

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 077**

51 Int. Cl.:

C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/653 (2006.01)
C04B 35/14 (2006.01)
C04B 35/043 (2006.01)
C04B 35/103 (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/632 (2006.01)
C04B 35/66 (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2015** **E 15167428 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017** **EP 3093305**

54 Título: **Relleno para la fabricación de un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono, procedimiento para fabricar un cuerpo verde de este tipo así como un cuerpo verde fabricado por ello**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2017

73 Titular/es:
**REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH & CO. KG (100.0%)
Wienerbergstrasse 11
1100 Wien, AT**

72 Inventor/es:
**PUCHLEITNER, RAINER;
RIESS, GISBERT;
KERN, WOLFGANG;
DEUTSCH, GÜNTER;
HEID, STEFAN;
MICHELITSCH, ANDREAS y
KÖHLER, JOACHIM**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 644 077 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

- 5 Relleno para la fabricación de un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono, procedimiento para fabricar un cuerpo verde de este tipo así como un cuerpo verde fabricado por ello
- 10 La invención se refiere a un relleno para la fabricación de un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono, un procedimiento para fabricar un cuerpo verde de este tipo así como un cuerpo verde fabricado por un procedimiento de este tipo.
- 15 El término «producto refractario» en el sentido de la invención hace referencia especialmente a productos cerámicos refractarios con una temperatura de utilización por encima de 600 °C y preferentemente a materiales refractarios de acuerdo con la norma DIN 51060, así, materiales con un punto en la escala de Seger mayor de SK17. El cálculo del punto en la escala de Seger puede realizarse especialmente de acuerdo con la norma DIN EN 993-12.
- 20 Un relleno hace referencia de manera conocida a una composición de uno o varios componentes por la que mediante un tratamiento térmico, especialmente mediante una cocción, puede fabricarse un producto refractario.
- También se conocen productos refractarios en forma de productos refractarios unidos por carbono. En tales productos refractarios unidos por carbono predomina una unión de carbono a través de la que están unidas entre sí las materias primas refractarias del producto.
- 25 Los productos refractarios unidos por carbono se producen a partir de rellenos que comprenden al menos una materia prima refractaria así como al menos un soporte de carbono como componente. En el caso de una exposición a la temperatura de un relleno de este tipo, el carbono del soporte de carbono conforma una unión de carbono a través de la que se unen entre sí las materias primas refractarias.
- 30 Aparte de eso, los componentes esenciales de un relleno para fabricar un producto refractario unido por carbono son, además de al menos una materia prima refractaria y el al menos un soporte de carbono, al menos un aglutinante que confiere una resistencia suficiente al relleno moldeado sin cocer. Además, el relleno puede comprender otros componentes, por ejemplo, antioxidantes en forma de polvos metálicos de aluminio o silicio, para suprimir una oxidación del carbono.
- 35 Rellenos unidos a través de un aglutinante, moldeados y sin cocer también se denominan cuerpos verdes. La unión de carbono para conformar el producto refractario unido por carbono a partir de un cuerpo verde de este tipo se conforma, por regla general, solamente en el uso operativo de este cuerpo verde a temperaturas predominantes ahí.
- 40 Como aglutinante para rellenos para fabricar cuerpos verdes de los que a continuación puede fabricarse un producto refractario unido por carbono mediante la exposición a temperaturas, también se usa especialmente resina sintética, especialmente, por ejemplo, en forma de novolacas. Puesto que las novolacas son sólidas a temperatura ambiente, el uso de novolacas como aglutinante puede realizarse de dos maneras: por una parte, en forma disuelta, aplicando especialmente disolvente orgánico, o en forma de polvo como la denominada resina en polvo. También es posible fundir la novolaca a temperaturas en el intervalo de 70 °C y 100 °C y procesar el relleno amasado con la novolaca fundida en el funcionamiento en caliente.
- 45 El manejo de tales novolacas disueltas en disolventes orgánicos no está exento de problemas, puesto que numerosos de los disolventes usados, por ejemplo, son perjudiciales para la salud. Siempre que se use novolaca como resina en polvo, no se puede conseguir por regla general ninguna resistencia en verde suficiente por el uso de solo una tal resina en polvo. Finalmente, también resulta especialmente difícil el uso de la novolaca en el funcionamiento en caliente porque, por regla general, la resina que va a reticularse es difícil de manejar tanto en el
- 50 cuerpo verde como en las unidades usadas para la fusión.
- 55 La invención se basa en el objetivo de fabricar un relleno para la fabricación de un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono por el que resulta especialmente sencillo fabricar un cuerpo verde de este tipo. Especialmente, el relleno debería estar confeccionado de tal manera que este comprenda un aglutinante que confiera una buena resistencia en verde al cuerpo. Aparte de eso, el relleno o el aglutinante del relleno debería poder manejarse de manera muy sencilla, especialmente también en las unidades usadas para un procesamiento del relleno. Aparte de eso, el aglutinante usado para el relleno debería estar lo más exento posible de sustancias perjudiciales para la salud.
- 60 Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición un procedimiento para fabricar un cuerpo verde a partir de un relleno de este tipo.
- Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición un cuerpo verde que puede fabricarse por un procedimiento de este tipo.
- 65 Para conseguir el objetivo, de acuerdo con la invención, se pone a disposición un relleno para la fabricación de un

cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono, que comprende los siguientes componentes:

al menos una materia prima refractaria;
al menos un soporte de carbono; así como

5 al menos un aglutinante, que comprende una resina así como al menos un iniciador, que inicia una reacción de curado de la resina por radiación ionizante.

10 Sorprendentemente, de acuerdo con la invención, se comprobó que los objetivos anteriormente mencionados pueden conseguirse mediante un relleno de este tipo de acuerdo con la invención. A este respecto, sorprendentemente, se comprobó que a partir de un relleno de acuerdo con la invención puede fabricarse un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono, al irradiarse el relleno de acuerdo con la invención por radiación ionizante.

15 En este aspecto, el aglutinante presenta al menos un iniciador, que inicia una reacción de curado de la resina por radiación ionizante.

20 El aglutinante del relleno de acuerdo con la invención, especialmente, por ejemplo, un aglutinante a base de resina epoxi o resina de acilato del relleno de acuerdo con la invención, no debe amasarse, por eso, con disolventes orgánicos que podrían presentar sustancias perjudiciales para la salud. Aparte de eso, el relleno de acuerdo con la invención es especialmente sencillo de manejar. Así, la polimerización de la resina del aglutinante y, con ello, el curado del relleno para dar lugar a un cuerpo verde puede iniciarse en un momento deseado de manera muy sencilla por que el relleno de acuerdo con la invención se somete a una radiación ionizante tal que el iniciador inicia una reacción de curado de la resina.

25 De acuerdo con la invención, se comprobó que, durante el curado del aglutinante del relleno de acuerdo con la invención, a causa de las temperaturas predominantes a este respecto, que son menores que en los aglutinantes usados de acuerdo con el estado de la técnica, se producen tensiones esencialmente menores en el cuerpo verde que en aquellos cuerpos verdes que se producen de acuerdo con el estado de la técnica. En este aspecto, se comprobó que los productos refractarios unidos por carbono fabricados a partir de cuerpos verdes que están fabricados por un relleno de acuerdo con la invención presentan mejores propiedades refractarias que aquellos productos que se producen a partir de cuerpos verdes de acuerdo con el estado de la técnica. Especialmente, la resistencia de productos que están fabricados a base de un relleno de acuerdo con la invención es, por regla general, mejor que la resistencia de productos que están fabricados por rellenos según el estado de la técnica.

35 Aparte de eso, de acuerdo con la invención, se comprobó que el curado del aglutinante por la polimerización de la resina, especialmente de una resina epoxi o de una resina de acrilato, progresa especialmente más rápido que la reticulación en aglutinantes que se usan el estado de la técnica para rellenos genéricos. Esto resulta especialmente muy ventajoso desde el punto de vista de la tecnología de procesos.

40 El documento WO 2007/111607 A1 revela una mezcla de adhesivo/selladura curable por radiación, que comprende una resina de barrera/caucho curable por radiación, un diluyente de resina curable por radiación y un sistema fotoiniciador, que comprende uno o varios fotoiniciadores y opcionalmente uno o varios fotosensibilizadores. El documento WO 97/05172 A1 describe una composición de mezcla de sistema de resina epoxi endurecida, que comprende una resina epoxi, un iniciador catiónico así como una sustancia endurecedora, pudiendo comprender la composición, aparte de eso, carbono, grafito, vidrio, aramida, polietileno, arcilla, minerales, partículas de vidrio, partículas de sílice, partículas de alúmina, polvo de aluminio y mezclas de los mismos. La publicación de S. Alessi *et al.*: «Ionizing radiation induced curing of epoxy resin for advanced composite matrices» (Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 236 (2005) 23 de mayo de 2005, páginas 55-60) se ocupa de la cuestión de hasta qué punto las condiciones de proceso, especialmente en cuanto a la concentración del fotoiniciador y de la dosis de radiación repercuten en el curado de un sistema de resina epoxi curable por radiación. El documento EP 2 537 873 A1 revela distintos compuestos metálicos como iniciadores para sistemas de resina epoxi. Vincent J. Lopata *et al.*: «Electron-beam-curable epoxy resins for the manufacture of high-performance composites» (Radiation Physics and Chemistry, vol. 56, 1 de enero de 1999, páginas 405-415, Canadá) describen distintos sistemas de resina epoxi curables por radiación.

55 En principio, el relleno de acuerdo con la invención puede usarse para fabricar cualquier producto refractario unido por carbono. En este sentido, el relleno de acuerdo con la invención puede comprender una o varias materias primas refractarias que, de acuerdo con el estado de la técnica, están presentes en rellenos para fabricar productos refractarios unidos por carbono. En este aspecto, el relleno puede comprender, por ejemplo, una o varias materias primas naturales o sintéticas que, de acuerdo con el estado de la técnica, se usan para fabricar productos refractarios unidos por carbono, especialmente, por ejemplo, una o varias materias primas a base de uno o varios de los siguientes óxidos: MgO, Al₂O₃, SiO₂ o ZrO₂. En este aspecto, la al menos una materia prima refractaria puede estar formada, por ejemplo, a partir de una o varias de las siguientes materias primas: magnesia sinterizada, magnesia fundida, corindón sinterizado, corindón fundido, bauxita, espinela, alúmina calcinada, cuarzo o zircón.

65

El relleno de acuerdo con la invención puede presentar una materia prima refractaria, por ejemplo, en el intervalo del 60 al 98 % en masa, así, por ejemplo, también en un porcentaje de materia prima refractaria de al menos el 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78 u 80 % en masa y, por ejemplo, también en un porcentaje de materia prima refractaria de como máximo el 97, 96 o 95 % en masa.

5 En el caso concreto, siempre que no se indique lo contrario, todas las indicaciones aquí proporcionadas son en % en masa en cada caso con respecto a la masa del respectivo componente con respecto a la masa total del relleno de acuerdo con la invención.

10 Siempre que el relleno de acuerdo con la invención sirva para la fabricación de un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono en forma de un producto de magnesia-carbono, la al menos una materia prima refractaria puede estar formada, por ejemplo, a partir de una o varias de las siguientes materias primas: magnesia fundida o magnesia sinterizada.

15 Siempre que el relleno de acuerdo con la invención sirva para la fabricación de un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono en forma de un producto de alúmina-magnesia-carbono, la al menos una materia prima refractaria puede estar formada, por ejemplo, a partir de una o varias de las siguientes materias primas: magnesia fundida, magnesia sinterizada, corindón fundido, corindón sinterizado, bauxita, espinela o alúmina calcinada.

20 En el caso del al menos un soporte de carbono, puede tratarse de uno o varios soportes de carbono que se utilizan regulamente en rellenos para fabricar un producto refractario unido por carbono de acuerdo con el estado de la técnica, así, por ejemplo, de al menos una de las siguientes materias primas: grafito o negro de humo.

25 El relleno de acuerdo con la invención puede presentar soporte de carbono, por ejemplo, en un porcentaje en el intervalo del 1 al 30 % en masa, así, por ejemplo, también en un porcentaje de al menos el 2, 3, 4 o 5 % en masa y, por ejemplo, también en un porcentaje de como máximo el 28, 26, 24, 22, 20, 19, 18, 17, 16 o 15 % en masa.

30 De acuerdo con la invención, el relleno de acuerdo con la invención comprende al menos un aglutinante que comprende una resina así como al menos un iniciador, siendo el iniciador uno tal que inicia una reacción de curado de la resina por radiación ionizante.

35 La resina del aglutinante puede ser resinas curables por radicales como, por ejemplo, resinas de acrilato, o resinas curables iónicamente como, por ejemplo, resinas de éter vinílico o resinas epoxi.

40 Siempre que estén previstas resinas curables por radicales, preferentemente está previsto como iniciador uno tal que genera radicales por radiación ionizante y, con ello, inicia la reacción de curado de la resina. A este respecto, por los radicales liberados se pone en marcha una reacción en cadena de la resina tal que esta polimeriza y, a este respecto, cura.

45 Siempre que estén previstas resinas curables iónicamente, preferentemente está previsto como iniciador uno tal que libera protones por radiación ionizante y, con ello, inicia la reacción de curado de la resina. A este respecto, por los protones liberados se pone en marcha una reacción en cadena de la resina tal que esta polimeriza y, a este respecto, cura.

De acuerdo con la invención, también puede estar previsto que el aglutinante comprenda distintas resinas o iniciadores, estando presente al menos una tal resina y al menos un iniciador de este tipo en los que, por la radiación ionizante del iniciador, se inicie una reacción de curado de la resina.

50 El relleno de acuerdo con la invención puede presentar un aglutinante, por ejemplo, en un porcentaje en el intervalo del 0,5 al 10 % en masa, así, por ejemplo, también en un porcentaje de al menos el 0,6 % en masa, el 0,7 % en masa, el 0,8 % en masa, el 0,9 o el 1 % en masa y, por ejemplo, también en un porcentaje de como máximo el 9, 8, 7, 6 o 5 % en masa. Preferentemente, el aglutinante está compuesto exclusivamente de resinas e iniciadores de acuerdo con la invención.

55 La resina que comprende el aglutinante presenta grupos terminales adecuados para la polimerización como, por ejemplo, grupos terminales epoxi o de éter vinílico. Siempre que como resina esté presenta una resina epoxi, esta presenta grupos epoxi catiónicamente polimerizables. Por la exposición a un iniciador adecuado, que durante la exposición a la radiación ionizante libera iones H⁺ o protones, a radiación ionizante, puede curarse por ello una resina catiónicamente polimerizable, como resina epoxi. Los grupos epoxi se inician con ello, y se produce además una reacción de crecimiento de cadena (propagación), reaccionando consigo mismos los grupos epoxi de la resina epoxi hasta que este proceso de curado se detiene por vitrificación progresiva. Esta polimerización catiónica o reacción en cadena, que también progresa sin la actuación adicional de estímulos externos, especialmente también sin radiación ionizante adicional, también se denomina en estado de la técnica «curado oscuro» («dark cure»).

65

En el caso de la resina del aglutinante en forma de una resina epoxi, puede tratarse, en principio de cualquier resina epoxi o de una resina funcionalizada con grupos epoxi que contiene grupos epoxi catiónicamente polimerizables. Más preferentemente, en el caso de la resina epoxi, se trata de una novolaca epoxi. Especialmente, puede estar prevista una resina epoxi que presente al menos una de las siguientes propiedades:

- 5
- al menos dos grupos epoxi;
 - anillos aromáticos;
 - masa molar escasa.

10 La ventaja de los al menos dos grupos epoxi o de los anillos aromáticos se encuentra especialmente en un curado rápido de la resina. La ventaja de la masa molecular escasa se encuentra en que el aglutinante puede estar presente de manera líquida.

15 A la resina epoxi también pueden estar añadidos denominados diluyentes reactivos («reactive diluents»), que disminuyen la viscosidad de la resina epoxi y, durante el curado, participan en la polimerización o reacción de curado.

20 Por el estado de la técnica ya se conoce confeccionar una resina epoxi catiónicamente polimerizable en combinación con un fotoiniciador e iniciar el curado de la resina epoxi por que el fotoiniciador se expone a radiación ionizante. A partir de esta consideración esencial, en el aglutinante del relleno de acuerdo con la invención también está presente una resina epoxi, además de un fotoiniciador de este tipo que libera protones por radiación ionizante, para iniciar una polimerización de la resina epoxi con la acción de radiación ionizante.

25 Siempre que como iniciador esté previsto un iniciador tal que libere protones por radiación ionizante, en el caso del iniciador se trata de un iniciador catiónico que libera protones o iones H⁺ por radiación ionizante. En este aspecto, en el caso del iniciador, se trata especialmente de un fotoiniciador, especialmente de un fotoiniciador catiónico. Más preferentemente, en el caso del iniciador del aglutinante del relleno de acuerdo con la invención, que libera protones por radiación ionizante, se trata al menos de una sal de onio, por ejemplo, al menos de una de las siguientes sales de onio: sal de oxonio, sal de sulfonio, sal de diaconio, sal de fosfonio, sal de arsonio, sal de amonio o una sal de halonio como, por ejemplo, sal de bromonio o sal de yodonio. A este respecto, están seleccionadas respectivamente aquellas de estas sales que liberan protones o iones H⁺ durante la irradiación con radiación ionizante.

30

Siempre que en el aglutinante esté presente un iniciador en forma de una sal de onio, en principio el anión puede seleccionarse libremente, pudiendo estar seleccionado este anión, por ejemplo, del grupo que consta de hexafluoroantimoniato (SbF₆⁻), pentafluorofenilborato (B[C₆F₅]₄⁻), hexafluoroarseniato (AsF₆⁻), hexafluorofosfato (PF₆⁻), tetrafluoroborato (BF₄⁻), trifluorometanosulfonato (CF₃SO₃⁻) o [3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato (B[C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻) y mezclas de los mismos.

35

Más preferentemente, como iniciador puede estar presente una sal de onio que esté seleccionada del siguiente grupo: sal de diarylyodonio o sal de triarilsulfonio. Más preferentemente, estas sales pueden presentar un anión en forma de hexafluoroantimoniato.

40

En el aglutinante, el iniciador, especialmente siempre que este esté presente en forma de las sales de onio reveladas aquí, puede estar presente, por ejemplo, en un porcentaje del 0,1 al 30 % en masa, con respecto a la masa total del aglutinante, así, por ejemplo, también en un porcentaje de al menos el 0,5 % en masa, el 1 % en masa, el 2 % en masa, el 3 % en masa, el 4 % en masa o el 5 % en masa y, por ejemplo, también en un porcentaje de como máximo el 28, 26, 24 o 20 % en masa. Los porcentajes en masa restantes del aglutinante se absorben respectivamente por la resina de acuerdo con la invención, especialmente una resina epoxi.

45

Siempre que el aglutinante comprenda resinas curables por radicales, está previsto como iniciador uno tal que genera radicales libres por radiación ionizante y, con ello, inicia la reacción de curado de la resina. A este respecto, por los radicales generados se pone en marcha una polimerización en cadena radical de la resina tal que esta polimeriza y, a este respecto, cura.

50

Siempre que en el aglutinante del relleno de acuerdo con la invención estén presentes «resinas curables por radicales», se entienden por esto, de acuerdo con la invención, los monómeros u oligómeros que pueden hacerse reaccionar por homopolimerización o copolimerización de tal manera que estos forman la resina en cuestión por polimerización en cadena radical.

55

Como resina curable por radicales, el aglutinante puede presentar, por ejemplo, una o varias de las siguientes resinas: resina de acrilato, resina de éster vinílico, resina alquídica, resina de poliéster, resina de metacrilato y resina de silicona funcionalizada. En este aspecto, el aglutinante puede presentar los monómeros u oligómeros que pueden reticularse o curarse para dar lugar a estas resinas. En este aspecto, puede recurrirse a los monómeros u oligómeros conocidos para ello por el estado de la técnica.

60

Más preferentemente, la resina curable por radicales está presente como resina de acrilato.

65

Por ejemplo, el aglutinante para la polimerización de resina de acrilato puede presentar al menos uno de los monómeros: ácido acrílico, ácido metacrílico o sus ésteres. Aparte de eso, el aglutinante puede contener, por ejemplo, al menos uno de los siguientes monómeros: estireno, butadieno o acrilonitrilo. El aglutinante también puede contener compuestos multifuncionales, por ejemplo, diacrilato de hexanodiol, tetraacrilato de pentaeritrol, triacrilato de pentaeritrol o triacrilato de trimetilolpropano. Tales compuestos multifuncionales pueden representar el propio aglutinante, o incluso, por ejemplo, estar añadidos a una resina de acrilato como diluyente reactivo («reactive diluent»).

Siempre que como iniciador esté previsto un iniciador tal que libera radicales libres por radiación ionizante, en el caso del iniciador se trata de un iniciador radical o un iniciador de radicales. En este aspecto, en el caso del iniciador, se trata especialmente de un fotoiniciador radical. Por ejemplo, el iniciador radical del aglutinante del relleno de acuerdo con la invención, que genera radicales libres por radiación ionizante, puede estar seleccionado del siguiente grupo: cetonas aromáticas-alifáticas, cetonas completamente aromáticas, óxidos de fosfina sustituidos, compuestos peroxo y compuestos diazo.

Más preferentemente, el iniciador radical del aglutinante del relleno de acuerdo con la invención puede estar seleccionado del siguiente grupo: 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, benzofenona, (2,4,6-trimetilbenzoil) fenilfosfinato de etilo, óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)-difenilfosfina, peróxido de dibenzoilo y azo-bis-(isobutironitrilo).

En el aglutinante, el iniciador radical puede estar presente, por ejemplo, en un porcentaje del 0,1 al 30 % en masa, con respecto a la masa total del aglutinante, así, por ejemplo, también en un porcentaje de al menos el 0,5 % en masa, el 1 % en masa, el 2 % en masa, el 3 % en masa, el 4 % en masa o el 5 % en masa y, por ejemplo, también en un porcentaje de como máximo el 28, 26, 24 o 20 % en masa. Los porcentajes en masa restantes del aglutinante se absorben respectivamente por la resina de acuerdo con la invención, por ejemplo, una resina de acrilato.

Como otros componentes, el relleno de acuerdo con la invención puede presentar uno o varios antioxidantes, especialmente antioxidantes que pueden presentar rellenos para fabricar productos refractarios unidos por carbono según el estado de la técnica, así, por ejemplo, uno o varios de los siguientes antioxidantes: polvo de aluminio, polvo de silicio, polvo de aleaciones de aluminio-magnesio, carburo o boruro.

El relleno de acuerdo con la invención presenta antioxidantes correspondientes, por ejemplo, en un porcentaje por debajo del 2 % en masa, así, por ejemplo, también en un porcentaje por debajo del 1 % en masa. Por ejemplo, el relleno puede presentar antioxidantes en un porcentaje de al menos el 0,1 % en masa, así, por ejemplo, también en un porcentaje de al menos el 0,5 % en masa.

De acuerdo con la invención, se ha comprobado que la reacción en cadena de polimerización de la resina, especialmente siempre que esta esté presente en forma de una resina epoxi o resina de acrilato, puede reaccionar de manera muy sensible a otros componentes, de manera que, dado el caso, puede suprimirse la polimerización de la resina por otros componentes que están presentes en el relleno además de los componentes previstos de acuerdo con la invención. En este aspecto, de acuerdo con la invención, puede estar previsto que el relleno de acuerdo con la invención, además de los componentes revelados aquí, así, además de al menos una materia prima refractaria, al menos un soporte de carbono, al menos un aglutinante así como al menos un antioxidante, presente otros componentes en un porcentaje por debajo del 10 % en masa, especialmente en un porcentaje por debajo del 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 % en masa.

Especialmente, se ha comprobado que el relleno reacciona de manera muy sensible a la presencia de plásticos termoplásticos, elastómeros y plastificantes que están presentes en el relleno además de la resina. En este aspecto, puede estar previsto que la masa total de termoplásticos, elastómeros y plastificantes que están presentes en el relleno se encuentre por debajo del 3 % en masa, especialmente por debajo del 2, 1 o 0,5 % en masa.

El objeto de la invención también es un procedimiento para la fabricación de cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono que comprende las siguientes etapas:

poner a disposición el relleno de acuerdo con la invención aquí descrito;
exponer el relleno a una radiación ionizante tal que el iniciador inicia una reacción de curado de la resina, así, especialmente, el iniciador libera protones o radicales a través de los cuales la resina cura catiónicamente o por radicales.

Más preferentemente, el relleno se expone a una radiación ionizante en forma de rayos X o rayos gamma. Sorprendentemente, de acuerdo con la invención, se comprobó que la iniciación de la polimerización de la resina, especialmente una resina epoxi o resina de acrilato, puede provocarse de manera especialmente sencilla y fiable por que el relleno se expone a rayos X o rayos gamma. Tales rayos X o rayos gamma para la iniciar la polimerización de la resina también tiene especialmente la ventaja de que hoy en día los rayos X son relativamente sencillos de manejar y, por eso, también pueden usarse a escala industrial para curar el relleno de acuerdo con la invención. En este aspecto, de acuerdo con la invención, se comprobó que por los rayos X o rayos gamma puede llevarse a cabo

una polimerización de la resina de manera muy sencilla y rápida.

La exposición del relleno a rayos X o rayos gamma puede realizarse, por ejemplo, en una cámara de radiación cerrada, de manera que el entorno no se expone a rayos X o rayos gamma.

5 De acuerdo con la invención, se comprobó que el relleno para curar el aglutinante está expuesto especialmente a una dosis de radiación en el intervalo de 1 a 100 kGy y más preferentemente a una dosis de radiación en el intervalo de 7 a 40 kGy, así, por ejemplo, también a una dosis de radiación de al menos 15 kGy y, por ejemplo, también a una
10 dosis de radiación de como máximo 22 kGy. En el caso de una radiación del relleno con una tal dosis de radiación, se inicia de manera fiable una iniciación de la polimerización de la resina polimerizable catiónicamente o por radicales y está garantizado un curado fundamentalmente completo de la resina.

15 Preferentemente, el relleno se expone a una potencia de radiación en el intervalo de 1 a 7 kGy por minuto. A este respecto, la tasa de dosis en principio es arbitraria, pero puede encontrarse preferentemente en al menos 0,1 kGy/min.

20 En este sentido, el relleno se expone a rayos X con una tal potencia de radiación para introducir la dosis de radiación preferente anteriormente especificada en el relleno, por ejemplo, durante un período de tiempo en el intervalo de 20 s a 60 min, preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo de 2 a 30 min o de 3 a 20 min.

25 Según una forma de realización, puede estar previsto que a la etapa de la polimerización por exposición del relleno a una radiación ionizante siga una etapa de tratamiento posterior. En este aspecto, por ejemplo, puede estar previsto que el relleno se esponga a temperatura tras una polimerización completa de la resina. Puesto que, de acuerdo con la invención, se comprobó que por una tal exposición a temperatura de un relleno que sigue a la etapa de la
30 polimerización o curado de la resina puede conseguirse un aumento de la resistencia del cuerpo verde. En este aspecto, por ejemplo, puede estar previsto que el relleno, tras su exposición a radiación ionizante, se esponga a una temperatura en el intervalo de 50 a 200 °C, así, por ejemplo, también a una temperatura de al menos 60, el 70 u 80 °C y, por ejemplo, también a una temperatura de como máximo 180, 160, 140, 120 o 110 °C. Por ejemplo, el relleno puede exponerse a una temperatura de aproximadamente 90 °C.

Por ejemplo, el relleno puede exponerse a una tal temperatura en un horno.

35 El objeto de la invención también es un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono que está fabricado por el procedimiento de acuerdo con la invención.

Aquí, por un cuerpo verde, de acuerdo con el estado de la técnica, se denomina el relleno de acuerdo con la invención que está solidificado por el aglutinante curado, pero aún no presenta ninguna unión de carbono. Para conformar una tal unión de carbono, el cuerpo verde se somete a un tratamiento térmico posterior, especialmente con la utilización de acuerdo con lo determinado del cuerpo verde o del producto refractario unido por carbono
40 formado a partir de este.

Se explican con más detalle ejemplos de realización de la invención mediante los siguientes ejemplos de realización.

45 Todas las características de la invención, solas o en combinación, pueden estar combinadas entre sí a voluntad.

Ejemplo 1:

50 El relleno de acuerdo con la invención de acuerdo con el ejemplo de realización 1 contiene los componentes en los porcentajes en masa de acuerdo con la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Componente	Porcentaje [% en masa]
Magnesia fundida	88,5
Grafito	8,5
Aglutinante	3,0

55 De acuerdo con el ejemplo de realización 1, estaba presente una materia prima refractaria en forma de magnesia fundida. El tamaño de grano de la magnesia fundida se encontraba en el intervalo de más de 0 a 5 mm. La magnesia fundida presentaba un porcentaje de MgO del 98 % en masa y el 2 % de fases secundarias, especialmente en forma de CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃.

60 El soporte de carbono del relleno de acuerdo con el ejemplo de realización 1 estaba presente en forma de grafito con un porcentaje de carbono del 94 % en masa.

El aglutinante presentaba un porcentaje de resina en forma de epoxi-novolaca del 85 % en masa y un porcentaje de un iniciador en forma de sal de triarilsulfonio-hexafluoroantimoniato del 15 % en masa, en cada caso con respecto a

la masa total del aglutinante.

El relleno correspondientemente confeccionado se mezcló durante 10 minutos a una temperatura de 50 °C. A continuación se dejó reposar el relleno mezclado.

5

El relleno se moldeó a continuación por prensado para dar lugar a un cuerpo de moldeo y este cuerpo de moldeo se sometió a continuación a una dosis de radiación de 3,6 kGy. Por los rayos X, la sal de triarilsulfonio-hexafluoroantimoniato liberó protones que iniciaron una reacción en cadena de la epoxi-novolaca, polimerizando entre sí los grupos epoxi de la epoxi-novolaca hasta que la epoxi-novolaca se había curado completamente.

10

A continuación, se calentó un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono.

Este cuerpo verde se expuso a una temperatura de 90 °C en el contexto de una etapa de tratamiento posterior, mediante lo cual se mejoraron los valores de resistencia del cuerpo verde.

15

Ejemplo 2:

El relleno corresponde al ejemplo de realización 1 con la única diferencia de que el aglutinante presentaba un porcentaje de resina en forma de resina de acrilato, a saber, triacrilato de pentaeritritol (n.º de CAS 3524-68-3) del 85 % en masa y un porcentaje de un iniciador en forma de (2,4,6-trimetilbenzoil) fenilfosfinato de etilo del 15 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total del aglutinante.

20

El relleno correspondientemente confeccionado se mezcló durante 10 minutos a una temperatura de 50 °C. A continuación se dejó reposar el relleno mezclado.

25

El relleno se moldeó a continuación por prensado para dar lugar a un cuerpo de moldeo y este cuerpo de moldeo se sometió a continuación a una dosis de radiación de 3,6 kGy. Por los rayos X, el (2,4,6-trimetilbenzoil) fenilfosfinato de etilo generó radicales que iniciaron una reacción en cadena de la resina de acrilato, de manera que esta polimerizó y, a este respecto, curó completamente.

30

A continuación, se calentó un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono.

Este cuerpo verde se expuso a una temperatura de 90 °C en el contexto de una etapa de tratamiento posterior, mediante lo cual se mejoraron los valores de resistencia del cuerpo verde.

35

REIVINDICACIONES

1. Relleno para la fabricación de un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono, que comprende los siguientes componentes:
- 5
- 1.1 al menos una materia prima refractaria,
 - 1.2 al menos un soporte de carbono, así como
 - 1.3 al menos un aglutinante, que comprende
- 10
- 1.3.1 una resina así como
 - 1.3.2 al menos un iniciador que inicia una reacción de curado de la resina por radiación ionizante.
2. Relleno según la reivindicación 1, con un porcentaje de materia prima refractaria en el intervalo del 60 al 98 % en masa.
- 15
3. Relleno según al menos una de las reivindicaciones anteriores, con un porcentaje de aglutinante en el intervalo del 0,5 al 10 % en masa.
- 20
4. Relleno según al menos una de las reivindicaciones anteriores, con un aglutinante de una resina iónicamente curable y un fotoiniciador catiónico.
5. Relleno según al menos una de las reivindicaciones anteriores, con una resina iónicamente curable en forma de una resina epoxi.
- 25
6. Relleno según al menos una de las reivindicaciones anteriores, con un fotoiniciador catiónico en forma de una sal de onio.
7. Relleno según al menos una de las reivindicaciones anteriores, con un aglutinante a partir de una resina curable mediante radicales y un fotoiniciador radical.
- 30
8. Relleno según al menos una de las reivindicaciones anteriores, con una resina curable por radicales en forma de resina de acrilato.
9. Relleno según al menos una de las reivindicaciones anteriores, con un fotoiniciador radical seleccionado del grupo: benzofenona, óxidos de fosfina aromáticos, fosfonatos, peróxidos o compuestos azoicos.
- 35
10. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono, que comprende las siguientes etapas:
- 40
- 10.1 proporcionar un relleno según al menos una de las reivindicaciones anteriores;
 - 10.2 exponer el relleno a una radiación ionizante tal que el iniciador inicie una reacción de curado de la resina.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, exponiéndose el relleno a rayos X o rayos gamma.
- 45
12. Procedimiento según la reivindicación 11, exponiéndose el relleno a una dosis de radiación en el intervalo de 1 a 100 kGy.
13. Cuerpo verde para fabricar un producto refractario unido por carbono que está fabricado por un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 12.