

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C01F 5/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 10236 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Dezember 1988 (29.12.88)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT88/00048 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juni 1988 (23.06.88) (31) Prioritätsaktenzeichen: A 1621/87 (32) Prioritätsdatum: 26. Juni 1987 (26.06.87) (33) Prioritätsland: AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VEITSCHER MAGNESITWERKE-ACTIEN-GESELLSCHAFT [AT/AT]; Schuberting 10-12, A-1010 Wien (AT). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GRILL, Michael [AT/AT]; Magnesitstraße 6, A-8700 Leoben (AT). GRAF, Gerhard [AT/AT]; Nagelschmiedgasse 6, A-8700 Leoben (AT). (74) Anwälte: PAWLOY, Heinrich usw.; Riemergasse 14, A-1010 Wien (AT).		(81) Bestimmungsstaaten: AT, AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BG, BJ (OAPI Patent), BR, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH, CH (europäisches Patent), CM (OAPI Patent), DE, DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB, GB (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KP, KR, LK, LU, LU (europäisches Patent), MC, MG, ML (OAPI Patent), MR (OAPI Patent), MW, NL, NL (europäisches Patent), NO, RO, SD, SE, SE (europäisches Patent), SN (OAPI Patent), SU, TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PURE MAGNESIUM OXIDE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON REINEM MAGNESIUMOXID (57) Abstract In a process for producing pure magnesium oxide for the introduction of refractory materials, from magnesium silicate or hydrous magnesium silicate materials such as olivine, serpentine, garnierite or similar, the starting material is broken down with hydrochloric acid and the residues remaining are separated from the sludge produced during breakdown. The sesquioxides, which are regarded as impurities, and other impurities are precipitated by adding raw serpentine to the raw brine so obtained in order to increase the pH. The precipitate is separated, the solution of magnesium chloride so obtained is decomposed by heating, in particular by spray roasting, during which magnesium oxide is obtained and hydrogen chloride gas is recovered. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung von reinem, insbesondere zur Herstellung feuerfester Erzeugnisse geeignetem Magnesiumoxid aus Magnesiumsilikat- und Magnesiumhydrosilikat-Materialien, wie Olivin, Serpentin, Garnierit oder dgl., wobei das Ausgangsmaterial mit Salzsäure aufgeschlossen wird, die dabei verbliebenen Rückstände von der Aufschlußtrübe abgetrennt werden und aus der so erhaltenen Rohsole die als Verunreinigungen anzusehenden Sesquioxide und andere Verunreinigungen durch Zugabe von Rohserpentin als pH-steigernde Substanz ausgefällt werden, die Niederschläge abgetrennt werden und die so erhaltene Magnesiumchloridlösung einer thermischen Zersetzung, insbesondere durch Sprührosten, unterworfen wird, bei der Magnesiumoxid gewonnen und Chlorwasserstoff wiedergewonnen wird.		

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	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von reinem Magnesiumoxid.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinem, insbesondere zur Herstellung feuerfester Erzeugnisse geeignetem Magnesiumoxid aus Magnesiumsilikat- und Magnesiumhydrosilikat-Materialien, wie Olivin, Serpentin, Garnierit oder dgl., wobei das Ausgangsmaterial mit Salzsäure aufgeschlossen wird, die dabei verbliebenen Rückstände von der Aufschlußtrübe abgetrennt werden und aus der so erhaltenen Rohsole die als Verunreinigungen anzusehenden Sesquioxide und andere Verunreinigungen durch Zugabe einer pH-steigernden Substanz ausgefällt werden, die Niederschläge abgetrennt werden und die so erhaltene Magnesiumchloridlösung einer thermischen Zersetzung, insbesondere durch Sprührösten, unterworfen wird, bei der Magnesiumoxid gewonnen und Chlorwasserstoff wiedergewonnen wird.

Als Ausgangsmaterial für dieses Verfahren kommen die sogenannten ultramafitischen Gesteine der Gruppe Peridotit, Dunit, Harzburgit und dgl., deren Umwandlungsprodukte, die landläufig als Serpentin oder Serpentinith bezeichnet werden, die Verwitterungsprodukte obiger Gesteine, die bei deren Aufarbeitung anfallenden Halb- und Nebenprodukte sowie industrielle Neben- und Abfallprodukte ähnlicher Zusammensetzung in Betracht, sofern sie einen MgO-Gehalt von mindestens 15 Gew.% aufweisen. Diese Materialien werden nachstehend unter der Bezeichnung "Serpentin" bzw. "Rohserpentin" zusammengefaßt.

Bei bekannten Verfahren dieser Art wird als pH-steigernde Substanz zum Ausfällen der Sesquioxide in der Regel Magnesiumoxid eingesetzt, und zwar zumeist in Form von kaustisch gebrannter Magnesia. Die Anwendung dieses Fällungsmittels hat jedoch Nachteile. Die Serpentine und ähnliche Ausgangsmaterialien haben im allgemeinen einen hohen Gehalt an Eisen und anderen

- 2 -

Sesquioxidverunreinigungen und es sind große Zusatzmengen an Fällungsmittel erforderlich. Da alle Sorten kaustischer Magnesia teuer sind, weil sie nur unter beträchtlichem Aufwand, insbesondere an thermischer Energie, hergestellt werden können, ergibt sich aus dem Einsatz von kaustischer Magnesia als Fällungsmittel eine große wirtschaftliche Belastung. Wenn man das als Endprodukt des Verfahrens anfallende reine Magnesiumoxid als Fällungsmittel einsetzt, sind je nach dem Gehalt des Rohserpentins oder ähnlichen Ausgangsmaterials an Eisen und anderen Sesquioxidverunreinigungen bis zu etwa 30 Gew.% des anfallenden Magnesiumoxids in einem inneren Kreislauf zu führen, was wirtschaftlich nicht vertretbar ist.

Aus der US-PS 2 398 493 ist es bekannt, einer durch Salzsäureaufschluß von Serpentin hergestellten Magnesiumchloridtrübe als Fällungsmittel der Verunreinigungen calcinierten Serpentin zuzusetzen. Diese Arbeitsweise hat jedoch den Nachteil, daß der Kieselsäureanteil des Serpentins durch den Calcinierbrand in eine Form gebracht wird, die in der Magnesiumchloridtrübe leichter löslich oder suspendierbar ist, was zur Folge hat, daß bei der folgenden Abtrennung der Rückstände bzw. der Niederschläge ein höherer Kieselsäureanteil in der Magnesiumchloridsole verbleibt und damit im Endprodukt ein höherer SiO_2 -Gehalt auftritt. Außerdem bewirkt dieser erhöhte Gehalt an amorpher bzw. gelöster Kieselsäure in der Magnesiumchloridtrübe, daß die bei der nachfolgenden Fällung auftretenden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - und anderen Hydroxidniederschläge von schleimiger Beschaffenheit und daher schlecht filtrierbar sind. Schließlich bedingt der Brand des Serpentins auch einen beträchtlichen, insbesondere energetischen Aufwand.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren eingangs erwähnter Art zu schaffen, bei dem die angeführten Nachteile vermieden sind, und das eine wirtschaftliche Betriebsführung und die Bildung gut filtrierbarer Hydroxidniederschläge ermöglicht.

- 3 -

Das erfindungsgemäße Verfahren eingangs erwähnter Art ist dadurch gekennzeichnet, daß als pH-steigernde Substanz zum Ausfällen der Oxide von Eisen und von Aluminium feingemahlener Rohserpentin mit einer Körnung von 0 bis 1 mm, vorzugsweise von 0 bis 0,1 mm, eingesetzt wird.

Mit diesem Fällungsmittel wird eine vollständige Fällung des Aluminiums und eine weitgehende Fällung von dreiwertigem Eisen im pH-Bereich unter 5 erreicht.

Falls im Ausgangsmaterial zweiwertiges Eisen vorliegt und auch dieses zweiwertige Eisen entfernt werden soll, kann man gemäß einer hierauf gerichteten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Überführung des zweiwertigen Eisens zu fällbarem dreiwertigen Eisen Luft und/oder ein anderes Oxidationsmittel, wie Chlor oder Wasserstoffperoxid H_2O_2 , unter intensivem Rühren der Rohsole in diese einbringen. Falls im Ausgangsmaterial zweiwertiges Mangan vorliegt und entfernt werden soll, ist dieses durch Oxidation in vierwertiges Mangan überzuführen. Dies kann im Rahmen einer Oxidationsbehandlung, die für das Überführen von zweiwertigem Eisen in dreiwertiges Eisen vorgenommen wird, erfolgen; man kann auch für die Oxidation des Mangans eine die Oxidationsbehandlung des Eisens ergänzende Oxidationsbehandlung vornehmen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren ablaufende Fällung kann sowohl in diskontinuierlicher als auch in kontinuierlicher Arbeitsweise durchgeführt werden.

Einer der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das Ausgangsmaterial lediglich zerkleinert werden muß, aber ansonst nicht vorbehandelt, insbesondere nicht gebrannt zu werden braucht.

Im einzelnen läuft der Fällungsvorgang in folgender Weise ab: Anfangs steigt nach Zugabe des Rohserpentin zu der aus der

- 4 -

Aufschlußtrübe durch Abtrennung des ungelöst gebliebenen Aufschlußrückstandes erhaltenen Rohsole der pH-Wert der Rohsole schnell bis etwa 4 an, wodurch die Oxidation des zunächst in der sauren Rohsole noch zweiwertigen Eisens zur dreiwertigen Form des Eisens begünstigt wird; dies zieht wiederum eine verhältnismäßig schnelle Fällung von Verunreinigungen zu Anfang des gesamten Vorganges nach sich. Später fällt der pH-Wert als Folge der Oxidation von Fe^{++} zu Fe^{+++} etwas ab, um dann wieder anzusteigen. Dieser Anstieg des pH-Wertes verläuft stetig und langsam, wobei der pH-Wert unter 5 bleibt.

Es ist günstig, wenn der als Fällungsmittel eingesetzte Rohserpentin in einer zwischen dem 1 1/2-fachen und 2 1/2-fachen des stöchiometrischen Bedarfes liegenden Menge der Rohsole zugesetzt wird. Als stöchiometrischer Bedarf wird dabei jene Menge an Rohserpentin angesehen, deren Gehalt an MgO zur Neutralisierung der Azidität der Rohsole ausreicht; die Azidität der Rohsole ist durch die in der sauren Rohsole vorliegende Menge an freier HCl sowie durch den Gehalt der Rohsole an der Fällung zugänglichen oxidischen Verunreinigungen gegeben, wobei sowohl die oxidischen Verunreinigungen, welche in der Rohsole vor der Zugabe des als Fällungsmittel dienenden Rohserpentin anwesend waren, als auch die oxidischen Verunreinigungen, welche mit dem als Fällungsmittel dienenden Rohserpentin in die Rohsole eingebracht worden sind, in Rechnung zu stellen sind.

Weiter ist es vorteilhaft, wenn man für das durch Zugabe von Rohserpentin zur Rohsole bewirkte Ausfällen von Verunreinigungen die Temperatur der Rohsole über 80°C hält.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß der durch Zugabe von Rohserpentin zur Rohsole bewirkten Fällung von Verunreinigungen allenfalls in der Sole noch vorhandenes Eisen sowie Mangan, Nickel und andere in der Sole ver-

- 5 -

bliebene Sesquioxidverunreinigungen in bekannter Weise durch Zugabe hierfür bekannter, pH-steigernder Substanzen ausgefällt werden, wobei vorzugsweise kaustische Magnesia oder ein beim Magnesitbrennen anfallender Flugstaub zugegeben wird.

Eine Variante dieser Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß man die durch die Zugabe von Rohserpentin zur Rohsole bei einem unter 5 liegenden pH-Wert durchgeführte Ausfällung nur bis zum Ausfallen der Hauptmenge des Eisens- und Aluminiumhydroxids führt und daß man dann den Fällungsvorgang durch Steigerung des pH-Wertes auf 6 bis 7 mittels einer kleinen Menge kaustischer Magnesia schnell zu Ende führt. Man kann dabei z.B. die durch Zugabe von Rohserpentin bewirkte Ausfällung über etwa vier Stunden führen und den nachfolgenden Fällungsvorgang, bei dem der pH-Wert durch Zugabe kaustischer Magnesia angehoben wird, z.B. über weitere zwei Stunden.

Die Erfindung wird nun an Hand von Beispielen weiter erläutert.

B e i s p i e l 1 : Es wurden 1730 kg Rohserpentin, der 728 kg MgO, 122 kg Fe₂O₃, 4,66 kg NiO und 5 kg CaO enthielt, mit 7330 kg Salzsäure, welche einen Gehalt von 1330 kg Cl⁻ hatte, aufgeschlossen. Von der Aufschlußtrübe wurde ein unlöslich gebliebener Aufschlußrückstand in der Menge von ca. 710 kg abgetrennt und so 8350 kg saure Rohsole erhalten. Diese Rohsole, welche 713 kg MgO, 113 kg Fe₂O₃, 4,6 kg NiO, 1330 kg Cl⁻ und 1,8 kg CaO enthielt, wurde mit 647 kg Rohserpentin in der Körnung von 0 bis 0,1 mm als Fällungsmittel versetzt und es wurde in die Rohsole, deren Temperatur auf über 80°C gehalten wurde, unter intensivem Rühren Luft eingeleitet. Der pH-Wert stieg auf ca. 4 an und es war die Fällung nach mehreren Stunden beendet. Das ausgefällte Material wurde zusammen mit den ungelöst gebliebenen Anteilen des als Fällungsmittel zugesetzten Rohserpentins abgetrennt, wobei sich ein Filterkuchen mit 823 kg ergab. Der Filterkuchen enthielt

- 6 -

225 kg MgO, 157 kg Fe₂O₃, 1 kg NiO und 1,4 kg CaO. Die verbliebene Reinsole enthielt 748 kg MgO, 0,08 kg Fe₂O₃, 5,15 kg NiO, 1324 kg Cl und 3 kg CaO.

B e i s p i e l 2 : Es wurden 1585 kg Rohserpentin, der 667 kg MgO, 112 kg Fe₂O₃, 4,27 kg NiO und 4,59 kg CaO enthielt, mit 6746 kg Salzsäure, welche einen Gehalt von 1220 kg Cl⁻ hatte, aufgeschlossen. Von der Aufschlußtrübe wurde ein unlöslich gebliebener Aufschlußrückstand in der Menge von ca. 625 kg abgetrennt und so 7706 kg saure Rohsole erhalten. Diese Rohsole, welche 643 kg MgO, 104 kg Fe₂O₃, 4,20 kg NiO, 1220 kg Cl⁻ und 1,8 kg CaO enthielt, wurde mit 597 kg Rohserpentin in der Körnung von 0 bis 0,1 mm als Fällungsmittel versetzt und es wurde in die Rohsole, deren Temperatur auf über 80°C gehalten wurde, unter intensivem Rühren Luft eingeleitet. Der pH-Wert stieg auf ca. 4 an und wurde nach 4 Stunden Reaktionsdauer durch Zufuhr von 98 kg Flugstaub schnell auf pH 6,8 angehoben. Der Flugstaub enthielt 82 kg MgO, 5,20 kg Fe₂O₃ und 2,60 kg CaO. Dadurch konnte die Fällung binnen 1 Stunde vollständig gestaltet werden. Das ausgefällte Material wurde zusammen mit den ungelöst gebliebenen Anteilen der Fällungsmittel Rohserpentin und kaustische Magnesia abgetrennt, wobei sich ein Filterkuchen einer Menge von 830 kg ergab. Er enthielt 255 kg MgO, 145 kg Fe₂O₃, 1,85 kg CaO und 4,27 kg NiO. Die verbliebene Reinsole (7571 kg) enthielt 721 kg MgO, <0,01 kg Fe₂O₃, 4,25 kg CaO, <0,01 kg NiO und 1210 kg Cl⁻.

- Patentansprüche -

- 7 -

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Herstellung von reinem, insbesondere zur Herstellung feuerfester Erzeugnisse geeignetem Magnesiumoxid aus Magnesiumsilikat- und Magnesiumhydrosilikat-Materialien, wie Olivin, Serpentin, Garnierit oder dgl., wobei das Ausgangsmaterial mit Salzsäure aufgeschlossen wird, die dabei verbliebenen Rückstände von der Aufschlußtrübe abgetrennt werden und aus der so erhaltenen Rohsole die als Verunreinigungen anzusehenden Sesquioxide und andere Verunreinigungen durch Zugabe einer pH-steigernden Substanz ausgefällt werden, die Niederschläge abgetrennt werden und die so erhaltene Magnesiumchloridlösung einer thermischen Zersetzung, insbesondere durch Sprührösten, unterworfen wird, bei der Magnesiumoxid gewonnen und Chlorwasserstoff wiedergewonnen wird, dadurch gekennzeichnet, daß als pH-steigernde Substanz zum Ausfällen der Oxide von Eisen und von Aluminium feingemahlener Rohserpentin mit einer Körnung von 0 bis 1 mm, vorzugsweise von 0 bis 0,1 mm, eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Überführung von im Ausgangsmaterial vorhandenem zweiwertigen Eisen zu fällbarem dreiwertigen Eisen Luft und/oder ein anderes Oxidationsmittel unter intensivem Rühren der Rohsole in diese eingebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß für das durch Zugabe von Rohserpentin zur Rohsole bewirkte Ausfällen von Verunreinigungen die Temperatur der Rohsole über 80°C gehalten wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der als Fällungsmittel eingesetzte Rohserpentin in einer zwischen dem 1 1/2-fachen und dem 2 1/2-fachen

- 8 -

des stöchiometrischen Bedarfes liegenden Menge der Rohsole zugesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß der durch Zugabe von Rohserpentin zur Rohsole bewirkten Fällung von Verunreinigungen allenfalls in der Sole noch vorhandenes Eisen sowie Mangan, Nickel und andere in der Sole verbliebene Sesquioxidverunreinigungen in bekannter Weise durch Zugabe hierfür bekannter, pH-steigernder Substanzen ausgefällt werden, wobei vorzugsweise kaustische Magnesia oder ein beim Magnesitbrennen anfallender Flugstaub zugegeben wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch die Zugabe von Rohserpentin zur Rohsole bei einem unter 5 liegenden pH-Wert durchgeführte Ausfällung nur bis zum Ausfallen der Hauptmenge des Eisens- und Aluminiumhydroxids führt und daß man dann den Fällungsvorgang durch Steigerung des pH-Wertes auf 6 bis 7 mittels kaustischer Magnesia schnell zu Ende führt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/AT 88/00048

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴ C 01 F 5/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl ⁴	C 01 F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	FR, A, 2471351 (VEITSCHER MAGNESIUMWERKE AG) 19 June 1981, see pages 17,18 --	1-3,5,6
Y	Chemical Abstracts, volume 82, No. 22, 2 June 1975, (Columbus, Ohio, US) see page 133, abstract 142242x & CS 155586 (HORAK, VACLAV et al.) 15 December 1974 --	1-3,5,6
A	US, A, 2549798 (E.A. GEE) 24 April 1951, see column 7 --	1
A	DE, A, 2137573 (ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT AG) 8 February 1973, see pages 16, 17 --	1,2
A	US, A, 4200618 (F. PITTS) 29 April 1980 --	
A	US, A, 2398493 (C.A. BUTT) 16 April 1946 cited in the application -----	
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
27 September 1988 (27.09.88)	19 October 1988 (19.10.88)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

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

AT 8800048

SA 22960

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 06/10/88
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 2471351	19-06-81	GB-A,B 2068348	12-08-81
		DE-A- 3045796	15-10-81
		AT-A,B 367376	25-06-82
		CA-A- 1144341	12-04-83

US-A- 2549798		Keine	

DE-A- 2137573	08-02-73	Keine	

US-A- 4200618	29-04-80	Keine	

US-A- 2398493		Keine	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/AT 88/00048

I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifizierungssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4 C 01 F 5/00																							
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff⁷ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%; padding: 5px;">Klassifizierungssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifizierungssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="padding: 5px;">C 01 F</td> </tr> </table> Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸			Klassifizierungssystem	Klassifizierungssymbole	Int. Cl. 4	C 01 F																	
Klassifizierungssystem	Klassifizierungssymbole																						
Int. Cl. 4	C 01 F																						
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr. 13</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2471351 (VEITSCHER MAGNESIUMWERKE AG) 19. Juni 1981, siehe Seiten 17, 18</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1-3, 5, 6</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">Chemical Abstracts, Band 82, Nr. 22, 2. Juni 1975, (Columbus, Ohio, US) siehe Seite 133, Zusammenfassung 142242x & CS 155586 (HORAK, VACLAV et al.) 15. Dezember 1974</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1-3, 5, 6</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 2549798 (E.A. GEE) 24. April 1951, siehe Spalte 7</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 2137573 (ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT AG) 8. Februar 1973, siehe Seiten 16, 17</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1, 2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4200618 (F. PITTS) 29. April 1980</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 2398493 (C.A. BUTT) 16. April 1946 (in der Anmeldung erwähnt)</td> <td></td> </tr> </table> * 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 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 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 "g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13	Y	FR, A, 2471351 (VEITSCHER MAGNESIUMWERKE AG) 19. Juni 1981, siehe Seiten 17, 18	1-3, 5, 6	Y	Chemical Abstracts, Band 82, Nr. 22, 2. Juni 1975, (Columbus, Ohio, US) siehe Seite 133, Zusammenfassung 142242x & CS 155586 (HORAK, VACLAV et al.) 15. Dezember 1974	1-3, 5, 6	A	US, A, 2549798 (E.A. GEE) 24. April 1951, siehe Spalte 7	1	A	DE, A, 2137573 (ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT AG) 8. Februar 1973, siehe Seiten 16, 17	1, 2	A	US, A, 4200618 (F. PITTS) 29. April 1980		A	US, A, 2398493 (C.A. BUTT) 16. April 1946 (in der Anmeldung erwähnt)	
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13																					
Y	FR, A, 2471351 (VEITSCHER MAGNESIUMWERKE AG) 19. Juni 1981, siehe Seiten 17, 18	1-3, 5, 6																					
Y	Chemical Abstracts, Band 82, Nr. 22, 2. Juni 1975, (Columbus, Ohio, US) siehe Seite 133, Zusammenfassung 142242x & CS 155586 (HORAK, VACLAV et al.) 15. Dezember 1974	1-3, 5, 6																					
A	US, A, 2549798 (E.A. GEE) 24. April 1951, siehe Spalte 7	1																					
A	DE, A, 2137573 (ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT AG) 8. Februar 1973, siehe Seiten 16, 17	1, 2																					
A	US, A, 4200618 (F. PITTS) 29. April 1980																						
A	US, A, 2398493 (C.A. BUTT) 16. April 1946 (in der Anmeldung erwähnt)																						
IV. BESCHNEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. September 1988 </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 10. 10. 88 </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt </td> <td style="padding: 5px;"> Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. September 1988	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 10. 10. 88	Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN																	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. September 1988	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 10. 10. 88																						
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN																						

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

AT 8800048
SA 22960

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 06/10/88
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A- 2471351	19-06-81	GB-A,B 2068348 DE-A- 3045796 AT-A,B 367376 CA-A- 1144341	12-08-81 15-10-81 25-06-82 12-04-83
US-A- 2549798		Keine	
DE-A- 2137573	08-02-73	Keine	
US-A- 4200618	29-04-80	Keine	
US-A- 2398493		Keine	