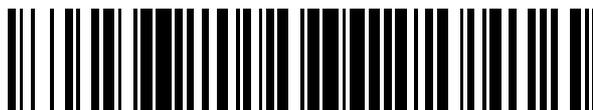


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 995**

51 Int. Cl.:

C04B 35/043 (2006.01)
C04B 35/101 (2006.01)
C04B 35/63 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C04B 35/66 (2006.01)
C04B 35/10 (2006.01)
C04B 35/443 (2006.01)
C04B 35/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2007 E 07820341 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 2077980**

54 Título: **Preparación para producir materiales refractarios**

30 Prioridad:

02.11.2006 DE 102006051661

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.08.2015

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**VON RYMON LIPINSKI, TADEUSZ;
TONTRUP, CHRISTOPH;
LORTZ, WOLFGANG y
BATZ-SOHN, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 542 995 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparación para producir materiales refractarios.

La invención se refiere a una preparación para producir materiales refractarios y también a su producción. La invención se refiere adicionalmente a un proceso para producir un cuerpo crudo.

5 Los materiales refractarios son productos cerámicos que se utilizan para protección contra temperaturas elevadas en diversas plantas industriales. Los clientes principales para materiales refractarios son las industrias del acero, vidrio, cemento y metales no férreos. Dependiendo de la producción y la tecnología utilizada, los materiales refractarios se emplean como productos conformados y no conformados.

10 Para producir los productos conformados, por ejemplo ladrillos, materias primas que tienen tamaños de partícula diferentes se procesan para producir una composición susceptible de prensado y esta se prensa, axial o isostáticamente, a veces a presiones de prensado muy altas en moldes de prensado adecuados. Las piedras compactas acabadas se conducen luego a pasos de proceso ulteriores tales como secado y calcinación.

15 Otra técnica para la producción de componentes acabados consiste en la colada de materias primas que han sido procesadas para producir una pasta acuosa. La pasta acuosa se introduce en moldes de colada adecuados y se consolida en ellos para formar un cuerpo sólido. Después de la retirada del molde, el cuerpo crudo puede enviarse a pasos de proceso ulteriores tales como secado y calcinación.

En el caso de los productos refractarios no conformados, las materias primas se procesan para obtener la consistencia deseada y se instalan in situ como una composición moldeable, de inyección de colada o de apisonado para producir una capa refractaria (revestimiento).

20 En el procesamiento de las materias primas refractarias, se emplean diversos aditivos y adyuvantes. Los aglomerantes son aquí de gran importancia.

En el caso de los productos conformados, los aglomerantes aseguran suficiente resistencia de los cuerpos crudos a fin de que éstos puedan manipularse y transportarse a los pasos de proceso subsiguientes.

25 En los materiales refractarios no conformados, asimismo, los aglomerantes adecuados juegan un papel importante. Los mismos aportan a la composición inicial una resistencia requerida después del curado y con ello hacen posible la instalación de los revestimientos refractarios exenta de defectos.

30 Los aglomerantes orgánicos convencionales tales como derivados de celulosa, lejía de sulfito, alquitrán, brea, resinas, en particular resinas fenólicas, se descomponen o se volatilizan a temperaturas superiores a aproximadamente 250°C y acrecientan así la porosidad y la susceptibilidad a la corrosión. Adicionalmente, esto da como resultado una "laguna de resistencia", a temperaturas < 1000°C. En este intervalo de temperatura, los materiales tienen en todo caso muy poca resistencia mecánica.

35 Cuando se utilizan aglomerantes inorgánicos convencionales, tales como ácido fosfórico, soluciones acuosas de sales, vidrio soluble y soles de sílice, la introducción de sustancias extrañas puede conducir a contaminación indeseable del producto producido por fusión o calcinación, por ejemplo acero, que está en contacto con el material refractario. Adicionalmente, puede tener lugar un deterioro en la resistencia a la corrosión y las propiedades termomecánicas del material refractario.

40 En el caso de los aglomerantes hidráulicos tales como cementos, en particular cementos refractarios basados en aluminato de calcio y alúminas hidratables, una desventaja es que los mismos se descomponen en el intervalo < 1000°C, como resultado de lo cual la resistencia mecánica se reduce notablemente (aparición de una laguna de resistencia). La introducción de CaO extraño en la microestructura del material puede conducir a un deterioro en la resistencia a la corrosión y las propiedades termomecánicas.

45 Por US 3.892.584 se conocen materiales refractarios monolíticos que están constituidos por 55-75% en peso de alúmina, 10-30% en peso de carburo de silicio y 5-20% en peso de carbono. Está presente un aglomerante químico en una cantidad de 5-12% del peso combinado de las mezclas de alúmina, carburo de silicio y carbono (col. 1, 11, 47-45). Como el aglomerante químico se utiliza un sol tal como sol de sílice, sol de alúmina, sol de mullita, etc. (col. 3, 11, 63-65). El ejemplo 1 da a conocer un producto que consiste en 60% en peso de alúmina fusionada con tamaños de partícula de 1,5 mm o más, 7% en peso de alúmina fusionada con tamaños de partícula menores que 1,5 mm, 7% en peso de carburo de silicio con tamaños de partícula de 0,15 mm o mayor, 16% en peso de carburo de silicio con tamaños de partícula menores que 0,15 mm, 4% en peso de grafito y 6% en peso de brea. El sol de alúmina con un contenido de sólidos de 10% está presente en una cantidad de 9% del peso combinado de esta mezcla. El tamaño de partícula de las partículas de alúmina en dicho sol no se menciona explícitamente.

50 Ha sido un objeto de la invención proporcionar una preparación que no dé lugar a las desventajas arriba mencionadas de la técnica anterior en la producción de materiales refractarios. Así, la preparación debería, en

particular, hacer posible reducir la cantidad de revestimientos tradicionales o desechar totalmente estos aglomerantes.

La invención proporciona una preparación para producir materiales refractarios que comprende

- 5 - un componente refractario particulado que tiene un diámetro medio de partícula de $> 0,3 \mu\text{m}$ y
- 0,1 a 3% en peso de un aglomerante particulado muy finamente que tiene un diámetro medio de partícula de 10 nm a $0,3 \mu\text{m}$ seleccionado del grupo constituido por óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio y/u óxidos mixtos de los óxidos arriba mencionados,
- 0 a 5% en peso de un aglomerante inorgánico,
- 0 a 5% en peso de un aglomerante de fraguado hidráulico,
- 10 - 0 a 5% en peso de un aglomerante orgánico, exento de sílice,
- 3 a 15% en peso de agua, en donde
- la proporción del componente refractario particulado es igual a 100 y los porcentajes de los materiales adicionales en la preparación están basados en el componente particulado, en donde el aglomerante particulado muy finamente es un aglomerante particulado producido pirogénicamente.

- 15 La expresión "la proporción del componente refractario particulado refractario particulado es igual a 100 y los porcentajes de los materiales adicionales en la preparación están basados en el componente particulado" debe entenderse que significa que las proporciones de los componentes en la composición no están basados en la composición propiamente dicha, sino en la proporción del componente particulado refractario, que debe ajustarse a 100. Por ejemplo, la cantidad del componente refractario particulado en la composición es 150 g y la cantidad del
- 20 aglomerante particulado muy finamente es 30% en peso, correspondiente a 45 g.

La suma de componente particulado y aglomerante particulado muy finamente en la preparación de la invención es preferiblemente al menos 70% en peso, de modo particularmente preferible al menos 85% en peso, basada en la cantidad total de la preparación.

- 25 El aglomerante particulado muy finamente presente en la preparación de la invención tiene un diámetro medio de partícula de 10 nm a $0,3 \mu\text{m}$. En el caso de materiales de grano más grueso, la resistencia en crudo que puede alcanzarse disminuye notablemente para la misma cantidad añadida. Se ha encontrado que diámetros muy pequeños pueden tener ventajas en el material refractario futuro. Se ha encontrado que son muy adecuadas partículas que tienen un diámetro medio de partícula de 40 a 300 nm. Si las partículas están presentes en forma agregada, el diámetro medio de partícula es el diámetro medio del agregado. El diámetro medio de partícula o
- 30 diámetro medio del agregado puede determinarse, por ejemplo, por medio de difusión dinámica de la luz.

- Puede ser preferida una preparación según la invención que contiene óxido de aluminio o dióxido de titanio o dióxido de circonio como aglomerante particulado muy finamente. El aglomerante particulado muy finamente puede ser también una combinación de óxido de aluminio y dióxido de titanio, u óxido de aluminio y dióxido de circonio, u óxido de aluminio y un óxido mixto de óxido de aluminio y dióxido de titanio, o óxido de aluminio y un óxido mixto de óxido de aluminio y dióxido de circonio, u óxido de aluminio y un óxido mixto de dióxido de titanio y dióxido de circonio; u
- 35 óxido de aluminio y dióxido de titanio y dióxido de circonio; o dióxido de titanio y dióxido de circonio, o dióxido de titanio y un óxido mixto de óxido de aluminio y dióxido de circonio, o dióxido de titanio y un óxido mixto de dióxido de titanio y dióxido de circonio; o dióxido de circonio y un óxido mixto de óxido de aluminio y dióxido de titanio, o dióxido de circonio y un óxido mixto de dióxido de titanio y dióxido de circonio;
- 40 de óxido de aluminio y dióxido de circonio, o dióxido de circonio y un óxido mixto de dióxido de titanio y dióxido de circonio.

- En principio, el origen de los óxidos metálicos no está restringido, con tal que el tamaño medio de partícula esté comprendido en el intervalo que va desde 10 nm a $0,3 \mu\text{m}$. Así, por ejemplo, pueden estar presentes en la preparación productos obtenidos por precipitación o por procesos sol-gel. Éstos incluyen, por ejemplo, óxido de
- 45 aluminio dispersable en la forma boehmita (por ejemplo Disperal HP 14/2, producido por Sasol).

Se ha encontrado que es ventajoso utilizar, en particular, preparaciones que contengan óxidos de aluminio pirogénicos, dióxidos de titanio o dióxidos de circonio para producir materiales refractarios.

- En este caso, los óxidos pirogénicos son óxidos de aluminio, dióxidos de titanio y óxidos mixtos aluminio-titanio que pueden obtenerse por pirólisis a la llama y/o oxidación a la llama, y se producen por hidrólisis y/u oxidación de
- 50 compuestos metálicos en la fase gaseosa en una llama, en general una llama hidrógeno/oxígeno. En este caso, se forman inicialmente partículas primarias no porosas finamente divididas y en el curso ulterior de la reacción éstas crecen junto a otras para formar agregados y los últimos pueden aglomerarse ulteriormente para formar aglomerados. Las partículas primarias están en gran parte exentas de poros y tienen sitios ácidos o básicos en su superficie. La superficie específica BET de estas partículas primarias está comprendida en el intervalo de 5 a 600
- 55 m^2/g , estando comprendida generalmente la superficie específica BET de óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio y óxidos mixtos de los mismos entre 20 y $200 \text{m}^2/\text{g}$.

Los óxidos metálicos pirogénicos tienen una pureza elevada. En particular, la preparación de la invención puede contener uno o más óxidos metálicos pirogénicos que tienen un contenido de metal alcalino y contenido de metal alcalinotérreo no mayor que 0,01% en peso y/o un contenido de SiO₂ no mayor que 0,2% en peso.

5 El componente refractario particulado que está presente en la preparación de la invención puede seleccionarse preferiblemente del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de magnesio, aluminato de magnesio, dióxido de circonio, óxido de calcio, dióxido de silicio, silicato de magnesio, silicato de calcio, silicato de circonio, mullita, aluminato de calcio, carburo de silicio, nitruro de silicio, SiALON, nitruro de aluminio, oxinitruro de aluminio, y óxido de cromo. Se da preferencia a un tamaño medio de partícula del material refractario particulado no mayor que 10 mm.

10 Para mejorar las propiedades de los materiales refractarios, la preparación de la invención puede contener aditivos tales como polvos metálicos de aluminio, silicio, magnesio, aleaciones de estos metales, carburos de boro, boruros, nitruros de aluminio, fibras metálicas, fibras de polímero o fibras de carbono. En general, la proporción de éstos es de 0,1 a 10% en peso, basada en el componente particulado de la preparación. Adicionalmente, puede añadirse carbono libre tal como grafito y negro de carbono industrial en una proporción < 30% en peso, basada en el
15 componente particulado de la preparación, a fin de mejorar las propiedades.

La preparación de la invención contiene de 0 a 5% en peso de aglomerantes inorgánicos. Aglomerantes inorgánicos adecuados pueden ser sales de ácido sulfúrico, sales de ácido clorhídrico, sales de ácido fosfórico, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, fosfato de monoaluminio, fosfato de metal alcalino, silicato de metal alcalino, vidrio soluble o dióxido de silicio coloidal. Se da preferencia particular a una preparación según la invención que está
20 exenta de aglomerantes inorgánicos.

La preparación de la invención contiene de 0 a 5% en peso de los aglomerantes de fraguado hidráulico. Se da preferencia particular a una preparación conforme a la invención que está exenta de aglomerantes de fraguado hidráulico.

25 La preparación de la invención contiene de 0 a 5% en peso de aglomerantes orgánicos exentos de silicio. Se da preferencia particular a una preparación conforme a la invención que está exenta de aglomerantes orgánicos exentos de silicio.

En este contexto, "exento" significa que la preparación de la invención no contiene como aglomerante cantidad alguna de aglomerante inorgánico, de fraguado hidráulico u orgánico, exento de sílice, pero los constituyentes de éstos pueden estar presentes como impurezas en el aglomerante particulado muy finamente.

30 La preparación de la invención puede contener adicionalmente aditivos en la forma de plastificantes, reguladores del fraguado, dispersantes, sustancias modificadoras de la superficie y/o sustancias reguladoras del pH. En general, los mismos están presentes en una proporción que va desde 0,01 a 3% en peso.

La invención proporciona adicionalmente un proceso en el cual el componente refractario particulado y el aglomerante particulado muy finamente se mezclan, en caso apropiado en presencia de agua, aglomerantes
35 inorgánicos, aglomerantes de fraguado hidráulico, aglomerantes orgánicos exentos de silicio y/o aditivos.

Para los presentes propósitos, "mezcladura" abarca, por ejemplo, la mezcla de los componentes por medio de agitación, difusión, cizalladura, sacudidas o vibración. Las cantidades de los componentes de la preparación que se requieren son las mismas que están presentes en la preparación. Los constituyentes de la preparación se mezclan idealmente de modo muy homogéneo.

40 Como aglomerante particulado muy finamente, se da preferencia a la utilización de óxido de aluminio pirogénico que tiene una superficie específica BET de 50 a 180 m²/g. Óxidos de aluminio pirogénicos particularmente adecuados son, por ejemplo, AEROXIDE® Alu C, AEROXIDE® Alu 65, AEROXIDE® VP Alu 130 Degussa; SpectrAl™ 51, SpectrAl™ 81, SpectrAl™ 100, todos ellos de Cabot.

45 Puede utilizarse también preferiblemente un dióxido de titanio pirogénico que tiene una superficie específica BET de 40 a 100 m²/g.

Se da también preferencia a AEROXIDE TiO₂ P25, Degussa, y los dióxidos de titanio descritos en DE-A-102004055165. Éstos están presentes como agregados de partículas primarias, tienen una superficie específica BET de 20 a 200 m²/g, preferiblemente de 40 a 60 m²/g y de 80 a 120 m²/g, y tienen una anchura a la mitad de la altura WHH, en nanómetros, de la distribución de tamaños de partícula primaria de WHH [nm] = a x BET^f donde a =
50 670 x 10⁻⁹ m³/g y -1,3 ≤ f ≤ -1,0, y una proporción de partículas que tienen un diámetro mayor que 45 µm en el intervalo de 0,0001 a 0,05% en peso.

Se da también preferencia a los polvos de circonia descritos en EP-A-717008 y DE-A-102004039139.

En EP-A-717008, un polvo pirogénico de circonia que tiene una superficie específica BET de 20 a 200 m²/g, teniendo las partículas primarias de entrecrecimiento un tamaño de 7 a 100 nm, una densidad apisonada de 40 a 150 g/l, un número Sears de 1 a 20 ml/2 g y un contenido de cloruro menor que 0,6% en peso.

5 El polvo que contiene ZrO₂ dado a conocer en la Solicitud de Patente Alemana DE-A-102004039139, que tiene las características siguientes:

- superficie específica BET: desde 40 a 100 m²/g,
 - $d_n = 3$ a 30 nm, d_n = diámetro medio numérico de las partículas primarias,
 - contenido de ytrio, calculado como óxido de ytrio Y₂O₃ y determinado por análisis químico, que va desde 5 a 15% en peso, basado en el polvo de óxidos mixtos,
 - 10 - contenido de ytrio de las partículas primarias individuales, calculado como óxido de ytrio Y₂O₃ y determinado por TEM-EDX, correspondiente al contenido en el polvo \pm 10%,
 - contenido a la temperatura ambiente, determinado por difracción de rayos X y basado en el polvo de óxidos mixtos,
 - de óxido de circonio monoclinico de < 1 a 10% en peso,
 - 15 - de óxido de circonio tetragonal de 10 a 95% en peso,
 - donde el contenido de óxido de circonio monoclinico después de calentamiento a 1300°C durante 2 horas es menor que 1% en peso,
 - contenido de carbono menor que 0,2% en peso,
- es también particularmente adecuado. Realizaciones particulares y las definiciones de los parámetros pueden encontrarse en DE-A-102004039139.

Adicionalmente, puede ser preferible un polvo que contiene ZrO₂ que tiene las características siguientes:

- superficie específica BET: 60 \pm 15 m²/g,
- diámetro medio de partícula primaria: < 20 nm,
- parámetros del agregado:
- 25 - superficie específica media: < 10.000 nm²,
- diámetro circular medio equivalente: < 100 nm,
- circunferencia media del agregado: < 700 nm,
- contenido en cada caso basado en la cantidad total del polvo:
- 30 - de dióxido de circonio (ZrO₂): desde 95 a 99,9% en peso:
- de dióxido de hafnio (HfO₂): desde 0,1 a 5% en peso,
- de carbono: desde 0 a 0,15% en peso,
- de cloruro: desde 0 a 0,5% en peso,
- donde la suma de las proporciones de dióxido de circonio y dióxido de hafnio es al menos 99,8% en peso.

35 Realizaciones particulares y las definiciones de los parámetros pueden encontrarse en DE-A-102004061698.

El aglomerante particulado muy finamente puede utilizarse en la forma de una dispersión acuosa. Sin embargo, es posible también utilizar el aglomerante particulado muy finamente en la forma de una dispersión cuya fase líquida está constituida esencial o completamente por al menos un alcohol C₁-C₄, tal como metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol y/o un diol tal como etilenglicol. El etilenglicol es la fase líquida más preferida.

40 En particular, podría preferirse una dispersión que comprendiera óxido de aluminio por dióxido de titanio como aglomerante particulado muy finamente y etilenglicol como fase líquida. Una dispersión de este tipo podría ser especialmente útil con una composición que comprende óxido de magnesio.

Se da preferencia a soles y dispersiones que contienen partículas coloidales no agregadas, partículas agregadas precipitadas y/o partículas pirogénicas. En particular, éste puede ser un sol de óxido de aluminio coloidal no agregado, un óxido de aluminio agregado precipitado, un óxido de aluminio pirogénico o un sol de dióxido de titanio coloidal no agregado, un dióxido de titanio agregado precipitado, un dióxido de titanio pirogénico o un sol de óxido de circonio coloidal no agregado, un óxido de circonio agregado precipitado o un óxido de circonio pirogénico.

El contenido de sólidos de la dispersión debería ser muy alto. El mismo debería ser preferiblemente al menos 15% en peso, de modo particularmente preferible al menos 30% en peso y de modo muy particularmente preferible al menos 40% en peso.

La dispersión debería ser idealmente estable frente a la gelificación y sedimentación durante un periodo de tiempo relativamente largo. Esto puede conseguirse por ejemplo, por ajuste del pH o aumento del potencial zeta.

Se da preferencia particular a la utilización de una dispersión de óxido de aluminio que tiene un pH de 3 a 9 y un contenido de óxido de aluminio de 35 a 80% en peso y un diámetro medio de agregado menor que 200 nm. El mismo puede obtenerse por dispersión de un polvo de óxido de aluminio que tiene una superficie específica BET de 40 a 200 m²/g en una fase acuosa.

Se da preferencia muy particular a la utilización de una dispersión de óxido de aluminio que tiene un pH de 6 a 9 y un contenido de óxido de aluminio de 35 a 65% en peso y un diámetro medio de agregado de 40 a 150 nm. El mismo puede obtenerse por dispersión de un polvo de óxido de aluminio que tiene una superficie específica BET de 50 a 120 m²/g en una fase acuosa, con uno o más ácidos hidroxicarboxílicos al menos dibásicos, preferiblemente ácido cítrico, presente(s) como una solución en la dispersión que se añade a la fase acuosa. Una dispersión de este tipo se da a conocer en DE-A-102005032427.

Dispersiones adecuadas disponibles comercialmente son, por ejemplo, NYACOL® AL 20, de Nyacol; CAB-0-SPERSE™ PG 003, CAB-0-SPERSE™ PG 008, ambas de Cabot; Wesol® D30, de Wesbond; AERODISP® W 630, VP Disp. W 640 ZX, VP Disp. W 630 X, VP Disp. W 440, VP Disp. W 460 ZX, VP Disp. W 740 X, VP Disp. W 2730 X, VP Disp. W 2650 X, VP Disp. W 2550X, todos ellos de Degussa.

La invención proporciona adicionalmente un proceso para producir un cuerpo crudo, en el cual la preparación de la invención se consolida a temperaturas que van desde 10 a 50°C y subsiguientemente a temperaturas de > 50°C a 200°C por secado y/o por adición de un agente coagulante.

Para este propósito, la preparación de la invención puede procesarse por las técnicas habituales en tecnología de refractarios, v.g. colada, vibración, apisonado o inyección de colada.

Para los propósitos presentes, un agente coagulante es un agente que efectúa la coagulación por aumento de la concentración iónica, por desplazamiento del pH o por medio de su carga superficial en el caso del aglomerante muy finamente particulado. La proporción del agente coagulante es preferiblemente desde 0,05 a 10% en peso y de modo particularmente preferible desde 0,1 a 5% en peso, basado en el componente particulado de la preparación. Un agente coagulante que se utiliza preferiblemente es óxido de magnesio.

Un cuerpo crudo que tiene una resistencia en crudo suficientemente alta puede obtenerse por medio del proceso de la invención. El cuerpo crudo tiene una resistencia en los bordes satisfactoria después de conformación y comportamiento de secado satisfactorio.

Se proporciona un proceso para producir cuerpos refractarios conformados y no conformados, en el cual el cuerpo crudo se trata a temperaturas que van desde 200 a 2000°C.

Los cuerpos refractarios conformados y no conformados pueden obtenerse también por un proceso en el cual la preparación se consolida a temperaturas que van desde 10 a 50°C y subsiguientemente a temperaturas que van desde > 50°C a 200°C por secado y/o por adición de un agente coagulante, y el cuerpo consolidado se trata a temperaturas que van desde > 200°C a 2000°C.

30 Ejemplos

Materiales de partida

Componente particulado:

α-alúmina sinterizada T60, 0,2 - 0,6 mm;
 α-alúmina sinterizada T60, 0 - 0,3 mm;
 35 α-alúmina sinterizada T60, 0 - 0,045 mm;
 alúmina calcinada CTC 50, todas de ALMATIS;
 MgO sinterizado, 0,5-1 mm
 MgO sinterizado, < 0,125 mm
 MgO sinterizado, < 63 μm, todos de NEDMAG

40 Aglomerantes particulados muy finamente:

AEROXIDE® Alu C (en forma de polvo), Degussa
 Superficie específica (BET) 100 ± 15 m²/g
 Tamaño medio de partícula primaria, nm 13
 Densidad aparente después de vibración (valor aproximado) 50 g/l,
 45 conforme a DIN EN ISO 787/11, agosto de 1983
 Humedad* < 5,0% en peso, 2 horas a 105°C
 Pérdida por ignición < 3,0% en peso 2 horas a 1000°C,
 basada en material secado durante 2 horas a 105°C
 pH 4,5-5,5 en dispersión al 4%
 50 Contenido de Al₂O₃ > 99,8% en peso basado en material calcinado
 Residuo de tamizado (por Mocker 45 μm) < 0,050% en peso
 conforme a DIN EN ISO 787/18, abril 1984.

Se utilizan las dispersiones de óxido de aluminio AERODISP® W460 ZX (dispersión 1), W 630 (dispersión 2) y VP Disp. W 440 (dispersión 3), todas ellas de Degussa.

La composición y propiedades de estas dispersiones se muestran en la Tabla 1.

Como plastificantes, se utilizan Alúmina Dispersante ADS y Alúmina Dispersante ADW, ambas de ALMATIS.

Ejemplo 1: Comparación de los tiempos de fraguado y resistencias de las preparaciones

5 Se obtienen preparaciones conforme a la invención por mezclado de un componente particulado que comprende α -alúmina sinterizada T60 0,2-0,6 mm (50% en peso), α -alúmina sinterizada T60 0 – 0,3 mm (20% en peso), α -alúmina sinterizada T60 0 – 0,045 mm (10% en peso), y alúmina calcinada CTC 50 (20% en peso), basado en cada caso en el componente particulado total, con 5% en peso, basado en el componente particulado total, de las dispersiones 1-3 y agua de complemento.

10 Los lotes en los ejemplos se calculan de tal modo que las proporciones de los componentes particulados se suman para dar 100. Las proporciones de los materiales adicionales en la preparación están basadas en el valor 100% de los componentes particulados.

15 Adicionalmente, se añade en cada caso 1% en peso de un plastificante para el propósito de reducción del requerimiento de agua de complemento, excepto en el caso de la dispersión 1. La dispersión 1 propiamente dicha tiene propiedades de fluidización excepcionalmente satisfactorias. El requerimiento de agua de complemento es virtualmente idéntico en todas las preparaciones y es aproximadamente 9-10% en peso.

Para controlar el proceso de coagulación y por tanto el comportamiento de fraguado, se utiliza polvo fino de MgO (magnesia cáustica, 5% en peso).

20 Después de la preparación de la mezcla, se vierte la misma en moldes y se deja reposar a la temperatura ambiente en una atmósfera húmeda. Después del fraguado, los especímenes de test solidificados se secan a 110°C durante 24 horas. Se lleva a cabo una determinación de la resistencia a la compresión en frío (determinación CCS) sobre los especímenes de test secos.

La composición, los tiempos de fraguado y los valores CCS se muestran en la Tabla 2.

25 Los datos de la Tabla 2 muestran que los cuerpos combinados por medio de las dispersiones de óxido de aluminio tienen una resistencia en crudo suficiente para su manipulación sin que tengan que utilizarse aglomerantes convencionales.

Ejemplo 2: Influencia de la cantidad de óxido de aluminio sobre la resistencia de los hormigones refractarios

30 Preparaciones que tienen el mismo componente particulado se preparan como en el Ejemplo 1 para los experimentos. La dispersión 1 se utiliza como aglomerante. La dispersión se añade en cantidades de 2, 3 y 5% en peso, basado en el componente particulado. Para controlar el proceso de coagulación, se añade 2% en peso, basado en el compuesto particulado, de polvo fino de MgO (magnesia cáustica). El requerimiento de agua de complemento es virtualmente idéntico en todas las preparaciones y es aproximadamente 10% en peso.

Las preparaciones que se han vertido en moldes se secan como se describe en el Ejemplo 1. Algunos de los especímenes de tests secos se someten a calcinación a 700°C y 1500°C con un tiempo de retención de 2 horas en cada caso.

35 La determinación CCS se llevó a cabo sobre los especímenes de test secos y calcinados. Los valores CCS obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Una temperatura de calcinación creciente va acompañada por un aumento de resistencia. Un contenido de Al₂O₃ mayor da como resultado valores de resistencia mayores.

Ejemplo 3: Influencia en la cantidad de óxido de magnesio sobre la resistencia de los hormigones refractarios.

40 Preparaciones que tienen el mismo componente particulado se preparan como en el Ejemplo 1 para los experimentos. La dispersión 1 se utiliza como aglomerante. La cantidad añadida es 3% en peso.

Para controlar el proceso de coagulación, se utilizan 1 y 2% en peso de un polvo fino de MgO (magnesia cáustica). El requerimiento de agua de complemento es virtualmente idéntico en las ambas mezclas y es aproximadamente 10% en peso.

45 El secado de las preparaciones que se han vertido en moldes y la calcinación subsiguiente se llevan a cabo como se describe en el Ejemplo 2. Los valores CCS obtenidos se muestran en la Tabla 4.

50 Los resultados obtenidos demuestran que una adición mayor de magnesia cáustica en la región de las temperaturas de calcinación bajas no tiene influencia relevante alguna sobre la resistencia de los hormigones refractarios combinados por medio de la dispersión 1. Después de calcinar a 1500°C, un contenido mayor de MgO mejora la resistencia del material.

Ejemplo 4: Influencia de la naturaleza del coagulador MgO sobre el tiempo de fraguado y la resistencia de los hormigones refractarios.

Preparaciones que tienen el mismo componente particulado se preparan como en el Ejemplo 1 para los experimentos. Como aglomerante se utiliza la dispersión 1. La cantidad añadida es 5% en peso.

- 5 Para controlar el proceso de coagulación de la difusión, se utiliza 5% en peso de un polvo de MgO en la forma de una magnesia cáustica y un MgO sinterizado fino (< 0,1 mm). El requerimiento de agua de complemento es virtualmente idéntico en ambas mezclas y es aproximadamente 10% en peso.

El secado de las preparaciones que se han vertido en moldes y la calcinación subsiguiente se llevan a cabo como se describe en el Ejemplo 2. Los valores CCS obtenidos se muestran en la Tabla 5.

- 10 Los datos de la Tabla 5 demuestran que, comparado con la magnesia cáustica, el MgO sinterizado menos reactivo aumenta significativamente el tiempo de fraguado. Los valores de resistencia para los especímenes de test que contienen MgO sinterizado son menores comparados con los que contienen magnesia cáustica. Los resultados demuestran la posibilidad de controlar el proceso de fraguado por medio de la naturaleza del coagulador MgO.

Ejemplo Comparativo 5: Influencia del tipo del aglomerante Al_2O_3 particulado muy finamente

- 15 Preparaciones que tienen el mismo componente particulado se preparan como en el Ejemplo 1 para los experimentos. Como aglomerantes, se hace uso de las dispersiones Nyacol AL 20 (20% en peso de materia seca) y DISPERAL HP 14/2 (25% de materia seca). Ambas dispersiones se añaden en cantidades de 3% en peso, basadas en el componente particulado. Para controlar el proceso de coagulación, se utiliza 3% en peso, basado en el componente finamente particulado, de polvo fino de MgO (magnesia cáustica). El requerimiento de agua de complemento es virtualmente idéntico en todas las preparaciones y es aproximadamente 9% en peso.

Las preparaciones que se han vertido en moldes se secan como se describe en el Ejemplo 1. Algunos de los especímenes de test secados se someten a calcinación a 1500°C con un tiempo de retención de 2 horas en cada caso.

- 25 La determinación CCS se llevó a cabo sobre los especímenes de test secados y calcinados. Los valores CCS obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Comparados con las dispersiones 1, 2, y 3, DISPERAL HP 14/2 y Nyacol AL 20 exhiben valores de resistencia satisfactorios pero significativamente menores que las dispersiones particularmente preferidas, tanto después de secado como después de calcinación a 1500°C.

Ejemplo 6: Uso de dispersión de Al_2O_3 para producir hormigones refractarios de MgO

- 30 Las preparaciones según la invención para producir un hormigón refractario de MgO se obtienen por mezcla de un componente particulado que comprende MgO sinterizado 0,5-1 (50% en peso) un MgO sinterizado < 0,125 mm (30% en peso) y un MgO sinterizado < 63 μm (20% en peso), basado en cada caso en el componente particulado, con 3% en peso, basado en el componente particulado total, de dispersión 1 y agua de complemento.

- 35 Adicionalmente, se añade 0,4% en peso de un plastificante para el propósito de reducir el requerimiento de agua de complemento. El requerimiento de agua de complemento es aproximadamente 10% en peso.

Para controlar el proceso de coagulación y por tanto el comportamiento de fraguado, se utiliza polvo fino de MgO (magnesia cáustica, 1% en peso).

- 40 Después de la preparación de la mezcla, la misma se vierte en moldes y se deja reposar a la temperatura ambiente en una atmósfera húmeda. Después del fraguado, los especímenes de test solidificados se secan a 110°C durante 24 horas. Después del secado, no pudo encontrarse grieta alguna que indicara un proceso de hidratación del MgO. Algunos de los especímenes de test secados se someten a calcinación a 1500°C con un tiempo de retención de 2 horas.

Se lleva a cabo una determinación de la CCS sobre los especímenes de test secos. Los valores CCS obtenidos se muestran en la Tabla 7.

- 45 Los datos de la Tabla 7 demuestran que puede utilizarse una preparación conforme a la invención para producir hormigones refractarios de MgO que están exentos de aglomerantes convencionales.

Ejemplo 8: Influencia sobre la resistencia de ladrillos de espinela que utilizan como aglomerante particulado muy fino

- 50 Se obtienen preparaciones conforme a la invención por mezcladura de aluminato de magnesio y 0,2, 0,5 y 1,0% en peso de AEROXIDE Alu C. La Tabla 8 muestra el aumento relativo en CCS. Puede verse que una parte creciente del aglomerante particulado muy fino aporta resistencia adicional a los ladrillos de espinela, alcanzando un óptimo a aproximadamente 0,5% en peso.

La preparación conforme a la invención hace posible producir productos refractarios no conformados (composiciones de apisonado, hormigones refractarios que fluyen sin ayuda) y productos conformados (ladrillos, piezas acabadas) que tienen propiedades significativamente mejoradas (mejores propiedades mecánicas, mejor resistencia a las escorias).

- 5 En la producción del cuerpo crudo, la reducción en el requerimiento de agua de complemento es ventajosa, mientras que el cuerpo crudo propiamente dicho tiene las ventajas de estabilidad satisfactoria en los bordes después de conformación y comportamiento de secado mejorado.

Los productos refractarios obtenidos por medio de la preparación de la invención exhiben densidades de materiales altas y como resultado susceptibilidad de sinterización, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión mejoradas.

- 10 Los aglomerantes particulados muy finamente presentes en la preparación de la invención sirven como aglomerante permanente sin laguna de resistencia para productos refractarios conformados sea solos o en combinación con aglomerantes tradicionales, tanto orgánicos como inorgánicos.

Los aglomerantes particulados muy finamente presentes en la preparación de la invención sirven como aglomerante permanente sin laguna de resistencia para productos refractarios no conformados, en particular para composiciones y hormigones que tienen un contenido bajo de cemento o están exentos de cemento, son bajos en aglomerantes inorgánicos o están exentos de aglomerantes inorgánicos y/o son bajos en aglomerantes orgánicos o están exentos de aglomerantes orgánicos.

- 15

Tabla 1: Composición y valores analíticos de las dispersiones de óxido de aluminio

Dispersión	Contenido de sólidos	pH ^{a)}	Viscosidad	Diámetro medio del agregado
	% en peso		mPas ^{b)}	µm
1	60	6 - 9	≤ 2000	0,08
2	30	3 - 5	≤ 2000	0,14
3	40	3 - 5	≤ 1000	0,12

a) basado en EN ISO 787-9;
b) medida de acuerdo con DIN EN ISO 3219 como una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹/23°C.

20

Tabla 2: composición y propiedades de las preparaciones del Ejemplo 1

Aglomerante	Agua	Plastificantes ²⁾	MgO ³⁾	Tiempo de fraguado	CCS ⁴⁾
	% en peso	% en peso	% en peso	min	MPa
Dispersión 1	9	en peso	5	10	11
Dispersión 2	9	1	1	15	3,6
Dispersión 3	9,5	1	1	35	4,5

1) Ejemplo comparativo; 2) Ratio de 3:1 de Alúmina Dispersante ADW a Alúmina Dispersante ADS;
3) Agente coagulante; 4) Resistencia a la compresión en frío (DIN EN 9935).

Tabla 3: Valores CCS de los especímenes de test que tienen cantidades diferentes de óxido de aluminio añadido

25

Cantidad de dispersión 1 añadida	Igual a una cantidad de aglomerante particulado muy finamente	110°C	700°C	1500°C
2 % en peso	1,2 % en peso	3,0	4,1	56,2
3 % en peso	1,8 % en peso	4,9	6,5	78,7

5 % en peso	3 % en peso	7,9	9,4	75,0
-------------	-------------	-----	-----	------

Tabla 4: Valores CCS de los especímenes de test que tienen cantidades diferentes de magnesia cáustica añadida

Cantidad de MgO añadida	CCS (MPa)		
	110°C	700°C	1500°C
1	4,4	5,3	64,1
2	4,9	6,5	78,7

5 **Tabla 5: Tiempo de fraguado y valores CCS de los especímenes de test que tienen adiciones de MgO diferentes**

Agente coagulante	Tiempo de fraguado (min)	CCS (MPa)		
		110°C	700°C	1500°C
Magnesia cáustica	10	11	12,4	79,6
MgO sinterizado < 0,1 mm	370	7,7	7,9	57,0

Tabla 6: Valores CCS de los especímenes de test que tienen dispersiones diferentes (Ejemplos Comparativos)

Dispersión	CCS (MPa)	
	110°C	1500°C
DISPERAL HP14/2	1,5	20,9
Nyacol AL 20	2,6	23,4

10

Tabla 7: Valores CCS de los especímenes de test de un hormigón refractario de MgO

Material	CCS (MPa)	
	110°C	1500°C
Hormigón refractario de MgO	5,1	45,7

Tabla 8: Influencia sobre la resistencia de los ladrillos de espinela

AEROXIDE Alu C [% en peso]	CCS relativa [%]
0	100
0,2	119,4
0,5	120,8
1,0	118,3

15

REIVINDICACIONES

1. Preparación para producción de materiales refractarios, caracterizada por que comprende
 - un componente refractario particulado que tiene un diámetro medio de partícula de $> 0,3 \mu\text{m}$ y
 - 0,1 a 3% en peso de un aglomerante particulado muy finamente que tiene un diámetro medio de partícula de 10 nm a $0,3 \mu\text{m}$ seleccionado del grupo constituido por óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio y/u óxidos mixtos de los óxidos arriba mencionados,
 - 0 a 5% en peso de un aglomerante inorgánico,
 - 0 a 5% en peso de un aglomerante de fraguado hidráulico,
 - 0 a 5% en peso de un aglomerante orgánico, exento de sílice,
 - 3 a 15% en peso de agua, en donde
 - la proporción del componente refractario particulado es igual a 100 y los porcentajes de los materiales adicionales en la preparación están basados en el componente particulado, en donde el aglomerante particulado muy finamente es un aglomerante particulado producido pirogénicamente.
2. Preparación conforme a la Reivindicación 1, caracterizada por que la suma de componente particulado y aglomerante particulado producido pirogénicamente es al menos 70% en peso, basada en la cantidad total de la preparación.
3. Preparación conforme a la Reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que el aglomerante particulado producido pirogénicamente es óxido de aluminio o dióxido de titanio o dióxido de circonio.
4. Preparación conforme a cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el aglomerante particulado producido pirogénicamente tiene un diámetro medio de partícula de 40 a 300 nm.
5. Preparación conforme a cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el componente refractario particulado es uno o más compuestos seleccionados del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de magnesio, aluminato de magnesio, dióxido de circonio, óxido de calcio, dióxido de silicio, silicato de magnesio, silicato de calcio, silicato de circonio, mullita, aluminato de calcio, carburo de silicio, nitruro de silicio, SiALON, nitruro de aluminio, oxinitruro de aluminio y óxido de cromo.
6. Proceso para preparar la preparación conforme a cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el componente refractario particulado y el aglomerante particulado producido pirogénicamente se mezclan en presencia de agua y aglomerantes inorgánicos de fraguado hidráulico y/o aglomerantes orgánicos exentos de silicio.
7. Proceso conforme a la Reivindicación 6, caracterizado por que el aglomerante particulado producido pirogénicamente se añade en la forma de una dispersión acuosa.
8. Proceso conforme a la Reivindicación 7, caracterizado por que la dispersión acuosa contiene aditivos para ajuste del pH o para aumento del potencial zeta.
9. Proceso conforme a la Reivindicación 7 u 8, caracterizado por que la dispersión acuosa tiene un contenido de aglomerante particulado producido pirogénicamente de al menos 15% en peso.
10. Proceso para producir un cuerpo crudo, caracterizado por que la preparación conforme a cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5 se consolida a temperaturas que van desde 10 a 50°C y subsiguientemente a temperaturas de $> 50^{\circ}\text{C}$ a 200°C por secado y/o por adición de un agente coagulante.
11. Proceso conforme a la Reivindicación 10, caracterizado por que la proporción de agente coagulante es de 0,05 a 10% en peso, basado en la preparación.
12. Proceso conforme a la Reivindicación 10 u 11, caracterizado por que el agente coagulante es óxido de magnesio.