

(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  
22. Oktober 2009 (22.10.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/127312 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
C04B 35/484 (2006.01) C04B 35/043 (2006.01)  
C04B 35/04 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/002090
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
21. März 2009 (21.03.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2008 019 529.4  
18. April 2008 (18.04.2008) DE
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG** [AT/AT]; 11, Wienerbergstrasse, A-1100 Wien (AT).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **NILICA, Roland** [AT/AT]; 8, Ringsiedlung, A-8715 Feistritz (AT). **MÜLLER, Mira-Annika** [FI/AT]; 19, Seizerstrasse, A-8793 Edling-Gai (AT).
- (74) **Anwalt:** **BECKER, Thomas, U.**; Becker Und Kollegen, Turmstrasse 22, 40878 Ratingen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



**WO 2009/127312 A1**

(54) **Title:** REFRACTORY CERAMIC PRODUCT AND ASSOCIATED MOLDED PART

(54) **Bezeichnung:** FEUERFESTES KERAMISCHES ERZEUGNIS UND ZUGEHÖRIGES FORMTEIL

(57) **Abstract:** The invention relates to a refractory ceramic product and to a molded part produced by use of said product.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein feuerfestes keramisches Erzeugnis sowie ein unter Verwendung dieses Erzeugnisses hergestelltes Formteil.

## Feuerfestes keramisches Erzeugnis und zugehöriges Formteil

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

Die Erfindung betrifft ein feuerfestes keramisches Erzeugnis sowie ein unter Verwendung dieses Erzeugnisses hergestelltes Formteil.

Feuerfeste keramische Materialien auf Basis von Magnesiumoxid (MgO) sowie daraus hergestellte Massen und Formteile sind zur Auskleidung von Hochtemperatur-Aggregaten, beispielsweise Industrieöfen der Eisen- und Stahlindustrie, der Bundmetallindustrie (Nicht-Eisen-Industrie) ebenso bekannt wie zur Auskleidung von Öfen zum Brennen mineralischer Rohstoffe.

Der Nachteil von mehr oder weniger reinen MgO-Produkten liegt in der relativ schlechten Temperatur-Wechselbeständigkeit. In diesem Zusammenhang sind mehrere unterschiedliche Maßnahmen bekannt, um die mechanischen Eigenschaftswerte basischer Formteile, also Formteile auf Basis von MgO, zu verbessern. Dazu gehören MgO-Produkte, die Spinell-Zusätze wie Hercynit enthalten (DE 4403869). Entsprechende Produkte haben sich grundsätzlich bewährt. Allerdings sind die Heißfestigkeiten manchmal nicht ausreichend.

Zusätze von Chromit zu MgO-Erzeugnissen haben den Nachteil, dass es bei der bestimmungsgemäßen Anwendung des feuerfesten Materials zur Bildung von toxischem Chromat kommen kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein feuerfestes keramisches Produkt auf Basis MgO mit guten bruchmechanischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

Der Erfindung liegt folgende Überlegung zugrunde: In ein feuerfestes keramisches Formteil auf Basis MgO, also mit der Haupt-Gefügephase Periklas, wird eine zweite Gefügephase eingebunden, die grundsätzlich unterschiedliche Eigenschaften besitzt, um bei mechanischer Belastung eine Rissverzweigung im Gefüge zu erreichen, und damit eine Erhöhung der Bruchenergie.

In systematischen Versuchen wurde als eine solche geeignete zweite Phase ein feuerfestes keramisches Erzeugnis gefunden, welche zu mehr als 95 Masse-% aus MgO und Calciumzirkonat besteht und aus einer Schmelze gewonnen wurde.

Zur Herstellung dieses Erzeugnisses werden ein MgO-Rohstoff (zum Beispiel Sintermagnesia oder Schmelzmagnesia), ein Calciumträger (zum Beispiel Branntkalk) sowie Zirkoniumdioxid ( $ZrO_2$ ) in einem Elektroofen (beispielsweise einem elektrischen Lichtbogenofen) gemeinsam aufgeschmolzen. Die Massenanteile der Rohstoffkomponenten werden so gewählt, dass sich nach der Reaktion im Schmelzprozess Periklas und Calciumzirkonat im Gleichgewicht befinden. Beispielsweise können die Anteile an MgO 50 bis 60 Masse-%, die Anteile an Calciumoxid 10 bis 18 Masse-% und die Anteile an  $ZrO_2$  25 bis 35 Masse-% betragen.

Durch das gemeinsame Aufschmelzen der Rohstoffkomponenten und anschließende Kristallisation entstehen MgO- und Calciumzirkonat-Gefügephasen, die miteinander verwachsen sind, das heißt, sich zumindest gegenseitig teilweise dreidimensional umschließen. Diese Gefügestruktur charakterisiert ein Durchdringungsgefüge (englisch: myrmekitic intergrowths; penetration textures), dessen weitere Spezifizierung sich aus dem Fachbuch von Dr. Paul Ramdohr „The Ore Minerals And Their Intergrowths“, Pergamon Press, Akademie-Verlag GmbH, New York, 1969, 109-127 ergibt. Die entsprechende Offenbarung wird hier übernommen.

Dieses Erzeugnis kann nach weiterer Aufbereitung (Zerkleinerung) als Versatzkomponente (Körnung) mit Sinter- oder Schmelzmagnesia in entsprechender Körnung sowie üblichen Zusätzen wie einem temporären Bindemittel zu einem feuerfesten keramischen Formteil verarbeitet werden.

Während das feuerfeste, aus einer erstarrten Schmelze gebildete keramische Erzeugnis (nachstehend Schmelzkorn genannt) in seiner allgemeinsten Ausführungsform zu  $\geq 95$  Masse-% die Komponenten MgO und Calciumzirkonat enthält, ist das feuerfeste keramische Formteil auf MgO-Basis in seiner allgemeinsten Ausführungsform durch einen Anteil zwischen 3 und 30 Masse-% eines Erzeugnisses der genannten Art gekennzeichnet.

Nach einer Ausführungsform weist das Schmelzkorn einen MgO-Anteil > 15 Masse-% auf. Nach einer weiteren Ausführungsform beträgt der Masseanteil an Calciumzirkonat > 30 %.

Nach entsprechenden Vorversuchen hat sich ein MgO-Anteil im Schmelzkorn zwischen 45 und 65 Masse-% sowie ein Calciumzirkonat-Anteil zwischen 35 und 55 Masse-% als günstig herausgestellt.

Wichtig ist es, Nebenbestandteile (als Oxide angegeben und berechnet) wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  möglichst gering zu halten, in jedem Fall in der Summe  $\leq 5$  Masse-%, wobei der Aluminiumoxid-Gehalt nach einer Ausführungsform < 2 Masse-% und der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt nach einer weiteren Ausführungsform < 1 Masse-% betragen soll, um den hohen Schmelzpunkt und damit die günstige Heißfestigkeit des Schmelzkorns nicht zu gefährden.

Aufgrund der Herstellung dieses Zusatzstoffes aus einer Schmelze weist es eine relativ geringe offene Porosität auf, die nach einer Ausführungsform < 8 Volumen-% beträgt.

Der Anteil der von dem Schmelzkorn gebildeten Gefügephase im feuerfesten keramischen Formteil kann innerhalb der genannten Grenzwerte (3 bis 30 Masse-%) auf Werte > 5 beziehungsweise < 20 Masse-% eingeschränkt werden.

Durch die MgO-Gefügematrix besteht das Formteil nach einer Ausführungsform zu mindestens 95 Masse-% aus den Gefügephasen Periklas und Calciumzirkonat.

Auch im gebrannten feuerfesten keramischen Formteil gilt, dass die einzelnen Gefügephasen des Schmelzmaterials dreidimensional miteinander verwachsen sind, sich also gegenseitig umschließen (umgreifen). Dies hat

wesentliche Konsequenzen mit Bezug auf die bruchmechanischen Eigenschaften des Formteils. Wird ein Schmelzkorn von einem Riss erfasst, so verläuft der Riss in charakteristischer Weise durch das Korn hindurch. Der Riss läuft dabei der Spaltbarkeit von MgO folgend an die Grenzfläche zum Calciumzirkonat, und verlässt das Calciumzirkonat in einer anderen Richtung. Beim erneuten Auftreffen auf MgO wird der Riss wiederum in Richtung der Spaltbarkeit von MgO abgelenkt. Auf diese Weise entstehen häufig stufig ausgebildete und verzahnte Rissflanken.

Die hohen Schmelzpunkte von MgO (Periklas) und Calciumzirkonat führen zu einem hohen invarianten Punkt von deutlich über 2.000°, also zu guten Werten für die Heißfestigkeit.

Die nachstehenden Beispiele zeigen die bruchmechanischen Daten erfindungsgemäßer Produkte im Vergleich mit einem konventionellen MgO-Formteil (Stein). Hierbei handelt es sich um konkrete Versuchswerte, welche die grundsätzliche Tendenz erkennen lassen, wie sich die bruchmechanischen Eigenschaften eines feuerfesten keramischen Formteils mit einem Anteil des erfindungsgemäßen Schmelzkorns im Vergleich zu reinen MgO-Produkten verbessern lassen.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Merkmalen der Unteransprüche sowie den sonstigen Anmeldungsunterlagen. Dazu gehört die Auswahl geeigneter Körnungen für das Schmelzkorn, beispielsweise 0,3 bis 3 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm, und die MgO-Matrixkomponente (< 5 mm, auch < 3 mm mit einem Feinkornanteil < 100 µm). Der Anteil an MgO + Calciumzirkonat kann auch  $\geq 97$  Masse-% betragen. Weiters kann das Formteil eine offene Porosität <20 Vol.-%, auch <15 Vol.-% aufweisen.

In den nachstehenden Beispielen wurde ein aus einer erstarrten Schmelze gebildetes keramisches Erzeugnis (Schmelzkorn) verwendet, welches ca. 52

Masse-% MgO und ca. 46 Masse-% Calciumzirkonat enthält, Rest Verunreinigungen wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Vergleichsbeispiel (V)	Beispiel 1 (1)	Beispiel 2 (2)
Sintermagnesia < 3 mm, mit einem Anteil an Fein- korn < 100 µm von ca. 1/3	100,0	88,0	94,8
Schmelzkorn 0,5 – 1,0 mm	0	6,0	5,2
Schmelzkorn 1,0 – 2,0 mm	0	6,0	
Rohdichte (g/cm <sup>3</sup> ) 1)	3,10	3,12	3,12
offene Porosität (Vol.-%) 2)	13,7	13,9	12,8
Heißbiegefestigkeit (MPa) bei 1600°C 3)	14,4	10,8	14,3
Keilspalttext oxidierend 1400°C (J/m <sup>2</sup> ) 4)	780	2595	1312

Zur Herstellung der entsprechenden Formteile wurde jeweils Polyvinylalkohol (20 %-ige Lösung) in einer Menge von 2,5 Masse-%, bezogen auf 100 Masse-% MgO-Matrixkomponente, zugesetzt, zu Formteilen verpresst und bei 1750°C gebrannt.

Die Ergebnisse des Keilspalttests (ausgedrückt als Bruchenergie in J/m<sup>2</sup>) sind in Figur 1 graphisch dargestellt, wobei die Vertikalverschiebung  $\sigma_v$  [mm] gegen die Vertikallast  $F_v$  [N] aufgetragen ist. Die Ziffern an den Graphen entsprechen der Nomenklatur der Beispiele in obiger Tabelle. Daraus lässt sich erkennen, dass die spezifische Bruchenergie des Steins durch den Zusatz des Schmelzkorns im Versatz signifikant gesteigert wird.

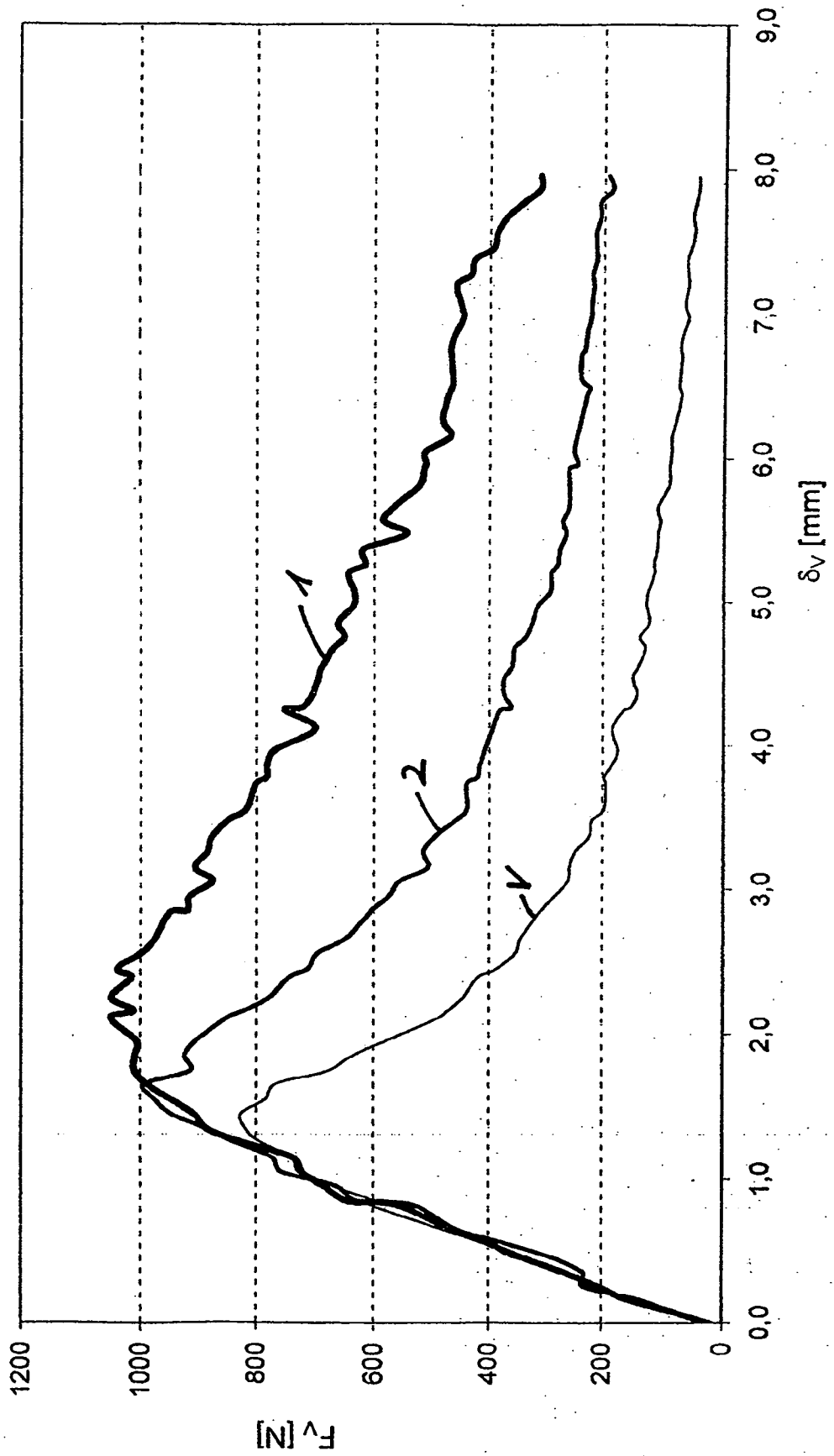
- 1) bestimmt gemäß DIN EN 993-1
- 2) bestimmt gemäß DIN EN 993-1
- 3) bestimmt gemäß DIN-EN 993-7
- 4) bestimmt gemäß WO2005/085155 A1

## Feuerfestes keramisches Erzeugnis und zugehöriges Formteil

### Patentansprüche

1. Feuerfestes, aus einer erstarrten Schmelze gebildetes keramisches Erzeugnis, das zu  $\geq 95$  Masse-% aus MgO und Calciumzirkonat besteht.
2. Erzeugnis nach Anspruch 1, das zu  $\geq 97$  Masse-% aus MgO und Calciumzirkonat besteht.
3. Erzeugnis nach Anspruch 1 mit einem MgO-Anteil  $> 15$  Masse-%.
4. Erzeugnis nach Anspruch 1 mit einem Calciumzirkonat-Anteil  $> 30$  Masse-%.
5. Erzeugnis nach Anspruch 1 mit einem MgO-Anteil zwischen 45 und 65 Masse-% und einem Calciumzirkonat-Anteil zwischen 35 und 55 Masse-%.
6. Erzeugnis nach Anspruch 1 mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $< 2$  Masse-%.
7. Erzeugnis nach Anspruch 1 mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt  $< 1$  Masse-%.

8. Erzeugnis nach Anspruch 1 mit einer offenen Porosität < 8 Vol.-%.
9. Feuerfestes keramisches Formteil mit einer Matrix auf Basis MgO und einem Anteil zwischen 3 und 30 Masse-% eines Erzeugnisses nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Feuerfestes keramisches Formteil mit einem Anteil zwischen 5 und 20 Masse-% eines Erzeugnisses nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
11. Formteil nach Anspruch 9, das zu > 95 Masse-% aus den Gefügephasen Periklas und Calciumzirkonat besteht.
12. Formteil nach Anspruch 9, das zu > 97 Masse-% aus den Gefügephasen Periklas und Calciumzirkonat besteht.
13. Formteil nach Anspruch 9, bei dem das Erzeugnis ein Durchdringungsgefüge aufweist.
14. Formteil nach Anspruch 9 mit einer offenen Porosität < 20 Vol.-%.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/002090

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B35/484 C04B35/04 C04B35/043

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1 837 151 A (UNIV XI AN ARCHITECTURE & TECH [CN]) 27 September 2006 (2006-09-27) abstract	1-3,6,7
Y	RODRIGUEZ-GALICIA ET AL: "The Mechanism of corrosion of MgO?CaZrO3-calcium silicate materials by cement clinker" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 27, no. 1, 6 November 2006 (2006-11-06), pages 79-89, XP005848778 ISSN: 0955-2219 Tabelle 1, S2 und S4; Seite 1, rechte Spalte, Z. 7-12	1-3,6

 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.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 Juni 2009

Date of mailing of the international search report

26/06/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Vathilakis, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/002090

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 212 679 A (BONAR KERMIT M [US]) 15 July 1980 (1980-07-15)	1-3
A	Spalte 2, Z. 39-61; Ansprüche 1,5,6	11,12
Y	US 4 849 383 A (TANEMURA FUMIKAZU [JP] ET AL) 18 July 1989 (1989-07-18) Abstract; Spalte 4, Z. 37-42; Tabelle 1; Samples 1-4; Table 2; Claim 1	1-7
Y	US 6 261 983 B1 (GRUVER STEVEN P [US]) 17 July 2001 (2001-07-17) ; Proben 2-8; Spate 7, Z. 13-45table IV	1-7
Y	DE 21 07 004 A1 (GR-STEIN REFRACTORIES LTD; GB) 9 September 1971 (1971-09-09) claims 1,7,8; figure 1; tables II,III	1-6
Y	DE 26 46 430 A1 (VEITSCHER MAGNESITWERKE AG) 2 June 1977 (1977-06-02) Tabelle 1; Seite 9, Proben 1,2,5	1-3,7
Y	IE 970 694 A2 (PREMIER PERICLASE LIMITED DEFPED LTD [IE]) 11 February 1998 (1998-02-11) the whole document	1
Y	O.M.MARGULIS AND A.V. STOVBUR: "Spalling Resistance of oxide products" REFRACTORIES AND INDUSTRIAL CERAMIC, 30 March 2005 (2005-03-30), pages 206-209, XP002531266 Springer New York the whole document	1
A	EP 0 792 851 A1 (REFRATECHNIK GMBH [DE]) 3 September 1997 (1997-09-03)	9-12
Y	the whole document	1-6
Y	DE 25 52 150 A1 (VEITSCHER MAGNESITWERKE AG) 12 August 1976 (1976-08-12) Seite 7, 8; Rezept 4-8	1-6
Y	JP 06 107451 A (NIPPON STEEL CORP; KUROSAKI REFRACTORIES CO) 19 April 1994 (1994-04-19)	1
A	abstract	9
Y	SU 833 859 A1 (LE T I IM LENSOVETA [SU]) 30 May 1981 (1981-05-30) abstract	1-5
	-/--	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/002090

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	M.R. NADLER ET AL.: "Preparation and properties of calcium zirconate" J. OF AMER. CER. SOCIETY, vol. 33, no. 6, 2 June 2006 (2006-06-02), pages 214-217, XP002531267 the whole document -----	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/002090

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 1837151	A	27-09-2006	NONE	
US 4212679	A	15-07-1980	NONE	
US 4849383	A	18-07-1989	JP 1772276 C JP 4056785 B JP 63162566 A	14-07-1993 09-09-1992 06-07-1988
US 6261983	B1	17-07-2001	NONE	
DE 2107004	A1	09-09-1971	FR 2080575 A5 GB 1296860 A	19-11-1971 22-11-1972
DE 2646430	A1	02-06-1977	AT 349966 B BR 7607000 A CA 1069944 A1 GB 1521360 A GR 61675 A1 IT 1070257 B US 4073656 A	10-05-1979 06-09-1977 15-01-1980 16-08-1978 05-12-1978 29-03-1985 14-02-1978
IE 970694	A2	11-02-1998	NONE	
EP 0792851	A1	03-09-1997	AT 196756 T DE 19607605 A1 ES 2151691 T3 JP 3546368 B2 JP 10001358 A	15-10-2000 04-09-1997 01-01-2001 28-07-2004 06-01-1998
DE 2552150	A1	12-08-1976	AT 345716 B BE 835868 A1 FR 2292686 A1 GB 1528148 A IT 1049024 B SE 407213 B SE 7513443 A	10-10-1978 16-03-1976 25-06-1976 11-10-1978 20-01-1981 19-03-1979 31-05-1976
JP 6107451	A	19-04-1994	JP 3157310 B2	16-04-2001
SU 833859	A1	30-05-1981	NONE	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002090

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C04B35/484 C04B35/04 C04B35/043

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 1 837 151 A (UNIV XI AN ARCHITECTURE & TECH [CN]) 27. September 2006 (2006-09-27) Zusammenfassung	1-3,6,7
Y	RODRIGUEZ-GALICIA ET AL: "The Mechanism of corrosion of MgO?CaZrO3-calcium silicate materials by cement clinker" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, Bd. 27, Nr. 1, 6. November 2006 (2006-11-06), Seiten 79-89, XP005848778 ISSN: 0955-2219 Tabelle 1, S2 und S4; Seite 1, rechte Spalte, Z. 7-12	1-3,6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
  - \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Juni 2009	26/06/2009

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  Vathilakis, S
--	--

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002090

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 212 679 A (BONAR KERMIT M [US]) 15. Juli 1980 (1980-07-15)	1-3
A	Spalte 2, Z. 39-61; Ansprüche 1,5,6	11,12
Y	US 4 849 383 A (TANEMURA FUMIKAZU [JP] ET AL) 18. Juli 1989 (1989-07-18) Abstract; Spalte 4, Z. 37-42; Tabelle 1; Samples 1-4; Table 2; Claim 1	1-7
Y	US 6 261 983 B1 (GRUVER STEVEN P [US]) 17. Juli 2001 (2001-07-17) ; Proben 2-8; Spalte 7, Z. 13-45Tabelle IV	1-7
Y	DE 21 07 004 A1 (GR-STEIN REFRACTORIES LTD; GB) 9. September 1971 (1971-09-09) Ansprüche 1,7,8; Abbildung 1; Tabellen II,III	1-6
Y	DE 26 46 430 A1 (VEITSCHER MAGNESITWERKE AG) 2. Juni 1977 (1977-06-02) Tabelle 1; Seite 9, Proben 1,2,5	1-3,7
Y	IE 970 694 A2 (PREMIER PERICLASE LIMITED DEFPED LTD [IE]) 11. Februar 1998 (1998-02-11) das ganze Dokument	1
Y	O.M.MARGULIS AND A.V. STOVBUR: "Spalling Resistance of oxide products" REFRACTORIES AND INDUSTRIAL CERAMIC, 30. März 2005 (2005-03-30), Seiten 206-209, XP002531266 Springer New York das ganze Dokument	1
A	EP 0 792 851 A1 (REFRATECHNIK GMBH [DE]) 3. September 1997 (1997-09-03)	9-12
Y	das ganze Dokument	1-6
Y	DE 25 52 150 A1 (VEITSCHER MAGNESITWERKE AG) 12. August 1976 (1976-08-12) Seite 7, 8; Rezept 4-8	1-6
Y	JP 06 107451 A (NIPPON STEEL CORP; KUROSAKI REFRACTORIES CO) 19. April 1994 (1994-04-19)	1
A	Zusammenfassung	9
Y	SU 833 859 A1 (LE T I IM LENSOVETA [SU]) 30. Mai 1981 (1981-05-30) Zusammenfassung	1-5
	-/--	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002090

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	M.R. NADLER ET AL.: "Preparation and properties of calcium zirconate" J. OF AMER. CER. SOCIETY, Bd. 33, Nr. 6, 2. Juni 2006 (2006-06-02), Seiten 214-217, XP002531267 das ganze Dokument -----	1-14

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002090

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
CN 1837151	A	27-09-2006	KEINE		
US 4212679	A	15-07-1980	KEINE		
US 4849383	A	18-07-1989	JP	1772276 C	14-07-1993
			JP	4056785 B	09-09-1992
			JP	63162566 A	06-07-1988
US 6261983	B1	17-07-2001	KEINE		
DE 2107004	A1	09-09-1971	FR	2080575 A5	19-11-1971
			GB	1296860 A	22-11-1972
DE 2646430	A1	02-06-1977	AT	349966 B	10-05-1979
			BR	7607000 A	06-09-1977
			CA	1069944 A1	15-01-1980
			GB	1521360 A	16-08-1978
			GR	61675 A1	05-12-1978
			IT	1070257 B	29-03-1985
			US	4073656 A	14-02-1978
IE 970694	A2	11-02-1998	KEINE		
EP 0792851	A1	03-09-1997	AT	196756 T	15-10-2000
			DE	19607605 A1	04-09-1997
			ES	2151691 T3	01-01-2001
			JP	3546368 B2	28-07-2004
			JP	10001358 A	06-01-1998
DE 2552150	A1	12-08-1976	AT	345716 B	10-10-1978
			BE	835868 A1	16-03-1976
			FR	2292686 A1	25-06-1976
			GB	1528148 A	11-10-1978
			IT	1049024 B	20-01-1981
			SE	407213 B	19-03-1979
			SE	7513443 A	31-05-1976
JP 6107451	A	19-04-1994	JP	3157310 B2	16-04-2001
SU 833859	A1	30-05-1981	KEINE		