



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets<sup>4</sup> :</b>  <b>C04B 35/66, 28/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 85/ 02397</b>  <b>(43) Date de publication internationale: 6 juin 1985 (06.06.85)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE84/00021</b>  <b>(22) Date de dépôt international:</b> 22 novembre 1984 (22.11.84)  <b>(31) Numéro de la demande prioritaire: 85107</b>  <b>(32) Date de priorité: 28 novembre 1983 (28.11.83)</b>  <b>(33) Pays de priorité: LU</b>  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): STEPHAN PASEK &amp; CIE, SOCIÉTÉ ANONYME [BE/BE]; Chaussée de Dinant 13, B-5198 Anhee (BE).</b>  <b>(72) Inventeur; et</b> <b>(75) Inventeur/Déposant (US seulement) : COLSON, Maurice, René [BE/BE]; Rue de la Libération, 6, B-5198 Anhee (BE).</b>  <b>(74) Mandataires: VAN MALDEREN, Michel etc.; Freylinger &amp; Associés, 85/042 Boulevard de la Sauvenière, B-4000 Liège (BE).</b>		<b>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), BR, CH (brevet européen), DE (brevet européen), FI, FR (brevet européen), GB (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), US.</b>  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title: REFRACTORY CONCRETE COMPOSITION AND METALLURGICAL APPLICATION</b>  <b>(54) Titre: COMPOSITION DE BETON REFRACTAIRE ET APPLICATION EN METALLURGIE</b>  <b>(57) Abstract</b>  The refractory concrete composition is comprised of 5-20% and preferably approximately 10% of a binder consisting of silica having a grain size lower than 5 $\mu\text{m}$ and preferably comprised between 1 and 2 $\mu\text{m}$ and of an aluminous compound having a high alumina content with a grain size lower than 20 $\mu\text{m}$ and preferably comprised between 0 and 20 $\mu\text{m}$ in respective proportions from 3 to 7 approximately, which proportions are appropriate to obtain a mullitization at high temperature during the temperature rise. Application to the making of protection linings or of moulded objects particularly intended to plants for the continuous cold injection casting of steel.  <b>(57) Abrégé</b>  La composition de béton réfractaire est constituée à raison de 5 à 20% et de préférence à raison d'environ 10% d'un liant constitué de silice d'une granulométrie inférieure à 5 $\mu\text{m}$ et de préférence comprise entre 1 et 2 $\mu\text{m}$ et d'un composé alumineux à haute teneur en alumine d'une granulométrie inférieure à 20 $\mu\text{m}$ et de préférence comprise entre 0 et 10 $\mu\text{m}$ dans des proportions respectives d'approximativement de 3 à 7 propres à obtenir une mullitisation à haute température lors de la montée en température. Application à la réalisation de revêtements de protection ou d'objets moulés notamment destinés aux installations de coulée en continu de l'acier par injection à froid.		

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GA	Gabon	MR	Mauritanie
AU	Australie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BB	Barbade	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	IT	Italie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	ML	Mali		
FR	France				

-1-

Composition de béton réfractaire et application  
en métallurgie.

La présente invention concerne une composition de  
5 béton réfractaire amélioré qui présente de meilleures pro-  
priétés physiques, en particulier pour ce qui concerne la  
résistance aux hautes températures et les paramètres de  
résistance mécanique. Ces compositions sont en particulier  
destinées à des usages métallurgiques et d'autres applica-  
10 tions où sont requises de fortes résistances de cette  
composition à l'abrasion-compression et l'invention s'étend  
à l'application desdites compositions pour les usages mé-  
tallurgiques, comportant une injection à froid.

Les compositions de béton réfractaires sont largement  
15 utilisées pour la réalisation de garniture de fours et  
poches de coulées à usage métallurgique, et en particulier  
pour la réalisation de pièces moulées obtenues par injection  
de béton dans des gabarits et destinées à la coulée continue  
de l'acier, tels que les distributeurs dits "tundish".

20 Initialement, la réalisation d'une composition de béton  
réfractaire nécessitait l'utilisation de quantités relative-  
ment importantes (de l'ordre de 20%) de liants sous forme  
d'un ciment réfractaire. La quantité importante de liants  
nécessaires était due au fait que les grains de liants  
25 formaient des grumeaux et n'étaient donc pas totalement dis-  
ponibles avec l'intégralité de leur surface pour la fonction  
de liants.

Cependant, la teneur élevée en chaux du ciment réfrac-  
taire agit sur la température limite d'utilisation du béton  
30 réfractaire et on a donc cherché à abaisser la teneur  
en ciment.

Une solution partielle à ces difficultés a été  
obtenue par l'utilisation de bétons thixotropiques comportant  
des agents défloculants et, de préférence, des liants  
35 très fins, de manière à ce que tous les grains du liant  
puissent exercer leur action. Du fait que les agents déflo-  
culants permettent de détruire les grumeaux, la teneur en  
ciment réfractaire de la composition peut être quelque peu



abaissée, ce qui augmente la température limite d'utilisation.

On connaît par le document EP-A-0004509 des compositions réfractaires utiles pour la production de pâtes à faible teneur en eau destinées à être projetée dans une maçonnerie chaude, comprenant les constituants essentiels suivants :

- 10 (1) 30 à 60% en poids d'une fraction grossière constituée de grains dont plus de 50% sont supérieurs à 0,5 mm;
- (2) 10 à 30% en poids d'une fraction fine constituée de particules dont au moins 50% sont inférieures à 75 microns;
- 15 (3) 10 à 30% en poids d'une fraction très fine constituée de particules dont au moins 50% sont inférieures à 5 microns;
- (4) 10 à 30% en poids d'une fraction ultra-fine constituée de particules dont au moins 80% sont inférieures à 0,1 micron;
- 20 les fractions (1) à (4) étant formées de matières minérales.

Ces compositions ne permettent pas de concilier les exigences d'une bonne résistance aux hautes températures avec une prise rapide facilitant le démoulage ou décoffrage du gabarit dans lequel le produit est injecté à froid.

Par le document CHEMICAL ABSTRACTS, Vol 96, n° 8, février 1982, page 304, résumé 56852d (Columbus, Ohio US) on connaît un mélange contenant 60 à 80% d'agrégats primaires, 10 à 40% d'autres agrégats réfractaires, 1 à 5% de fibres d'acier inoxydables, 1 à 15% d'argile réfractaire, 1 à 8% de ciment d'aluminate de calcium, un agent d'ouvrabilité et de la poudre d'aluminium.

Cette composition qui est destinée au bouchage de trous de coulée et donc à un travail à chaud. La présence d'argile qui perturbe le comportement de la composition lorsqu'elle est soumise à de hautes températures la rend impropre à l'usage envisagé selon l'invention.



La présente invention vise à réaliser des compositions de béton réfractaire présentant un bon comportement à haute température qui sont également aptes à être injectées à froid dans des gabarits en vue de la réalisation d'éléments utilisés dans la coulée continue de l'acier et qui se caractérisent par des comportements de prise tels qu'un démoulage rapide soit possible.

Le but visé par l'invention est atteint par une composition de béton refractaire constituée à raison de 5 à 20%, et de préférence à raison d'environ 10% d'un liant constitué de silice d'une granulométrie inférieure à 5  $\mu\text{m}$  et de préférence comprise entre 0 et 2  $\mu\text{m}$  et d'un composé alumineux à haute teneur en alumine d'une granulométrie inférieure à 20  $\mu\text{m}$  et de préférence comprise entre 0 et 10  $\mu\text{m}$  dans un rapport de l'ordre de 3 à 7 pour permettre mullitisation à haute température lors de la mise en oeuvre, le solde de la composition pour atteindre 100% étant constitué par une faible proportion de ciment réfractaire, par des agrégats réfractaires, par des agents défloculants classiques et d'autres additifs éventuels.

On entend par composé alumineux à haute teneur en alumine, une alumine ou un corindon contenant plus de 90% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Il est également apparu particulièrement avantageux que ladite silice contienne 0,2 à 5,0% et de préférence environ 2% de carbone. Avantageusement, ce carbone recouvre les grains. La silice prend en conséquence un aspect gris à noirâtre, en particulier lorsqu'elle est mouillée et il semble que la présence de carbone contribue à améliorer les propriétés du produit, notamment en vue de sa mise en oeuvre par injection.

Le ciment réfractaire présent dans ledit solde de la composition est choisi essentiellement en fonction du type d'agrégats et est présent en une quantité, exprimée par rapport à la composition totale, de l'ordre d'environ 0,5 à 15%, une teneur de l'ordre de 12% constituant un exemple typique pour un béton constitué de chamotte à 44% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme agrégat.



- 4 -

Du fait que essentiellement le ciment réfractaire est responsable de la teneur en chaux de la composition finale, puisque le ciment est essentiellement un aluminat de chaux, on comprendra qu'on choisira la teneur en ciment réfractaire, 5 vers les teneurs les plus basses compatibles avec l'usage envisagé et le choix des agrégats réfractaires, afin d'abaisser la teneur en chaux finale. Les agrégats ajoutés au mélange sont les agrégats classiques pour le type d'utilisation envisagée. Il peut s'agir d'agrégats alumineux tels que la 10 chamotte, en particulier la chamotte à basse teneur en alumine ( par exemple 28 à 32%) ou à teneur plus élevée (par exemple 40 à 45% ou même 55 à 60%) la kerpchalite, la bauxite, le gypsite et aussi des agrégats provenant du concassage de briques neuves ou usagées, le corindon, etc... L'utilisation 15 d'agrégats magnésiens, de chromite ou de zircon, relève également du cadre de l'invention.

La composition contiendra également les agents défloculants classiques en vue de former des compositions thixotropiques tels que les silicates, les phosphates, les carbonates, 20 ou des défloculants organiques tels que les humates, gluconates etc.

La composition peut également contenir d'autres additifs éventuels et, à titre d'exemple, on citera l'adjonction dans la composition de ferrosilicium à raison d'une 25 teneur de l'ordre de 2%, cet additif ayant la propriété d'augmenter la température d'affaissement sous charge de même que l'addition d'aluminium en poudre qui permet un séchage plus aisé du produit.

La composition de béton réfractaire trouve son application 30 dans tous les usages métallurgiques.

La composition présente en particulier l'avantage qu'elle peut être préparée en vue de sa mise en oeuvre avec des teneurs très faibles en eau et qu'elle présente un bon comportement en particulier lors de la mise en oeuvre 35 par vibration à l'aiguille ou à la table ainsi que lors d'une mise en oeuvre par injection.

Le composé alumineux à haute teneur en alumine d'une granulométrie inférieure à 20  $\mu$ m peut être avantageusement



-5-

un corindon , une alumine calcinée etc.

Il convient de noter que l'utilisation du liant composé de silice et d'agrégats notamment tel que décrits a déjà été proposé comme additif dans des compositions de bétons qui ne sont pas réfractaires et qui sont destinés essentiellement à des usages de construction. Il est cependant particulièrement inattendu d'utiliser selon l'invention, pour des usages de bétons réfractaires, des compositions qui comportent à la fois de la silice et de l'alumine, car généralement, en particulier lorsqu'on utilise des agrégats réfractaires alumineux, on tente de réduire la teneur en silice à la plus basse valeur possible.

Sans que la Demanderesse entende se limiter à une quelconque explication particulière, elle pense que les résultats améliorés observés avec les compositions de l'invention, en particulier pour ce qui concerne les caractéristiques de réfractarité, résultent vraisemblablement de la mullitisation qui se produit lors de la montée en température du produit, le composé qui se forme étant de la mullite ou un composé apparenté dont les propriétés concourent à un meilleur comportement du béton.

Les composés de l'invention, ainsi qu'il a été mentionné, peuvent être mis en oeuvre par tous moyens appropriés pour former des revêtements de protection ou des objets moulés notamment destinés aux installations de coulée en continu de l'acier.

L'invention sera décrite plus en détail en référence aux exemples qui suivent qui tout d'abord illustrent une composition de l'invention et, dans les exemples ultérieurs, des compositions d'état de la technique, afin de mettre en évidence les propriétés améliorées obtenues par la présente invention.

Ces exemples n'ont cependant aucun caractère limitatif et sont destinés uniquement à illustrer une des formes



-6-

d'exécution de l'invention.

Il convient de noter que, dans le présent mémoire descriptif, les proportions indiquées sont, sauf indication en sens contraire, toujours des pourcentages exprimés en poids. Lorsque des proportions respectives sont exprimées en parties, il s'agit également de parties en poids.

EXEMPLE 1

On prépare un mélange:

10	Ciment (Aluminate de chaux type SECAR 70) .....	12%
	Chamotte à 44% $Al_2O_3$ de granulométrie	
	0 à 0,08 mm .....	7%
	0,08 à 0,2mm.....	5%
	0,2 à 2mm.....	34%
15	2 à 4 mm .....	31,9%
	Corindon de granulométrie 0 à 10 $\mu$	7%
	Silice de granulométrie 0 à 2 $\mu$ contenant 2% de C....	3%
	Défloculant tel que par exemple Hexaséphosphate de sodium.....	0,1%
20		

Caractéristiques obtenues (Abrasion/Cohésion suivant essais Jourdain comparativement à des produits existant de même teneur en ciment):

TABLEAU I

T° de cuisson	Composition de l'invention	Produits du commerce	
		A	B
300° C	i = 3,2	i = 16	i = 18,42
800° C	i = 4,49	i = 16	i = 16,96
1000° C	i = 5,4	i = 19,1	i = 18,18
1100° C	i = 4,4	i = 16,24	i = 16,41
1200° C	i = 4,7	i = 14,8	i = 19,25
1300° C	i = 5	i = 14,8	i = 18,24
1400° C	i = 5	i = 12,6	i = 18,65

i = Perte de poids après essais exprimée en %.





EXEMPLE 2

On prépare un mélange :

	Ciment (Aluminate de chaux : SECAR 70)	10%
	Silice colloïdale	3%
05	Corindon fin (inférieur 20 $\mu\text{m}$ )	7%
	Chamotte à 60% d'alumine	
	- granulométrie 3 à 6 $\mu\text{m}$	25%
	- granulométrie 1 à 3 $\mu\text{m}$	22%
	- granulométrie 0 à 1 $\mu\text{m}$	25%
10	- granulométrie DIN 70 (0 à 80 $\mu\text{m}$ )	8%

On ajoute à ce mélange 0,1% de défloculant du type de l'hexamétaphosphate de sodium.

Ce mélange est séparé en deux portions égales, la première étant utilisée seule (préparation A), la seconde recevant une adjonction à raison de 2% (adjonction de 20 kg par tonne) de ferrosilicium (préparation B).

Après adjonction d'eau de gâchage en quantité nécessaire selon les indications du Tableau II ci-après on a mesuré la compression à température ordinaire (CTO) après prise et après cuisson pendant 5 heures à différentes températures. Les valeurs mesurées exprimées en unités Pascal sont reprises dans le Tableau II.

On a mesuré également la dilatation exprimée comme la température en °C pour 0,5% de dilatation ( $t_{0,5}$ ) et 1% de dilatation ( $t_1$ ), la température en °C du plus grand écart entre la dilatation et le retrait ( $t^*$  creux) et le retrait correspondant en %.

L'affaissement sans charge de 1 kg/cm<sup>2</sup> d'une éprouvette normalisée (5 cm de hauteur et 5 cm de diamètre) en fonction de la montée en température aux valeurs  $t_{0,5}$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_5$  exprimé en °C a été également mesurée.

Les valeurs du Tableau II indiquent la remarquable amélioration du comportement de la préparation B (contenant du ferrosilicium).

Dans les deux cas cependant les préparations sont facilement injectables dans des gabarits froids et se laissent facilement démouler.

TABLEAU II

Préparation		A	B	
05	Eau de gâchage %	6,66	5,71	
10 15 20 25	CTO, après cuisson à pendant 5h	après prise	82,02	73,46
		110°C	81,27	119,96
		400°C	82,25	128,66
		1000°C	69,86	103,70
		1200°C	68,01	126,01(2) (3)
		1300°C	72,96	134,74(2) (3)
		1400°C	63,98(1)	142,95(2) (3)
		1500°C	76,47(1)	172,74(2)
30	Dilatation	$t_{0,5} (^{\circ}\text{C})$	1440	----
		$t_1 (^{\circ}\text{C})$	1506	----
		$t^{\circ}\text{creux} (^{\circ}\text{C})$	1520	1465
		avec retrait de %	0,97	0,38
35 40	Affaissement sous charge 1 kg/cm <sup>2</sup> (°C)	$t_{0,5}$	1330	1352
		$t_1$	1382	1404
		$t_2$	1427	1470
		$t_5$	1480	1675

(1) fissures après cuisson

(2) rupture par éclatement

45 (3) coeur noir

-9-

REVENDICATIONS

1. Composition de béton réfractaire destinée notamment aux usages métallurgiques caractérisée en ce qu'elle est constituée à raison de 5 à 20%, et de préférence à raison d'environ 10% d'un liant constitué de silice d'une granulométrie inférieure à 5  $\mu\text{m}$  et de préférence comprise entre 0 et 2  $\mu\text{m}$  et d'un composé alumineux à haute teneur en alumine d'une granulométrie inférieure à 20  $\mu\text{m}$  et de préférence comprise entre 0 et 10  $\mu\text{m}$  dans un rapport de l'ordre de 3 à 7 pour permettre mullitisation à haute température lors de la mise en oeuvre, le solde de la composition pour atteindre 100% étant constitué par une faible proportion de ciment réfractaire, par des agrégats réfractaires, par des agents défloculants classiques et d'autres additifs éventuels.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite silice contient 0,2 à 5,0% et de préférence environ 2% de carbone qui recouvre les grains.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le ciment réfractaire présent dans ledit solde de la composition est choisi essentiellement en fonction du type d'agrégats et est présent en une quantité, exprimée par rapport à la composition totale, de l'ordre d'environ 0,5 à 15%.

4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que ledit ciment réfractaire est présent en une quantité de l'ordre de 12%.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que les agrégats présents dans le mélange sont des agrégats alumineux tels que



-10-

la chamotte, en particulier la chamotte à basse teneur en alumine (28 à 60%), la kerpélite, la bauxite ou le corindon, sillimanite, kyanite, alumine tabulaire.

5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que les agrégats présents dans le mélange sont des agrégats magnésiens, de chromite ou de zircon, de silicate de magnésie et de produits de composition provenant du concassage de briques neuves ou usagées.

10 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que la composition contient des agents défloculants classiques en vue de former des compositions thixotropiques notamment les silicates, les phosphates ou les carbonates ou de défloculants organiques.

15 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle contient un ferrosilicium en une teneur de 0 à 4% et de préférence de l'ordre de 2%.

20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que le composé alumineux à haute teneur en alumine d'une granulométrie inférieure à 20  $\mu$ m est un corindon.

25 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée en ce qu'elle contient de l'aluminium en poudre.

30 11. Application de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 en métallurgie pour la réalisation de revêtements de protection ou d'objets moulés notamment destinés aux installations de coulée en continu de l'acier par injection à froid.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/BE 84/00021

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl. <sup>4</sup> : C 04 B 35/66; C 04 B 28/06				
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>				
Classification System	Classification Symbols			
Int.Cl. <sup>4</sup>	C 04 B			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>5</sup>				
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup>				
Category <sup>6</sup>	Citation of Document, <sup>14</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>		
X	EP, A, 0004509 (S.E.P.R.) 03 October 1979, see claims 1-10; page 6, lines 20-33; page 7, lines 1-15 (cited in the application)	1,3,5,7,9,11		
X	Chemical Abstracts, volume 96, No 8, 22 February 1982, Columbus, Ohio (US) see page 304, abstract 56852d, & JP, A, 81120577 (NIPPON STEEL CORP.) 21 September 1981 (cited in the application)	1,3,5-7 9-11		
A	Chemical Abstracts, volume 98, No 16, 18 April 1984, Columbus, Ohio (US) see page 303, abstract 131255h, & JP, A, 82156379 (NIPPON KOKAN K.K.) 27 September 1982	1-11		
A	EP, A, 0030181 (C.E.C.) 10 June 1981, see claims 1-6; pages 10-12; examples 1-3	1-3,5,7,9		
A	FR, A, 2429193 (HUGANAS AB) 18 January 1980, see claims 1-4; page 3, lines 9-38	1-3,5-7,9		
A	FR, A, 2059789 (ECOTEC) 04 June 1971, see claims 1,4; page 2, lines 19,20	1		
A	FR, A, 2523571 (ARGILES & MINERAUX AGS-BMP) 23 September 1983, see claims 1-6	1,3-7		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p><sup>15</sup> * Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p><sup>15</sup> * Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p><sup>15</sup> * Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
<b>IV. CERTIFICATION</b>				
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>19</sup>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>20</sup>			
25 February 1985 (25.02.85)	20 March 1985 (20.03.85)			
International Searching Authority <sup>1</sup>	Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>			
European Patent Office				

## ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

-----  
 INTERNATIONAL APPLICATION NO.            PCT/BE 84/00021 (SA        8280)  
 -----

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 11/03/85.

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
EP-A- 0004509	03/10/79	FR-A,B     2420515	19/10/79
		JP-A-     54130611	11/10/79
		US-A-     4218254	19/08/80
EP-A- 0030181	10/06/81	FR-A-     2470104	29/05/81
		JP-A-     56078469	27/06/81
		AU-A-     6446480	28/05/81
		US-A-     4346177	24/08/82
		AU-B-     530387	14/07/83
		AT-B-     E8126	15/07/84
FR-A- 2429193	18/01/80	GB-A,B     2023566	03/01/80
		DE-A-     2924356	10/01/80
		US-A-     4244745	13/01/81
		JP-A-     55007600	19/01/80
		SE-B-     417950	27/04/81
		SE-A-     7807178	23/12/79
		FR-A- 2059789	04/06/71
GB-A-     1357637	26/06/74		
US-A-     3915719	28/10/75		
BE-A-     767459	18/10/71		
FR-A- 2523571	23/09/83	None	

For more details about this annex :  
 see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°PCT/BE 84/00021

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB <sup>4</sup> : C 04 B 35/66; C 04 B 28/06		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification <sup>1</sup>	Symboles de classification	
CIB <sup>4</sup>	C 04 B	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>*</sup>	Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>	N° des revendications visées <sup>13</sup>
X	EP, A, 0004509 (S.E.P.R.) 3 octobre 1979, voir revendications 1-10; page 6, lignes 20-33; page 7, lignes 1-15 (cité dans la demande)	1,3,5,7,9,11
X	Chemical Abstracts, volume 96, no. 8, 22 février 1982, Columbus, Ohio (US) voir page 304, abrégé 56852d, & JP, A, 81120577 (NIPPON STEEL CORP.) 21 septembre 1981 (cité dans la demande)	1,3,5-7,9-11
A	Chemical Abstracts, volume 98, no. 16, 18 avril 1984, Columbus, Ohio (US) voir page 303, abrégé 131255h, & JP, A, 82156379 (NIPPON KOKAN K.K.) 27 septembre 1982	1-11
A	EP, A, 0030181 (C.E.C.) 10 juin 1981, voir revendications 1-6; pages 10-12; exemples 1-3	1-3,5,7,9
<p><sup>*</sup> Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup></p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>		<p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« &amp; » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
25 février 1985	20 MARS 1985	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	G.L.M. Kruseberg	

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS <sup>14</sup> (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUÉS SUR LA DEUXIÈME FEUILLE)		
Catégorie *	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	N° des revendications visées <sup>18</sup>
A	FR, A, 2429193 (HOGANAS AB) le 18 janvier 1980, voir revendications 1-4; page 3, lignes 9-38 --	1-3,5-7,9
A	FR, A, 2059789 (ECOTEC) 4 juin 1971, voir revendications 1,4; page 2, lignes 19,20 --	1
A	FR, A, 2523571 (ARGILES & MINERAUX AGS-BMP) 23 septembre 1983, voir revendications 1-6 -----	1,3-7



ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF  
 -----

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/BE 84/00021 (SA 8280)  
 -----

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11/03/85

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP-A- 0004509	03/10/79	FR-A,B 2420515	19/10/79
		JP-A- 54130611	11/10/79
		US-A- 4218254	19/08/80
EP-A- 0030181	10/06/81	FR-A- 2470104	29/05/81
		JP-A- 56078469	27/06/81
		AU-A- 6446480	28/05/81
		US-A- 4346177	24/08/82
		AU-B- 530387	14/07/83
		AT-B- E8126	15/07/84
FR-A- 2429193	18/01/80	GB-A,B 2023566	03/01/80
		DE-A- 2924356	10/01/80
		US-A- 4244745	13/01/81
		JP-A- 55007600	19/01/80
		SE-B- 417950	27/04/81
		SE-A- 7807178	23/12/79
FR-A- 2059789	04/06/71	DE-A- 2125248	02/12/71
		GB-A- 1357637	26/06/74
		US-A- 3915719	28/10/75
		BE-A- 767459	18/10/71
FR-A- 2523571	23/09/83	Aucun	

-----  
 Pour tout renseignement concernant cette annexe :  
 voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82