

(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
21. März 2019 (21.03.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/053167 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 35/03 (2006.01) C04B 35/66 (2006.01)
C04B 35/043 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01) C04B 35/63 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/074817

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2018 (13.09.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 121 452.6
15. September 2017 (15.09.2017) DE

(71) Anmelder: **REFRATECHNIK HOLDING GMBH**
[DE/DE]; Adalperostraße 82, 85737 Ismaning (DE).

(72) Erfinder: **KLISCHAT, Hans-Jürgen**; Pastor-Sander-Bo-
gen 51, 37083 Göttingen (DE). **PLUMMER, Robert**; Don-
gyue Housing Estate 2-1-801, Huantai County, Zibo, Shan-
dong 2-1-801 (CN). **VELLMER, Carsten**; Böttlingerstraße
2 a, 37073 Göttingen (DE). **WIRSING, Holger**; Jhering-
straße 38, 37091 Göttingen (DE).

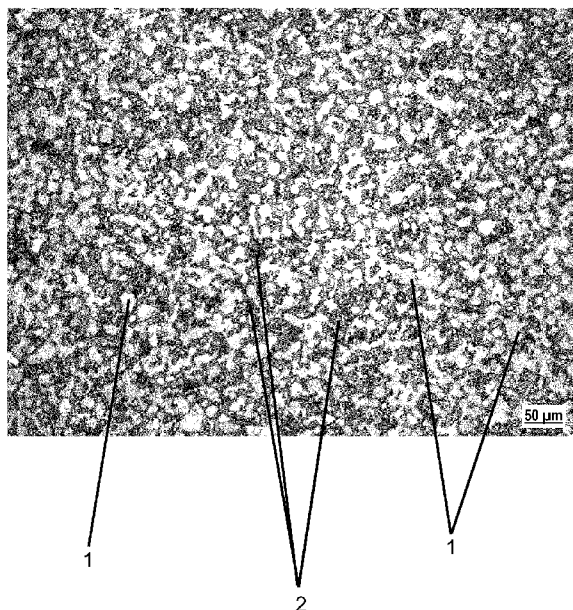
(74) Anwalt: **DR. SOLF & ZAPF PATENT- UND RECHTS-
ANWÄLTE**; Candidplatz 15, 81543 München (DE).

(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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A POROUS SINTERED MAGNESIA, BACKFILL FOR PRODUCING A HEAVY-CLAY
REFRACTORY PRODUCT WITH A GRANULATION FROM THE SINTERED MAGNESIA, PRODUCT OF THIS TYPE, AND
METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, LINING OF AN INDUSTRIAL FURNACE AND INDUSTRIAL FURNACE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER PORÖSEN SINTERMAGNESIA, VERSATZ ZUR
HERSTELLUNG EINES GROBKERAMISCHEN FEUERFESTEN ERZEUGNISSES MIT EINER KÖRNUNG AUS DER
SINTERMAGNESIA, DERARTIGES ERZEUGNIS SOWIE VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG, ZUSTELLUNG EINES
INDUSTRIEOFENS UND INDUSTRIEOFEN

Figur 3:



(57) Abstract: The invention relates to: a method for producing a granulation from sintered magnesia, wherein the sintered magnesia is produced via the sintering of pressed articles, in particular pellets, made of MgO powder, preferably MgO caustic powder, and then mechanically crushing the pressed articles, wherein they are sintered in such a way that the granulation has a grain porosity (total porosity) of 15 to 38 vol.%, preferably 20 to 38 vol.%; according to DIN EN 993-1:195-04 and DIN EN 993-18:1999-01; and a backfill for producing a heavy-clay refractory, formed or unformed product containing the porous sintered magnesia; a product of this type produced from the backfill; and a method for the production thereof; as well as a lining, in particular a working lining and/or a brick back wall, of a high-volume industrial furnace, wherein the lining, in particular the working lining and/or the brick back wall, has at least one product of this type; and an industrial furnace of this type.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Körnung aus Sintermagnesia, wobei die Sintermagnesia durch Sintern von Presslingen, insbesondere Pellets, aus MgO-Mehl, vorzugsweise aus MgO-Kaustermehl, und anschließendes mechanisches Zerkleinern der Presslinge hergestellt wird, wobei derart gesintert wird, dass die Körnung eine Kornporosität (Gesamtporosität) gemäß DIN EN 993-1:195-04 und DIN EN 993-18:1999-01 von 15 bis 38 Vol.-%, vorzugsweise von 20 bis 38 Vol.-% aufweist, sowie einen Versatz zur Herstellung eines

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)

grobkeramischen, feuerfesten, geformten oder ungeformten, die poröse Sintermagnesia enthaltenden Erzeugnisses, ein derartiges, aus dem Versatz hergestelltes Erzeugnis sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, eine Zustellung, insbesondere ein Arbeitsfutter und/oder eine Hintermauerung, eines großvolumigen Industrieofens, wobei die Zustellung, insbesondere das Arbeitsfutter und/oder die Hintermauerung, mindestens ein derartiges Erzeugnis aufweist, sowie einen derartigen Industrieofen.

Verfahren zur Herstellung einer porösen Sintermagnesia, Versatz zur Herstellung eines grobkeramischen feuerfesten Erzeugnisses mit einer Körnung aus der Sintermagnesia, derartiges Erzeugnis sowie Verfahren zu seiner Herstellung, Zustellung eines Industrieofens und Industrieofen

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer porösen Sintermagnesia und einen Versatz zur Herstellung eines grobkeramischen, feuerfesten, geformten oder ungeformten, die poröse Sintermagnesia enthaltenden Erzeugnisses. Die Erfindung betrifft außerdem ein derartiges, aus dem Versatz hergestelltes Erzeugnis sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Des Weiteren
- 10 betrifft die Erfindung eine Zustellung, insbesondere ein Arbeitsfutter und/oder eine Hintermauerung, eines großvolumigen Industrieofens, wobei die Zustellung, insbesondere das Arbeitsfutter und/oder die Hintermauerung, mindestens ein derartiges Erzeugnis aufweist, sowie einen derartigen Industrieofen.

- Der Begriff „feuerfest“ soll im Rahmen der Erfindung nicht begrenzt sein auf die
- 15 Definition gemäß ISO 836 bzw. DIN 51060, die einen Kegelfallpunkt von $> 1500^{\circ}\text{C}$ definieren. Feuerfeste Erzeugnisse im Sinne der Erfindung haben einen Druckerweichungspunkt $T_{0,5}$ gemäß DIN EN ISO 1893: 2009-09 von $T_{0,5} \geq 600^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $T_{0,5} \geq 800^{\circ}\text{C}$. Demnach sind feuerfeste bzw. refraktäre körnige Werkstoffe bzw. Körnungen im Sinne der Erfindung solche Werkstoffe bzw.
- 20 Körnungen, die für ein feuerfestes Erzeugnis mit dem oben genannten Druckerweichungspunkt $T_{0,5}$ geeignet sind. Die erfindungsgemäßen feuerfesten Erzeugnisse werden zum Schutz von Aggregatkonstruktionen in Aggregaten eingesetzt, in denen Temperaturen zwischen 600 und 2000°C , insbesondere zwischen 1000 und 1800°C vorherrschen.

- 25 Dabei umfasst der Begriff „Körnung“ bzw. „körniger Werkstoff“ im Sinne der Erfindung einen schüttbaren Feststoff, der aus vielen kleinen, festen Körnern besteht. Weisen die Körner eine Korngröße $\leq 200\text{ }\mu\text{m}$ auf, handelt es sich bei der

Körnung um ein Mehl bzw. Pulver. Die Körner sind durch mechanisches Zerkleinern, z.B. Brechen und/oder Mahlen hergestellt. Die Kornverteilung der Körnung wird in der Regel durch Siebung eingestellt.

Von den feuerfesten Werkstoffen ist dem Fachmann bekannt, dass sie auf
5 sechs feuerfesten Grundoxiden sowie Kohlenstoff und feuerfesten Kohlenstoffverbindungen basieren, die z.B. in „Gerald Routschka/Hartmut Wuthnow, Praxishandbuch „Feuerfeste Werkstoffe“, 5. Auflage, Vulkan-Verlag, (im Folgenden lediglich mit „Praxishandbuch“ bezeichnet), S. 1-7“, benannt und klassifiziert sind. Gemäß DIN EN ISO 10081:2005-05 wird basierend auf dem chemischen
10 Reaktionsverhalten zwischen nicht basischen und basischen feuerfesten Erzeugnissen unterschieden. Die Erzeugnisgruppe der nicht basischen Erzeugnisse umfasst die Werkstoffe der $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Reihe und andere, nach ihrem chemischen Reaktionsverhalten nicht näher eingruppierbare Werkstoffe wie SiC- und Kohlenstoff-Produkte. Die hoch SiO_2 -haltigen Werkstoffe werden als
15 sauer bezeichnet. Wesentliches Merkmal der meisten basischen Erzeugnisse ist es, dass die Summe der Oxide MgO und CaO überwiegt. Außerdem werden Chromit-, Picrochromit-, Spinell- und Forsteritsteine zu den basischen Erzeugnissen gerechnet, obwohl sie nahezu neutral sind. Zu den geformten basischen Erzeugnissen zählen insbesondere Magnesia enthaltende Erzeugnisse, insbe-
20 sondere Magnesiaerzeugnisse, Magnesiachromiterzeugnisse, Magnesiaspinnellerzeugnisse, Magnesiazirkoniaerzeugnisse, Magnesiapleonasterzeugnisse, Magnesiagalaxiterzeugnisse, Magnesiahercyniterzeugnisse, Magnesiadolomaerzeugnisse (siehe z.B. Praxishandbuch, S. 99, Tabelle 4.26). Basische ungeformte Erzeugnisse sind Erzeugnisse, deren Zuschlagstoffe im We-
25 sentlichen aus Magnesia, Dolomit, Chrommagnesia, Chromerz und Spinell bestehen (siehe z.B. Praxishandbuch, S. 146).

Typische Magnesiarohstoffe zur Herstellung von Magnesiaerzeugnissen sind Körnungen bzw. Granulate aus Sinter- und/oder Schmelzmagnesia. Sintermagnesia wird durch Brennen bei einer Temperatur von $> 1700\text{ }^\circ\text{C}$, bevorzugt
30 $> 1800\text{ }^\circ\text{C}$, hergestellt, um eine möglichst hohe Kornrohichte zu erreichen.

Schmelzmagnesia wird bei einer Temperatur $> 2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt, um ebenfalls eine möglichst hohe Kornrohichte und eine möglichst niedrige Kornporosität zu erreichen. Übliche Sintermagnesiasorten weisen eine Kornrohichte von $> 3,10\text{ g/cm}^3$ auf. Angestrebt werden Werte von $> 3,30 - 3,40\text{ g/cm}^3$. Die entsprechenden Kornporositäten (Gesamtporosität) liegen üblicherweise bei 4-10 Vol.-%. Körnungen aus Schmelzmagnesia weisen in der Regel eine Kornrohichte von $> 3,50\text{ g/cm}^3$ auf, mit einer Kornporosität (Gesamtporosität) $< 2,5\text{ Vol.-%}$.

Erfindungsgemäße geformte Erzeugnisse sind keramisch gebrannte oder ungebrannte, insbesondere gepresste, vorzugsweise in einer keramischen Fabrik hergestellte, Produkte, insbesondere Steine oder Platten. Die geformten Erzeugnisse, insbesondere die Steine, werden zur Ausbildung der Ofenauskleidung oder der Ofenhintermauerung, vorzugsweise mit Mörtel, vermauert oder mörtelfrei („knirsch“) vermauert. Bei den erfindungsgemäßen ungeformten Erzeugnissen handelt es sich um Erzeugnisse, die, meist beim Anwender, aus einer ungeformten Masse, z.B. durch Gießen oder Spritzen, hergestellt werden. Ungeformte Erzeugnisse werden am Verwendungsort meist hinter Schalungen in größeren Feldern eingebracht und bilden nach der Erhärtung die Ofenauskleidung oder die Ofenhintermauerung.

Die erfindungsgemäßen Erzeugnisse werden vorzugsweise in industriellen Brenn- oder Schmelz- oder in anderen befeuerten industriellen Aggregaten, z.B. in einem großvolumigen Industrieofen zur Bildung einer feuerfesten, feuerseitigen bzw. aggregatinnenseitigen Auskleidung (Arbeitsfutter) derselben verwendet. Vorzugsweise werden sie als Arbeitsfutter in Brennöfen der Nichtmetallindustrie, bevorzugt in Zementofenanlagen, Kalkschacht- oder Kalkdrehrohrofen, oder Wärmeöfen oder Öfen zur Energieerzeugung oder in Öfen der Stahlerzeugung oder der Nichteisenmetallindustrie verwendet. Die erfindungsgemäßen Erzeugnisse können zudem auch als isolierende Hintermauerung in einem der genannten Öfen verwendet werden. Gattungsgemäße feuerfeste Erzeugnisse

sollen deshalb eine geringe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Infiltrationsbeständigkeit aufweisen. Des Weiteren sollen sie eine gute Temperaturbeständigkeit bei Anwendungstemperaturen, chemische Beständigkeit, Thermoschockbeständigkeit, gute Gefügeelastizität, angepasstes Druckerweichen und niedrige Gasdurchlässigkeit und hohe Heißbiegefestigkeit gewährleisten. Außerdem sollen die geformten Erzeugnisse eine dem Anwendungszweck angepasste Kaltdruckfestigkeit aufweisen, die insbesondere auch für deren Handhabbarkeit bei und nach ihrer Herstellung und auch noch nach Temperaturwechseln ausreichend hoch sein soll.

- 10 Gattungsgemäße feuerfeste Erzeugnisse sind aus der DE 10 2006 040 269 A1 und der DE 10 2013 020 732 A1 bekannt. Bei diesen wird eine gewünschte Porosität über die Korngrößenverteilung eingestellt:

Aus der DE 10 2006 040 269 A1 sind gebrannte grobkeramische, feuerfeste Produkte aus unterschiedlichen feuerfesten Werkstoffen bekannt, die möglicherweise als Arbeitsfutter verwendbar sind und aufgrund einer offenen Porosität > 10 Vol.-% gegebenenfalls wohl auch eine relativ geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Dabei handelt es sich um feinkörnige Produkte, die hergestellt sind aus einem Versetz, der 50-90 Gew.-% feinteiliges refraktäres Material mit einer Korngröße $d_{90} < 100 \mu\text{m}$ aufweist, wobei der Anteil der Korngröße d_{90} zwischen 100-500 μm auf ≤ 10 Gew.-% begrenzt ist. Daraus ergibt sich ein grobkörniger Anteil von 10-50 Gew.-% mit $d_{90} > 500 \mu\text{m}$, wobei die spezifische Kornauswahl des Versatzes entscheidend für das Gefüge des gebrannten Produktes und dessen Eigenschaften ist. Die offene Porosität der Produkte besteht zu mehr als der Hälfte aus Poren mit einem Durchmesser $d_{90} < 15 \mu\text{m}$ und zu mehr als 1/10 aus Poren mit einem Durchmesser $d_{90} > 100 \mu\text{m}$. Dabei beträgt der Porenanteil zwischen 15 und 100 μm maximal 1/7 der offenen Gesamtporosität.

Aus der DE 10 2013 020 732 A1 geht ein grobkeramisches, feuerfestes Erzeugnis aus mindestens einem körnigen feuerfesten Werkstoff hervor, das eine offene Porosität zwischen 22 und 45 Vol.-%, insbesondere zwischen 23 und 29

Vol.-%, und einen Kornaufbau aufweist, bei dem der Mittelkornanteil mit Korngrößen zwischen 0,1 und 0,5 mm 10 bis 55 Gew.-%, insbesondere 35 bis 50 Gew.-% beträgt, wobei der Rest des Kornaufbaus Mehlkornanteil mit Korngrößen bis 0,1 mm und/oder Grobkornanteil mit Korngrößen über 0,5 mm ist. Das
5 feuerfeste Erzeugnis wird insbesondere zur Herstellung eines Arbeitsfutters eines großvolumigen Industrieofens verwendet.

Die US-PS 4,927,611 beschreibt einen Magnesiaklinker mit einer Porosität von > 40 Vol.-%, vorzugsweise im Bereich 50 bis 70 Vol.-%, und einer Kornrohichte von < 2,0 g/cm³. Zudem weisen mehr als 90 Vol.-% der Poren eine Porengröße
10 < 50 µm auf. Die Herstellung des Magnesiaklinkers erfolgt durch Granulation einer magnesiumoxidbildenden Komponente mit einer Korngröße von < 150 µm (100 mesh) und einem ausbrennbaren Stoff in einer Zusatzmenge von 10-40 Gew.-% sowie dem Zusatz von 1-15 % eines Magnesiumsalzes und anschließendes Brennen bei 1300 bis 1600 °C. Der so hergestellte Magnesiaklinker wird in spritzbaren Suspensionen zur Beschichtung von Düsen und
15 Verteilerrinnen eingesetzt.

Die Verwendung von leichtgewichtigen basischen Körnungen auf Basis von Magnesia-Spinell wird außerdem von Wen Yan et al. in „Effect of Spinel Content of lightweight aggregates on the reaction characteristics of periclase-spinel re-
20 fractories with cement clinker“ in Proc. 128, UNITECR 2015, sowie von Wen Yan et al. in „Effect of Spinel Content on the Reaction of Porous Periclase-Spinel Ceramics and Cement Clinker“ aus Key Engineering Materials, Vol. 697, pp 581-585, dargestellt. Danach werden Körnungen aus MgO und aus MgO-Spinell-Mischungen erzeugt, also MgO bzw. MgO-Spinell-Co-Klinker, mit einer Po-
25 rosität von 24,8 – 30,0 Vol.-%, und anschließend mit Magnesia als Matrix vermischt, geformt und bei einer Temperatur von 1550 °C gebrannt. Diese geformten Erzeugnisse sind gekennzeichnet durch eine Porosität von ca. 30 Vol.-%. MgO-Körner weisen in ihrer Porengrößenverteilung ein Maximum bei einem Porendurchmesser von 50 µm auf; der durchschnittliche Porendurchmesser der
30 MgO-Spinell-Co-Klinker-Körner wird mit Werten zwischen 11,33 µm und

27,58 μm angegeben, der durchschnittliche Porendurchmesser der Matrix liegt bei 50,52 μm . Generell steigt mit steigendem Spinellgehalt die Anfälligkeit gegen Zementklinkerangriff. Den höchsten Widerstand zeigen ein reines Magnesiaerzeugnis und ein Erzeugnis mit einem Co-Klinker aus 75 % Magnesia und 25 % Spinell. Weitere technologisch wichtige Größen, etwa Festigkeit, Feuerfestigkeit, Elastizität (Elastizitätsmodul, Schubmodul), Temperaturwechselbeständigkeit, Volumenbeständigkeit etc. werden nicht genannt. Es ist daher zu vermuten, dass derartige Steine in einem Zementdrehofen aufgrund mangelnder technologischer Eigenschaften nicht eingesetzt werden können. Bemerkenswert ist der große Porendurchmesser, der auf die Verwendung von Ausbrennstoffen für die Porenbildung schließen lässt (organische Verbindungen, Hydroxide, Carbonate), und wie sie auch vom gleichen Autor beschrieben werden (Wen Yan et al., Preparation and characterization of porous $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ refractory aggregates using an in-situ decomposition pore-forming technique, Ceram. Int. 2015 Jan., pp. 515-520).

Die CN 106747594 A offenbart die Herstellung von Körnungen aus einer Mischung aus 5-95 Gew.-% MgO -Kaustermehl und 5-95 Gew.-% Magnesitmehl. Diese Mischungen werden mit Liginsulfonat vermischt und zu Presslingen gepresst. Die Presslinge werden für 20 bis 50 Stunden getrocknet und anschließend bei 1450-1700°C im Tunnelofen oder Herdwagenofen für 10-20 Stunden gebrannt. Beispielhaft mit 95 Gew.-% MgO -Kaustermehl und 5 Gew.-% Magnesitmehl hergestellte Körnungen weisen eine Porosität von 16,5 Vol.-% und eine Dichte von 2,97 g/cm^3 auf.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Sintermagnesia mit guter Kornfestigkeit für einen Versatz zur Herstellung feuerfester Erzeugnisse mit hoher Porosität und niedriger Wärmeleitfähigkeit bereit zu stellen, die für den Einsatz in großvolumigen Industrieöfen geeignete Eigenschaften und insbesondere eine geringe Infiltrationsneigung gegen Alkaliinfiltration aufweisen.

Weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines derartigen Versatzes sowie eines aus dem Versatz hergestellten geformten oder ungeformten feuerfesten Erzeugnisses, sowie eines Verfahrens zu dessen Herstellung.

5 Zudem ist Aufgabe der Erfindung die Bereitstellung einer feuerfesten Zustellung eines großvolumigen Industrieofens, insbesondere eines Brennofens der Nichtmetallindustrie, bevorzugt einer Zementofenanlage, eines Kalkschacht- oder Kalkdrehrohrofens, eines Ofens zur Herstellung von Magnesia oder Doloma oder eines Wärmeofens oder eines Ofens zur Energieerzeugung, oder auch eines Ofens der Nichteisen- oder Stahlindustrie, mit mindestens einem bzw. ausgebildet aus mindestens einem erfindungsgemäßen Erzeugnis.

Die Zustellung kann z. B. mehrschichtig aufgebaut sein und ein feuerseitiges bzw. heißseitiges Arbeitsfutter bzw. eine aggregatinnenseitige Auskleidung und ein dahinter angeordnete isolierende Hintermauerung aufweisen.

15 Diese Aufgaben werden durch die Merkmale der Ansprüche 1, 15, 25, 26, 38, 40, 41 und 45 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung werden in den von diesen Ansprüchen abhängigen Ansprüchen gekennzeichnet.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer Zeichnung beispielhaft näher erläutert:

Es zeigen:

20 Figur 1: Beispielhaft eine Porendurchmesserverteilung einer erfindungsgemäßen Körnung aus poröser Sintermagnesia

Figur 2: Beispielhaft eine Porendurchmesserverteilung eines erfindungsgemäßen Formsteins

25 Figur 3: Eine lichtmikroskopische Aufnahme (Auflicht) einer erfindungsgemäßen Sintermagnesia, gesintert in einem HT-Ofen bei 1530°C, Brenndauer 6 h

Im Rahmen der Erfindung wurde überraschenderweise herausgefunden, dass durch Sintern von Presslingen, insbesondere Pellets, aus MgO-Mehl, vorzugsweise aus MgO-Kaustermehl, bei einer reduzierten maximalen Brenntemperatur (anstelle von den üblichen Temperaturen von $> 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$) und anschließendes mechanisches Zerkleinern der Presslinge eine Sintermagnesia hergestellt werden kann, welche eine Kornporosität (Gesamtporosität) gemäß DIN EN 993-1:1195-04 und DIN EN 993-18:1999-01 von 15 bis 38 Vol.-%, vorzugsweise von 20 bis 38 Vol.-% aufweist.

Das MgO-Mehl kann z.B. auch aus totgebrannter Magnesia (DBM) oder Schmelzmagnesia bestehen. Vorzugsweise handelt es sich aber um MgO-Kaustermehl.

Und unter Verwendung dieser körnigen, porösen Sintermagnesia, können feuerfeste Erzeugnisse mit typischen mechanischen und chemischen Eigenschaften hergestellt werden, die gegenüber den bisher eingesetzten Erzeugnissen eine höhere Porosität und damit niedrigere Wärmeleitfähigkeit, aber dennoch eine geringe Infiltrationsneigung aufweisen.

Insbesondere wurde im Rahmen der Erfindung herausgefunden, dass es ohne Zusatz von Ausbrennstoffen möglich ist, nur durch eine reduzierte maximale Brenntemperatur anstelle der üblichen Temperaturen $> 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, aus den Presslingen aus MgO-Mehlkörnern, vorzugsweise MgO Kauster-Partikeln, eine Körnung aus Sintermagnesia herzustellen, die im Vergleich zu bekannter Sintermagnesia und Schmelzmagnesia eine deutlich geringere Kornrohichte und deutlich höhere Porosität aufweist, welche wiederum zu den verbesserten Eigenschaften der daraus hergestellten Erzeugnisse führt.

Die Brenndauer und die Sintertemperaturen, also der Temperaturverlauf bzw. das Temperaturregime bzw. das Temperaturprofil, der Sinterung bzw. des Sintervorgangs, werden also erfindungsgemäß so eingestellt, dass die erfindungsgemäße Körnung aus poröser Sintermagnesia eine Kornporosität (Gesamtporosität) gemäß DIN 993-18:2002-11 und DIN 993-1:1995-4 von 15 bis 38 Vol.-%

%, bevorzugt 20 bis 38 Vol.-%, und vorzugsweise eine Kornrohddichte gemäß DIN 993-18:2002-11 von 2,20 bis 2,85 g/cm³, bevorzugt 2.20 bis 2.75 g/cm³ aufweist. Das Temperaturregime hängt dabei beispielsweise von der Magnesiasorte (deren Reaktivität) und der Partikelgröße des MgO-Mehls ab.

- 5 Vorzugsweise erfolgt die Sinterung bei einer maximalen Temperatur ≤ 1600 °C, vorzugsweise ≤ 1550 °C, bevorzugt ≤ 1500 °C, besonders bevorzugt ≤ 1400 °C.

- Bzw. vorzugsweise erfolgt die Sinterung bei einer maximalen Temperatur zwischen 1100-1600 °C, vorzugsweise zwischen 1200-1600 °C, bevorzugt zwischen 1200-1550 °C, besonders bevorzugt zwischen 1200-1500 °C.
- 10

Die Brenndauer bei der Maximaltemperatur zur Herstellung der erfindungsgemäßen Sintermagnesia liegt dabei vorzugsweise bei 0,5 h bis 7 h, bevorzugt 2 h bis 6 h. Die gesamte Brenndauer entspricht vorzugsweise derjenigen der üblichen Herstellung von Sintermagnesia.

- 15 Das Brennen erfolgt vorzugsweise in oxidierender Atmosphäre, kann aber auch in reduzierender Atmosphäre erfolgen. Nach dem Brennen wird die Sintermagnesia mechanisch zerkleinert, insbesondere gebrochen, und durch Sieben klassiert.

- Der verwendete mehlartige MgO-Kauster bzw. das MgO-Kaustermehl ist vorzugsweise in üblicher Weise hergestellt aus Magnesiumhydroxid oder aus Magnesiumcarbonat.
- 20

Zudem weist das verwendete MgO-Mehl, bevorzugt das MgO-Kaustermehl, vorzugsweise eine Partikelgrößenverteilung mit folgenden Werten auf:

- d_{90} zwischen 80 und 100 μm und/oder d_{50} zwischen 5 und 15 μm und/oder d_{10} zwischen 1 und 3 μm . Der d_x -Wert bedeutet bekanntermaßen, dass x Gew.-%
- 25

der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Er wird bestimmt mittels Lasergranulometrie gemäß DIN ISO 13320:2009. Das MgO-Mehl wird dazu mittels Ultraschall in Ethanol dispergiert.

5 Zudem enthält das verwendete MgO-Mehl, bevorzugt der verwendete MgO-Kauster, vorzugsweise mindestens 88 Gew.-%, bevorzugt mindestens 95 Gew.-% MgO, besonders bevorzugt mindestens 97 Gew.-% MgO, bestimmt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gemäß DIN 12677:2013-02. Des Weiteren enthält das verwendete MgO-Mehl, bevorzugt der verwendete MgO-Kauster, vorzugsweise maximal 4 Gew.-%, bevorzugt maximal 2 Gew.-% CaO,
10 bestimmt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gemäß DIN 12677:2013-02.

Das MgO-Mehl, vorzugsweise das MgO-Kaustermehl, wird zudem auf einer üblichen Presse, vorzugsweise einer Pellertierpresse oder Brikettierpresse oder einer hydraulischen Presse derart verpresst, dass die Presslinge eine Rohdichte gemäß DIN 66133:1993-06 von 1,8 bis 2,3 g/cm³, bevorzugt 1,9 bis
15 2,2 g/cm³, und/oder eine Porosität gemäß DIN 66133:1993-06 von 32 bis 52 Vol.-%, bevorzugt 35 bis 45 Vol.-%, aufweisen. Bei den Presslingen handelt es sich vorzugsweise um Pellets. Es kann sich aber vorteilhafterweise auch um Briketts oder Steine handeln.

20 Vorzugsweise wird dabei ausschließlich das MgO-Mehl, vorzugsweise das MgO-Kaustermehl, ggf. unter Zugabe von etwas Wasser, verpresst, also ohne Bindemittel und somit ohne jegliche Ausbrennstoffe.

Die Presslinge bestehen somit, bezogen auf Ihre Trockenmasse, vorzugsweise zu mindestens 96 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 98 Gew.-%, besonders
25 bevorzugt zu 100 Gew.-%, aus MgO-Mehl, bevorzugt aus MgO-Kaustermehl.

Die Presslinge enthalten insbesondere kein Magnesitmehl.

Die Brenndauer und die Sintertemperaturen werden, wie bereits erläutert, so eingestellt, dass die erfindungsgemäße Körnung aus poröser Sintermagnesia

eine Kornporosität (Gesamtporosität) gemäß DIN 993-18:2002-11 und DIN 993-1:1995-4 von 15 bis 38 Vol.-%, bevorzugt 20 bis 38 Vol.-%, und vorzugsweise eine Kornrohichte gemäß DIN 993-18:2002-11 von 2,20 bis 2,85 g/cm³, bevorzugt 2.20 bis 2.75 g/cm³ aufweist. Dies gilt auch für die übrigen Eigenschaften der Körnung.

Insbesondere weist die erfindungsgemäße Körnung aus poröser Sintermagnesia vorzugsweise einen geringen mittleren Porendurchmesser d_{50} von 0,1 bis 10 μm , bevorzugt von 2 bis 8 μm , bestimmt gemäß DIN 66133:1993-06 auf. Dabei kann die Porendurchmesserverteilung monomodal sein (siehe Figur 1).

Das Gefüge der erfindungsgemäßen Sintermagnesia zeigt Figur 3. Es weist eine homogene Verteilung von Magnesiapartikeln 1 und kleinen Poren 2 auf. Größere Poren sind nicht zu erkennen. Die helleren Poren 2 sind mit Epoxidharz gefüllte Poren, die etwas dunkleren Poren 2 sind ungefüllt.

Die erfindungsgemäße Körnung aus poröser Sintermagnesia weist zudem vorzugsweise eine Korndruckfestigkeit in Anlehnung an DIN 13055:2016-11 (10 mm statt 20 mm) von 10 bis 30 MPa, bevorzugt von 11 bis 25 MPa, auf.

Die erfindungsgemäße Körnung aus poröser Sintermagnesia weist zudem vorzugsweise folgende Wärmeleitfähigkeiten (WLF) gemäß DIN EN 821-2:1997-08 auf:

Tabelle 1: Bevorzugte Wärmeleitfähigkeiten der erfindungsgemäßen Sintermagnesia

WLF		vorzugsweise
400 °C [W/mK]	3 bis 9	4 bis 8
800 °C [W/mK]	2 bis 7	3 Bis 6
1200 °C [W/mK]	2 bis 7	3 bis 6

Die erfindungsgemäße Körnung zeichnet sich insbesondere durch folgende Eigenschaften aus:

Tabelle 2: Eigenschaften erfindungsgemäßer, poröser und dichter Sintermagnesia

	Erfindungsgemäße Sintermagnesia	Herkömmliche, dichte Sintermagnesia
Kornrohichte [g/cm³]	2,20-2,85	3,15-3,46
Kornporosität [Vol.-%]	11-40	4-10
MgO [Gew.-%]	88->99	88->99
Al₂O₃ [Gew.-%]	<1	<1
Fe₂O₃ [Gew.-%]	0,1-8	0,1-8
CaO [Gew.-%]	0,3-8	0,3-8
SiO₂ [Gew.-%]	0,2-5	0,2-5
WLF		
400 °C [W/mK]	5,84 (≤9)	13,29 (>9)
800 °C [W/mK]	3,71 (≤7)	8,33 (>7)
1200 °C [W/mK]	3,41 (≤7)	7,22 (>7)

Wie bereits erläutert, wird die erfindungsgemäße Sintermagnesia in erfindungsgemäßen Versätzen zur Herstellung von erfindungsgemäßen, geformten oder ungeformten feuerfesten Erzeugnissen verwendet.

Ein erfindungsgemäßer Versatz weist ein die erfindungsgemäße Sintermagnesia enthaltendes Trockenstoffgemisch und Bindemittel auf. Das heißt, die Menge an Bindemittel (trocken oder flüssig) wird additiv zugegeben und bezieht sich auf die gesamte Trockenmasse des Trockenstoffgemisches. Gegebenenfalls kann auch noch ein flüssiges Zusatzmittel enthalten sein, welches ebenfalls additiv zugegeben wird und sich auf die gesamte Trockenmasse des Trockenstoffgemisches bezieht. Vorzugsweise besteht der Versatz zu mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 99 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 100 Gew.-%, aus Bindemittel und dem Trockenstoffgemisch, bezogen auf die Gesamtmasse des Versatzes.

Das Trockenstoffgemisch weist vorzugsweise folgende Bestandteile, jeweils bezogen auf die gesamte Trockenmasse des Trockenstoffgemisches, auf (die

Mengenangaben geben jeweils die Gesamtsumme der jeweiligen Komponenten an, also z.B. den Gesamtanteil an grober Körnung aus erfindungsgemäßer Sintermagnesia, den Gesamtanteil an Mehlkörnung oder an weiterer Körnung):

- 5 a) zumindest eine grobe Körnung aus der erfindungsgemäßen Sintermagnesia mit einer Korngröße $> 200 \mu\text{m}$, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 80 Gew.-%
- b) zumindest eine Mehlkörnung aus Magnesia, z.B. aus der erfindungsgemäßen Sintermagnesia, mit einer Korngröße $\leq 200 \mu\text{m}$, vorzugsweise in einer Menge von 90 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 80 bis 20 Gew.-%
- 10 c) gegebenenfalls zumindest eine weitere Körnung aus einem feuerfesten Werkstoff, vorzugsweise in einer Gesamtmenge an weiterer Körnung von 0,5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 3 bis 30 Gew.-%
- d) gegebenenfalls zumindest einen Zusatzstoff für feuerfeste Werkstoffe, vorzugsweise in einer Gesamtmenge < 5 Gew.-%
- 15 e) gegebenenfalls zumindest ein Zusatzmittel für feuerfeste Werkstoffe, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von < 5 Gew.-%

Die Komponenten können in dem Trockenstoffgemisch in jeglicher Kombination enthalten sein.

20 Der erfindungsgemäße Versatz enthält zudem, wie bereits erläutert, additiv zu dem Trockenstoffgemisch zumindest ein flüssiges oder festes Bindemittel für feuerfeste Werkstoffe, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 1 bis 9 Gew.-%, bevorzugt von 2,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die trockene Gesamtmasse des Trockenstoffgemisches.

25 Im Fall von ungeformten Erzeugnissen ist das flüssige Bindemittel vorzugsweise beigepackt in einem von den trockenen Bestandteilen des Versatzes getrennten Behältnis.

Des Weiteren weist die grobe Körnung aus der erfindungsgemäßen Sintermagnesia vorzugsweise eine Korngröße bis maximal 8 mm, bevorzugt bis maximal 6 mm, besonders bevorzugt bis maximal 4 mm, auf.

5 Die Kornverteilung der groben Körnung aus der erfindungsgemäßen Sintermagnesia und/oder des erfindungsgemäßen Trockenstoffgemisches ist vorzugsweise stetig, bevorzugt gemäß einer Litzow-, Furnas- oder Fullerkurve oder sie weist eine Gaußsche Verteilung auf.

Die weitere Körnung besteht vorzugsweise aus einem elastifizierenden Rohstoff, also einem Rohstoff, der typischerweise der Senkung des Elastizitätsmoduls dient.

10

Vorzugsweise besteht die weitere Körnung aus einem Rohstoff aus der folgenden Gruppe:

Magnesiumaluminat-Spinell, Bauxit, Tonerde, Hercynit, Pleonast, Chromerz, pleonastischem Spinell, Zirkonoxid, Olivin und/oder Forsterit.

15 Ganz besonders wirksam gelingt die Erfindung mit einem Trockenstoffgemisch aus folgenden Werkstoffen:

Magnesia

Magnesia mit Magnesiumaluminat-Spinell

Magnesia mit Hercynit

20 Magnesia mit Forsterit

Magnesia mit Pleonast bzw. pleonastischem Spinell

Magnesia mit Chromerz

Magnesia mit Zirkonoxid.

Wie erläutert, sind auch Kombinationen verschiedener weiterer Körnungen möglich, bevorzugt eine Kombination einer weiteren Körnung aus Hercynit mit einer weiteren Körnung aus Magnesiumaluminat-Spinell.

Des Weiteren weist die weitere Körnung vorzugsweise eine maximale Korngröße von ≤ 8 mm, bevorzugt von ≤ 6 mm, besonders bevorzugt von ≤ 4 mm, auf.

Bei dem trockenen Bindemittel handelt es sich um ein für feuerfeste Erzeugnisse geeignetes Bindemittel. Diese Bindemittel sind beispielsweise im Praxishandbuch, Seite 28/Punkt 3.2 angegeben.

10 Vorzugsweise handelt es sich bei dem flüssigen Bindemittel um ein Bindemittel aus der folgenden Gruppe: wärmehärtendes Kunstharzbindemittel, insbesondere Phenol-Formaldehydharz, oder Melasse oder Ligninsulfonat oder um ein schwefelfreies Bindemittel, insbesondere um ein Bindemittel auf Basis Dextrose, eine organische Säure, Saccharose, einen Al_2O_3 -Binder, Phosphorsäure, 15 einen Phosphatbinder, Wasserglas, Ethylsilicat, oder ein Sulfat, z. B. Magnesiumsulfat oder Aluminiumsulfat, oder ein Sol-Gel-System.

Bei dem trockenen Zusatzstoff handelt es sich um einen für feuerfeste Erzeugnisse geeigneten Zusatzstoff. Diese Zusatzstoffe sind beispielsweise im Praxishandbuch, Seite 28/Punkt 3.3 angegeben. Sie werden verwendet, um die Verarbeitbarkeit bzw. Verformbarkeit zu verbessern oder das Gefüge der Erzeugnisse zu modifizieren und damit besondere Eigenschaften zu erzielen.

Wie bereits erläutert, dient der erfindungsgemäße Versatz zur Herstellung erfindungsgemäßer feuerfester geformter oder ungeformter Erzeugnisse.

Für die Herstellung von geformten Erzeugnissen, insbesondere Steinen, wird 25 eine Mischung bzw. bildsame Masse aus dem Trockenstoffgemisch des erfindungsgemäßen Versatzes mit zumindest einem flüssigen und/oder festen Bindemittel und/oder Wasser hergestellt. Wenn der Versatz ein flüssiges Bindemittel enthält, ist die Zugabe von Wasser nicht notwendig, aber möglich.

Zur optimalen Verteilung des oder der Bindemittel und/oder des Wassers wird z.B. 3 bis 10 Minuten lang gemischt.

Die Mischung wird in Formen gegeben und gepresst, so dass Formkörper gebildet werden. Die Pressdrücke liegen in üblichen Bereichen, z.B. bei 60-
5 180 MPa, bevorzugt bei 100-150 MPa.

Vorzugsweise wird nach dem Pressen eine Trocknung durchgeführt, z.B. zwischen 60 und 200 °C, insbesondere zwischen 90 und 140 °C. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise bis auf eine Restfeuchte zwischen 0,1 und 0,6 Gew.%, insbesondere zwischen 0,2 und 0,5 Gew.-%, bestimmt gemäß DIN 51078:2002-
10 12.

Es hat sich somit im Rahmen der Erfindung herausgestellt, dass die Herstellung von Formkörpern mit üblichen Pressdrücken möglich ist, um die genannten Porositäten mit den entsprechenden mechanischen und thermischen Eigenschaften zu erzielen. Offenbar sorgt die Porosität der erfindungsgemäßen Sintermagnesia, die insbesondere in den üblichen Körnungen nach der Fuller- oder
15 Litzowkornverteilung der Werkstoffmischungen eingesetzt wird, in der gesamten Kornaufbaumischung dafür, dass sich insbesondere beim Pressen das erfindungsgemäße Porenvolumen bilden kann, ohne dass die Körner ein Stützgerüst im Gefüge nach der DE 10 2013 020 732 A1 ausbilden müssen.

20 Die erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere die Steine, können ungebrannt oder getempert oder gebrannt verwendet werden. Vorzugsweise werden sie allerdings gebrannt verwendet.

Getempert werden die grünen gepressten Steine in einem keramischen Brennofen, z.B. einem Tunnelofen, zwischen 400 und 1000 °C, insbesondere zwischen
25 500 und 800 °C.

Zum Brennen werden die, vorzugsweise getrockneten, gepressten Steine in einem keramischen Brennofen, z.B. einem Tunnelofen, keramisch gebrannt, vorzugsweise zwischen 1200 und 1800 °C, insbesondere zwischen 1400 und

1700 °C. Vorzugsweise wird oxidierend gebrannt, abhängig von der Materialzusammensetzung kann aber auch ein reduzierender Brand vorteilhaft sein.

Die Wärmeleitfähigkeit nach dem Heißdraht-(parallel-)verfahren gemäß DIN 993-15:2005-14 der erfindungsgemäßen gebrannten, geformten Erzeugnisse, insbesondere der Steine liegt vorzugsweise bei 300 °C bei 4,0 bis 6,0 W/mK, bevorzugt bei 4,5 bis 5,8 W/mK, bei 700 °C bei 3,0 bis 5,0 W/mK, bevorzugt bei 3,0 bis 4,8 W/mK, und bei 1000 °C bei 2,0 bis 3,5 W/mK, bevorzugt bei 2,0 bis 3,2 W/mK.

Die gebrannten, geformten Erzeugnisse, insbesondere die Steine, weisen vorzugsweise eine hohe offene Porosität von 22 bis 45 Vol.-%, bevorzugt 23 bis 35 Vol.-%, bestimmt gemäß DIN EN 993-1:1995-04 auf.

Des Weiteren weisen sie vorzugsweise einen Mittelwert d_{50} der Porengrößenverteilung (Durchmesser), bestimmt gemäß DIN 66133:1993-06 von 0,5 bis 10 µm, bevorzugt von 2 bis 8 µm, auf.

Zudem weisen die gebrannten, geformten Erzeugnisse, insbesondere die Steine, vorzugsweise eine geringe Rohdichte von 1,9 bis 2,9 g/cm³, insbesondere von 2,0 bis 2,8 g/cm³, bestimmt gemäß DIN 993-1:1995-04 auf.

Die Kaltdruckfestigkeit gemäß DIN EN 993-5:1998-12 der erfindungsgemäßen gebrannten, geformten Erzeugnisse, insbesondere der Steine, liegt vorzugsweise bei 30 und 100 MPa, insbesondere bei 45 und 90 MPa. Die Kaltbiegefestigkeit nach DIN EN 993-6:1995-04 der erfindungsgemäßen gebrannten, geformten Erzeugnisse, insbesondere der Steine, liegt vorzugsweise bei 2 bis 18 MPa, insbesondere bei 3 bis 10 MPa.

Die Gasdurchlässigkeit nach DIN EN 993-4:1995-04 der erfindungsgemäßen gebrannten, geformten Erzeugnisse, insbesondere der Steine, liegt vorzugsweise bei 0,2 bis 8 nPm, insbesondere bei 0,5 bis 6 nPm.

Die Temperaturwechselbeständigkeit bestimmt nach DIN EN 993-11:2008-03 an Luft bei einer erhöhten Prüftemperatur von 1100 °C der erfindungsgemäßen gebrannten, geformten Erzeugnisse, insbesondere der Steine, liegt vorzugsweise bei > 20 Abschreckzyklen, insbesondere bei > 30 Abschreckzyklen.

- 5 Für die Herstellung von ungeformten Erzeugnissen, insbesondere Massen, bevorzugt Spritzmassen oder Vibrationsmassen oder Gießmassen oder Stochermassen, wird ebenfalls eine Mischung aus dem erfindungsgemäßen Trockensstoffgemisch mit zumindest einem trockenen und/oder flüssigen Bindemittel und/oder Wasser hergestellt. Wenn der Versatz ein flüssiges Bindemittel ent-
10 hält, ist die Zugabe von Wasser nicht notwendig, aber möglich.

- Zusammenfassend stellt die Erfindung hoch poröse, aber bezüglich Wärmeleitfähigkeit und Porengröße und damit der Gasdurchlässigkeit als Arbeitsfutter und auch als Hintermauerung hervorragend geeignete, feuerfeste Erzeugnisse zur Verfügung. Besonders vorteilhaft ist der geringe mittlere Porendurchmesser
15 d_{50} der erfindungsgemäßen Sintermagnesia, der bevorzugt bei 2-8 μm liegt und der auch im hergestellten Erzeugnis, neben dem mittleren Porendurchmesser d_{50} der Matrix von ca. 4 μm , noch vorliegt (siehe Figur 2).

- Die erfindungsgemäßen geformten, insbesondere gepressten, oder ungeformten grobkeramischen feuerfesten Erzeugnisse sind trotz hoher Porosität als Arbeitsfutter in einem befeuerten Industrieofenaggregat verwendbar, weil sie die
20 erforderlichen mechanischen, thermomechanischen und thermochemischen Arbeitsfuttereigenschaften aufweisen.

- Die Verwendung von feinteiligem Material, etwa 50-90 Gew.-% mit $d_{90} < 100 \mu\text{m}$, ist dabei nicht notwendig, sondern es kann mit in der Feuerfest-
25 technologie üblichen Körnungen bis 8 mm gearbeitet werden. Dadurch wird der Produktionsaufwand zur Bereitstellung der Körnung verringert, insbesondere die Mahlzerkleinerungsenergie.

Zusätzlich werden durch die niedrigere Brenntemperatur der erfindungsgemäßen Sintermagnesia die Emissionen von CO₂ gesenkt. Auf den Zusatz von Ausbrennstoffen, der sehr aufwändig ist, um diese homogen in den Versatz einzubringen, und der auch die Umweltbelastung durch CO₂ Emissionen steigert, kann erfindungsgemäß verzichtet werden.

Zusätzlich ist die Material- und Gewichtseinsparung für ein zuzustellendes Volumen positiv zu bewerten.

Bisher wurde die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit von feuerfesten Zustellungen meist durch mehrschichtige Futteranordnungen aus Arbeits- und Isolierschichten verwirklicht. Besonders in bewegten Aggregaten wie z.B. Zementdrehrohröfen sind Mehrschichtfutter mechanisch sehr empfindlich bzw. bruchanfällig. Außerdem ist der Einbau aufwendig. Um die durch sogenannte Zwischenschichtfutter gegebenen Unsicherheiten im Betrieb zu vermeiden, ist daher der Einbau von Arbeitsfutter ohne Isolierschicht nicht unüblich. Damit verbunden sind aber höhere, das Material eines Aggregatmantels belastende Temperaturen und höhere Wärmeverluste. Ein erfindungsgemäßes Arbeitsfutter kann insbesondere aufgrund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit hervorragend auch ohne Zwischenschichtfutter verwendet werden.

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird insbesondere die Überlegenheit erfindungsgemäßer grobkeramischer Erzeugnisse gegenüber Erzeugnissen nach dem nächstliegenden Stand der Technik gemäß DE 10 2013 020 732 A1 und gegenüber bekannten dichten Erzeugnissen verdeutlicht.

Herstellung der erfindungsgemäßen Sintermagnesia für die Beispiele 1 bis 3:

Die Herstellung der Körnung aus der porösen Sintermagnesia fand wie folgt statt:

Ein aus einer Mg(OH)₂ Suspension mittels Vakuumpresse gewonnener Filterkuchen mit einem Feststoffanteil >50 % wurde in einem Ofen getrocknet und

schließlich bei 1100 °C calciniert und zerkleinert, so dass aus dem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ eine kaustische Magnesia entstand, deren typische Partikelgrößenverteilung $d_{50} = 10 \mu\text{m}$ betrug.

5 Mit einer Pelletierpresse wurde die kaustische Magnesia zu mandelförmigen Pellets mit Abmessungen von $13 \times 20 \times 30 \text{ mm}^3$ verpresst. Diese grünen Pellets hatten eine Kornrohichte von $2,0 \text{ g/cm}^3$.

Diese Pellets wurden in einem Hochtemperatur-Laborofen mit einem Temperaturprofil gesintert, bei dem die Temperatur mit 2 K/min auf 800 °C erhöht wurde. Nach einer Haltezeit von 6 h wurde die Temperatur mit 2 K/min weiter auf
10 1450 °C angehoben. Die Verweilzeit bei dieser Temperatur betrug 5 h . Die Abkühlung erfolgte kontinuierlich durch Wärmeabgabe des Hochtemperatur-Laborofens an die Umgebung.

Anschließend wurde die poröse Sintermagnesia gebrochen und durch Sieben klassiert.

15 Die erfindungsgemäße Körnung aus der porösen Sintermagnesia hatte eine Kornrohichte von $2,59 \text{ g/cm}^3$. Die entsprechende offene Porosität betrug $25,8 \text{ Vol.-%}$ (DIN EN 993-18: 2002-11; DIN EN 993-1: 1195-04).

Beispiel 1:

20 Im Rahmen des Beispiels 1 wurden Steine auf Basis gleicher Werkstoffe und gleicher mineralogischer Zusammensetzung (84 Gew.-% Magnesia, 16 Gew.-% Sinterspinell, Magnesiamehl aus dichter Sintermagnesia), hergestellt:

Tabelle 3: Zusammensetzung der Versätze für Beispiel 1

	Steine a)	Steine b)	Steine c)
Erfindungsgemäße Sintermagnesia [Gew.-%], 0-4 mm	54		
Dichte Sintermagnesia [Gew.-%], 0-4 mm		54	10
Dichte Sintermagnesia [Gew.-%], 0,1-0,5 mm			32
Sinterspinell [Gew.-%], 0-4 mm	16	16	16
Magnesiamehl, $\leq 200 \mu\text{m}$	30	30	42
Bindemittel Ligninsulfonat [Gew.-%, bezogen auf Trockenmasse]	3,7	3,7	6
Verdichtung [MPa]	130	130	40
Brenntemperatur [°C]	1600	1600	1600

Die verwendeten Rohstoffe wiesen folgende Eigenschaften auf:

Tabelle 4: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Sintermagnesia

Erfindungsgemäße Sintermagnesia	
Kornrohddichte gemäß DIN 993-1:1995-04, 993-18:2002-11	2,59 g/cm ³
Kornporosität gemäß DIN 993-1:1995-04, 993-18:2002-11	25,8 Vol.-%

Tabelle 5: Eigenschaften der dichten Sintermagnesia für die Steine b) und c)

Dichte Sintermagnesia	
Kornrohddichte gemäß DIN 993-1:1995-04, 993-18:2002-11	3,41 g/cm ³
Kornporosität gemäß DIN 993-1:1995-04, 993-18:2002-11	1 Vol.-%

5 Tabelle 6: Eigenschaften des Sinterspinells für die Steine a), b) und c)

Sinterspinell	
Kornrohddichte gemäß DIN 993-1:1995-04, 993-18:2002-11	3,37 g/cm ³
Kornporosität gemäß DIN 993-1:1995-04, 993-18:2002-11	2 Vol.-%

Die Herstellung der Steine a)-c) erfolgte jeweils wie folgt:

Die entsprechenden Rohstoffe nach Tabelle 3 mit einer Korngrößenverteilung nach Fuller wurden in einem Mischer trocken 3 min gemischt, mit dem flüssigen Bindemittel versehen, und 5 min weiter gemischt. Das Gemisch wurde auf eine hydraulische Presse gebracht und in einem B-Format für Drehofensteine mit

5 einem Pressdruck nach Tabelle 3 verpresst. Die Steine wurden in einem Trockner bei ca. 130 °C getrocknet und anschließend bei 1600 °C in einem Tunnelofen 50 Stunden oxidierend gebrannt. Die Haltezeit bei Maximaltemperatur war 5 h. Es wurden die Brennschwindung durch Abmessen, die Fertighohdichte durch Abmessen und Wiegen, die offene Porosität nach DIN EN 993-1:1995-04, die Kaltdruckfestigkeit nach DIN EN 993-5:1998-12, die Kaltbiegefestigkeit nach DIN EN 993-6:1995-04, die Gasdurchlässigkeit nach DIN EN 993-4:1995-04 und die Wärmeleitfähigkeit nach dem Heißdraht-(parallel-)verfahren DIN 993-15:2005-14 bestimmt. Die Temperaturwechselbeständigkeit wurde nach 10 DIN EN 993-11:2008-03 an Luft bei einer erhöhten Prüftemperatur von 1100 °C bestimmt:

Tabelle 7: Eigenschaften der gebrannten Steine des Beispiels 1

	Steine a)	Steine b)	Steine c)
Rohdichte [g/cm³]	2,68	2,95	2,63
Porosität [Vol.-%]	24,1	16,0	25,2
Kaltdruckfestigkeit [MPa]	88	70	80
Kaltbiegefestigkeit [MPa]	5,98	5,6	6,0
Gasdurchlässigkeit [nPm]	0,85	1,6	1,2
Brennschwindung [%]	1,18	0,30	0,60
Porendurchmesser d₅₀ [µm]	3,8	14,2	10,4
TWB [Zyklen]	> 30	> 30	> 30
WLF			
300 °C [W/mK]	5,4	6,7	5,5
700 °C [W/mK]	3,5	5,1	3,6
1000 °C [W/mK]	2,6	4,0	2,8

Die Steineigenschaften im Vergleich zu den konventionellen dichten Steinen nach b) verändern sich im Falle von a) und auch c), die eine deutlich erhöhte 15 Porosität und eine signifikant verringerte Rohdichte aufweisen, ohne dabei einen negativen Einfluss auf die anderen Steineigenschaften auszuüben. Insbesondere die Gasdurchlässigkeit und der Porendurchmesser sind bei den Steinen nach der vorliegenden Erfindung verringert.

Im erfindungsgemäßen Fall von a), in dem die Körnung aus erfindungsgemäßer 20 poröser Magnesia besteht, ist die Verringerung der Rohdichte und die Erhöhung der offenen Porosität gegenüber b) deutlich.

- Zusätzlich ist der mittlere Porendurchmesser d_{50} gegenüber b) und c) dramatisch verringert, so dass eine verringerte Infiltrationsneigung gegenüber Alkalien und Klinkerschmelzen besteht. Gegenüber b) bleiben die Kaltdruckfestigkeit und die Kaltbiegefestigkeit weiterhin sicher im für dichte Steine typischen Bereich. Die Temperaturwechselbeständigkeit ist mit > 30 Abschreckzyklen ohne Bruch für alle Steinsorten auf dem gleichen notwendig hohen Niveau.

Die Ergebnisse zeigen zudem für die erfindungsgemäßen Steine nach a) deutlich verringerte Wärmeleitfähigkeitswerte gegenüber den dichten Magnesiaspinellsteinen b).

10 **Beispiel 2:**

Für Beispiel 2, Steine d) wurde anstelle des Sinterspinells gemäß Beispiel 1 ein poröser Spinell verwendet:

Tabelle 8: Zusammensetzung der Versätze für Beispiel 2

	Steine a)	Steine b)	Steine d)
Erfindungsgemäße Magnesia [Gew.-%], 0-4 mm	54		54
Dichte Sintermagnesia [Gew.-%], 0-4 mm		54	
Sinterspinell [Gew.-%], 0-4 mm	16	16	
Poröser Sinterspinell, 0-4 mm			16
Magnesiamehl $\leq 200 \mu\text{m}$	30	30	30
Bindemittel Ligninsulfonat [Gew.-%, bezogen auf Trockenmasse]	3,7	3,7	3,7
Verdichtung [MPa]	130	130	40
Brenntemperatur [°C]	1600	1600	1600

- 15 Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Magnesia für d) entsprechen denjenigen des Beispiels 1.

Tabelle 9: Eigenschaften des porösen Sinterspinells für Steine d)

Poröser Sinterspinell	
Kornrohddichte gemäß DIN 993-1:1995-04, 993-18:2002-11	2,66 g/cm ³
Kornporosität gemäß DIN 993-1:1995-04, 993-18:2002-11	25 Vol.-%

Die Steine d) wurden analog Beispiel 1 hergestellt und geprüft:

Tabelle 10: Eigenschaften der gebrannten Steine des Beispiels 2

	Steine a)	Steine b)	Steine d)
Rohdichte [g/cm ³]	2,68	2,95	2,64
Porosität [Vol.-%]	24,1	16,0	25,2
Kaltdruckfestigkeit [MPa]	88	70	85
Kaltbiegefestigkeit [MPa]	5,98	5,6	6,4
Gasdurchlässigkeit [nPm]	0,85	1,6	0,92
Brennschwindung [%]	1,18	0,30	1,2
Porendurchmesser d ₅₀ [µm]	3,8	14,2	4,2
TWB [Zyklen]	> 30	> 30	> 30
WLF			
300 °C [W/mK]	5,4	6,7	5,2
700 °C [W/mK]	3,5	5,1	3,3
1000 °C [W/mK]	2,6	4,0	2,4

- 5 Die Steineigenschaften im Vergleich zu den Steinen nach Beispiel 1 verändern sich durch die Verwendung von poröser Magnesia und porösem Spinell nur geringfügig, zu beobachten ist jedoch eine weiter verringerte Wärmeleitfähigkeit. Alle anderen positiven mechanischen und thermischen Eigenschaften bleiben erhalten.

10 **Beispiel 3:**

- In den ersten Beispielen 1 und 2 wurden die Vorteile der erfindungsgemäßen porösen Sintermagnesia für Magnesiaspinellsteine erläutert. Zum Nachweis der Wirksamkeit der Erfindung bei Produkten aus anderen feuerfesten Werkstoffen wurden im Rahmen des Beispiels 3 Steine auf Basis von Sintermagnesia in Kombination mit Schmelzpleonast (pleonastischem Schmelzspinell) untersucht.
- 15 Steine e) waren auf Basis von erfindungsgemäßer Sintermagnesia, Steine f)

zum Vergleich mit dichter Sintermagnesia. Die Herstellung erfolgte entsprechend Beispiel 1, mit einer Brenntemperatur von 1450 °C:

Tabelle 11: Zusammensetzung der Versätze für Beispiel 3

	Steine e)	Steine f)
Erfindungsgemäße Magnesia [Gew.-%], 0-4 mm	54	
Dichte Sintermagnesia [Gew.-%], 0-4 mm		54
Schmelzpleonast [Gew.-%], 0-4 mm	16	16
Magnesiamehl $\leq 200 \mu\text{m}$	30	30
Bindemittel Ligninsulfonat [Gew.-%, bezogen auf Trockenmasse]	3,7	3,7
Verdichtung [MPa]	130	130
Brenntemperatur [°C]	1450	1450

Tabelle 12: Eigenschaften des Schmelzpleonastes für die Steine e) und f)

Schmelzpleonast	
Kornrohdichte gemäß DIN 993-1:1995-04, 993-18:2002-11	3,74 g/cm ³
Kornporosität gemäß DIN 993-1:1995-04, 993-18:2002-11	2 Vol.-%

- 5 Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse des Beispiels 3:

Tabelle 13: Eigenschaften der gebrannten Steine des Beispiels 3

	Steine e)	Steine f)
Rohdichte [g/cm ³]	2,66	3,00
Porosität [Vol.-%]	24,8	15,7
Kaltdruckfestigkeit [MPa]	98	100
Kaltbiegefestigkeit [MPa]	6,25	6,75
Gasdurchlässigkeit [nPm]	0,98	1,45
Brennschwindung [%]	1,12	0,20
Porendurchmesser d_{50} [μm]	4,8	14,6
TWB [Zyklen]	> 30	> 30
WLF		
300 °C [W/mK]	5,3	6,9
700 °C [W/mK]	3,4	5,3
1000 °C [W/mK]	2,5	4,2

Tabelle 4 zeigt, dass die erfindungsgemäße poröse Sintermagnesia auch bei Magnesiapleonaststeinen angewendet werden kann, die Porosität erhöht sich durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Sintermagnesia signifikant, alle positiven mechanischen und thermischen Eigenschaften bleiben erhalten.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Körnung aus Sintermagnesia,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Sintermagnesia durch Sintern von Presslingen, insbesondere Pel-
5 lets, aus MgO-Mehl, vorzugsweise aus MgO-Kaustermehl, und an-
schließendes mechanisches Zerkleinern der Presslinge hergestellt wird,
wobei derart gesintert wird, dass die Körnung eine Kornporosität (Ge-
samtporosität) gemäß DIN EN 993-1:1195-04 und DIN EN 993-18:1999-
01 von 15 bis 38 Vol.-%, vorzugsweise von 20 bis 38 Vol.-% aufweist.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
bei einer maximalen Temperatur zwischen 1100-1600 °C, vorzugsweise
zwischen 1200-1600 °C, bevorzugt zwischen 1200-1550 °C, besonders
15 bevorzugt zwischen 1200-1500 °C, gesintert wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
bei einer maximalen Temperatur ≤ 1600 °C, vorzugsweise ≤ 1550 °C,
20 bevorzugt ≤ 1500 °C, besonders bevorzugt ≤ 1400 °C, gesintert wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
derart gesintert wird, dass die Körnung eine Kornrohdichte gemäß DIN
25 EN 993-1:1195-04 und DIN EN 993-18:1999-01 von 2,20 bis
2,85 g/cm³, vorzugsweise von 2,20 bis 2,75 g/cm³, aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass

Presslinge, insbesondere Pellets, mit einer Rohdichte gemäß DIN 66133:1993-06 von 1,8 bis 2,3 g/cm³, bevorzugt von 1,9 bis 2,2 g/cm³, verwendet werden.

- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
Presslinge mit einer Porosität gemäß DIN 66133:1993-06 von 32 bis 52 Vol.-%, bevorzugt von 35 bis 45 Vol.-%, verwendet werden.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das verwendete MgO-Mehl, vorzugsweise das verwendete MgO-Kaustermehl, mindestens 88 Gew.-%, bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 97 Gew.-% MgO, bestimmt mittels
15 Röntgenfluoreszenzanalyse gemäß DIN 12677:2013-02, aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das verwendete MgO-Mehl, vorzugsweise das verwendete MgO-Kaustermehl, eine Partikelgrößenverteilung mit folgenden Werten auf-
20 weist, bestimmt mittels Lasergranulometrie gemäß DIN ISO 13320:2009:
d₉₀ zwischen 80 und 100 µm und/oder d₅₀ zwischen 5 und 15 µm und/oder d₁₀ zwischen 1 und 3 µm.
- 25 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
Presslinge verwendet werden, die, bezogen auf Ihre Trockenmasse, zu mindestens 96 Gew.-%, vorzugsweise zu 100 Gew.-%, aus MgO-Mehl, bevorzugt aus MgO-Kaustermehl, bestehen und/oder kein Magnesit-
30 mehl enthalten.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
 die Körnung aus Sintermagnesia ohne Verwendung von Ausbrennstoffen hergestellt wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
 derart gesintert wird, dass die Körnung aus Sintermagnesia einen mittleren Porendurchmesser d_{50} von 0.1 bis 10 μm , bevorzugt von 2 bis 8 μm , bestimmt gemäß DIN 66133:1993-06 aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
 derart gesintert wird, dass die Körnung aus Sintermagnesia eine Korn-druckfestigkeit in Anlehnung an DIN 13055-2016-11 (10 mm statt 20 mm), von 10 bis 30 MPa, bevorzugt von 11 bis 25 MPa, aufweist.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
 derart gesintert wird, dass die Körnung aus Sintermagnesia folgende Wärmeleitfähigkeiten gemäß DIN EN 821-2:1997-08 aufweist:

WLF		vorzugsweise
400 °C [W/mK]	3 bis 9	4 bis 8
800 °C [W/mK]	2 bis 7	3 bis 6
1200 °C [W/mK]	2 bis 7	3 bis 6

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass

das Temperaturregime der Sinterung derart eingestellt wird, dass die Körnung die gewünschten Eigenschaften aufweist.

15. Versatz zur Herstellung eines grobkeramischen, feuerfesten, geformten
oder ungeformten Erzeugnisses, insbesondere eines Erzeugnisses für
ein Arbeitsfutter oder eine Hintermauerung eines Industrieofens, vor-
zugsweise einer Zementofenanlage, eines Kalkschacht- oder Kalkdreh-
rohrofens, eines Magnesit- oder Dolomitofens, oder eines Wärmeofen
oder eines Ofen zur Energieerzeugung oder eines Ofens der Stahler-
zeugung oder eines Ofens der Nichteisenmetallindustrie,
aufweisend mindestens eine Körnung aus Sintermagnesia,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Körnung aus Sintermagnesia gemäß dem Verfahren nach einem der
vorhergehenden Ansprüche hergestellt ist.

16. Versatz nach Anspruch 15,
aufweisend

ein Trockenstoffgemisch mit oder bestehend aus folgenden Bestandtei-
len:

- a) zumindest eine grobe Körnung aus der erfindungsgemäßen Sinter-
magnesia mit einer Korngröße $> 200 \mu\text{m}$, vorzugsweise in einer Ge-
samtmenge an erfindungsgemäßer Sintermagnesia von 10 bis 90
Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 80 Gew.-%,
- b) zumindest eine Mehlkörnung aus Magnesia, z.B. aus der erfin-
dungsgemäßen Sintermagnesia, mit einer Korngröße $\leq 200 \mu\text{m}$,
vorzugsweise in einer Menge von 90 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von
80 bis 20 Gew.-%,

c) vorzugsweise zumindest eine weitere Körnung aus einem feuerfesten Werkstoff, vorzugsweise in einer Gesamtmenge an weiterer Körnung von 0,5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 3 bis 30 Gew.-%,

d) gegebenenfalls zumindest einen Zusatzstoff für feuerfeste Werkstoffe, vorzugsweise in einer Gesamtmenge an Zusatzstoff < 5 Gew.-%

e) gegebenenfalls zumindest ein Zusatzmittel für feuerfeste Werkstoffe, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von < 5 Gew.-%,

sowie additiv zu dem Trockenstoffgemisch zumindest ein flüssiges oder festes Bindemittel für feuerfeste Werkstoffe, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 1 bis 9 Gew.-%, bevorzugt von 2.5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Trockenmasse des Trockenstoffgemisches.

17. Versatz nach Anspruch 15 oder 16,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Versatz zu mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 99 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 100 Gew.-%, aus Bindemittel und dem Trockenstoffgemisch, bezogen auf die Gesamtmasse des Versatzes, besteht.

18. Versatz nach Anspruch 15 bis 17,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Trockenstoffgemisch ≥ 50 Gew.-%, bevorzugt ≥ 60 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 70 Gew.-% der groben Körnung aus erfindungsgemäßer Sintermagnesia aufweist.

19. Versatz nach einem der Ansprüche 15 bis 18,

dadurch gekennzeichnet, dass

die grobe Körnung aus poröser Sintermagnesia eine maximale Korngröße ≤ 8 mm, bevorzugt ≤ 6 mm, besonders bevorzugt ≤ 4 mm, aufweist.

5 20. Versatz nach einem der Ansprüche 15 bis 19,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Kornverteilung der groben Körnung aus Sintermagnesia stetig ist.

21. Versatz nach einem der Ansprüche 16 bis 20,

10 **dadurch gekennzeichnet, dass**

die weitere Körnung aus einem Rohstoff aus der folgenden Gruppe besteht:

Magnesiumaluminat-Spinell, Bauxit, Tonerde, Hercynit, Pleonast, Chromerz, pleonastischem Spinell, Zirkonoxid, Olivin und/oder Forsterit.

15

22. Versatz nach einem der Ansprüche 16 bis 21,

dadurch gekennzeichnet, dass

die weitere Körnung eine minimale Korngröße > 0 mm und/oder eine maximale Korngröße ≤ 8 mm, bevorzugt ≤ 6 mm, besonders bevorzugt ≤ 4 mm aufweist.

20

23. Versatz nach einem der Ansprüche 16 bis 22,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Kornverteilung der weiteren Körnung stetig ist.

25

24. Versatz nach einem der Ansprüche 16 bis 23,

dadurch gekennzeichnet, dass

es sich bei dem flüssigen Bindemittel um ein Bindemittel aus der folgenden Gruppe handelt:

Wärmehärtendes Kunstharzbindemittel, insbesondere Phenol-Formaldehydharz oder Melasse oder Ligninsulfonat, oder ein schwefelfreies Bindemittel, insbesondere um ein Bindemittel auf Basis Dextrose, eine organische Säure, einen Al_2O_3 -Binder, Phosphorsäure, einen Phosphatbinder, Wasserglas, Ethylsilicat, oder ein Sulfat, z. B. Magnesiumsulfat oder Aluminiumsulfat, oder ein Sol-Gel-System.

25. Grobkeramisches, feuerfestes, geformtes oder ungeformtes Erzeugnis, insbesondere für ein Arbeitsfutter eines Industrieofens, vorzugsweise einer Zementofenanlage, eines Kalkschacht- oder Kalkdrehrohrofens, eines Magnesit- oder Dolomitofens, oder eines Wärmeofen oder eines Ofen zur Energieerzeugung oder eines Ofen der Stahlerzeugung oder eines Ofen der Nichteisenmetallindustrie, wobei das Erzeugnis mindestens eine Körnung aus Sintermagnesia aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Körnung aus Sintermagnesia gemäß dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt ist.

26. Grobkeramisches, feuerfestes, geformtes oder ungeformtes Erzeugnis, insbesondere für ein Arbeitsfutter eines Industrieofens, vorzugsweise einer Zementofenanlage, eines Kalkschacht- oder Kalkdrehrohrofens, eines Wärmeofen oder eines Ofen zur Energieerzeugung, vorzugsweise Erzeugnis nach Anspruch 25,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Erzeugnis hergestellt ist aus einem Versatz gemäß einem der Ansprüche 15 bis 24.

27. Erzeugnis nach Anspruch 25 oder 26,

dadurch gekennzeichnet, dass

das geformte Erzeugnis ein grüner, insbesondere gepresster, Formkörper, bevorzugt ein Stein, ist.

28. Erzeugnis nach Anspruch 25 oder 26,
dadurch gekennzeichnet, dass
das geformte Erzeugnis ein getemperter Formkörper, bevorzugt ein
5 Stein, ist.
29. Erzeugnis nach Anspruch 25 oder 26,
dadurch gekennzeichnet, dass
das geformte Erzeugnis ein gebrannter Formkörper, bevorzugt ein
10 Stein, ist.
30. Erzeugnis nach Anspruch 29,
dadurch gekennzeichnet, dass
der gebrannte Formkörper eine Wärmeleitfähigkeit nach dem Heißdraht-
15 (parallel-)verfahren gemäß DIN 993-15:2005-14 bei 300 °C von 4,0 bis
6,0 W/mK, bevorzugt von 4,5 bis 5,8 W/mK, bei 700 °C von 3,0 bis 5,0
W/mK, bevorzugt von 3,0 bis 4,8 W/mK, und bei 1000 °C von 2,0 bis 3,5
W/mK, bevorzugt von 2,0 bis 3,2 W/mK aufweist.
- 20 31. Erzeugnis nach Anspruch 29 oder 30,
dadurch gekennzeichnet, dass
der gebrannte Formkörper eine offene Porosität von 22 bis 45 Vol.-%,
bevorzugt 23 bis 35 Vol.-%, bestimmt gemäß DIN 993-1:1995-4 auf-
weist.
- 25 32. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 29 bis 31,
dadurch gekennzeichnet, dass
der gebrannte Formkörper einen Mittelwert der Porendurchmesser-
verteilung d_{50} , bestimmt gemäß DIN 66133:1993-06, von 0,5 bis 10 μm ,
30 bevorzugt von 2 bis 10 μm , aufweist.

33. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 29 bis 32,

dadurch gekennzeichnet, dass

der gebrannte Formkörper eine Rohdichte von 1,9 bis 2,9 g/cm³, insbesondere von 2,0 bis 2,8 g/cm³, bestimmt gemäß DIN 993-1:1995-04 aufweist.

34. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 29 bis 33,

dadurch gekennzeichnet, dass

der gebrannte Formkörper eine Kaltdruckfestigkeit gemäß DIN EN 993-5:1998-12 von 30 bis 100 MPa, insbesondere von 45 bis 90 MPa, aufweist.

35. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 29 bis 34,

dadurch gekennzeichnet, dass

der gebrannte Formkörper eine Kaltbiegefestigkeit gemäß DIN EN 993-6:1995-04 von 2 bis 18 MPa, insbesondere von 3 bis 10 MPa, aufweist.

36. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 29 bis 35,

dadurch gekennzeichnet, dass

der gebrannte Formkörper eine Gasdurchlässigkeit nach DIN EN 993-4:1995-04 von 0,2 bis 8 nPm, insbesondere von 0,5 bis 6 nPm, aufweist.

37. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 29 bis 36,

dadurch gekennzeichnet, dass

der gebrannte Formkörper eine Temperaturwechselbeständigkeit bestimmt nach DIN EN 993-11:2008-03 an Luft bei einer Prüftemperatur von 1100 °C der erfindungsgemäßen gebrannten, geformten Erzeugnisse, von > 20 Abschreckzyklen, insbesondere > 30 Abschreckzyklen, aufweist.

38. Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten geformten Erzeugnisses nach einem der Ansprüche 25 bis 37 aus einem Versatz gemäß einem der Ansprüche 15 bis 24,

gekennzeichnet durch

folgende Verfahrensschritte:

- a) Mischen des Trockenstoffgemisches mit Bindemittel und/oder Wasser zu einer bildsamen Masse,
- b) Formen, insbesondere Pressen, der Masse zu einem grünen Formkörper,
- c) Vorzugsweise Trocknen des grünen Formkörpers,
- d) Vorzugsweise Tempern oder Brennen des grünen Formkörpers.

39. Verfahren nach Anspruch 38,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Formkörper bei einer Temperatur von 1200 bis 1800 °C, vorzugsweise von 1400 bis 1700 °C, gebrannt wird.

40. Verwendung eines Versatzes nach einem der Ansprüche 15 bis 24 zur Herstellung eines Erzeugnisses gemäß einem der Ansprüche 25 bis 37.

41. Zustellung eines großvolumigen Industrieofens, vorzugsweise eines Brennofens der Nichtmetallindustrie, bevorzugt einer Zementofenanlage, eines Kalkschacht- oder Kalkdrehrohrofens, eines Magnesit- oder Dolomitofens, oder eines Wärmeofens oder eines Ofens zur Energieerzeugung oder eines Ofens der Stahlerzeugung oder eines Ofens der Nichteisenmetallindustrie,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Zustellung zumindest ein Erzeugnis gemäß einem der Ansprüche 25 bis 37 und/oder hergestellt gemäß Anspruch 38 oder 39 aufweist.

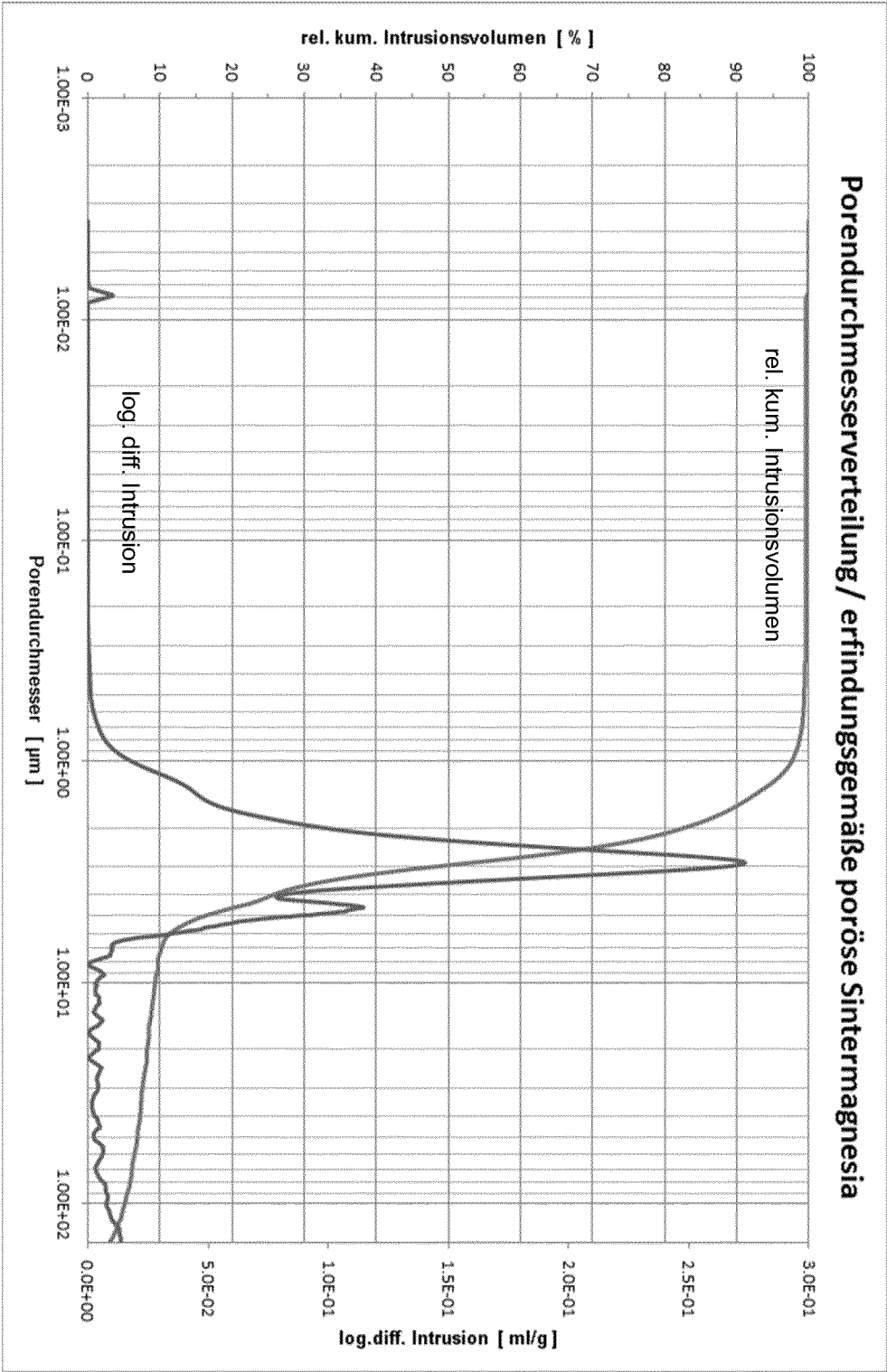
42. Zustellung nach Anspruch 41,

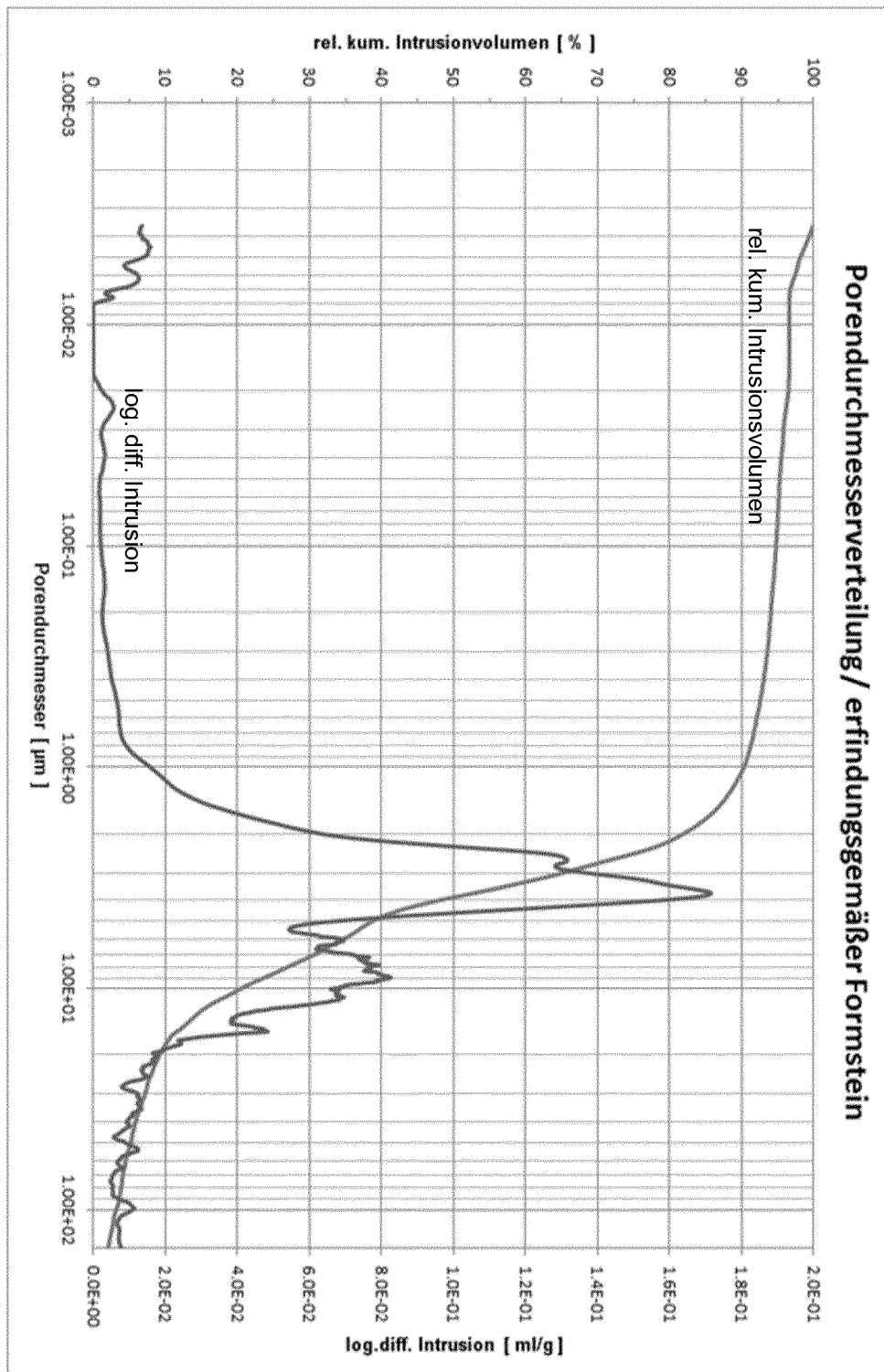
dadurch gekennzeichnet, dass

die Zustellung ein Arbeitsfutter aufweist, welches das zumindest eine feuerfeste Erzeugnis aufweist.

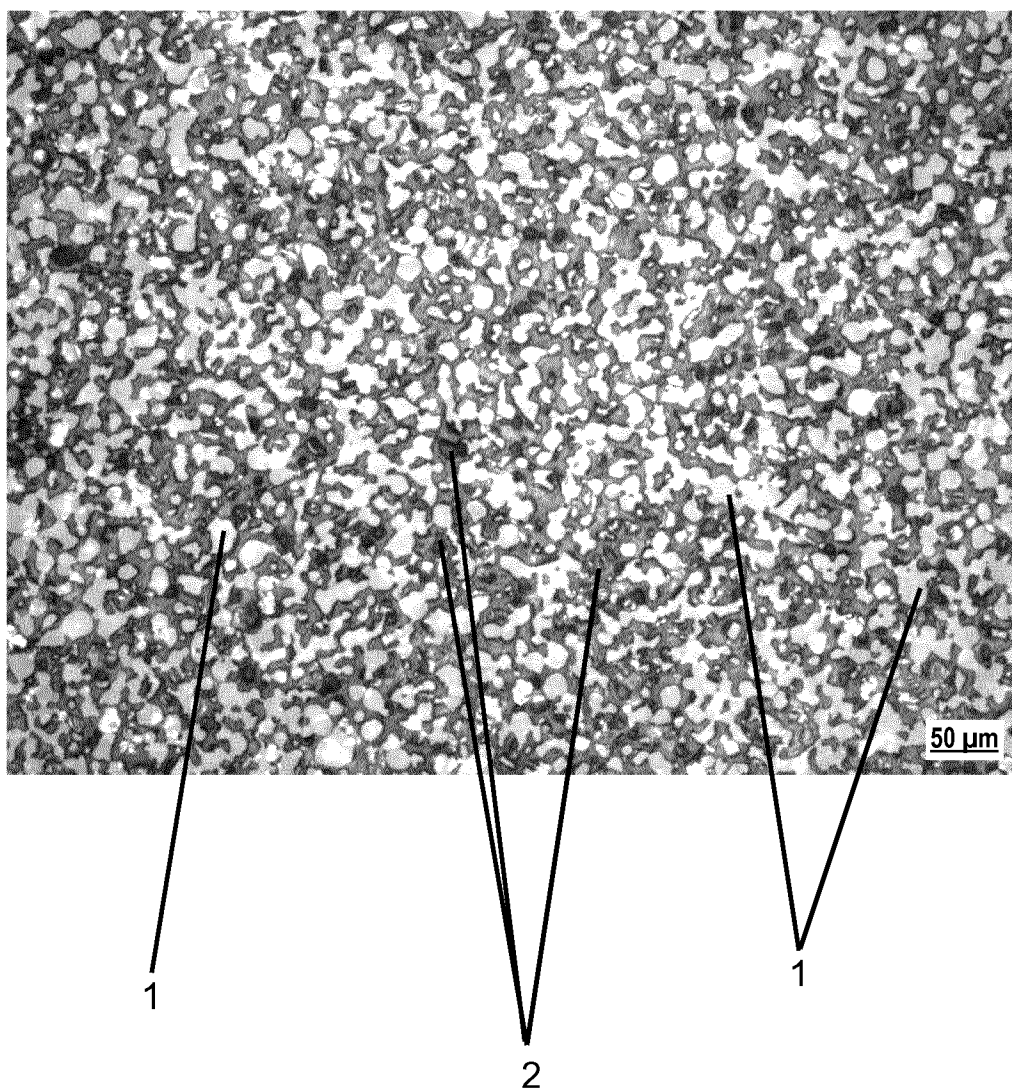
- 5 43. Zustellung nach Anspruch 42,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Arbeitsfutter in einem Ein- oder Mehrschichtmauerwerk eingebaut ist.
- 10 44. Zustellung nach einem der Ansprüche 41 bis 43,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Zustellung eine isolierende Hintermauerung aufweist, welche das zumindest eine feuerfeste Erzeugnis aufweist.
- 15 45. Großvolumiger Industrieofen, vorzugsweise Brennofen der Nichtmetallindustrie, bevorzugt Zementofenanlage, Kalkschacht- oder Kalkdrehrohr-
ofen, Magnesit- oder Dolomitofen, oder Wärmeofen oder Ofen zur
Energieerzeugung oder Ofen der Stahlerzeugung oder Ofen der Nicht-
eisenmetallindustrie,
20 **dadurch gekennzeichnet, dass**
der Industrieofen eine Zustellung gemäß einem der Ansprüche 41 bis 44 aufweist.

Figur 1:



Figur 2:

Figur 3:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/074817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/03(2006.01)i; *C04B 35/043*(2006.01)i; *C04B 35/626*(2006.01)i; *C04B 35/66*(2006.01)i; *C04B 38/00*(2006.01)i;
C04B 35/63(2006.01)i

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, INSPEC, 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	EP 0081794 A1 (VEITSCHER MAGNESITWERKE AG [AT]) 22 June 1983 (1983-06-22) the whole document	1-45
X	DE 202013012201 U1 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE]) 03 August 2015 (2015-08-03) the whole document	1-45
X	EP 2813481 A1 (REFRACTORY INTELLECTUAL PROP [AT]) 17 December 2014 (2014-12-17) the whole document	1-45
X	DE 202007018373 U1 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE]) 21 August 2008 (2008-08-21) the whole document	1-45
X	WO 2004065323 A1 (REFRACTORY INTELLECTUAL PROP [AT]; EDER JOHANN [AT]; NEUBOECK RAINER J) 05 August 2004 (2004-08-05) the whole document	1-45



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 2018

Date of mailing of the international search report

03 January 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
 p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
 Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Fortunati, Taddiano

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/074817**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102013010854 A1 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE]) 31 December 2014 (2014-12-31) the whole document	1-45
X	WO 0032536 A1 (VEITSCH RADEX GMBH [AT]; BUCHEBNER GERALD [AT]; RUMPF DIETMAR [AT]; DE) 08 June 2000 (2000-06-08) the whole document	1-45
X	EP 2883853 A1 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE]) 17 June 2015 (2015-06-17) the whole document	1-45
X	US 4927611 A (YAMAMOTO KOSEI [JP] ET AL) 22 May 1990 (1990-05-22) the whole document	1-45
X	DE 102008019529 A1 (REFRACTORY INTELLECTUAL PROP [AT]) 22 October 2009 (2009-10-22) the whole document	1-45
X	EP 2674407 A1 (REFRACTORY INTELLECTUAL PROP [AT]) 18 December 2013 (2013-12-18) the whole document	1-45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/074817

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	0081794	A1	22 June 1983	AT	18388	T	15 March 1986
				AT	374164	B	26 March 1984
				BR	8207191	A	11 October 1983
				DE	3269732	D1	10 April 1986
				EP	0081794	A1	22 June 1983
				ES	8402246	A1	16 January 1984
DE	202013012201	U1	03 August 2015	NONE			
EP	2813481	A1	17 December 2014	BR	112015028098	A2	25 July 2017
				CA	2907910	A1	18 December 2014
				CL	2015002974	A1	08 July 2016
				CN	105209406	A	30 December 2015
				EA	201500863	A1	29 February 2016
				EP	2813481	A1	17 December 2014
				ES	2543321	T3	18 August 2015
				HR	P20150795	T1	11 September 2015
				JP	6400085	B2	03 October 2018
				JP	2016526521	A	05 September 2016
				KR	20160018473	A	17 February 2016
				PE	19412015	A1	07 January 2016
				PT	2813481	E	25 August 2015
				SI	2813481	T1	31 August 2015
				UA	117826	C2	10 October 2018
				US	2016115080	A1	28 April 2016
				US	2017313624	A1	02 November 2017
				WO	2014198433	A1	18 December 2014
				ZA	201508093	B	26 April 2017
DE	202007018373	U1	21 August 2008	AT	472517	T	15 July 2010
				BR	PI0808519	A2	22 November 2016
				CN	101274854	A	01 October 2008
				DE	102007011133	A1	11 September 2008
				DE	202007018373	U1	21 August 2008
				EP	1999085	A1	10 December 2008
				US	2010093515	A1	15 April 2010
				US	2012280413	A1	08 November 2012
				WO	2008107343	A1	12 September 2008
WO	2004065323	A1	05 August 2004	AT	391703	T	15 April 2008
				AU	2003294803	A1	13 August 2004
				BR	0318011	A	29 November 2005
				CN	1759077	A	12 April 2006
				DE	10301881	A1	05 August 2004
				EP	1575879	A1	21 September 2005
				ES	2301862	T3	01 July 2008
				JP	2006513125	A	20 April 2006
				KR	20050093827	A	23 September 2005
				TW	I309638	B	11 May 2009
				US	2006122051	A1	08 June 2006
				WO	2004065323	A1	05 August 2004
DE	102013010854	A1	31 December 2014	AU	2014301579	A1	24 December 2015
				BR	112015031798	A2	25 July 2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/074817

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	0032536	A1	08 June 2000	CA	2912297 A1	31 December 2014
				CL	2015003637 A1	16 September 2016
				CN	105263883 A	20 January 2016
				DE	102013010854 A1	31 December 2014
				EP	3013769 A1	04 May 2016
				EP	3090992 A1	09 November 2016
				ES	2693897 T3	14 December 2018
				JP	2016529461 A	23 September 2016
				PE	03122016 A1	26 May 2016
				RU	2016102423 A	03 August 2017
				SI	3090992 T1	30 November 2018
				US	2016176762 A1	23 June 2016
				WO	2014206602 A1	31 December 2014
				ZA	201507314 B	25 January 2017
				AT	232843 T	15 March 2003
EP	2883853	A1	17 June 2015	AU	1386000 A	19 June 2000
				BR	9908707 A	05 December 2000
				CA	2317009 A1	08 June 2000
				DE	59904328 D1	27 March 2003
				DK	1051369 T3	16 June 2003
				EP	1051369 A1	15 November 2000
				ES	2191498 T3	01 September 2003
				US	6482760 B1	19 November 2002
				WO	0032536 A1	08 June 2000
				CN	105980330 A	28 September 2016
US	4927611	A	22 May 1990	DE	102013020732 A1	11 June 2015
				EP	2883853 A1	17 June 2015
				EP	3159320 A1	26 April 2017
				ES	2630709 T3	23 August 2017
				KR	20160097320 A	17 August 2016
				PL	2883853 T3	29 September 2017
				RU	2671021 C1	29 October 2018
				US	2016304403 A1	20 October 2016
				WO	2015086204 A1	18 June 2015
				KR	900003318 B1	14 May 1990
DE	102008019529	A1	22 October 2009	US	4927611 A	22 May 1990
				AR	071320 A1	09 June 2010
				AT	531679 T	15 November 2011
				BR	PI0909669 A2	15 September 2015
				CN	101977872 A	16 February 2011
				DE	102008019529 A1	22 October 2009
				EP	2285751 A1	23 February 2011
				ES	2373777 T3	08 February 2012
				PL	2285751 T3	29 February 2012
				RU	2010138043 A	27 May 2012
				TW	200948744 A	01 December 2009
				WO	2009127312 A1	22 October 2009
				ZA	201005987 B	28 April 2011
				AP	3755 A	31 July 2016
				EP	2674407 A1	18 December 2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/074817

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		BR 112014028995 A2	27 June 2017
		CA 2872316 A1	19 December 2013
		CN 104364221 A	18 February 2015
		EP 2674407 A1	18 December 2013
		ES 2520666 T3	11 November 2014
		MA 20150106 A1	31 March 2015
		TN 2014000455 A1	30 March 2016
		UA 111023 C2	10 March 2016
		US 2015087496 A1	26 March 2015
		WO 2013185983 A1	19 December 2013
		ZA 201409147 B	23 December 2015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C04B35/03	C04B35/043
	C04B35/63	C04B35/626
		C04B35/66
		C04B38/00
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, INSPEC, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 081 794 A1 (VEITSCHER MAGNESITWERKE AG [AT]) 22. Juni 1983 (1983-06-22) das ganze Dokument	1-45
X	DE 20 2013 012201 U1 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE]) 3. August 2015 (2015-08-03) das ganze Dokument	1-45
X	EP 2 813 481 A1 (REFRACTORY INTELLECTUAL PROP [AT]) 17. Dezember 2014 (2014-12-17) das ganze Dokument	1-45
X	DE 20 2007 018373 U1 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE]) 21. August 2008 (2008-08-21) das ganze Dokument	1-45
	- / - -	
☒ 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. Dezember 2018		03/01/2019
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 Fortunati, Taddiano

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/065323 A1 (REFRACTORY INTELLECTUAL PROP [AT]; EDER JOHANN [AT]; NEUBOECK RAINER []) 5. August 2004 (2004-08-05) das ganze Dokument -----	1-45
X	DE 10 2013 010854 A1 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE]) 31. Dezember 2014 (2014-12-31) das ganze Dokument -----	1-45
X	WO 00/32536 A1 (VEITSCH RADEX GMBH [AT]; BUCHEBNER GERALD [AT]; RUMPF DIETMAR [AT]; DE) 8. Juni 2000 (2000-06-08) das ganze Dokument -----	1-45
X	EP 2 883 853 A1 (REFRATECHNIK HOLDING GMBH [DE]) 17. Juni 2015 (2015-06-17) das ganze Dokument -----	1-45
X	US 4 927 611 A (YAMAMOTO KOSEI [JP] ET AL) 22. Mai 1990 (1990-05-22) das ganze Dokument -----	1-45
X	DE 10 2008 019529 A1 (REFRACTORY INTELLECTUAL PROP [AT]) 22. Oktober 2009 (2009-10-22) das ganze Dokument -----	1-45
X	EP 2 674 407 A1 (REFRACTORY INTELLECTUAL PROP [AT]) 18. Dezember 2013 (2013-12-18) das ganze Dokument -----	1-45

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/074817

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0081794	A1	22-06-1983	AT 18388 T 15-03-1986
		AT 374164 B 26-03-1984	
		BR 8207191 A 11-10-1983	
		DE 3269732 D1 10-04-1986	
		EP 0081794 A1 22-06-1983	
		ES 8402246 A1 16-01-1984	

DE 202013012201 U1	03-08-2015	KEINE	

EP 2813481	A1	17-12-2014	BR 112015028098 A2 25-07-2017
		CA 2907910 A1 18-12-2014	
		CL 2015002974 A1 08-07-2016	
		CN 105209406 A 30-12-2015	
		EA 201500863 A1 29-02-2016	
		EP 2813481 A1 17-12-2014	
		ES 2543321 T3 18-08-2015	
		HR P20150795 T1 11-09-2015	
		JP 6400085 B2 03-10-2018	
		JP 2016526521 A 05-09-2016	
		KR 20160018473 A 17-02-2016	
		PE 19412015 A1 07-01-2016	
		PT 2813481 E 25-08-2015	
		SI 2813481 T1 31-08-2015	
		UA 117826 C2 10-10-2018	
		US 2016115080 A1 28-04-2016	
		US 2017313624 A1 02-11-2017	
		WO 2014198433 A1 18-12-2014	
		ZA 201508093 B 26-04-2017	

DE 202007018373 U1	21-08-2008	AT 472517 T 15-07-2010	
		BR PI0808519 A2 22-11-2016	
		CN 101274854 A 01-10-2008	
		DE 102007011133 A1 11-09-2008	
		DE 202007018373 U1 21-08-2008	
		EP 1999085 A1 10-12-2008	
		US 2010093515 A1 15-04-2010	
		US 2012280413 A1 08-11-2012	
		WO 2008107343 A1 12-09-2008	

WO 2004065323	A1	05-08-2004	AT 391703 T 15-04-2008
		AU 2003294803 A1 13-08-2004	
		BR 0318011 A 29-11-2005	
		CN 1759077 A 12-04-2006	
		DE 10301881 A1 05-08-2004	
		EP 1575879 A1 21-09-2005	
		ES 2301862 T3 01-07-2008	
		JP 2006513125 A 20-04-2006	
		KR 20050093827 A 23-09-2005	
		TW I309638 B 11-05-2009	
		US 2006122051 A1 08-06-2006	
		WO 2004065323 A1 05-08-2004	

DE 102013010854 A1	31-12-2014	AU 2014301579 A1 24-12-2015	
		BR 112015031798 A2 25-07-2017	
		CA 2912297 A1 31-12-2014	
		CL 2015003637 A1 16-09-2016	
		CN 105263883 A 20-01-2016	
		DE 102013010854 A1 31-12-2014	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/074817

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		EP 3013769 A1	04-05-2016
		EP 3090992 A1	09-11-2016
		JP 2016529461 A	23-09-2016
		PE 03122016 A1	26-05-2016
		RU 2016102423 A	03-08-2017
		SI 3090992 T1	30-11-2018
		US 2016176762 A1	23-06-2016
		WO 2014206602 A1	31-12-2014
		ZA 201507314 B	25-01-2017

WO 0032536	A1	08-06-2000	
		AT 232843 T	15-03-2003
		AU 1386000 A	19-06-2000
		BR 9908707 A	05-12-2000
		CA 2317009 A1	08-06-2000
		DE 59904328 D1	27-03-2003
		DK 1051369 T3	16-06-2003
		EP 1051369 A1	15-11-2000
		ES 2191498 T3	01-09-2003
		US 6482760 B1	19-11-2002
		WO 0032536 A1	08-06-2000

EP 2883853	A1	17-06-2015	
		CN 105980330 A	28-09-2016
		DE 102013020732 A1	11-06-2015
		EP 2883853 A1	17-06-2015
		EP 3159320 A1	26-04-2017
		ES 2630709 T3	23-08-2017
		KR 20160097320 A	17-08-2016
		PL 2883853 T3	29-09-2017
		RU 2671021 C1	29-10-2018
		US 2016304403 A1	20-10-2016
		WO 2015086204 A1	18-06-2015

US 4927611	A	22-05-1990	
		KR 900003318 B1	14-05-1990
		US 4927611 A	22-05-1990

DE 102008019529	A1	22-10-2009	
		AR 071320 A1	09-06-2010
		AT 531679 T	15-11-2011
		BR PI0909669 A2	15-09-2015
		CN 101977872 A	16-02-2011
		DE 102008019529 A1	22-10-2009
		EP 2285751 A1	23-02-2011
		ES 2373777 T3	08-02-2012
		PL 2285751 T3	29-02-2012
		RU 2010138043 A	27-05-2012
		TW 200948744 A	01-12-2009
		WO 2009127312 A1	22-10-2009
		ZA 201005987 B	28-04-2011

EP 2674407	A1	18-12-2013	
		AP 3755 A	31-07-2016
		BR 112014028995 A2	27-06-2017
		CA 2872316 A1	19-12-2013
		CN 104364221 A	18-02-2015
		EP 2674407 A1	18-12-2013
		ES 2520666 T3	11-11-2014
		MA 20150106 A1	31-03-2015
		TN 2014000455 A1	30-03-2016
		UA 111023 C2	10-03-2016
		US 2015087496 A1	26-03-2015

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/074817

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

W0	2013185983	A1	19-12-2013
ZA	201409147	B	23-12-2015