

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|----|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation 5 : C04B 35/02, 35/04 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/17979 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1993 (16.09.93) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00511 | | | (81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 1993 (06.03.93) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: P 42 07 249.2 8. März 1992 (08.03.92) DE | | | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VEITSCHER MAGNESITWERKE-ACTIEN-GESELLSCHAFT [AT/AT]; Mommseengasse 35, A-1040 Wien (AT). | | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : REITERER, Franz [AT/AT]; Magnesitstraße 6, A-8700 Leoben (AT). DÖSINGER, Klaus [AT/AT]; Nagelschmiedgasse 9, A-8700 Leoben (AT). | | | |
| (74) Anwälte: BECKER, Thomas usw. ; Eisenhüttenstraße 2, D-4030 Ratingen 1 (DE). | | | |

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A FIREPROOF COMPOUND AND A FIREPROOF MOULDING**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FEUERFESTEN MASSE UND EINES FEUERFESTEN FORMTEILS**(57) Abstract**

The invention relates to a process for producing fireproof, carbon-containing ceramic mouldings in which an oxidic fireproof matrix material with a carbon-containing component and a polymer compound are mixed and mouldings are then made from the mixture.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Formteilen, bei dem ein oxidisches feuerfestes Matrixmaterial mit einer kohlenstoffhaltigen Komponente sowie einer Polymerverbindung vermischt und aus der Mischung anschließend Formteile hergestellt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NZ | Neuseeland |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | PL | Polen |
| BJ | Benin | IE | Irland | PT | Portugal |
| BR | Brasilien | IT | Italien | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | JP | Japan | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KR | Republik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KZ | Kasachstan | SK | Slowakischen Republik |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | SU | Soviet Union |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TD | Tschad |
| CZ | Tschechischen Republik | MC | Monaco | TG | Togo |
| DE | Deutschland | MG | Madagaskar | UA | Ukraine |
| DK | Dänemark | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

- 1 -

Verfahren zur Herstellung einer feuerfesten Masse
und eines feuerfesten Formteils

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Formteils, sowie einer feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Masse.

Die Bindung von feuerfesten Werkstoffen und Formteilen mit Steinkohlenprodukten wie Teer oder Pech ist seit langem bekannt. Während der Temperaturbehandlung der Produkte kommt es zur Ausbildung einer Bindepechmatrix. Der dabei gebildete Sekundärkohlenstoff ist für die Festigkeit des Produktes bei der Einsatztemperatur, gleichzeitig aber auch für eine günstige Beständigkeit gegenüber aggressiven (metallurgischen) Schlacken sowie eine infiltrationshemmende Wirkung verantwortlich. Die Ausbildung der Bindepechmatrix ist jedoch von der Anwesenheit aromatischer Verbindungen im Ausgangs-Bindemittel abhängig. Im Fall des Steinkohlenteers sind dies kondensierte polzyklische aromatische Verbindungen, die als carcinogen gelten.

Es wird heute deshalb zunehmend dazu übergegangen, anstelle von Pech oder Teer Kunstharze als Bindemittel einzusetzen. Hierdurch entfällt das Problem der polzyklischen Aromaten. Bei Verwendung von Phenolharzen (DE 32 12 671 A1) wird aber dem darin enthaltenen Monomer Phenol sowie den Abbauprodukten nach einer Temperaturbehandlung ebenfalls eine gesundheitsschädliche Wirkung zugeschrieben. Daneben beschreiben die DE 37 21 642 C2 alicyclische Kohlenwasserstoffprodukte vom Terpen- oder Naturharztyp und die DE 39 17 965 C1 diverse Harze, insbesondere Epoxidharz als Bindemittel für feuerfeste Massen. Kohlenwasserstoff- und Terpenharze werden aus Rückständen der Erdölverar-

- 2 -

arbeitung oder aus Steinkohlenteer gewonnen. Alle diese Bindemittel weisen als gemeinsames Merkmal einen erheblichen Verkokungsrückstand nach Pyrolyse auf. Im Übrigen kommt es auch hier bei der Verkokung zur Ausbildung eines festigkeitsfördernden Kohlenstoffgerüstes, wobei der aus Kunstharzen entstehende Kohlenstoffrückstand aus strukturellen Gründen jedoch weniger oxidationsbeständig ist als der aus Pech oder Teer gebildete Sekundärkohlenstoff.

Aus der DE 32 12 671 C2 sind feuerfeste kohlenstoffhaltige Steine bekannt, die neben dem basischen feuerfesten Matrixmaterial ein organisches Polymer, nämlich ein Resorcin-Polymer, als Bindemittel enthalten. Bei der Temperaturbehandlung derartiger Steine werden ebenfalls gesundheitsschädliche Rückstände gebildet, die jedoch zur Ausbildung eines Sekundär-Kohlenstoffgerüsts in Kauf genommen werden.

Der Erfahrung liegt insoweit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Masse und eines Formteils anzugeben, das eine schadstofffreie Herstellung und Anwendung ermöglicht, ohne dabei einen nennenswerten Festigkeitsverlust und ohne eine Verschlechterung der Infiltrationsbeständigkeit beziehungsweise Beständigkeit gegenüber aggressiven Schlacken in Kauf nehmen zu müssen.

Der Erfahrung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß dieses Ziel auch dann erreicht werden kann, wenn als Bindemittel

ein nicht verkokendes Polymer eingesetzt wird. Dies muß überraschen, weil im Stand der Technik davon ausgegangen wurde, daß eine ausreichende Grünstandsfestigkeit sowie eine ausreichende Festigkeit nach einer Temperung nur dann erreicht werden kann, wenn über das Bindemittel ein entsprechendes Kohlenstoffgerüst ausgebildet wird.

Durch die Verwendung nicht aromatischer organischer Polymerverbindungen als Bindemittel wird aber bewußt auf eine Kohlenstoffbindung durch das Bindemittel verzichtet.

Dabei wurde festgestellt, daß eine ausreichende Grünstandsfestigkeits auch mit Hilfe eines Bindemittels erreicht werden kann, dessen organische Bestandteile unter Temperatureinfluß rückstandsfrei entfernt werden und somit nicht mehr zur Ausbildung eines Sekundär-Kohlenstoffgerüsts zur Verfügung stehen, wie dies im Stand der Technik als unverzichtbar angesehen wird. Bei niedrigen Temperaturen (bis circa 300° C) wirkt die Polymerverbindung wie ein "Klebstoff" und die übrigen Mischungsbestandteile, nämlich das feuerfeste Matrixmaterial und der feinteilige, elementare Kohlenstoff werden quasi miteinander verklebt. Weiters wurde überraschend festgestellt, daß auch nach der Zersetzung der nicht aromatischen, vorzugsweise aliphatischen Polymerverbindung eine ausreichende weitere Festigkeit des Steins gewährleistet ist, wobei der feinteilige elementare Kohlenstoff dann die "Binderfunktion" übernimmt.

Demzufolge betrifft die Erfindung in ihrer allgemeinsten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Formteils, bei dem ein feuerfestes Matrixmaterial und feinteiliger elementarer Kohlenstoff gemeinsam mit einer nicht aromatischen, organischen Polymerverbindung homogen vermischt werden und die Mischung anschließend zu Formteilen verarbeitet und die Formteile getempert werden.

- 4 -

Während also die Polymerverbindung für die Grünstands-festigkeit des zum Beispiel gepreßten Steines verantwortlich ist, übernimmt der feinteilige elementare Kohlenstoff die Binderfunktion bei höheren Anwendungstemperaturen.

Neben diesem feinteiligen Kohlenstoff können weitere Kohlen-stoffträger in größerer Fraktion (bis 0,5 mm) zugemischt werden, die jedoch ausschließlich metallurgische Funktionen haben (Erhöhung der Infiltrationsbeständigkeit und Bestän-digkeit gegenüber aggressiven Schlacken).

Die organische Polymerverbindung wird vorzugsweise als wässrige Lösung zugegeben. Sie läßt sich auf diese Weise leicht und homogen mit den übrigen Komponenten vermischen.

Dabei sieht eine vorteilhafte Ausführungsform vor, auch den feinteiligen, elementaren Kohlenstoff vor der Zugabe zu dem vorzugsweise oxidischen feuerfesten Matrixmaterial in der genannten wässrigen Lösung zu dispergieren, um eine homogene Verteilung des Kohlenstoffs bei der anschlie-Benden Vermischung zu optimieren.

Die feinteilige Kohlenstoffkomponente wird zum Beispiel in Form von Ruß, Graphit oder Koks zugegeben. Je feintei-liger dieser Kohlenstoffanteil ist, um so homogener kann er in der Mischung verteilt werden und um so höher ist seine Binderfunktion nach der Zersetzung des polymeren Bindemittels.

Der feinteilige Kohlenstoff sollte deshalb in einer Korn-fraktion kleiner 1 µm zugegeben werden. Sein Mengenanteil, bezogen auf die Gesamtmischung, beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10,0 Gew.-%, wobei innerhalb dieses Bereiches ein Anteil von 1 bis 5 Gew.-% insbesondere bei feinstteiligem Kohlenstoff (unter 0,05 µm) ausreicht.

Es ist aber ohne weiteres auch möglich, den feinteiligen Kohlenstoff mit dem (oxidischen) Feuerfestmaterial vorzumischen oder alle Mischungs-Komponenten getrennt einem Mischaggregat aufzugeben.

Nicht aromatische, organische Polymerverbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sich ihr organischer Teil rückstandsfrei und ohne Schadstoffemissionen bei höheren Temperaturen zersetzt. "Rückstandsfrei" bzw. "ohne Verkokungsrückstand" ist so zu verstehen, daß kein, die Festigkeit der Masse oder des Formteils nennenswert beeinflussendes Sekundär-Kohlenstoffgerüst unter Temperatureinfluß ausgebildet wird.

Es verbleiben allenfalls nicht schädliche, anorganische Reste. Hierin liegt ein wesentliches Merkmal der Erfindung. Nach einer Ausführungsform soll der Verkokungsrückstand (nach Conradsen) maximal 0,5 Gew.-% betragen.

Aliphatische Verbindungen der genannten Art beschreiben einen Sammelbegriff für organische Verbindungen, deren C-Atome in geraden oder verzweigten Ketten angeordnet sind; im Gegensatz zu den isozyklischen Verbindungen, bei denen die C-Atome Ringe bilden. Zu diesen aliphatischen organischen Polymeren gehören Polyalkohole, Polycarbonäuren, aber auch Methyl-, Äthyl-, Carboxymethyl-, oder Carboxyäthylcellulosen.

Das polymere Bindemittel wird vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, eingesetzt, wobei in der Regel ein Mengenanteil von 0,1 bis 0,5 Gew.-% ausreicht.

Der vorzugsweise als wässrige Lösung eingesetzten Polymerverbindung kann - bei Bedarf - ein Dispergiermittel in geringen Mengenanteilen (0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Polymerlösung) zugegeben werden.

Als feuerfestes Matrixmaterial können unterschiedlichste Werkstoffe Anwendung finden. Besonders bevorzugt sind

neben nicht oxidischen Werkstoffen basische oxidische feuerfeste Werkstoffe wie Magnesiasinter oder Schmelz-magnesia beziehungsweise entsprechende Spinelle. Das feuer-feste Matrixmaterial wird in üblichen Kornfraktionen, vorzugsweise kleiner 6 mm eingesetzt.

Optional können der Mischung auch weitere Zusatzstoffe, wie Phosphate, beispielsweise Natriumpolyphosphate oder Metallpulver zugegeben werden. Während die Phosphate insbesondere im Temperaturbereich von 200 bis 1.000° C zusätzlich festigkeitssteigernd wirken, kommt es durch die Verwendung von Metallpulvern bei der Einsatztemperatur (beispielsweise in einem metallurgischen Schmelzgefäß) zur Ausbildung von feuerfesten, stabilen Carbiden durch Reaktion mit dem feinteiligen, elementaren Kohlenstoff. Derartige Metallpulver bestehen beispielsweise aus Silicium oder Aluminium.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den übrigen Patentansprüchen sowie den sonstigen Anmeldungsunterlagen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispieles näher erläutert:

Zur Herstellung kohlenstoffhaltiger Magnesiasteine wird als feuerfestes oxidisches Matrixmaterial ein Magnesiasinter in einer Kornfraktion kleiner 6 mm verwendet.

Als feinteiliger Kohlenstoff wird Ruß eingesetzt, und zwar mit einer Teilchengröße unter 1 µm. Der Ruß wird in einer wässrigen Lösung dispergiert, die neben 40 Gew.-% Ruß noch 6 Gew.-% Polyacrylat als aliphatische, organische Polymerverbindung und 54 Gew.-% Wasser enthält.

- 7 -

Anschließend werden 90 Gew.-Teile Sintermagnesia mit 5 Gew.-Teilen Flockengraphit und 5 Gew.-Teilen der wässrigen Lösung homogen vermischt (entsprechend einem Anteil von 0,3 Gew.-% Polyacrylat, bezogen auf die Gesamtmasse). Die Mischung wird nach Homogenisierung zu Steinen verpreßt und bei circa 250° getempert.

Bis zur Temperung übernimmt das Polyacrylat eine Binderfunktion und sichert die Grünstandsfestigkeit der Steine. Während der Temperung brennt das Polyacrylat zumindest teilweise aus und die weitere Festigkeit des Steins wird maßgeblich über die feinverteilten Rußpartikel sichergestellt.

Bei höheren (Anwendungs) Temperaturen zersetzt sich auch etwaig noch verbliebenes polymeres Bindemittel, und zwar ohne Ausbildung von Sekundärkohlenstoff.

Die so hergestellten Steine sind schadstofffrei und weisen günstige Eigenschaften im Einsatz auf, die mit denen von teer- oder pechgebundenen beziehungsweise harzgebundenen Steinen vergleichbar sind.

- 8 -

Verfahren zur Herstellung einer feuerfesten Masse
und eines feuerfesten Formteils

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Formteilen, bei dem ein feuerfestes Matrixmaterial und feinteiliger elementarer Kohlenstoff gemeinsam mit einer nicht aromatischen, organischen Polymerverbindung homogen vermischt, die Mischung anschließend zu Formteilen verarbeitet und die Formteile danach getempert werden.
2. Verfahren zur Herstellung von feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Massen, bei dem ein feuerfestes Matrixmaterial mit feinteiligem, elementarem Kohlenstoff gemeinsam mit einer nicht aromatischen Polymerverbindung homogen vermischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem als nicht aromatische Polymerverbindung eine Polymerverbindung mit einem Verkokungsrückstand (nach Conradson) von weniger als 0,5 Gew.-% eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem als nicht aromatische, organische Polymerverbindung eine aliphatische Polymerverbindung zugegeben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die nicht aromatische, organische Polymerverbindung als wässrige Lösung (Suspension) zugegeben wird.

- 9 -

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die nicht aromatische, organische Polymerverbindung als nicht wässrige Lösung (Suspension) zugegeben wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem der feinteilige, elementare Kohlenstoff in Form von Ruß, Graphit oder Koks zugegeben wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem der feinteilige, elementare Kohlenstoff in einer Korngröße kleiner 1,0 µm zugegeben wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem der feinteilige, elementare Kohlenstoff in einer Menge von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, zugegeben wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem der feinteilige, elementare Kohlenstoff in einer Menge von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, zugegeben wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem der Mischung neben dem feinteiligen, elementaren Kohlenstoff eine weitere kohlenstoffhaltige Komponente in größerer Kornfraktion zugegeben wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die gröbere kohlenstoffhaltige Komponente in einer Menge bis zu einem Gesamt-Kohlenstoffgehalt von 30,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, zugegeben wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem die nicht aromatische organische Polymerverbindung und der feinteilige, elementare Kohlenstoff in Form einer vorgemischten, wässrigen oder nicht wässrigen Dispersion zugegeben werden.

- 10 -

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem als feuerfestes Matrixmaterial ein oxidisches Material zugegeben wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14 unter Verwendung von Magnesiasinter, Schmelzmagnesia oder Magnesiaaluminat-Spinell als feuerfestes Matrixmaterial.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, bei dem das feuerfeste Matrixmaterial in einer Kornfraktion kleiner 6 mm eingesetzt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, bei dem die nicht aromatische organische Polymerverbindung in Form von Polyacrylaten, Polycarbonsäuren, Polyvinylen, Polyvinylsäuren, Polyalkoholen, Methyl-, Äthyl-, Carboxymethyl- und/oder Carboxyäthylcellulosen zugegeben wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, bei dem die nicht aromatische organische Polymerverbindung in einer Menge von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, zugegeben wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die nicht aromatische organische Polymerverbindung in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, zugegeben wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 19, bei dem der Polymerlösung ein Dispergiermittel in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Polymerlösung, zugegeben wird.

-11-

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 17, bei dem die Temperung in einem Temperaturbereich zwischen 130 und 300° C durchgeführt wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 21, bei dem die Masse vor Ort verarbeitet und nach der Verarbeitung getempert und gebrannt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/00511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C04B35/02; C04B35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|------------------------------------|
| X | US,A,4 061 501 (P.L. IVARSSON ET AL.) 6 December 1977 see column 1, line 48 - column 2, line 45; claims; example | 2-7, 14-18 |
| Y | see the whole document | 11-12 |
| A | ----- | 1,8-10, 13,19-22 |
| X | US,A,4 558 019 (A.M. KOTLIAR ET AL.) 10 December 1985 see column 1, line 66 - column 3, line 21; claims; example | 1-4,7, 9-10, 14-19, 21-22 |
| Y | see the whole document | 11-12 5-6,8, 13,20 |
| A | ----- | -/- |

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 document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 June 1993 (02.06.93)

Date of mailing of the international search report

28 June 1993 (28.06.93)

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office

Facsimile No

Authorized officer

Telephone N.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 93/00511

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-------------------------|
| A | WO,A,8 801 990 (MANCHEM LTD.) 24 March 1988 see the whole document ---- | 1-6, 13-14, 17-20 |
| A | FR,A,2 399 987 (KUROSAKI YOGYO CO., LTD.) 9 March 1979 see claims ---- | 6,20 |
| A | GB,A,2 044 750 (MAGNESITA -FEUERFEST GMBH.) 22 October 1980 see abstract ---- | 21-22 |
| A | BE,A,660 583 (BASIC INCORPORATED) 1 July 1965 ---- | |
| A | WO,A,8 605 481 (VEITSCHER MAGNESITWERKE AG) 25 September 1986 ---- | |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300511
SA 70744

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/06/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|----------|------------------|
| US-A-4061501 | 06-12-77 | SE-B- | 376601 | 02-06-75 |
| | | SE-B- | 380005 | 27-10-75 |
| | | BE-A- | 814618 | 02-09-74 |
| | | DE-A- | 2422384 | 21-11-74 |
| | | FR-A,B | 2228742 | 06-12-74 |
| | | GB-A- | 1472114 | 04-05-77 |
| | | JP-A- | 50019807 | 03-03-75 |
| | | NL-A- | 7405342 | 13-11-74 |
| US-A-4558019 | 10-12-85 | None | | |
| WO-A-8801990 | 24-03-88 | EP-A- | 0282521 | 21-09-88 |
| FR-A-2399987 | 09-03-79 | JP-A- | 54030212 | 06-03-79 |
| | | AU-B- | 505514 | 22-11-79 |
| | | BE-A- | 869673 | 01-12-78 |
| | | CA-A- | 1100661 | 05-05-81 |
| | | DE-A,C | 2806506 | 15-02-79 |
| | | GB-A,B | 2003130 | 07-03-79 |
| | | SE-B- | 432248 | 26-03-84 |
| | | SE-A- | 7808371 | 13-02-79 |
| | | US-A- | 4248638 | 03-02-81 |
| GB-A-2044750 | 22-10-80 | DE-A- | 2910309 | 18-09-80 |
| | | FR-A,B | 2451348 | 10-10-80 |
| | | NL-A- | 8001436 | 18-09-80 |
| BE-A-660583 | 01-07-65 | None | | |
| WO-A-8605481 | 25-09-86 | AT-B- | 385031 | 10-02-88 |
| | | AU-A- | 5625286 | 13-10-86 |
| | | EP-A,B | 0215853 | 01-04-87 |
| | | JP-T- | 62502332 | 10-09-87 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00511

I. KLASSEKIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
Int.K1. 5 C04B35/02; C04B35/04

II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierter Mindestprüfstoff⁷

| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole |
|-----------------------|------------------------|
| Int.K1. 5 | C04B |

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN⁹

| Art. ^o | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
|-------------------|---|------------------------------------|
| X | US,A,4 061 501 (P.L.IVARSSON ET AL.) 6. Dezember 1977 siehe Spalte 1, Zeile 48 - Spalte 2, Zeile 45; Ansprüche; Beispiele | 2-7, 14-18 |
| Y | siehe das ganze Dokument | 11-12 1,8-10, 13,19-22 |
| A | --- | |
| X | US,A,4 558 019 (A.M.KOTLIAR ET AL.) 10. Dezember 1985 siehe Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 21; Ansprüche; Beispiele | 1-4,7, 9-10, 14-19, 21-22 |
| Y | siehe das ganze Dokument | 11-12 5-6,8, 13,20 |
| A | --- | |
| | | -/- |

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht 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 nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

| | |
|---|--|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 02.JUNI 1993 | Absendedatum des internationalen Rechercheberichts 28.06.93 |
| Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten HARBRON J.L. |

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

| Art. | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------|--|-------------------------|
| A | WO,A,8 801 990 (MANCHEM LTD.) 24. März 1988 siehe das ganze Dokument --- | 1-6, 13-14, 17-20 |
| A | FR,A,2 399 987 (KUROSAKI YOGYO CO.,LTD.) 9. März 1979 siehe Ansprüche --- | 6,20 |
| A | GB,A,2 044 750 (MAGNESITAL-FEUERFEST GMBH.) 22. Oktober 1980 siehe Zusammenfassung --- | 21-22 |
| A | BE,A,660 583 (BASIC INCORPORATED) 1. Juli 1965 --- | |
| A | WO,A,8 605 481 (VEITSCHER MAGNESITWERKE AG) 25. September 1986 ----- | |

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300511
SA 70744

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/06/93

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| US-A-4061501 | 06-12-77 | SE-B- | 376601 | 02-06-75 |
| | | SE-B- | 380005 | 27-10-75 |
| | | BE-A- | 814618 | 02-09-74 |
| | | DE-A- | 2422384 | 21-11-74 |
| | | FR-A, B | 2228742 | 06-12-74 |
| | | GB-A- | 1472114 | 04-05-77 |
| | | JP-A- | 50019807 | 03-03-75 |
| | | NL-A- | 7405342 | 13-11-74 |
| US-A-4558019 | 10-12-85 | Keine | | |
| WO-A-8801990 | 24-03-88 | EP-A- | 0282521 | 21-09-88 |
| FR-A-2399987 | 09-03-79 | JP-A- | 54030212 | 06-03-79 |
| | | AU-B- | 505514 | 22-11-79 |
| | | BE-A- | 869673 | 01-12-78 |
| | | CA-A- | 1100661 | 05-05-81 |
| | | DE-A, C | 2806506 | 15-02-79 |
| | | GB-A, B | 2003130 | 07-03-79 |
| | | SE-B- | 432248 | 26-03-84 |
| | | SE-A- | 7808371 | 13-02-79 |
| | | US-A- | 4248638 | 03-02-81 |
| GB-A-2044750 | 22-10-80 | DE-A- | 2910309 | 18-09-80 |
| | | FR-A, B | 2451348 | 10-10-80 |
| | | NL-A- | 8001436 | 18-09-80 |
| BE-A-660583 | 01-07-65 | Keine | | |
| WO-A-8605481 | 25-09-86 | AT-B- | 385031 | 10-02-88 |
| | | AU-A- | 5625286 | 13-10-86 |
| | | EP-A, B | 0215853 | 01-04-87 |
| | | JP-T- | 62502332 | 10-09-87 |