

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 299**

51 Int. Cl.:

C04B 35/043 (2006.01)

C04B 35/103 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

C04B 35/638 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2014** **E 14187322 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017** **EP 3002265**

54 Título: **Relleno para producir un producto refractario de magnesia-carbono o un producto refractario de alúmina-magnesia-carbono, un procedimiento para producir un producto de este tipo, un producto de este tipo así como el uso de un producto de este tipo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2017

73 Titular/es:

**REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH & CO. KG (100.0%)
Wienerbergstrasse 11
1100 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**EBNER, CLEMENS;
NEUBAUER, BERND;
RIEF, ANDREAS;
TRUMMER, BERND y
MARANITSCH, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 647 299 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 producir un producto refractario de magnesia-carbono o un producto refractario de alúmina-magnesia-carbono, un procedimiento para producir un producto de este tipo, un producto de este tipo así como el uso de un producto de este tipo

10 La invención se refiere a un relleno para producir un producto refractario de magnesia carbono o un producto refractario de alúmina magnesia carbono, así como también a un procedimiento para producir un producto refractario de magnesia carbono o un producto refractario de alúmina magnesia carbono a partir del relleno.

15 Dentro de los alcances de la invención, la noción “producto refractario” se refiere en especial a productos cerámicos refractarios con una temperatura de utilización superior a los 600 °C y preferentemente a materiales refractarios de acuerdo con DIN 51060, por lo tanto, a materiales con un punto de caída de cono superior a SK17. La determinación del punto de caída de un cono puede tener lugar en especial de acuerdo con la norma DIN EN 993–12.

De manera conocida, la palabra “relleno” se refiere a una composición consistente en uno o varios componentes, mediante el que es posible producir un producto refractario por medio de un tratamiento térmico, es decir en especial mediante una cochura.

20 Los productos refractarios también son conocidos en forma de productos de magnesia carbono, que también lleva la denominación de productos de MgO–C, o de ladrillos de MgO–C, como también en forma de productos refractarios de alúmina magnesia carbono, que también se conocen como productos de AMC o ladrillos AMC. En el producto refractario de magnesia carbono cocido y en el producto de alúmina magnesia carbono predomina un compuesto de carbono, por intermedio del que los compuestos fundamentales del producto están unidos entre sí. En muchos
25 productos también se encuentra presente una mezcla de ligante carbono y agente aglutinante cerámico (denominados ladrillos de CBMC, ladrillos Ceramically Bonded MgO–C)). En comparación con los productos puros o con los productos de magnesia alúmina carbono puros, los productos de magnesia carbono y los productos de magnesia carbono se destacan por propiedades de desgaste mejorados, así como también una mejor resistencia frente a los cambios de temperatura. En la presente, los productos de magnesia carbono y los productos de alúmina
30 magnesia carbono se designan también conjuntamente con la denominación de “productos refractarios ligados mediante carbono”

35 Los productos refractarios ligados mediante carbono se producen a partir de rellenos, que abarcan componentes que contienen carbono, los que cuando un relleno de este tipo es expuesto a las sollicitaciones térmicas configuran una ligación de carbono.

40 Los componentes esenciales de un relleno para producir productos refractarios ligados mediante carbono, son, además de un componente fundamental, componentes de carbono en forma de por lo menos un portador de carbono, por ejemplo grafito, así como también por lo menos un componente de agente aglutinante, que otorga una resistencia suficiente al relleno no cocido. Además, el relleno puede comprender otros componentes, como por ejemplo agentes antioxidantes en forma de polvos metálicos de aluminio o silicio, a efectos de inhibir una oxidación del carbono.

45 En cuanto al componente fundamental de un relleno para producir un producto refractario de magnesia carbono se trata de un componente de magnesia en forma de por lo menos una materia prima basada en MgO, por ejemplo magnesia de sinterización o magnesia de fusión.

50 En cuanto a los componentes fundamentales de un relleno para producir un producto refractario de alúmina magnesia carbono, se trata de un componente de alúmina magnesia en forma de por lo menos una materia prima basada en MgO o de Al₂O₃, por ejemplo corindón de fusión, corindón de sinterización, bauxita, espinela de magnesio, magnesia de sinterización o magnesia de fusión, en donde las materias primas de los componentes de magnesia alúmina también deben abarcan tanto MgO como también Al₂O₃.

55 Como agente ligante para rellenos destinados a la producción de productos refractarios ligados por carbono, se utilizan regularmente alquitrán o resina sintética.

60 Para conferir a los alquitranes que son sólidos a la temperatura ambiente la viscosidad necesaria para la ligación de los componentes del relleno, se mezclan los rellenos con alquitrán como agente aglutinante, en función del punto de ablandamiento del alquitrán, a temperaturas en el intervalo de 130 a 170 °C.

Los rellenos preparados con agente aglutinante son seguidamente prensados en partes moldeadas de manera de obtener cuerpos fundamentales, y se los templea térmicamente a aproximadamente 200 °C

65 El calentamiento de los cuerpos fundamentales templados para producir un producto refractario ligado por carbono, tiene lugar durante su aplicación.

La estructura fundamental grafitica del carbono que se configura durante la coquización del alquitrán, conduce a una resistencia elevada junto con una elevada flexibilidad del producto refractario ligado por carbono, producido después de una cochura. En este aspecto, los productos refractarios, que han sido producidos a partir de un relleno que como agente aglutinante comprende alquitrán, presentan buenas propiedades refractarias. Sin embargo, los compuestos que se liberan durante la pirólisis del alquitrán pueden ser causa de problemas, en especial el benzo-a-pireno (C₂₀H₁₂, "BaP") que es considerado como carcinógeno.

Partiendo de este estado de la técnica, las resinas sintéticas demuestran ser ventajosas como agentes aglutinantes para rellenos destinados a la producción de productos refractarios ligados por carbono, ya que durante su pirólisis no se libera benzo-a-pireno. Las resinas sintéticas como agentes aglutinantes en rellenos destinados a la producción de productos refractario ligados por carbono, son conocidos en especial en forma de resinas fenólicas, es decir de productos de policondensación sintéticos de fenol y formaldehído, que por ello también reciben la denominación de resinas de fenol-formaldehído (resinas "PF" (Phenol-Formaldehyd)). Durante la aplicación y calentamiento de tales resinas, en especial a partir de temperaturas en el intervalo de los 200–700 °C, pueden llegar a formarse sustancias de olores desagradables o que son peligrosas para la salud, en especial, por ejemplo, sustancias aromáticas, como por ejemplo fenol o derivados de fenol. En cuanto a tales resinas sintéticas cabe diferenciar entre dos tipos de resina sintética fundamentales. Por una parte, existen las denominados resinas resol (también dominadas "resinas resol") que de por sí pueden endurecerse por medio de una elevación de la temperatura. Por otra parte, existen las denominados novolacas (también designadas como "resinas novolaca") que requieren un endurecedor químico, en especial hexametilentriamina, para su endurecimiento. Por lo general, los resoles son líquidos a temperatura ambiente, y endurecen por sí solos al ser sometidos a una temperatura a partir aproximadamente 100 °C. Por ello, los resoles pueden estar previstos de manera directa como componentes de agentes aglutinantes líquidos en rellenos, sin que sea previamente necesario calentarlos ni disolverlos en solventes. Las novolacas son sólidas a temperatura ambiente. Por ello la utilización de novolacas como agentes aglutinantes puede tener lugar de dos maneras: por una parte, en forma disuelta, utilizándose en este caso, en especial, solventes orgánicos, o en forma de polvo como las denominada resinas en polvo. También es posible una fusión de las novolacas a temperaturas en el intervalo de 70 a 100 °C, y la elaboración en la aplicación en caliente, del relleno preparado con la novolaca fundida.

Debido a la fuerte reticulación espacial de las cadenas moleculares de la resina sintética, durante la coquización de ésta no se presenta ninguna grafitización del carbono, con lo cual el producto refractario ligado por carbono, producido a partir de un relleno de este tipo puede presentar una resistencia y flexibilidad reducidas en comparación con un producto refractario ligado por carbono, que ha sido producido sobre la base de un relleno en el que se ha utilizado alquitrán como agente aglutinante.

Por ello, la ventaja de la utilización de alquitrán como agente aglutinante en rellenos destinados a la producción de productos refractarios ligados por carbono, consiste en que los productos refractarios ligados con carbono, producidos a partir de éstos, presentan por lo general muy buenas propiedades refractarias. Sin embargo, la desventaja puede ser el benzo-a-pireno volátil que se origina durante la pirólisis.

La ventaja de la utilización de resinas sintéticas como agentes aglutinantes en rellenos destinados a la producción de productos refractarios ligados por carbono consiste entre otras en que por lo general durante su pirólisis no se libera ningún benzo-a-pireno. Sin embargo, durante el calentamiento de los rellenos que comprenden resinas sintéticas, en especial en caso de calentarse a temperaturas de aplicación, pueden presentarse entre otras sustancias de olores desagradables o que son peligrosas para la salud. Además, en cuanto a sus propiedades refractarias, los productos refractarios producidos a partir de un relleno de este tipo pueden demostrar ser peores en comparación con aquellos productos que se producen sobre la base de un relleno con alquitrán como agente aglutinante.

En el documento EP 1 704 128 B1, se proporciona un procedimiento mediante el que debería ser posible producir productos refractarios ligados por carbono con contenidos de benzo-a-pireno inferiores a 50 mg/kg. A tal efecto se propone utilizar como agente aglutinante por una parte alquitrán de hulla con un contenido de benzo-a-pireno inferior a 500 mg/kg y por otra parte una solución soluble de este alquitrán de hulla en un aceite con un elevado contenido de aromáticos.

Aneziris C.G et al ("Magnesia-Carbon-Bricks- A High-Duty Refractory Material", Intereram, Schmid, Friburgo, DE, 1 de enero de 2003, páginas 22-27) describen un relleno que comprende los siguientes componentes. Un componente fundamental de magnesia de sinterización y magnesia de fusión, 2-3 % de un componente de agente aglutinante en forma de una resina líquida, de 0,5 a 1,5 % de un componente de agente aglutinante en forma de Carbores P y un componente de carbono en forma de grafito o hollín.

La invención tiene por objetivo proporcionar un relleno para producir un producto refractario ligado por carbono, que presente un agente aglutinante coquizable, durante cuya pirólisis no se liberan materiales volátiles peligrosos para la salud, o solamente lo hacen en un grado reducido, y a partir del que al mismo tiempo es posible producir un producto refractario ligado por carbono con propiedades refractarias que es por lo menos de igual calidad que un producto refractario ligado por carbono, producido sobre la base de un relleno de acuerdo con el estado de la

técnica.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un relleno para la producción de un producto refractario ligado por carbono, cuya elaboración sea sencilla.

- 5 Otro objetivo de la invención es proporcionar un producto refractario ligado por carbono, con buenas propiedades refractarias.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la producción de un producto refractario ligado por carbono, de este tipo.

- 10 De acuerdo con la invención, se proporciona un relleno para producir un producto refractario ligado por carbono, que abarca los siguientes componentes en las siguientes proporciones en masa, en cada caso referido a la masa total del producto:

- 15 - del 70 al 97 % en masa, de un componente fundamental;
 - del 1,0 al 2,3 % en masa, de un componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un resol;
 - del 1,0 al 3,0 % en masa de un componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un alquitrán;
 - del 1,0 al 28 % en masa de un componente de carbono en forma de por lo menos un portador de carbono; y las características adicionales según la reivindicación 1.

- 20 De manera sorprendente, de acuerdo con la invención, se ha comprobado que, a partir de un relleno, que comprende los componentes anteriormente mencionados en las proporciones en masa anteriormente mencionados, es posible producir un producto refractario ligado por carbono con excelentes propiedades refractarias, en donde, debido a la composición de agente aglutinante, durante la pirólisis es posible evitar en proporciones considerables un desprendimiento de componentes volátiles peligrosos para la salud. Esto se debe en especial también a las proporciones relativamente reducidas de los componentes de agente aglutinante en forma de por lo menos un resol; al respecto, las correspondientes propiedades ventajosas de los componentes de agentes aglutinantes en forma del por lo menos un resol y del por lo menos un alquitrán se complementan entre sí en sus proporciones específicas inventivas.

- 30 En cuanto a los cuerpos moldeados preparados a partir de los rellenos de acuerdo con la invención, en términos generales debe partirse de una pérdida global máxima del peso en el intervalo de temperaturas entre 200 y 700 °C de acuerdo con termogravimetría del 1,5 % en masa y de un coeficiente de vaporización consecuente de 150 ppm/min.

- 35 Las proporciones, expresadas en porcentajes de masa, indicadas en la presente se refieren a la masa total del relleno, a menos que se indique otra cosa en casos específicos.

- 40 Se prefiere especialmente que el componente de agente aglutinante se encuentre presente en forma de por lo menos un alquitrán en forma de alquitrán sólido, en especial en forma de un alquitrán sólido en forma de un alquitrán de hulla. Es preferible que el alquitrán tenga un elevado punto de ablandamiento, de manera especialmente preferible un punto de ablandamiento superior a los 200 °C. Es preferible que el alquitrán presente una o varias de las propiedades indicadas a continuación, refiriéndose los datos al alquitrán correspondiente:

- 45 - Punto de ablandamiento superior a los 200 °C;
 - Contenido de benzo-a-pireno inferior a 500 ppm, por ejemplo de 300 a 500 ppm;
 - Residuos de coquización de acuerdo con Conradson (de acuerdo con DIN 51551-1:2009-04) > 75 % en masa u 80 % en masa;
 - Granulometría D50 en el intervalo de 35 a 70 µm;
 50 - Pérdida de desecación < 0,5 % en masa (a 110°C);
 - Contenido de cenizas < 0,4 % en masa.

- De acuerdo con una forma de realización preferida, en cuanto al componente de agente aglutinante en forma del por lo menos un alquitrán puede tratarse de un alquitrán de hulla modificado, vendido por la Firma Rütgers Basic Aromatics GmbH bajo el nombre comercial CARBORES.

- 55 En cuanto al componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un alquitrán puede tratarse de uno o varios alquitranes, siendo preferible que cada uno de los alquitranes presente una o más de las propiedades consignadas en lo que precede.

- 60 El componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un alquitrán puede encontrarse presente en una proporción del 1,0 al 3,0 % en masa en el relleno inventivo, por lo tanto, por ejemplo también en una proporción de por lo menos 1,1 o de 1,2 o de 1,3 o de 1,4 o de 1,5 % en masa y por ejemplo también a lo sumo en una proporción de 2,9 o de 2,8 o de 2,7 o de 2,6 o de 2,5 % en masa.

- 65 El componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un resol puede contener uno o varios resoles. Como

es sabido, los resoles son fenoplastos solubles, que contienen grupos en metilol reactivos. Es preferible que los resoles presenten una o varias de las propiedades indicadas a continuación, estando los datos referidos al correspondiente resol:

- 5 - Residuo de coquización > 39 % en masa (determinado de acuerdo con el procedimiento de Conradson de acuerdo con DIN 51551-1: 2009-04);
- Contenido de agua < 20 % en masa, por ejemplo 6 – 20 % en masa;
- Contenido de fenol libre < 15 % en masa, por ejemplo 5 – 15 % en masa;
- Proporción de no volátiles > 70 % en masa, por ejemplo 70 – 80 % en masa:
- 10 - Viscosidad dinámica a 25 °C: 180 – 1.400 mPas;
- Tiempo de gelificación a 132 °C: 130 – 150 segundos.

Suponiendo que el componente de agente aglutinante en forma del por lo menos un resol comprenda varios resoles, es preferible que cada una de los resoles presente una o varias de las propiedades anteriormente indicadas.

15 El componente de agente aglutinante en forma del por lo menos un resol se encuentra presente en una proporción del 1,0 al 2,3 % en masa en el relleno, es decir, por ejemplo, también en una proporción de por lo menos 1,1 o de 1,2 o de 1,3 o de 1,4 o de 1,5 % en masa y por ejemplo en una proporción de a lo sumo 2,2 o de 2,1 o de 2,0 % en masa.

20 Como se explicó con anterioridad, las ventajosas propiedades señaladas del relleno por lo general sólo se presentan cuando los componentes del relleno, en especial los componentes de agente aglutinante, se encuentran presentes en el relleno en las proporciones de acuerdo con la invención. Al respecto, de acuerdo con la invención se comprobó que no solamente los valores absolutos de los componentes de agentes aglutinantes, sino también sus relaciones en masa entre sí, pueden ser importantes. En este contexto, está previsto que la relación en masa entre el componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un resol y el componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un alquitrán, se encuentre en el intervalo de 0,5 a 1,5, en especial en el intervalo de 0,6 a 1,4.

30 El componente fundamental del relleno de acuerdo con la invención consiste en un componente de magnesia o en un componente de alúmina magnesia. En el caso en que el componente fundamental consista en un componente de magnesia, sirve el relleno para la producción de un producto refractario de magnesia carbono, y en el caso en que el componente fundamental consista en un componente de alúmina magnesia, el relleno sirve para producir un producto refractario de alúmina magnesia carbono.

35 El relleno de acuerdo con la invención presenta un componente fundamental en una proporción del 70 al 97 % en masa, es decir, por ejemplo, también en una proporción de por lo menos el 72, 74, 76, 78, 80, 81, 82, 83, 84 u 85 % en masa y por ejemplo también a lo sumo en una proporción del 96 o 95 % en masa.

40 En el caso en que el componente fundamental del relleno de acuerdo con la invención consista en un componente de magnesia, puede éste comprender una o varias materias primas a base de MgO, que constituyen rellenos para la producción de un producto refractario de magnesia carbono de acuerdo con el estado de la técnica. En este contexto, un componente de magnesia puede encontrarse presente por ejemplo en forma de por lo menos una de las siguientes materias primas a base de MgO: magnesia de fusión o magnesia de sinterización.

45 En el caso en que el componente fundamental del relleno de acuerdo con la invención consista en un componente de alúmina magnesia, puede éste comprender una o varias materias primas a base de MgO o Al₂O₃, que pueden presentar rellenos para la producción de un producto refractario de alúmina magnesia carbono de acuerdo con el estado de la técnica. En este contexto, un componente de alúmina magnesia puede encontrarse presente por ejemplo en forma de por lo menos una de las siguientes materias primas a base de MgO o de Al₂O₃: corindón de fusión, corindón de sinterización, bauxita, espinela de magnesia, magnesia de sinterización o magnesia de fusión, en donde las materias primas del componente de magnesia alúmina comprenden tanto MgO como también Al₂O₃. En este aspecto, el componente de magnesia alúmina puede comprender por ejemplo solamente espinela de magnesia como materia prima, ya que ésta comprende tanto MgO como también Al₂O₃. A título de ejemplo, el componente de magnesia alúmina puede comprender como alternativa corindón de fusión y magnesia de fusión, dado que esta materia prima está formada por una parte de Al₂O₃ y por otra parte de MgO.

60 De acuerdo con el estado de la técnica, para la producción de productos refractarios ligados con carbono, en algunos casos es necesario utilizar agentes aglutinantes en forma de por lo menos una novolaca. Como se señaló en lo que precede, para su endurecimiento las novolacas requieren un endurecedor, en especial en forma de hexametilentetramina. Sin embargo, para la utilización de hexametilentetramina como endurecedor existe el problema de que éste empieza a separar formaldehído a partir de temperaturas de aproximadamente 100 °C, lo que es desventajoso desde el punto de vista sanitario. Ahora bien, de acuerdo con la invención se ha comprobado que la utilización de novolacas en el relleno inventivo no es necesaria. En este contexto, de acuerdo con la invención puede preverse que el relleno de acuerdo con la invención no presente proporciones de un componente de agente aglutinante en forma de por lo menos una novolaca, pero sin embargo por lo menos proporciones de novolacas inferiores a 0,5 % en masa, en especial inferiores a 0,4 o a 0,3 o a 0,2, o inferiores a 0,1 % en masa. El componente

de carbono encontrarse presente en forma de por lo menos uno de los siguientes portadores de carbono: grafito u hollín.

5 El componente de carbono en forma de por lo menos un portador de carbono puede encontrarse presente en proporciones del 1,0 al 28 % en masa en el relleno, es decir por ejemplo también en proporciones de por lo menos 2, 3, 4 o 5 % en masa y por ejemplo también en proporciones de a lo sumo el 27, 26, 25, 24, 23, 22, 21, 20, 19 o 18 % en masa.

10 En calidad de componentes adicionales el relleno de acuerdo con la invención puede comprender por ejemplo un componente en forma de uno o varios agentes antioxidantes, por ejemplo en forma de por lo menos uno de los siguientes agentes antioxidantes: aluminio en polvo, silicio en polvo, polvo de aleaciones de aluminio-magnesio, carburos o boruros.

15 Puede preverse que el relleno de acuerdo con la invención, además de los componentes precedentemente indicados, es decir un componente de magnesia en forma de por lo menos una materia prima basada en MgO, un componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un resol, un componente de agente aglutinante en forma de por lo menos en alquitrán, un componente de carbono en forma de por lo menos un portador de carbono como también un componente en forma de agentes antioxidantes, no contenga otros componentes o a lo sumo los contenga en proporciones inferiores al 5 % en masa, es decir por ejemplo también en proporciones inferiores al 4, 3, 2 o inferiores al 1 % en masa.

25 El relleno puede utilizarse para la producción de un producto refractario arbitrario ligado por carbono, preferiblemente para la producción de un ladrillo refractario de magnesia carbono, es decir un denominado ladrillo de MgO-C, o de un ladrillo refractario de alúmina magnesia, por lo tanto un denominado ladrillo de AMC.

De acuerdo con el procedimiento inventivo para la producción de un producto refractario ligado por carbono, dicho procedimiento abarca las siguientes etapas de procedimiento:

- 30 - proporcionar un relleno de acuerdo con la invención;
- moldear el relleno de manera de obtener un cuerpo moldeado;
- templar el cuerpo moldeado; y
- someter a una temperatura el cuerpo moldeado templado de manera tal que el carbono de los componentes aglutinantes como también el componente de carbono configuren una ligazón con carbono de manera de obtener un producto refractario ligado por carbono.

35 El moldeo, el templado y la aplicación de una temperatura pueden efectuarse de acuerdo con el estado de la técnica.

40 Es preferible que el relleno sea moldeado mediante prensado de manera de obtener un cuerpo moldeado. Un cuerpo moldeado de este tipo también recibe la denominación de "preforma".

Seguidamente el cuerpo moldeado o bien preforma es sometido un templado, en especial para lograr una suficiente resistencia preliminar. El templado puede tener lugar preferentemente a temperaturas en el intervalo de 150 a 250 °C, en especial a aproximadamente 200 °C

45 De acuerdo con el estado de la técnica, el cuerpo moldeado templado es seguidamente expuesto a una temperatura de manera tal que el carbono de los componentes de agentes aglutinantes y en especial también el componente de carbono configura una ligación por carbono, de manera tal que después de la exposición a la temperatura se obtiene un producto refractario ligado por carbono.

50 Este tratamiento térmico adicional puede tener lugar de acuerdo con el estado de la técnica, en especial a las temperaturas conocidas del estado de la técnica y bajo las atmósferas conocidas del estado de la técnica. En este aspecto, la exposición a las temperaturas puede tener por ejemplo lugar a temperaturas en el intervalo de 1400 a 1700 °C, y bajo una atmósfera reductora.

55 Como se conoce del estado de la técnica, la exposición del cuerpo moldeado templado a las temperaturas puede tener lugar en especial durante la aplicación del relleno, es decir durante el calentamiento del agregado, que se añade al relleno de acuerdo con la invención. Otro objetivo de la invención es también un producto refractario ligado por carbono, que se fabrica mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

60 El producto de acuerdo con la invención refractario ligado por carbono presenta partículas, o bien gránulos, del componente fundamental refractario, es decir del componente de magnesia o del componente de alúmina magnesia, que están ligadas mediante una ligación por carbono, que ha sido formada a partir de los componentes de agentes aglutinantes y del componente de carbono durante la exposición a las temperaturas. También puede preverse que los gránulos del componente de magnesia o del componente de alúmina magnesia estén sinterizados directamente entre sí, por lo menos parcialmente.

El producto de acuerdo con la invención refractario ligado por carbono puede presentar por ejemplo proporciones de los siguientes óxidos en las proporciones en masa indicadas a continuación, en cada caso referidas a la masa total del producto refractario ligado por carbono, pudiendo cada una de estas proporciones estar presente individualmente o en combinación:

5 (1) suponiendo que el producto refractario ligado por carbono se encuentra presente en forma de un producto magnesio carbono y suponiendo que ha sido producido sobre la base de un componente fundamental en forma de un componente de magnesia:

10 MgO: al menos 70 % en masa;
 Carbono: 3 – 30 % en masa, por lo tanto por ejemplo también 5 – 20 % en masa;
 Al₂O₃: < 10 % en masa, por lo tanto por ejemplo también < 8 % en masa o 0,1 – 8 % en masa;
 Fe₂O₃: < 2 % en masa, por lo tanto por ejemplo también < 1 % en masa o 0,1 – 1 % en masa;
 15 CaO: < 3 % en masa, por lo tanto por ejemplo también < 2 % en masa o de 1,0 a 2,0 % en masa;
 SiO₂: < 3 % en masa, por lo tanto por ejemplo también < 2 % en masa o 0,1 – 2 % en masa.

(2) suponiendo que el producto refractario ligado por carbono se encuentre presente en forma de un producto alúmina magnesia carbono y suponiendo que ha sido producido sobre la base de un componente fundamental en forma de un componente de alúmina magnesia:

20 Al₂O₃: 50 – 98 % en masa, por lo tanto también 60 – 90 % en masa;
 Carbono: 1 – 30 % en masa, por lo tanto por ejemplo también 5 – 20 % en masa;
 MgO: 1 – 49 % en masa, por lo tanto por ejemplo también 1 – 40 % en masa;
 25 Fe₂O₃: < 2 % en masa, por lo tanto por ejemplo también < 1 % en masa o 0,1 – 1 % en masa;
 CaO: < 3 % en masa, por lo tanto por ejemplo también < 2 % en masa o 1,0 a 2,0 % en masa;
 SiO₂: < 6 % en masa, por lo tanto por ejemplo < 5 % en masa, < 4 % en masa, < 3 % en masa, < 2 % en masa o 0,1 – 2 % en masa.

30 Fundamentalmente, el producto de acuerdo con la invención refractario ligado por carbono puede ser aportado a cualquier aplicación deseada para obtener productos refractarios ligados por carbono. De manera especialmente preferida el producto de acuerdo con la invención refractario ligado por carbono se utiliza en la industria del acero, de manera especialmente preferida para el revestimiento de recipientes destinados a alojar un acero fundido. En este contexto, otro objetivo de la invención es la utilización del producto de acuerdo con la invención refractario ligado por carbono para el revestimiento de convertidores por soplado de oxígeno, hornos de arco eléctrico, cucharones de acero o para cierres de corredera.

Otras características de la invención se desprenden de las reivindicaciones, de las figuras, de la descripción correspondiente a las figuras, así como también de los ejemplos de realización representados a continuación.

40 La totalidad de las características de la invención pueden utilizarse individualmente o en combinación, y ser combinadas arbitrariamente entre sí.

45 En la siguiente Tabla 1, se han consignado tres ejemplos de realización de rellenos de acuerdo con la invención, que llevan la designación de V1, V2 y V3. Además, en la Tabla 1 se han consignado tres rellenos de acuerdo con el estado la técnica, designados S1, S2 y S3. Al respecto, en cuanto a los rellenos V1, V2, S1 y S2 se trata de rellenos con un componente fundamental en forma de una magnesia de fusión y con ello de rellenos para la producción de un producto de magnesia carbono; en cambio, en el caso de los rellenos V3 y S3 se trata de rellenos con un cuerpo fundamental en forma de magnesia de fusión y alúmina de fusión, y por lo tanto se trata de rellenos para la producción de un producto alúmina magnesia carbono.

Tabla 1

Componentes	V1	V2	V3	S1	S2	S3
Magnesia de fusión	88,0	91,5	4,0	88,2	91,7	4,0
Alúmina de fusión			87,5			87,2
Resol	1,5	2,3	2,3	2,8	2,8	3,0
Novolaca + HMT*						1,3
Alquitrán sólido	2,5	1,7	1,7	1,0	1,0	
Grafito	8,0	4,5	4,5	8,0	4,5	4,5
*HMT= hexametilentetramina						

55 Los valores numéricos mostrados son datos expresados en % en masa, referidos a la correspondiente masa total del relleno.

La magnesia de fusión se encontraba presente con una granulometría de > 0 a 6 mm. La proporción de MgO en la

magnesia de fusión representaba 97,4 % en masa, referido a la magnesia de fusión. Además, la magnesia de fusión presentaba proporciones de los siguientes óxidos, en cada caso referido a la masa total de la magnesia de fusión: CaO: 1,2 % en masa; SiO₂: 0,5 % en masa; Fe₂O₃: 0,8 % en masa; Al₂O₃: 0,1 % en masa. La densidad bruta de la magnesia de fusión era de 3,47 g/cm³.

5 La alúmina de fusión se encontraba presente con una granulometría de > 0 a 7 mm. La proporción de Al₂O₃ representaba 99,6 % en masa, referido a la alúmina de fusión. Además, la alúmina de fusión presentaba proporciones de los siguientes óxidos, en cada caso referido a la masa total de la alúmina de fusión: SiO₂: 0,06 % en masa; CaO: 0,03 % en masa; Fe₂O₃: 0,09 % en masa; MgO: 0,08 % en masa; TiO₂: 0,01 % en masa; Na₂O: 0,16 % en masa. La densidad bruta de la alúmina de fusión era de 3,65 g/cm³.

15 El componente de agente aglutinante en forma del resol presentaba las siguientes propiedades: 12,4 % en masa de fenol libre (de acuerdo con DIN EN ISO 8974); rendimiento en carbono de acuerdo con Conradson (de acuerdo con DIN 51551-1:2009-04): 40 % en masa; componentes no volátiles a 135 °C (de acuerdo con DIN EN ISO 3251): 71 % en masa; contenido en agua de acuerdo con Karl Fischer (de acuerdo con DIN 53715): 11 % en masa; Tiempo-B a 150 °C (de acuerdo con DIN EN ISO 8978): 150 s; Viscosidad según Hoppler a 20 °C (de acuerdo con DIN EN ISO 12058-1): 530 mPaS.

20 En cuanto al componente de agente aglutinante en forma del alquitrán de hulla modificada se trataba de un alquitrán sólido usual en el comercio con un punto de ablandamiento de 235 °C (de acuerdo con DIN 51920:2012-12), un residuo de coquización de acuerdo con Conradson (de acuerdo con DIN 51551-1:2009-04) > 80 % en masa, un contenido de benzo-a-pireno < 500 ppm, una granulometría D50 en el intervalo de 35 – 70 µm, una pérdida por secado (a 110 °C; de acuerdo con DIN 51078:2002-12) < 0,5 % en masa como también de una proporción de cenizas < 0,4 % en masa.

25 El portador de carbono en forma de grafito estaba presente con una granulometría < 1,0 mm y con un contenido de carbono > 94 % en masa, referido al portador de carbono.

30 Los correspondientes rellenos preparados fueron mezclados a temperatura ambiente y moldeados mediante una prensa hidráulica bajo una presión de prensado en el intervalo de 100 a 300 MPa de manera de obtener cuerpos moldeados en forma de productos no cocidos de magnesia carbono con un formato de 230 x 114 x 70 mm. A continuación de esta conformación se trataron térmicamente los cuerpos moldeados a una temperatura de 200 °C con un gradiente de calentamiento de 50 °C/hora durante 6 horas para el endurecimiento del componente de resina resol o bien del componente de novolaca (“templado”). Los cuerpos moldeados así preparados, templados, no cocidos (que en lo que sigue llevan la denominación de “productos”) fueron seguidamente sometidos sin tratamiento ulterior a una caracterización mediante termogravimetría (TGA, de acuerdo con DIN 51006: 2005 –07) y pirólisis en cromatografía de gases.

40 El aparato utilizado para el ensayo de TGA fue un aparato del tipo “TA06” de la empresa Mettler-Toledo.

45 Para el TGA, de los productos anteriormente mencionados se recortaron muestras en forma de cubos con una arista de 12 mm y se las calentó bajo exclusión de oxígeno y en una atmósfera de nitrógeno con un gradiente de calentamiento de 2 °C/min hasta una temperatura final de 700 °C. Durante esta investigación se presentó en primer término una vaporización de los componentes volátiles como por ejemplo agua y fenol libre en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 200/300 °C. En el siguiente intervalo de temperaturas de 300 a 700 °C se presentó una descomposición pirolítica del resol o bien de la novolaca junto con una descomposición simultánea de la estructura básica del carbono y liberación de productos de división térmicos de la resina resol o bien de la novolaca, como por ejemplo fenol, orto-, meta-, y para-cresol, diversos xilenoles y trimetilfenol. Durante el calentamiento de la muestra se cuantificaron la pérdida total de peso como también el coeficiente de vaporización de los componentes volátiles. Los valores de medición resultantes de ello han sido representados en las Figuras 1, 2, 3, 4, 5 y 6.

55 La Figura 1 muestra la pérdida total de peso, medida mediante TGA, de las muestras de los productos con los rellenos V1 y S1. A respecto, en el eje de las Y se ha consignado la pérdida total de masa en % de masa en función de la temperatura en de acuerdo con el eje de las X. En la proximidad de los 700 °C las curvas muestran de arriba hacia abajo los valores para los productos producidos mediante los rellenos V1 y S1. Con ayuda de la Figura 1 pueda reconocerse claramente que la pérdida total de peso del producto producido con el relleno inventivo V1 es manifiestamente menor que la del producto producido con el relleno S1 de acuerdo con el relleno correspondiente al estado de la técnica S1.

60 La Figura 2 muestra los coeficientes de vaporización derivados a partir de TGA, de las muestras de los productos obtenidos con los rellenos V1 y S1. En este caso, en el eje de las Y se ha representado el coeficiente de vaporización en ppm/min en función de la temperatura en °C de acuerdo con el eje de las X. En la proximidad de los 450 °C, las curvas muestran de arriba hacia abajo los valores correspondientes a los productos producidos con los V1 y S1. También en este caso pueden reconocerse claramente los coeficientes de vaporización manifiestamente menores de los productos preparados a partir del relleno inventivo V1 (– 100 ppm) en

comparación con los productos preparados a partir del relleno S1 (-298 ppm) de acuerdo con el estado de la técnica.

La Figura 3 muestra la pérdida total de peso, medido mediante TGA, de las muestras de los productos hechos a partir de los rellenos V2 y S2. En este caso, en el eje de las Y se ha representado la pérdida total en masa expresado en % en masa en función de la temperatura en °C consignado en el eje de las X. En las cercanías de los 700 °C, las curvas muestran de arriba hacia abajo los valores para los productos producidos a partir de los rellenos V2 y S2. Basándose en la Figura 3 puede reconocerse claramente que la pérdida total de peso del producto producido a partir del relleno inventivo V2 es manifiestamente inferior a la del producto producido con el relleno S2 correspondiente al estado de la técnica.

La Figura 4 muestra los coeficientes de vaporización, derivados del TGA, de las muestras de los productos hechos con los rellenos de V2 y S2. En este caso, en el eje de la "Y" se ha representado el coeficiente de vaporización en ppm/min en función de la temperatura en °C representada en el eje de las "X". En vecindad de los 450°C las curvas muestran de arriba hacia abajo los valores correspondientes a los productos producidos a partir de los rellenos V2 y S2. También en este caso puede conocerse claramente el coeficiente de vaporización de los productos producidos con el relleno V2 de acuerdo con la invención (-115 ppm) con respecto al producto S2 (-317 mm) producido con el relleno S2 en correspondiente al estado de la técnica.

La Figura 5 muestra la pérdida total de peso, medido mediante TGA, de las muestras de los productos hechos con los rellenos V3 y S3. Al respecto, en el eje de las Y se ha representado una pérdida total de masa en porcentaje de masa en función de la temperatura en °C representada en el eje de las X. En correspondencia a los 700°C, las curvas muestran de arriba hacia abajo los valores correspondientes a los productos producidos a partir de los rellenos V3 y S3. Con ayuda de la Figura 5 puede reconocerse claramente que la pérdida total de peso del producto V3 producido con el relleno V3 de acuerdo con la invención es manifiestamente menor a la correspondiente al producto producido con el relleno S3 de acuerdo con el estado de la técnica.

La Figura 6 muestra los coeficientes de vaporización derivados de TGA, de las muestras de los productos producidos con los rellenos V3 y S3. En este caso, en el eje de las Y se ha representado el coeficiente de vaporización en ppm/min en función de la temperatura en °C representada en el eje de las X. A los 450 °C, las curvas muestran de arriba hacia abajo los valores para los productos producidos a partir de los rellenos V3 y S3. También en este caso puede reconocerse claramente coeficientes de vaporización esencialmente menores del producto V3 (-76 ppm) producido con el relleno inventivo de interés S3 en comparación con el producto S3 (-120 ppm) producido con el relleno de acuerdo con el estado la técnica según S3.

En términos generales, para los productos producidos a partir de los rellenos de acuerdo con la invención debe partirse de un coeficiente de vaporización máximo inferior a 150 ppm/min.

Para la determinación de los valores de ensayo físicos: densidad bruta, porosidad y resistencia de compresión en frío, se tratan térmicamente probetas de los productos anteriormente mencionados a 1000 °C bajo exclusión de oxígeno, a efectos de asegurar una carbonización completa del agente aglutinante y con ello una determinación, relevante para la práctica, de las propiedades para la utilización a elevadas temperaturas (de acuerdo con la norma señalada a continuación). Seguidamente se determinan la densidad bruta, la porosidad y la resistencia a la compresión en frío de las probetas coquizadas así obtenidas, de acuerdo con las normas señaladas más adelante en la presente.

Las Figuras 7, 8, 9, 10, 11 y 12 muestran la densidad en bruto, la porosidad y la resistencia a la compresión en frío de las probetas obtenidas después de la coquización.

En la Figura 7 se ha presentado la densidad en bruto de las probetas obtenidas a partir de los productos, y específicamente –visto de izquierda a derecha–, de las probetas hechas con los rellenos V1, S1, V2 y S2. En el eje de las Y se reproduce la correspondiente densidad en bruto, expresada en g/cm³.

En la Figura 8 se ha representado la densidad en bruto de las probetas obtenidas de los productos, y específicamente, – visto de izquierdo a derecha – de las probetas hechas con los rellenos V3 y S3. En el eje de las Y se reproduce la correspondiente densidad en bruto expresada en g/cm³.

En la Figura 9 se ha representado la porosidad abierta de las probetas obtenidas a partir de los productos, y específicamente – visto de izquierda a derecha – de las probetas hechas con los rellenos V1, S1, V2 y S2. En el eje de las Y se reproduce la correspondiente porosidad expresada en % en volumen.

En la Figura 10 se ha representado la porosidad abierta de las probetas obtenidas a partir de los productos, y específicamente – visto de izquierda a derecha– de las probetas hechas con los rellenos V3 y S3. En el eje de las Y se reproduce la correspondiente porosidad expresada en % en volumen.

En la Figura 11 se ha representado la resistencia a la compresión en frío de las probetas obtenidas a partir de los

productos, y específicamente –visto de izquierda a derecha – de las probetas hechas con los rellenos V1, S1, V2 y S2. En el eje de las Y se ha consignado la correspondiente resistencia a la compresión en frío expresada en N/mm².

5 En la Figura 12 se ha representado la resistencia a la compresión en frío de las probetas obtenidas a partir de los productos, y específicamente –visto de izquierda a derecha– de las probetas hechas con los rellenos V3 y S3. En el eje de las Y se ha consignado la correspondiente resistencia a la compresión en frío expresada en N/mm².

10 La coquización de las probetas tuvo lugar de acuerdo con la norma EN 993–1997. Los valores en cuanto a densidad en bruto y porosidad abierta fueron determinados de acuerdo con la norma EN 993–1: 1995 y en cuanto a la resistencia a la compresión en frío de acuerdo con la norma EN 993–5:1998.

15 Las Figuras 7 a 12 muestran que en cuanto a sus propiedades los productos V1, V2 y V3 producidos a partir de los rellenos de acuerdo con la invención superan en parte los productos S1, S2 y S3 producidos a partir de los rellenos de acuerdo con el estado de la técnica, y por lo menos son comparables con estos.

20 Para la caracterización de los compuestos con olores molestos o peligrosos para la salud originados durante el calentamiento de los productos fabricados a partir de los rellenos V1, V2, V3, S1, S2 y S3, se investigaron los productos mediante cromatografía de gases utilizando pirólisis–GC–MS. Sobre la base de los coeficientes de vaporización máximos establecidos por TGA se estableció la temperatura de pirólisis a 500 °C, ya que ya que en el intervalo de esta temperatura deben presuponerse emisiones reforzadas debidas a la descomposición térmica de la resina resol o bien de la novolaca. Los correspondientes cromatogramas han sido representados en las Figuras 13, 14 y 15. Puede reconocerse claramente que durante la pirólisis a esta temperatura se originan de manera prácticamente exclusiva compuestos que se derivan de la estructura fundamental del resol o bien de la novolaca. Este comportamiento es típico para una resina resol químicamente pura o bien para una novolaca químicamente pura, y cabe preverla para cualquier producto producido con resol y/o novolaca como agente aglutinante. Puede reconocerse claramente que las cantidades emitidas de compuestos de olores molestos o que son peligrosos para la salud (fenol, o–cresol, m–cresol, p–cresol, diversos xilenoles, trimetilfenol) en el caso de los productos producidos a partir de los rellenos V1, V2 y V3 son manifiestamente menores que las correspondientes a los producidos a partir de los rellenos S1, S2 y S3 de acuerdo con el estado de la técnica.

30

REIVINDICACIONES

1. Relleno para producir un producto refractario ligado por carbono, que abarca los siguientes componentes en las siguientes proporciones en masa, en cada caso referido a la masa total del producto:
- 5
- 1.1 del 70 al 97 % en masa, de un componente fundamental;
 - 1.2 del 1,0 al 2,3 % en masa, de un componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un resol;
 - 1.3 del 1,0 al 3,0 % en masa de un componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un alquitrán;
 - 1.4 del 1,0 al 28 % en masa de un componente de carbono en forma de por lo menos uno de los siguientes portadores de carbono: grafito u hollín; en donde
 - 1.5 la relación en masa entre el componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un resol y el componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un alquitrán se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1,5.
- 10
- 15 2. Relleno de acuerdo con la reivindicación 1 con un componente de agente aglutinante en forma de por lo menos un alquitrán en forma de alquitrán de hulla.
3. Relleno de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, con un componente fundamental consistente en un componente de magnesia o un componente de alúmina-magnesia.
- 20
4. Relleno de acuerdo con la reivindicación 3 con un componente de magnesia en forma de por lo menos una de las siguientes materias primas a base de MgO: magnesia de fusión o magnesia de sinterización.
5. Relleno de acuerdo con la reivindicación 3 con un componente de alúmina-magnesia en forma de por lo menos una de las siguientes materias primas a base de MgO o Al₂O₃: corindón de fusión, corindón de sinterización, bauxita, espinela de magnesia, magnesia de sinterización o magnesia de fusión, en donde las materias primas comprenden tanto MgO como también Al₂O₃.
- 25
6. Relleno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores con una proporción de resina sólida inferior al 0,5 % en masa.
- 30
7. Procedimiento para la producción de un producto refractario ligado por carbono, que comprende las siguientes etapas:
- 35
- proporcionar un relleno de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6;
 - moldear el relleno para obtener un cuerpo moldeado;
 - templar el cuerpo moldeado; y
 - someter a una temperatura el cuerpo moldeado templado de manera tal que el carbono de los componentes aglutinantes así como también el componente de carbono configuren una unión por carbono para obtener un
- 40
- producto refractario ligado por carbono.
8. Producto refractario ligado por carbono, producido mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7.
9. Utilización de un producto refractario ligado por carbono de acuerdo con la reivindicación 8, para revestir convertidores por soplado de oxígeno, hornos de arco eléctrico o cucharones de acero.
- 45

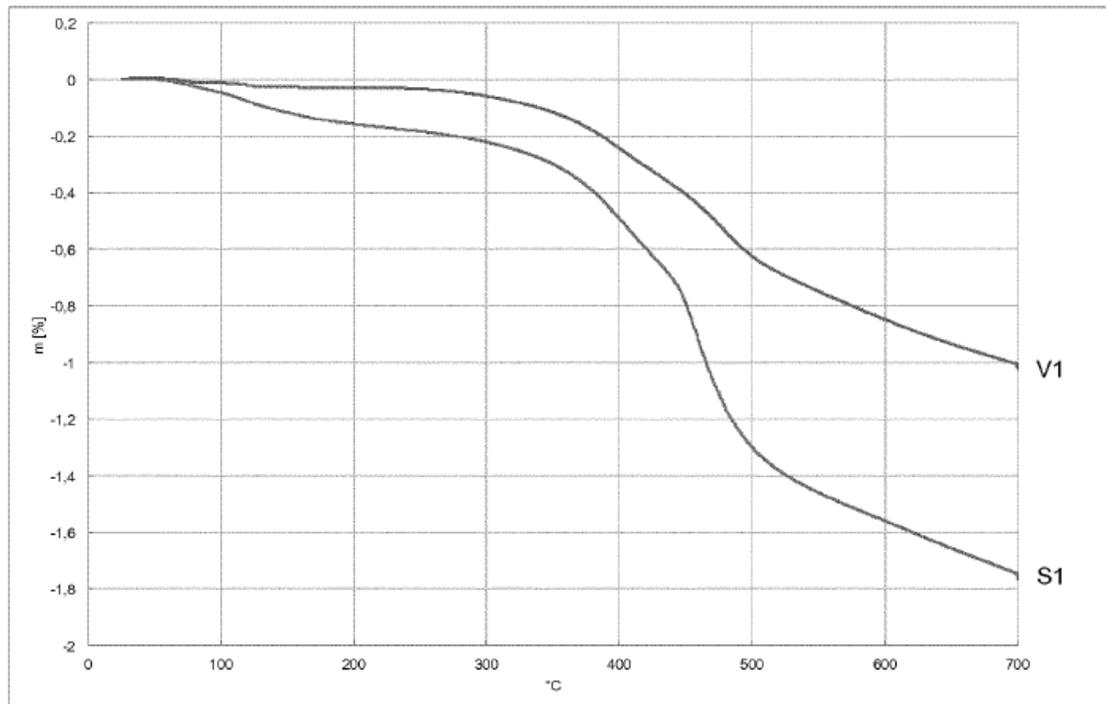


Fig. 1

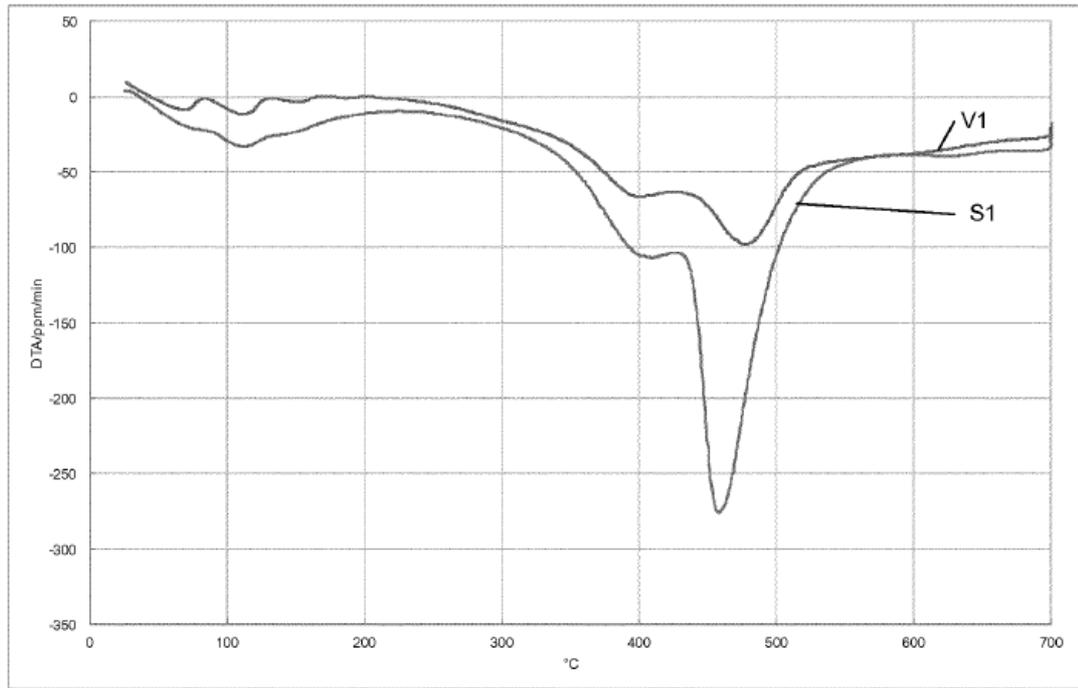


Fig. 2

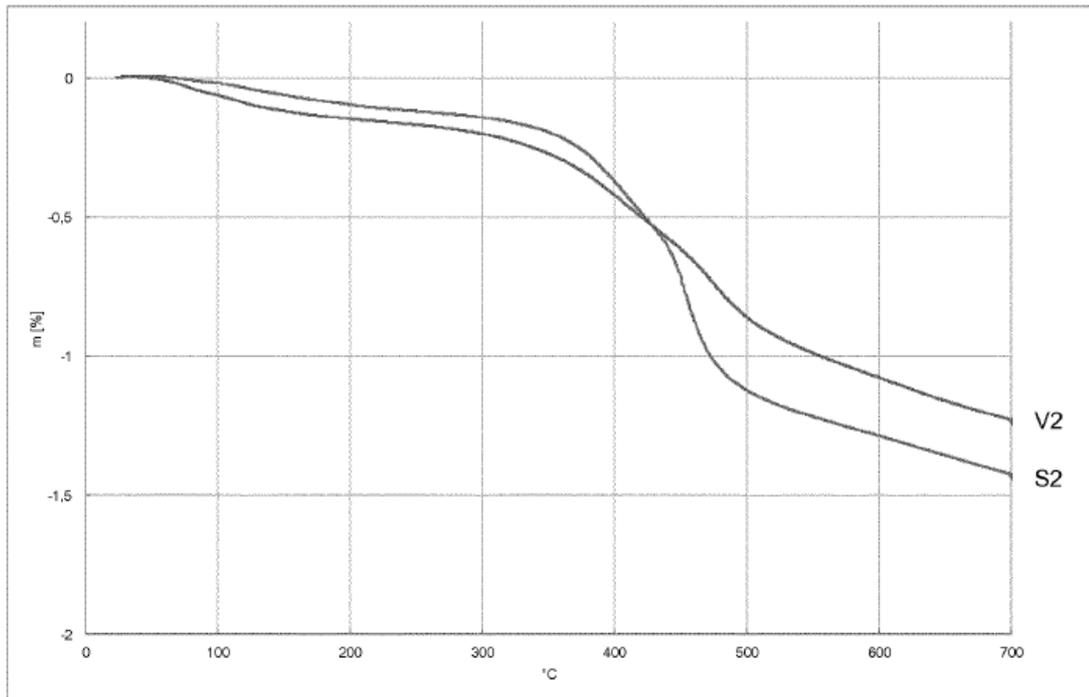


Fig. 3

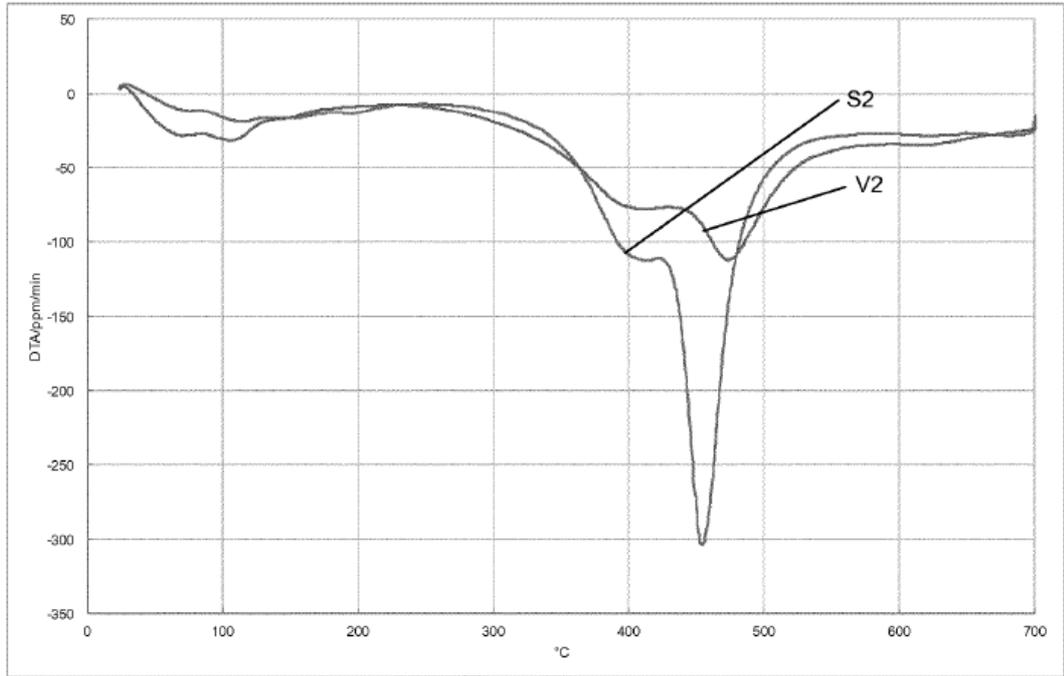


Fig. 4

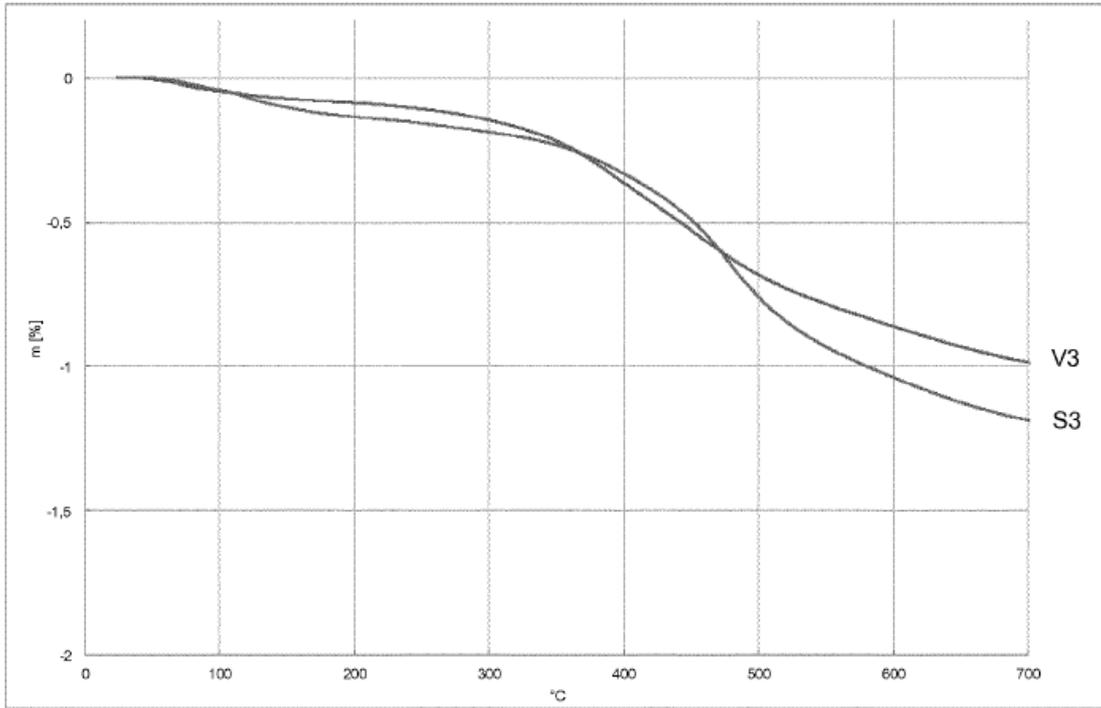


Fig. 5

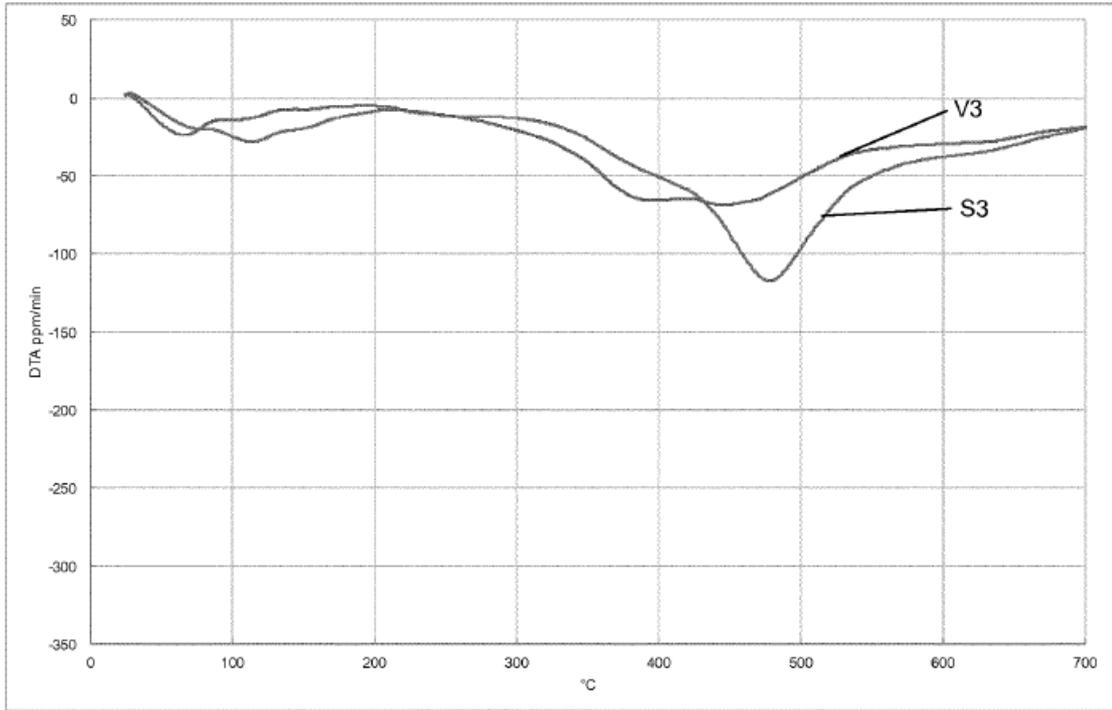


Fig. 6

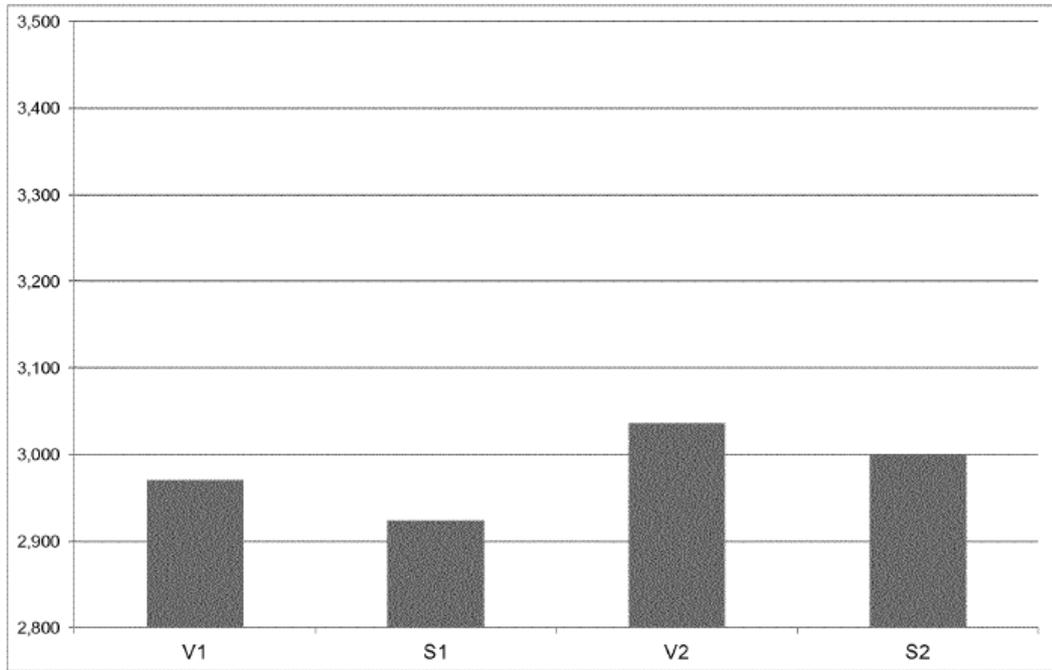


Fig. 7

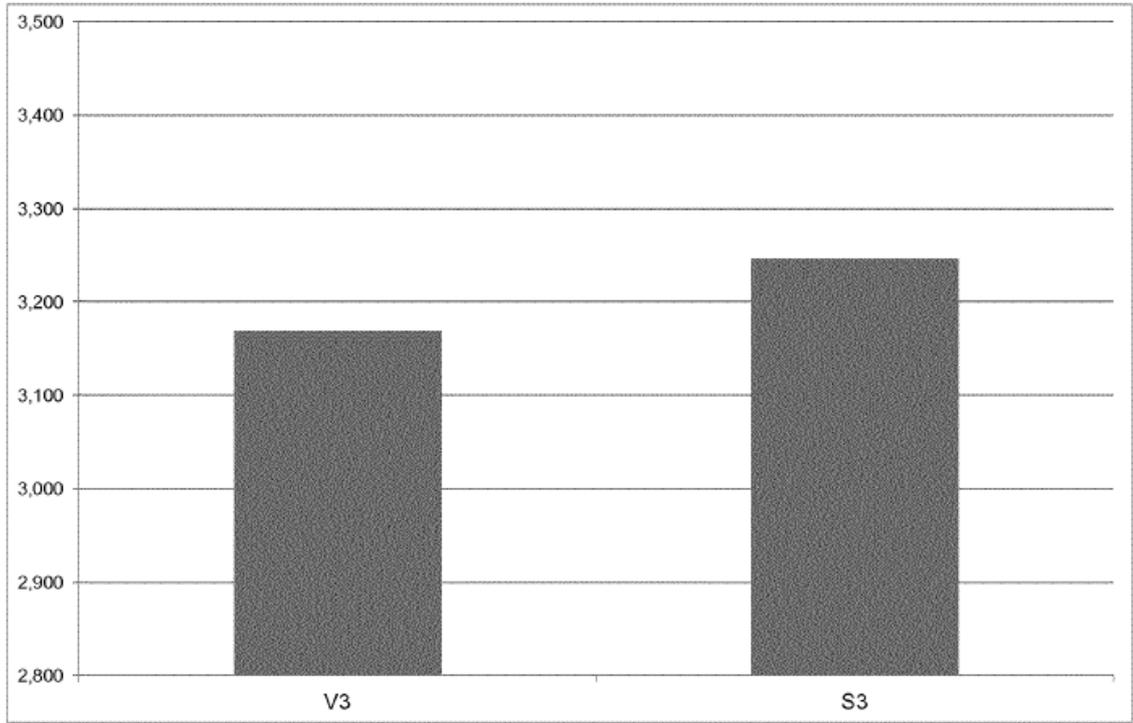


Fig. 8

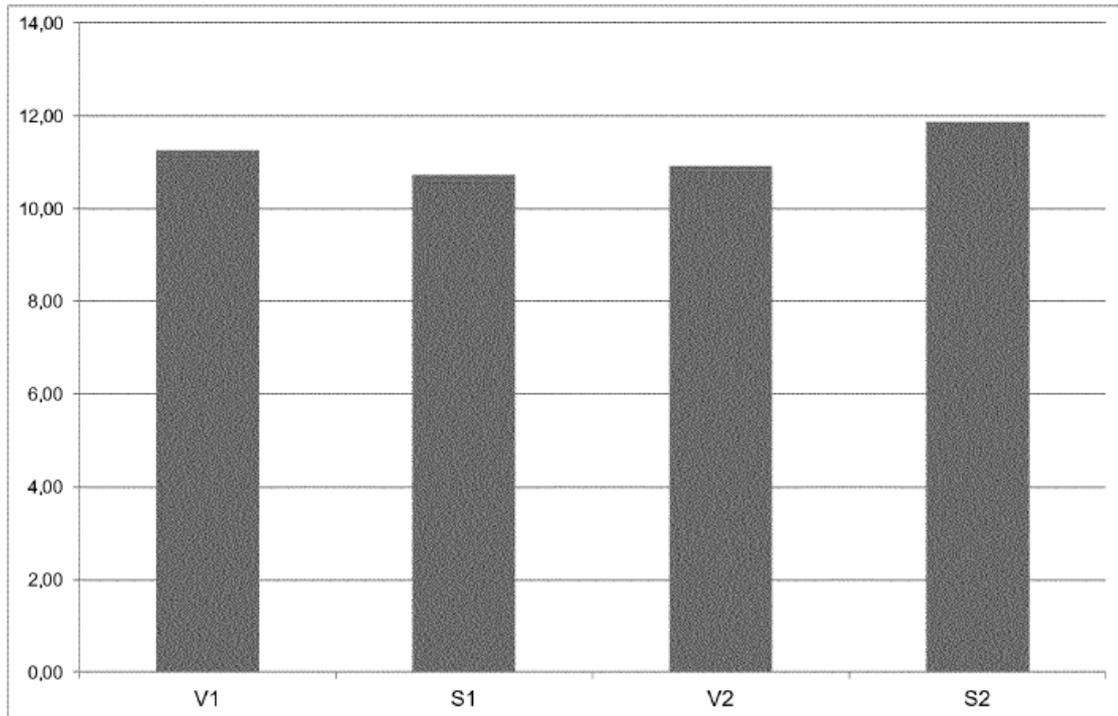


Fig. 9

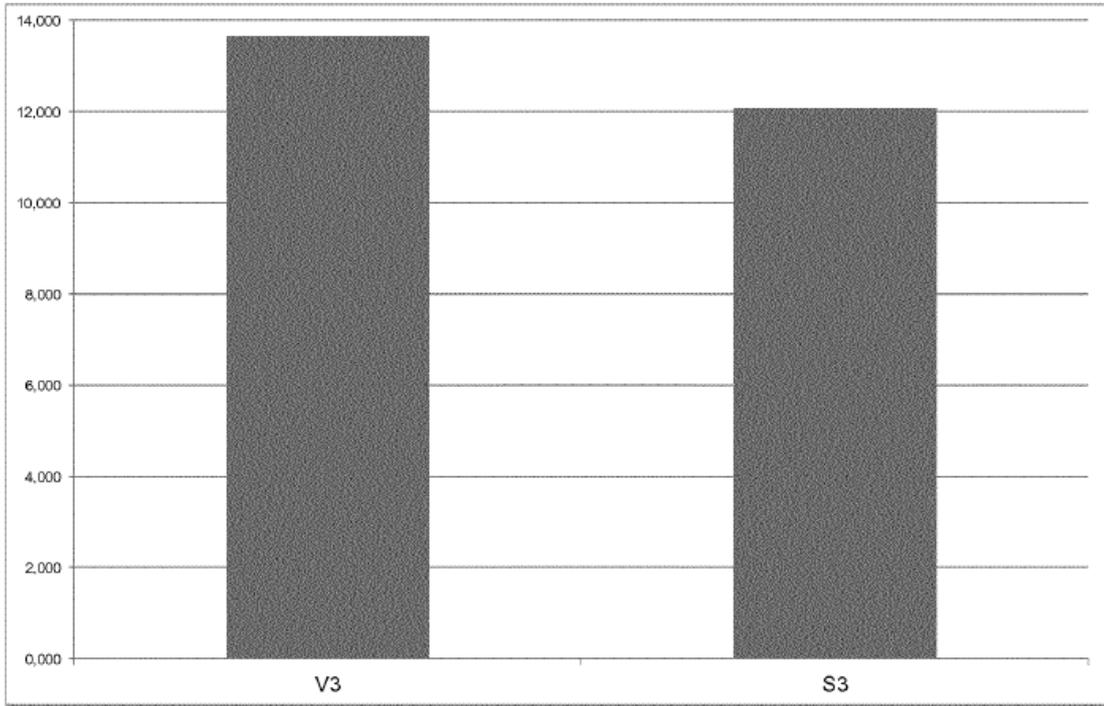


Fig. 10

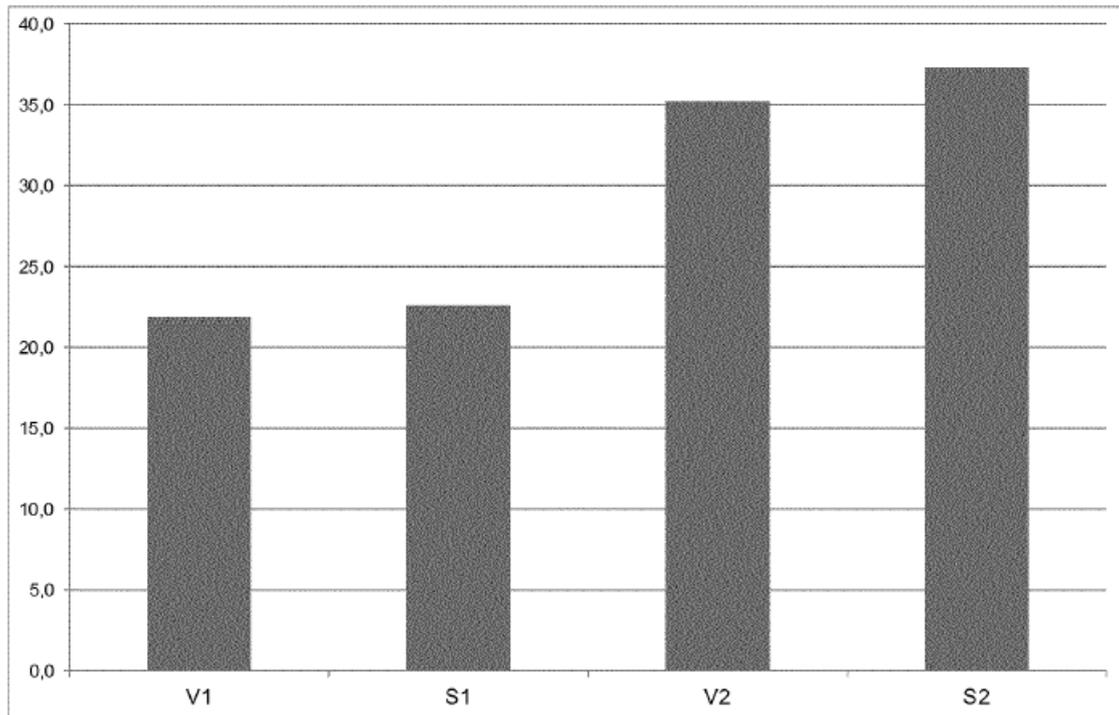


Fig. 11

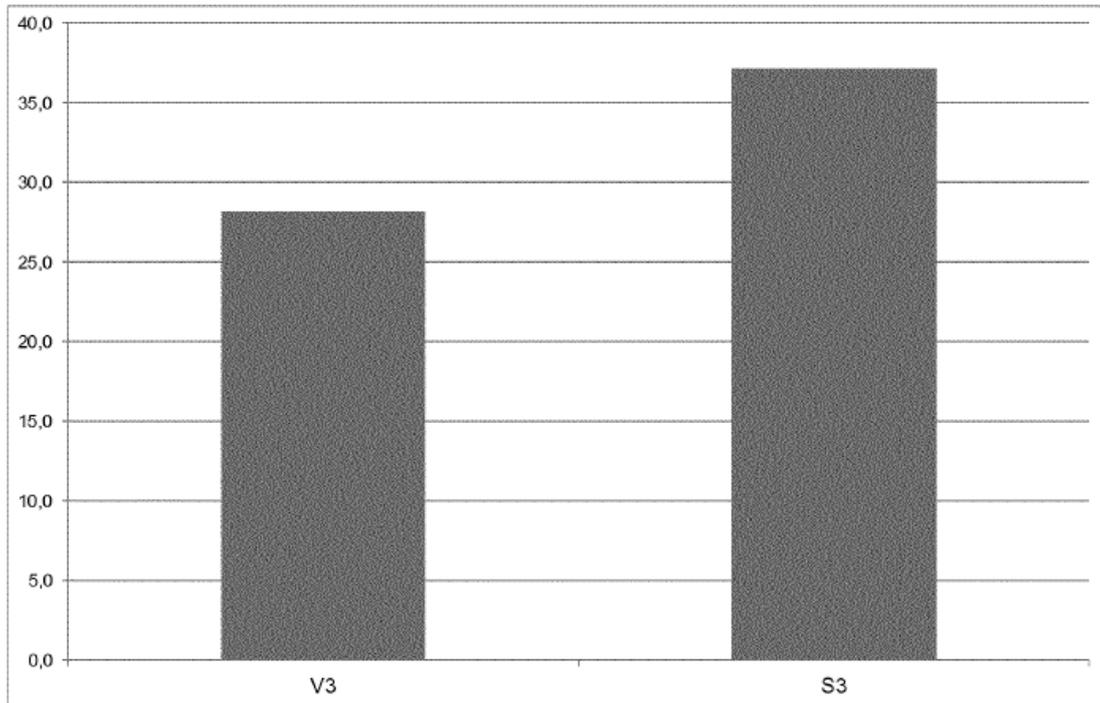


Fig. 12

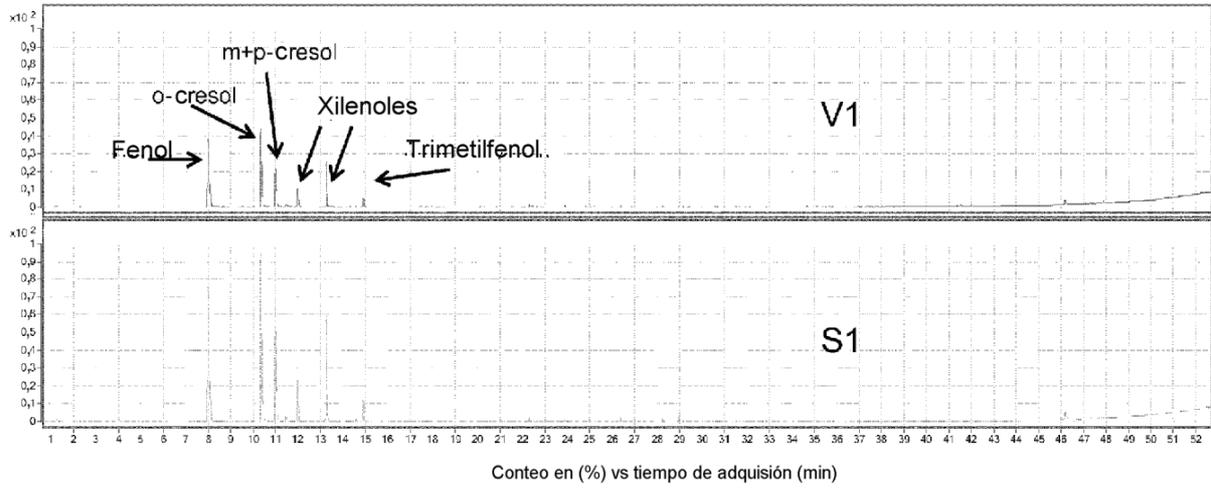


Fig. 13

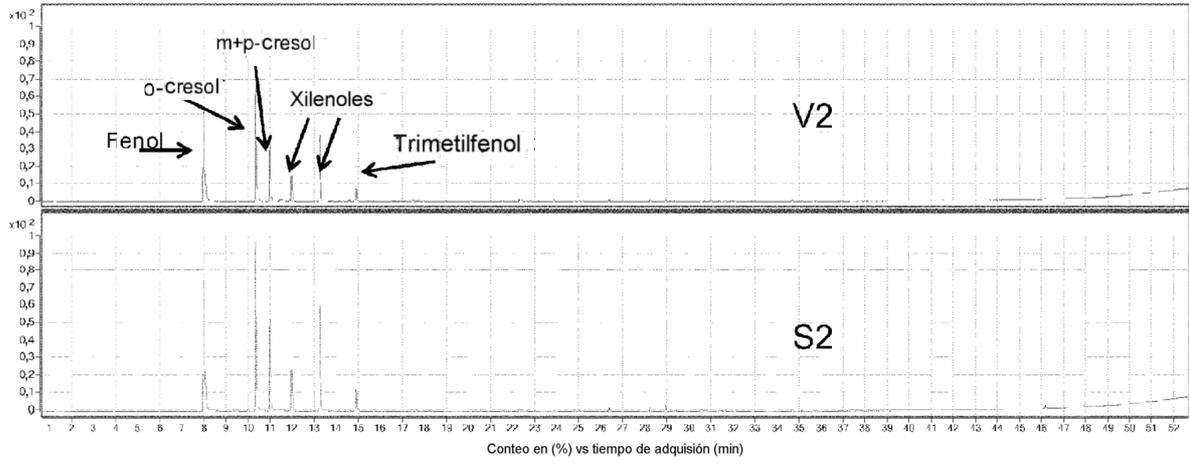


Fig. 14

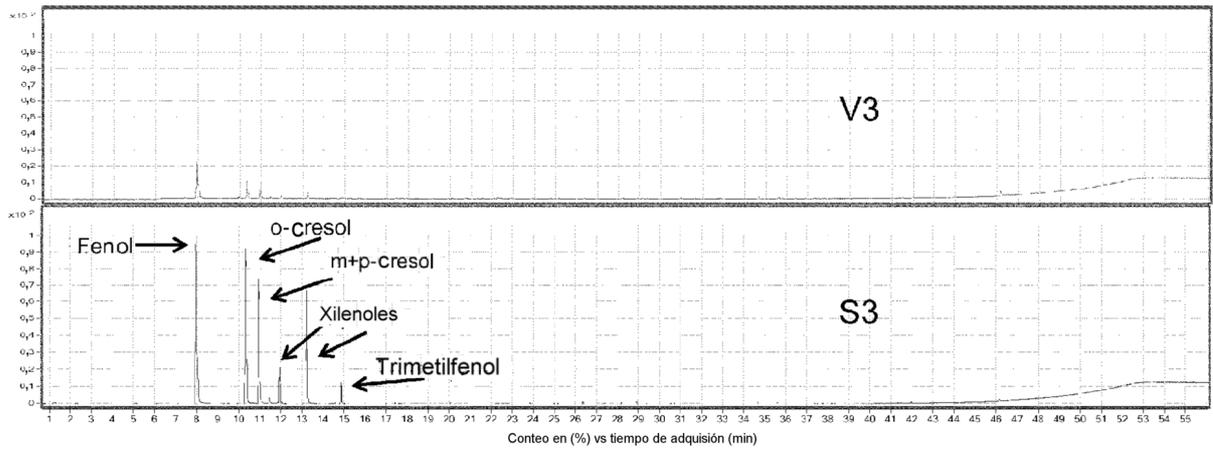


Fig. 15