materials mit dem Material umzusetzen.

[00029] Ein besonderer Vorteil ist, dass die Erhärtung wesentlich rascher erfolgt, als bei Portlandzement, meist schon innerhalb eines Tages anstatt in 28 Tagen wie beim Portlandzement.

[00030] Nach der Erhärtung liegen vor allem Calcite, Silicagel, carbonatisierte Formen von Calciumaluminathydrat oder Calciumaluminiumsilikathydrat oder Magnesiumsilikathydrat oder Calciummagnesiumsilikathydrat oder Magnesium (Aluminium, Eisen)silikathydrat oder Magnesium (Calcium, Aluminium, Eisen)silikathydrat oder carbonatisierte Formen von Calciumsilikat, Calciumaluminat, Calciumaluminiumsilikat, Magnesium(calcium,aluminium,eisen)silikat oder Calciummagnesiumsilikat vor.

[00031] Besonders bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Fertigteile für den Bau wie Wände, Decken, Platten, Pfosten, Pflastersteine, Schwellen, Dachpfannen usw. hergestellt.

[00032] Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden, ohne jedoch auf die speziell beschriebenen Ausführungsformen beschränkt zu sein. Soweit nichts anderes angegeben ist oder sich aus dem Zusammenhang zwingend anders ergibt, beziehen sich Prozentangaben auf das Gewicht, im Zweifel auf das Gesamtgewicht der Mischung.

[00033] Die Erfindung bezieht sich auch auf sämtliche Kombinationen von bevorzugten Ausgestaltungen, soweit diese sich nicht gegenseitig ausschließen. Die Angaben "etwa" oder "ca." in Verbindung mit einer Zahlenangabe bedeuten, dass zumindest um 10 % höhere oder niedrigere Werte oder um 5 % höhere oder niedrigere Werte und in jedem Fall um 1 % höhere oder niedrigere Werte eingeschlossen sind.

[00034] Beispiel 1

Aus Calciumhydroxid und kolloidalem Silica wurde unter Zusatz von Wasser in einem Wasser/Feststoffverhältnis von 2 eine Ausgangsmaterialmischung hergestellt, deren Molverhältnis Ca:Si 2 betrug. Die Mischung wurde 6 Stunden in einem Autoklaven bei 200 °C behandelt. Das Produkt wurde 1 Stunde bei 460°C getempert. Das Produkt enthielt 30,7 % C<sub>2</sub>S (verschiedene Polymorphe), 5,1 % CaCO<sub>3</sub>, 22,2 % Dellait, 2,6 % Afwillit und 39,4 % röntgenamorphe Phase.

[00035] Da die Rohstoffe bereits sehr fein waren, war keine Mahlung nötig. Um das Potential des Materials zur Umsetzung mit Kohlendioxid zu bestimmen wurden 5,5 g Produkt 72 Stunden in eine CO<sub>2</sub>-haltige Umgebung gebracht. Dazu

wurden 0,94 g  $\text{NaHCO}_3$  in 10 g Wasser gelöst und das Produkt in die Lösung getaucht. Die Konzentration an  $\text{CO}_2$  betrug 4,9 %.

[00036] Von dem Material wurden vor und nach der Kohlendioxidhärtung Röntgenspektren aufgenommen und eine thermogravimetrische Analyse (DTG) durchgeführt. Die Messwerte in Tabelle 1 zeigen, dass die Abnahme des  $\text{C}_2\text{S}$ -Gehalts mit einer Zunahme der Bildung von Calcit einhergeht. Es wurde auch eine Zunahme des Gehalts der amorphen Phase gefunden. Die DTG-Kurven in Figur 1 belegen die Umwandlungen während der Kohlendioxidhärtung.

[00037] Tabelle 1: Phasenzusammensetzung gemäß Röntgenspektrum

Phase	Material	Material nach $\text{CO}_2$ -Härtung
$\text{CaCO}_3$	5,1 %	17,9 %
$\text{C}_2\text{S}$	30,7 %	9,3 %
Dellait	22,2 %	16 %
Afwillit	2,6 %	-
Tobermorit	-	8,7 %
amorph	39,4 %	48,1 %

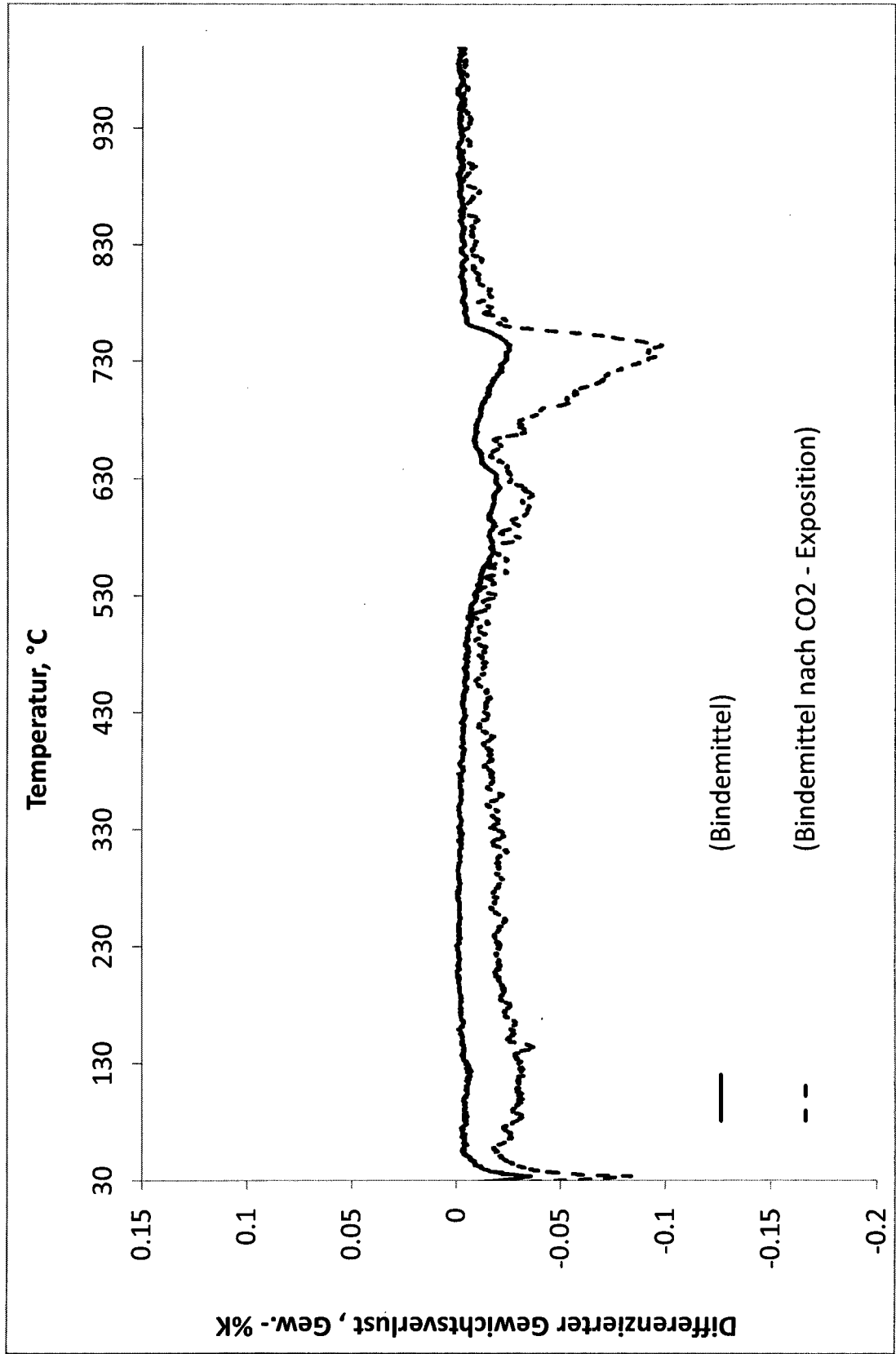
### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bindung von Kohlendioxid umfassend:  
Bereitstellen eines Ausgangsmaterials, welches Quellen für CaO und SiO<sub>2</sub> umfasst,  
hydrothermale Behandlung des Ausgangsmaterials in einem Autoklaven bei 50 bis 300 °C,  
das durch hydrothermale Behandlung erhaltene Material bei 350 bis 600 °C getempert wird und  
Härten des durch hydrothermale Behandlung und Tempern erhaltenen Materials mit Kohlendioxid.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Calciumhydroxid oder -oxid, Quarzmehl, Microsilica, Bauxit, Ton / Tonstein, kalzinierte Tone (z.B. Metakaolin), Basalte, Peridotite, Dunite, Ignimbrite, Karbonatite, Aschen / Schlacken / Hüttensande, diverse Haldenmaterialien, Rot- und Braunschlämme, natürliche Sulfatträger, Entschwefelungsschlämme, Phosphogips, Rauchgasgips, Titanogips, Fluorogips, in geeigneter Kombination als Ausgangsmaterial verwendet werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein molares Ca:Si-Verhältnis im Ausgangsmaterial von 1,5 bis 2,5 eingestellt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausgangsmaterial Quellen für Mg umfasst, wobei ein molares Verhältnis von Ca:Mg von 0,1 bis 100, vorzugsweise von 0,2 bis 20, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5, eingestellt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausgangsmaterial Quellen für Al und/oder Fe umfasst, wobei ein molares Verhältnis  $(Al+Fe)/Si$  von 100 bis 0,1 eingestellt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein molares  $(Ca+Mg)/(Si+Al+Fe)$ -Verhältnis von 1 bis 3,5, vorzugsweise von 1,5 bis 2,5, besonders bevorzugt von etwa 2, eingestellt wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsmaterialmischung vor der hydrothermalen Behandlung mit 0,01 - 30 Gew.-% Kristallisationskeimen, die beispielsweise Calciumsilikathydrat, Portlandklinker, Hüttensand, Magnesiumsilikat, Calciumsulfataluminat(belit)zement, Wasserglas, und/oder Glaspulver enthalten, geimpft wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrothermale Behandlung bei einer Temperatur von 100 bis 300 °C, bevorzugt von 150 °C bis 250 °C, erfolgt.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrothermale Behandlung bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 0,1 bis 100, bevorzugt von 2 bis 20 erfolgt.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass für die hydrothermale Behandlung Verweilzeiten von 0,1 bis 24 Stunden, bevorzugt von 1 bis 16 Stunden, eingestellt werden.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass während des Temperns beim Aufheizen eine zusätzliche Haltezeit bei 400 bis 440 °C von 1 bis 120 min. vorgesehen wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufheizrate bei der Temperung von 10 - 6000 °C/min, bevorzugt von 20 - 100 °C/min und besonders bevorzugt etwa 40 °C/min, beträgt.
13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit bei der Temperung von 0,01 - 600 min, bevorzugt von 1 - 120 min und besonders bevorzugt von 5 - 60 min, beträgt.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Material vor der Härtung auf eine Feinheit von 2000 bis 10.000 cm<sup>2</sup>/g, insbesondere von 3000 bis 5000 cm<sup>2</sup>/g, nach Blaine gemahlen wird.
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Material vor der Härtung mit einer Flüssigkeit, insbesondere mit Wasser, zu einer Paste angemacht und geformt wird.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Material vor der Härtung mit Gesteinskörnungen vermischt wird.
17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Material vor der Härtung mit Zusatzstoffen und/oder Zusatzmitteln sowie ggfs. Klinkerersatzmaterial vermischt wird.
18. Bauteil erhalten durch Härten eines Materials mit Kohlendioxid in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17.
19. Bauteil gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Fertigteil für den Bau, insbesondere eine Wand, eine Decke, eine Platte, ein Pfosten, ein Pflasterstein, eine Schwelle oder eine Dachpfanne ist.

Figur 1: Vergleich der DTG-Kurven des Materials vor und nach der Kohlendioxidhärtung



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2016/001108

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C04B40/02 C04B28/18  
 ADD. C04B111/00

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	DE 10 47 104 B (HUETTENWERK RHEINHAUSEN AG) 18 December 1958 (1958-12-18)	18,19
Y	column 1, line 35 - column 2, line 29; claims 1-2	1-17
X	JP H11 130560 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 18 May 1999 (1999-05-18)	18,19
Y	paragraph [0010] - paragraph [0022]; examples 1,2	1-17
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search <b>5 September 2016</b>	Date of mailing of the international search report <b>13/09/2016</b>
--	---

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 <b>Bonneau, Sébastien</b>
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/001108

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NAKAMURA M ET AL: "IMPROVEMENT OF FROST DURABILITY OF VINYLON FIBER REINFORCED CEMENT BOARD", JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, INTERNATIONAL EDITION, FUJI TECHNOLOGY PRESS, TOKYO, JP, vol. 104, no. 10, October 1996 (1996-10), pages 990-993, XP000686251, ISSN: 0912-9200	18,19
Y	Chapter 2. "Experiment"; figure 2	1-17
X	----- RU 2 068 829 C1 (FILIPPOV ANDREJ A [RU]; VOLCHEK VADIM I [RU]; MATSOYAN BORIS D [RU]; N) 10 November 1996 (1996-11-10)	18,19
Y	page 3, right-hand column, line 19 - page 4, right-hand column, line 9; claims 1,2	1-17
Y	----- EP 2 801 557 A1 (HEIDELBERGCEMENT AG [DE]) 12 November 2014 (2014-11-12) paragraph [0012] - paragraph [0030]	1-17
A	----- EP 0 085 910 A1 (BAUSTOFF & TRANSPORT GMBH [DE]) 17 August 1983 (1983-08-17) page 3 - page 8; claim 1	1-19
A	----- SHORT N R ET AL: "Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 36, no. 1, January 2001 (2001-01), pages 35-41, XP019209390, ISSN: 1573-4803, DOI: 10.1023/A:1004870204162 the whole document	1-19
	-----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/001108
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1047104	B	18-12-1958	NONE
-----			
JP H11130560	A	18-05-1999	NONE
-----			
RU 2068829	C1	10-11-1996	NONE
-----			
EP 2801557	A1	12-11-2014	AU 2014267717 A1 26-11-2015
			AU 2014267718 A1 26-11-2015
			AU 2014267719 A1 26-11-2015
			CA 2907893 A1 20-11-2014
			CA 2908543 A1 20-11-2014
			CA 2911192 A1 20-11-2014
			CN 105143138 A 09-12-2015
			CN 105143139 A 09-12-2015
			DK 2801557 T3 14-12-2015
			DK 2801558 T3 30-11-2015
			DK 2801559 T3 11-04-2016
			EP 2801557 A1 12-11-2014
			EP 2801558 A1 12-11-2014
			EP 2801559 A1 12-11-2014
			ES 2553241 T3 07-12-2015
			ES 2559469 T3 12-02-2016
			ES 2564432 T3 22-03-2016
			HK 1213237 A1 30-06-2016
			HK 1213238 A1 30-06-2016
			PT 2801557 E 26-11-2015
			UA 112149 C2 25-07-2016
			US 2016075598 A1 17-03-2016
			US 2016102021 A1 14-04-2016
			US 2016107933 A1 21-04-2016
			WO 2014183844 A1 20-11-2014
			WO 2014183845 A1 20-11-2014
			WO 2014183846 A1 20-11-2014
-----			
EP 0085910	A1	17-08-1983	DE 3203896 C1 13-10-1983
			DK 46183 A 06-08-1983
			EP 0085910 A1 17-08-1983
			JP S58167461 A 03-10-1983
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C04B40/02 C04B28/18  
 ADD. C04B111/00

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	DE 10 47 104 B (HUETTENWERK RHEINHAUSEN AG) 18. Dezember 1958 (1958-12-18)	18,19
Y	Spalte 1, Zeile 35 - Spalte 2, Zeile 29; Ansprüche 1-2	1-17
	-----	
X	JP H11 130560 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 18. Mai 1999 (1999-05-18)	18,19
Y	Absatz [0010] - Absatz [0022]; Beispiele 1,2	1-17
	-----	
	-/--	



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

5. September 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/09/2016

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

Bonneau, Sébastien

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	NAKAMURA M ET AL: "IMPROVEMENT OF FROST DURABILITY OF VINYLON FIBER REINFORCED CEMENT BOARD", JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, INTERNATIONAL EDITION, FUJI TECHNOLOGY PRESS, TOKYO, JP, Bd. 104, Nr. 10, Oktober 1996 (1996-10), Seiten 990-993, XP000686251, ISSN: 0912-9200	18,19
Y	Chapter 2. "Experiment"; Abbildung 2	1-17
X	----- RU 2 068 829 C1 (FILIPPOV ANDREJ A [RU]; VOLCHEK VADIM I [RU]; MATSOYAN BORIS D [RU]; N) 10. November 1996 (1996-11-10)	18,19
Y	Seite 3, rechte Spalte, Zeile 19 - Seite 4, rechte Spalte, Zeile 9; Ansprüche 1,2	1-17
Y	----- EP 2 801 557 A1 (HEIDELBERGCEMENT AG [DE]) 12. November 2014 (2014-11-12) Absatz [0012] - Absatz [0030]	1-17
A	----- EP 0 085 910 A1 (BAUSTOFF & TRANSPORT GMBH [DE]) 17. August 1983 (1983-08-17) Seite 3 - Seite 8; Anspruch 1	1-19
A	----- SHORT N R ET AL: "Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, Bd. 36, Nr. 1, Januar 2001 (2001-01), Seiten 35-41, XP019209390, ISSN: 1573-4803, DOI: 10.1023/A:1004870204162 das ganze Dokument	1-19
	-----	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/001108

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1047104	B	18-12-1958	KEINE
JP H11130560	A	18-05-1999	KEINE
RU 2068829	C1	10-11-1996	KEINE
EP 2801557	A1	12-11-2014	AU 2014267717 A1 26-11-2015 AU 2014267718 A1 26-11-2015 AU 2014267719 A1 26-11-2015 CA 2907893 A1 20-11-2014 CA 2908543 A1 20-11-2014 CA 2911192 A1 20-11-2014 CN 105143138 A 09-12-2015 CN 105143139 A 09-12-2015 DK 2801557 T3 14-12-2015 DK 2801558 T3 30-11-2015 DK 2801559 T3 11-04-2016 EP 2801557 A1 12-11-2014 EP 2801558 A1 12-11-2014 EP 2801559 A1 12-11-2014 ES 2553241 T3 07-12-2015 ES 2559469 T3 12-02-2016 ES 2564432 T3 22-03-2016 HK 1213237 A1 30-06-2016 HK 1213238 A1 30-06-2016 PT 2801557 E 26-11-2015 UA 112149 C2 25-07-2016 US 2016075598 A1 17-03-2016 US 2016102021 A1 14-04-2016 US 2016107933 A1 21-04-2016 WO 2014183844 A1 20-11-2014 WO 2014183845 A1 20-11-2014 WO 2014183846 A1 20-11-2014
EP 0085910	A1	17-08-1983	DE 3203896 C1 13-10-1983 DK 46183 A 06-08-1983 EP 0085910 A1 17-08-1983 JP S58167461 A 03-10-1983