

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 944**

51 Int. Cl.:

C04B 28/10 (2006.01)

C04B 28/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2015** **E 15197374 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 3176140**

54 Título: **Cemento de magnesia refractaria**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2019

73 Titular/es:

IMERTECH (100.0%)
43 Quai de Grenelle
75015 Paris, FR

72 Inventor/es:

BUGAJSKI, JERZY

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 733 944 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

Cemento de magnesia refractaria

5 CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un cemento de magnesia refractaria, de unión hidráulica y química, a productos refractarios que contienen dicho cemento, y a aplicaciones industriales de dicho cemento y dichos productos refractarios.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 La unión hidráulico-química y las características refractarias del cemento de magnesia de acuerdo con la presente invención se entienden mejor cuando se comparan con los cementos del estado de la técnica. Los cementos conocidos, como los cementos de Portland o los cementos de aluminato de calcio y sus numerosas modificaciones, son los típicos agentes de unión hidráulica o aglutinantes hidráulicos. Se fijan y curan como resultado de las reacciones químicas del clinker de cemento con agua y la formación de las principales fases de unión como los hidratos de silicato de calcio, etringita, brownmillerita y los hidratos de aluminato de calcio, respectivamente. Los cementos de aluminato de calcio se utilizan principalmente para refractarios y cerámicos. Sin embargo, el contenido de cal de los cementos de aluminato de calcio disminuye la refractariedad de la alúmina o los productos refractarios básicos. Los cementos hidráulicos sin cal, llamados alúmina hidratable, se desarrollaron y se utilizan para corindón, espinela de alúmina, silicatos de aluminio y, con menor frecuencia, para refractarios básicos.

25 En contraste con los cementos hidráulicos utilizados para aplicaciones de baja temperatura, existen varios requisitos con respecto a los cementos cerámicos y refractarios efectivos. Las características más importantes son:

- 30 - la unión no solo a temperatura ambiente sino también en el rango de temperaturas cercano a la temperatura donde ocurre la formación de uniones cerámicas;
- alta pureza o contaminación con solo aquellos constituyentes que no disminuyen la resistencia a la refracción o la resistencia a altas temperaturas;
- 35 - emisiones bajas y no tóxicas durante el calentamiento;
- una composición de fase que asegura la estabilidad del volumen durante el calentamiento y enfriamiento cíclico.

40 Otros agentes de unión conocidos usados entre otros para refractarios están compuestos principalmente de silicatos solubles, humo de sílice, fosfatos y polímeros y resinas orgánicas. Dichos agentes de unión pueden comprender magnesia como acelerador o incluso como el componente principal de la matriz y/o de los agregados.

45 Los silicatos alcalinos, es decir, vidrio de agua, son otro grupo de aglutinantes químicos para cerámica y refractarios. Desafortunadamente, los productos unidos al silicato alcalino tienen solo una menor refractariedad y resistencia al desgaste químico, por ejemplo, escorias, y por lo tanto se utilizan principalmente para pulverizar o reparar mezclas, pero no para revestimientos permanentes o de desgaste a altas temperaturas.

50 Los fosfatos se utilizan ampliamente como agentes de unión química para refractarios y cerámicos básicos y de alúmina. Sin embargo, el endurecimiento a temperatura ambiente es a menudo lento, por lo que habitualmente es necesario aplicar una temperatura mejorada o una mezcla de aditivos, por ejemplo, uno o más agentes de unión hidráulicos. Además, la refractariedad de los productos unidos a fosfato no siempre es satisfactoria. Además, el contenido de fosfato del revestimiento refractario de los hornos metalúrgicos puede influir negativamente en la pureza de productos como, por ejemplo, el acero.

60 Las propiedades hidráulicas de la cal y la magnesia a baja temperatura, particularmente de bajo tamaño de partícula y/o cal calcinada o magnesia, se conocen generalmente a partir de los libros de texto y las ediciones de la enciclopedia. Ninguno de los dos compuestos puede usarse solo como cemento hidráulico debido a las siguientes razones:

- El hidróxido de calcio, el producto de la hidratación de la cal, muestra cierta solubilidad y se disolvería en un exceso de agua, lo cual provocaría una disminución de la resistencia.
- 65 - La magnesia molida muy finamente o la magnesia calcinada a baja temperatura, habitualmente obtenida por calcinación de hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio, se hidrataría muy rápidamente formando

5 hidróxido de magnesio casi insoluble, llamado brucita. Un ajuste no controlado daría como resultado un deterioro adicional de las propiedades mecánicas del producto final. La hidratación de la magnesia se incrementa significativamente mediante el contenido de cal libre de MgO. Uno de los problemas sustanciales de la unión de magnesia de acuerdo con la reacción $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$ es un aumento significativo en el volumen, típicamente de aproximadamente 45 a 55 %, frecuentemente de aproximadamente 50 a 51 %, lo cual da como resultado una tendencia a la agrietamiento y otros defectos durante el fraguado y secado. Esta propiedad puede ser especialmente perjudicial para los refractarios básicos unidos al cemento de magnesia porque el hidróxido de magnesio formado durante la hidratación del cemento puede actuar como núcleos de brucita que aceleran la hidratación de la matriz de magnesia y los agregados. La descomposición de la brucita durante el calentamiento, acompañada por una disminución de volumen típicamente del 45 al 55 %, típicamente del 50 al 51 %, sería un inconveniente sustancial de los materiales refractarios y cerámicos unidos con cemento de magnesia pura.

15 Los cementos de magnesia más comúnmente usados son los llamados cementos Sorel, que se basan en sales de magnesia y magnesio reactivas, como los sulfatos y/o cloruros, y que forman la matriz de unión a través de oxiclорuros de magnesio y/u oxisulfatos. La solicitud de patente US2005103235 describe propiedades e inconvenientes de los cementos Sorel. Sin embargo, los cementos Sorel son menos adecuados para aplicaciones refractarias y de alta temperatura, debido a una pérdida de resistencia y emisiones dañinas durante el calentamiento.

20 Los cementos descritos en el documento US2005103235 no han demostrado ser adecuados para aplicaciones refractarias, la naturaleza de la unión es exclusivamente hidráulica y la principal especie de unión es la brucita. Además, los flujos y los agentes mineralizantes conocidos por la disminución de la refractariedad se utilizan para la calcinación, y la magnesia reactiva de grano es el componente básico de los cementos. Por esa razón, los aceleradores de ajuste son necesarios para lograr un tiempo de ajuste aceptable.

25 El documento DE1471297 divulga y reivindica un material refractario que contiene una mezcla cementosa de magnesia fina no plástica y de 0,1 a 15 % de un ácido hidroxiatricarboxílico alifático, preferentemente ácido cítrico, o una sal del mismo. Sin embargo, se sabe en la técnica que el uso de magnesia de alta área superficial específica junto con un ácido orgánico bien soluble y altamente complejo, como el cítrico, causaría dificultades sustanciales para ajustar el ajuste de tiempo y deterioraría las propiedades reológicas y las propiedades mecánicas finales del producto final.

35 El documento EP1953487 divulga un material resistente al fuego que se compone de materias primas refractarias conocidas, entre otras magnesia quemada y fundida, limitada con un aglutinante activado por calor que es un ácido carboxílico, especialmente ácido hidroxí-carboxílico, o una mezcla de diferentes ácidos carboxílicos. Sin embargo, el material resistente al fuego utilizado para el revestimiento de recipientes metalúrgicos no es un aglutinante hidráulico que pueda fraguarse y endurecerse después de mezclarlo con agua a temperatura ambiente.

40 Otra composición refractaria cementosa que comprende magnesia fina y de un 0,25 a un 5 % de un compuesto de boro y un compuesto de cromo soluble en una relación de 3:1 a 1:1,5, calculada como CrO_3 y B_2O_3 , respectivamente, se conoce por GB723924,. Sin embargo, el uso de ácido crómico y cromatos solubles para refractarios está actualmente prohibido, debido a las supuestas propiedades cancerígenas de los compuestos de Cr(VI).

45 El documento US3751571 describe un revestimiento refractario para hornos de inducción sin núcleo formados a partir de cemento refractario moldeable. El término cemento tal como se usa en el presente documento se refiere a una composición de cemento que se compone de agregados refractarios y componentes de unión que comprenden magnesia reactiva y una pequeña cantidad de un ácido orgánico, es decir, ácido oxálico. Sin embargo, el ácido oxálico usado en el ejemplo I es fácilmente soluble y forma sales de magnesio escasamente solubles. A partir de la divulgación del documento US3751571 se puede inferir que solo se deseaba una unión débil del cemento y en un cierto rango de temperaturas, es decir, en la zona friable blanda, esta unión desapareció completamente.

55 JPS55150972 proporciona un cemento para moler piedras para aplicaciones dentales. Polvos de óxido de magnesio y una solución acuosa de un ácido poliacrílico en la proporción de 3: 1 son los principales constituyentes del cemento. El ácido poliacrílico forma uniones de quelato con las moléculas unidas por el magnesio y los conjuntos de cemento proporcionando una alta resistencia mecánica. Sin embargo, este cemento no es adecuado para aplicaciones de alta temperatura debido a la descomposición del ácido poliacrílico a tales temperaturas.

60 El documento US 3 923 534 A divulga una composición refractaria de fraguado en frío que comprende una magnesia de baja reactividad con un área superficial inferior a 2 m²/g y el anión de un ácido carboxílico tal como ácido cítrico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un cemento de magnesia que es de alta pureza, baja emisión, adecuado para calentamiento y uso para refractarios de alto rendimiento, cerámica, aplicaciones ignífugas y construcción, y que después de mezclarse con agua se fraguará y endurecerá incluso a temperatura ambiente. La acción de unión química e hidráulica de la magnesia cáustica y, opcionalmente, finamente molida en presencia de ácidos carboxílicos poco solubles en agua que forman sales solubles de magnesio, opcionalmente en combinación con uno o más agentes retardantes de hidratación de magnesia, da como resultado el desarrollo de una alta resistencia y permite ajustar el tiempo de fraguado. No se necesitan sales metálicas adicionales ni otros aditivos de unión para lograr una unión firme. Un proceso de fabricación respetuoso con el medio ambiente de dicho cemento, que utiliza materias primas comúnmente disponibles, también se describe en el presente documento.

El material inicial preferente para la magnesia cáustica es un polvo fino de hidróxido de magnesio obtenido, por ejemplo, por precipitación, pulverización o molido. Se requiere magnesia cáustica de alta área superficial específica, calcinada a temperaturas inferiores a 1100 °C. Dicha magnesia cáustica se puede mezclar luego con magnesia fundida, quemada intensamente o quemada molida finamente, con ácidos carboxílicos poco solubles en agua y, opcionalmente, con uno o más agentes retardantes de la hidratación. Los productos refractarios que contienen el presente cemento de magnesia son adecuados para diferentes técnicas de colocación y revestimiento, como las técnicas de vibración, autoflujo o inyección de lechada, y se pueden usar como hormigones, compuestos moldeables, lodos y otras mezclas, así como para la producción de formas prefabricadas aplicadas en las ramas de las industrias de refractario, cerámica y otras.

La invención reivindicada en las reivindicaciones independientes se refiere, por lo tanto, a un cemento de magnesia refractaria y su uso, en el que el cemento de magnesia comprende magnesia cáustica de alta área superficial específica (SSA), y uno o más ácidos carboxílicos lentos y/o solubles en agua que se forman en al menos una sal de magnesio soluble en soluciones acuosas. Para productos o aplicaciones seleccionados, también se pueden agregar agentes retardantes de hidratación de magnesia. Otros modos de realización útiles de la invención se definen y reivindican en las reivindicaciones dependientes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El cemento de magnesia para materiales refractarios, cerámicos y de construcción debe cumplir ciertos requisitos. Al principio, el cemento debe ser adecuado para mezclas y formulaciones de alto rendimiento y no debe interferir negativamente con la efectividad de los dispersantes y agentes reductores de agua. Se sabe en la técnica, que los ácidos y sales fácilmente solubles que forman especies iónicas, especialmente de mayor carga y a mayor concentración, pueden dificultar en gran medida una dispersión efectiva. Tal efecto se observa particularmente cuando se usan dispersantes electrostéricos o electrostáticos. Una formulación de cemento con bajo contenido en agua y bien dispersada es una característica clave para obtener productos de hormigón de alta resistencia y baja porosidad.

Un segundo problema es cómo controlar la velocidad de reacción de magnesia - ácido carboxílico y el grado de hidratación de la magnesia para lograr un tiempo adecuado de fraguado y endurecimiento y un secado y calentamiento sin grietas.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una solución útil a estos problemas y demandas. La magnesia de área superficial específica alta y/o grano fino promueve una unión firme, pero también tiene una alta velocidad de reacción ácido/base, alta velocidad de hidratación de magnesia y, por consiguiente, fraguado o propiedades reológicas indeseables, si se usan ácidos carboxílicos fácilmente solubles en combinación con dichos cementos de magnesia.

Sorprendentemente, el presente inventor ha descubierto que una mezcla que comprende ácidos carboxílicos poco y/o lentamente solubles junto con una magnesia cáustica de alta área específica específica y, opcionalmente, junto con al menos una de una magnesia quemada de grano fino, una magnesia fundida de grano fino y un agente retardante de hidratación de magnesia pueden dar como resultado un cemento de magnesia con un tiempo de fraguado ajustable y otras propiedades deseables. Ambos tipos de ingredientes, es decir, el ácido carboxílico y el agente retardador de la hidratación de la magnesia, impiden que en la composición de cemento deseada se hidrate demasiado rápido el (los) componente(s) de la magnesia y que haya un crecimiento epitaxial indeseable de brucita en cristales de MgO que de otra manera darían lugar a la formación de grietas durante el secado y el calentamiento. Al mismo tiempo, facilitan sustancialmente una dispersión suave y uniforme de la magnesia cáustica y opcionalmente de otros componentes de magnesia entre la mezcla de ingredientes de los cementos de magnesia respectivos o del material refractario correspondiente que contiene tal cemento de magnesia.

El sorprendente descubrimiento de que los ácidos carboxílicos poco solubles pueden usarse ventajosamente para complementar los cementos de magnesia parece no estar al alcance del conocimiento general en la técnica. Esto quizás se deba a un posible perjuicio en la técnica, de acuerdo con el cual los ácidos poco solubles podrían

no ser suficientemente reactivos. Se obtuvieron evidencias convincentes de las características deseables de hidratación baja o moderada del presente cemento de magnesita y de un material refractario que contiene dicho cemento durante el fraguado, secado y calentamiento se obtenían usando una potente prueba de autoclave hidrotérmica a 150 °C, lo cual confirma el desarrollo muestras de hormigón sin grietas, como se divulga en los ejemplos a continuación. Esta prueba es más adecuada para predecir un calentamiento sin grietas que la prueba de estabilidad de volumen, en la que una muestra se calienta en una atmósfera húmeda a 100 °C y su expansión se determina posteriormente, como por ejemplo se usa en el documento DE1471297.

En un primer modo de realización de la invención, se proporciona un cemento de magnesita que es adecuado para una fuerte unión hidráulica-química de materia prima refractaria, cerámica y/o de construcción. Para ello se requiere magnesita cáustica de alta superficie específica. En este contexto, es más importante prestar atención al tamaño de partícula o área superficial específica de la magnesita cáustica que a la temperatura de calcinación de magnesita, en contraste con lo que se conoce para dichos cementos de magnesita que son solo agentes de unión hidráulica con brucita como una fase de unión principal. De acuerdo con la presente invención, la magnesita cáustica que tiene un área superficial específica (SSA) alta, es decir, un SSA de más de aproximadamente 0,5 m²/g, preferentemente de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 80 m²/g, y opcionalmente de más de 80 y hasta 150 m²/g, se puede obtener por calcinación de compuestos de magnesio a temperaturas superiores a 350 °C y hasta 1100 °C.

Al utilizar una mezcla de magnesita cáustica de diferentes áreas de superficie específica, junto con magnesita finamente molida y, opcionalmente, otros componentes del cemento, en combinación con uno o más ácidos carboxílicos de baja solubilidad y/o baja velocidad de disolución en soluciones acuosas, en el que los ácidos carboxílicos en contacto con el agua generan al menos una sal de magnesio de alta solubilidad en agua, es posible ajustar los tiempos de fraguado y endurecimiento dentro de un amplio rango. Los ácidos carboxílicos de baja velocidad de disolución también pueden proporcionarse por medio de partículas de ácido orgánico solubles recubiertas con capas protectoras poco o lentamente solubles en agua. Los ácidos carboxílicos de disolución lenta tales como, por ejemplo, ácido fumárico y/o ácido adípico, actúan como retardantes a largo plazo de la hidratación de la magnesita y, al mismo tiempo, funcionan al menos durante la primera etapa de fraguado como agentes de unión química en la formación de magnesio soluble y sales de calcio. La relación de peso de magnesita cáustica total a ácido carboxílico total puede variar dentro de un rango de aproximadamente 1: 1 a aproximadamente 500: 1.

Los ácidos carboxílicos adecuados pueden seleccionarse del grupo que se compone de ácidos orgánicos que tienen una solubilidad en agua a 20 °C de menos de aproximadamente 50 g/l, típicamente de menos de aproximadamente 20 g/l, y opcionalmente de aproximadamente 0,5 a 5 g/l. Los criterios de selección adicionales pueden comprender al menos uno de una disponibilidad como producto en masa, disponibilidad a un precio razonable y no producir emisiones tóxicas y/o productos de descomposición térmica no deseados cuando se utilizan para aplicaciones refractarias o cerámicas. Por consiguiente, el ácido carboxílico ligeramente soluble puede seleccionarse del grupo que se compone de ácido fumárico, ácido adípico, ácido benzoico, ácido ftálico, anhídrido ftálico y ácido sórbico. Una persona experta en la técnica podrá seleccionar otros ácidos carboxílicos adecuados sin desviarse del espíritu de la presente invención.

Complementar el cemento de magnesita con uno o más agentes retardadores de hidratación puede contribuir significativamente a ajustar los tiempos de fraguado satisfactorios y mejorar la resistencia del cemento de magnesita presente y de un material refractario correspondiente que contiene dicho cemento contra la hidratación excesiva de magnesita durante el fraguado y contra la formación de grietas durante el secado y calentamiento. El uno o más agentes retardantes de hidratación se pueden agregar en una cantidad total de 0,1 a 30 % en peso, en relación con el contenido total de magnesita. Pueden elegirse del grupo que se compone de mono-, di- y polisacáridos, alcoholes de azúcar, ácidos minerales y sus sales, y típicamente pueden seleccionarse del grupo que se compone de glucosa, lactosa, sacarosa, manitol, ácido bórico y sales de ácido bórico.

Tanto los ácidos carboxílicos como los agentes retardantes de la hidratación no perturban la dispersión de las suspensiones de cemento ni las formulaciones de cemento de agua, debido a su baja solubilidad y/o su naturaleza no iónica y/o las bajas concentraciones requeridas.

En otro modo de realización de la invención, el cemento de magnesita cáustica se mezcla con magnesita finamente molida a alta temperatura, conocida como magnesita quemada intensamente, quemada o fundida. Si se muele a un tamaño de partícula medio d₅₀ de menos de 45 µm, dicha magnesita finamente molida también puede reaccionar con los ácidos carboxílicos y, por lo tanto, contribuir a ajustar el tiempo de fraguado y especialmente la resistencia de la unión del cemento. Una combinación de una alta cantidad de magnesita finamente molida y una baja cantidad de magnesita cáustica, por ejemplo una combinación de aproximadamente 70 a aproximadamente 99 % en peso de magnesita finamente molida y aproximadamente 30 a aproximadamente 1 % en peso de magnesita cáustica, con relación al contenido total de magnesita puede ser útil, por ejemplo, para cementos de fraguado y endurecimiento lento. La cantidad total dicha magnesita finamente molida puede ajustarse hasta aproximadamente el 97 % en peso de la masa seca total de la composición de cemento refractario.

Se sabe en la técnica que la temperatura de calcinación de los compuestos de magnesio, típicamente del hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ o el carbonato de magnesio $MgCO_3$, determina la reactividad de la magnesia cáustica resultante, MgO . Para los propósitos de la presente invención, la temperatura de calcinación se puede elegir en un amplio rango de temperaturas por debajo de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, es decir, en un rango de temperaturas de entre $350\text{ }^\circ\text{C}$ y $1100\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de entre $750\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$. La magnesia cáustica producida por calcinación a temperaturas inferiores a $750\text{ }^\circ\text{C}$ parece tener una tendencia a reaccionar muy rápido con agua y ácidos carboxílicos, por lo que ajustar el tiempo de fraguado deseado o adecuado puede resultar difícil. Esto es particularmente cierto cuando se usa magnesia cáustica que tiene un área superficial específica alta.

En esta ocasión, debe mencionarse que la predicción de la reactividad de la magnesia cáustica solo en consideración de la temperatura seleccionada elegida para la calcinación probablemente no conllevará resultados satisfactorios. Esto se debe a que la reactividad de la magnesia cáustica también depende significativamente de la velocidad de calentamiento, del tiempo de retención a la temperatura de calcinación más alta y de la velocidad de enfriamiento. En pruebas preliminares, numerosas muestras de magnesia cáustica obtenidas por calcinación en un rango de temperaturas superior a una velocidad de calentamiento rápida y en un tiempo de retención corto fueron más reactivas que las muestras de magnesia calcinadas en un rango de temperaturas inferior y en un tiempo de retención largo.

Una forma de medir la reactividad de la magnesia cáustica es determinando el tiempo de fraguado de los cementos que contienen las muestras experimentales de magnesia cáustica.

Otro indicador de la reactividad de la magnesia cáustica es la conocida prueba de actividad del ácido cítrico. Los resultados de esta prueba están influenciados por el área superficial específica de las muestras de magnesia y la temperatura de calcinación. La mayoría de las muestras de magnesia cáustica utilizadas para las composiciones de cemento de acuerdo con la presente invención mostraron un cambio de pH, es decir, actividad de ácido cítrico, entre 25 y 50 segundos después del inicio de la prueba (condiciones de prueba: $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$; 2,0 g de muestras de magnesia; 100 ml de solución de prueba: ácido cítrico 25 g/l, benzoato de sodio 0,5 g/l, fenoltaleína 0,1 g/l). Sin embargo, los resultados de la prueba de actividad del ácido cítrico solos no permitieron predecir con precisión el tiempo de fraguado de las composiciones de cemento que contienen la magnesia cáustica experimental.

Una ventaja particular del cemento de magnesia y de los productos que contienen dicho cemento fabricado de acuerdo con la presente invención es que la velocidad efectiva y el grado de reacción entre la magnesia y el agua pueden controlarse no solo mediante la temperatura y otros parámetros adicionales de la calcinación de magnesia, sino también mediante la selección y cantidad de ácidos carboxílicos y agentes retardantes de hidratación utilizados.

Los ácidos carboxílicos adecuados para los fines de la presente invención son escasamente solubles en agua o se disuelven en disolventes acuosos a velocidades bastante bajas. Baja solubilidad en este contexto significa una solubilidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 g/l, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 g/l, a una temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}$. La disolución lenta significa una tasa de disolución del ácido carboxílico en una solución acuosa a $20\text{ }^\circ\text{C}$ de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 g por litro y hora, típicamente de aproximadamente 2 a 10 g/l/h. Sin embargo, los ácidos orgánicos que se disuelven lentamente también pueden comprender ácidos orgánicos más fácilmente solubles en agua que están recubiertos por una o más capas protectoras o que se integran en una matriz de liberación sostenida de manera tal que se disuelven lentamente en disolventes acuosos. Los agentes adecuados de liberación retardada o sostenida usados para formulaciones de depósito y recubrimientos de fármacos son conocidos en la técnica y particularmente en la industria farmacéutica. Por consiguiente, virtualmente cualquier ácido orgánico puede usarse para los fines de la presente invención siempre que cumpla con el requisito de baja solubilidad o disolución lenta en disolventes acuosos y no se descomponga al calentarlo en sustancias tóxicas o de otro modo nocivas. Dependiendo del agente de liberación sostenida utilizado para un propósito específico, la liberación lenta y la posterior disolución del ácido carboxílico se logran mediante la degradación química del recubrimiento o la matriz de liberación sostenida, o mediante la hidratación e hinchamiento de la matriz de liberación sostenida habitualmente polimérica, lo cual dea como resultado un aumento de fugas de la matriz.

Dichos agentes de liberación retardada o sostenida pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que se compone de aceites vegetales hidrogenados, cera de abeja, ácidos grasos, alcoholes grasos de cadena larga, glicéridos, aceites, etilcelulosa, ácido esteárico y sus sales, parafina, cera de carnauba, talco, poliamidas, policarbonatos, polialquilenos, polialquilenglicoles, óxidos de polialquileno, alcoholes polivinílicos, polivinilfenol, éteres de polivinilo, haluros de polivinilo, poliviniluros, polivinilpirinas, polivinilpirinas, polivinilpirinas, polivinilpirinas, polivinopólis, polisiloxanos, poliviniluros, polivináceas, polivináceas, polivinácticas, polivinopólis, polisiloxanos, polivinilos, polivináceas, polivináceas, polivináceas, vitrinas, vitrinas y ésteres metacrílicos, celulosas, derivados de celulosa o mezclas de los mismos.

En un modo de realización de la invención, el cemento de magnesia cáustica puede complementarse con aditivos funcionales. Dichas composiciones de cemento se denominan con frecuencia premezclas de cemento y pueden ser útiles para numerosas aplicaciones, por ejemplo, para la preparación de suspensiones de cemento listas para usar u otras composiciones de cemento que contienen una alta cantidad de cemento de magnesia.

5 Los aditivos funcionales se pueden elegir del grupo que se compone de agentes dispersantes, agentes humectantes, flujos y agentes para un calentamiento sin grietas. Los agentes dispersantes pueden seleccionarse del grupo que se compone de polielectrolitos, policarboxilatos y superplastificantes. Los agentes humectantes pueden seleccionarse del grupo que se compone de jabones y derivados de éter, y los flujos pueden
10 seleccionarse del grupo que se compone de compuestos de bajo punto de fusión y mezclas eutécticas que promueven la sinterización. Los agentes para un calentamiento sin grietas se pueden seleccionar del grupo que se compone de fibras orgánicas y fibras metálicas, en el que las fibras son preferentemente capaces de fundirse y/o descomponerse y/o reaccionar a temperaturas por debajo de 100 °C con al menos uno de los otros
15 constituyentes del cemento de magnesia o de un material refractario correspondiente que contenga dicho cemento.

Para diversos modos de realización de la invención, puede preferirse que los dispersantes y los agentes reductores de agua sean compatibles no solo con el cemento de magnesia sino también con el material cerámico y refractario adicional opcionalmente mezclado para aplicaciones predeterminadas del producto final.

20 Se recomienda la adición de flujos como, por ejemplo, óxido de boro y/u óxido de litio, si se requiere la sinterización del cemento de magnesia y del material refractario o cerámico en un cierto rango de temperaturas, por ejemplo, por debajo de 1000 °C. Los más adecuados para este propósito son los flujos transitorios, es decir, los flujos que forman una fase líquida y promueven la sinterización a temperaturas más bajas, mientras
25 descomponen, evaporan o forman las llamadas soluciones sólidas a temperaturas más altas, lo cual da como resultado la formación de materiales cerámicos con una alta refractariedad.

Es sabido en la técnica que un calentamiento sin grietas de materiales cerámicos y refractarios unidos a cemento de alta densidad requiere habitualmente la presencia de fibras, por ejemplo, microfibras. Después de fundir y
30 descomponer las microfibras, queda una red de poros que facilita el transporte y la evaporación del agua y evita una alta presión parcial de agua en el interior de los productos unidos con cemento. Este problema es especialmente importante en relación con el calentamiento de los cementos de magnesia debido a la fuerte influencia de la temperatura y la presión parcial del agua en la tasa de hidratación de la magnesia y en el crecimiento epitaxial de la brucita en los cristales de magnesia que típicamente ocasionan una alta presión de
35 cristalización y grietas. Las fibras más utilizadas en la industria del hormigón son las fibras de polietileno y polipropileno. Sin embargo, tales fibras no son perfectamente adecuadas para materiales refractarios y cerámicos a base de magnesia, ya que la hidratación con MgO es muy rápida ya a temperaturas por debajo de 100 °C. De acuerdo con la presente invención, por lo tanto, se prefiere usar fibras que sean capaces de fundirse y/o descomponerse y/o reaccionar químicamente ya a temperaturas por debajo de 100 °C. Son más adecuadas
40 para prevenir grietas y posibles explosiones durante el calentamiento y pueden seleccionarse del grupo que se compone de fibras que incluyen microfibras, hechas de aluminio, aleaciones de aluminio o de alcohol polivinílico de baja fusión (PVA).

Producción de cemento de magnesia:

45 En un modo de realización de la invención, los materiales iniciales para obtener magnesia calcinada son polvos finos de compuestos de magnesio tales como carbonato de magnesio o hidróxido de magnesio, preferentemente de hidróxido de magnesio. Los polvos de hidróxido de magnesio adecuados están disponibles comercialmente. Dependiendo de los requisitos respectivos, se pueden elegir para muchas aplicaciones los grados de polvo de hidróxido de magnesio que muestran un contenido de MgO después de la calcinación de aproximadamente 90 a
50 99 % en peso. Si se requiere magnesia cáustica de un área superficial específica especialmente alta, se prefiere un producto de doble calcinación. En tal caso, la magnesia cáustica obtenida después de una primera ronda de calcinación se rehidratará a Mg(OH)₂ a una temperatura cercana, es decir, por encima o por debajo de 100 °C y luego se someterá a una segunda ronda de calcinación. La calcinación se realiza típicamente de forma continua o semicontinua en hornos rotativos o en hornos de varios corazones, pero también se puede realizar por lotes en hornos estacionarios u otros.

Numerosos productos de magnesia cáustica disponibles en el mercado han sido calcinados a temperaturas de entre 900 y 1100 °C. El uso de tal magnesia cáustica solo puede dificultar que algunas aplicaciones ajusten
60 correctamente el tiempo de fraguado del cemento deseado o predeterminado, habitualmente lo suficientemente rápido. Este problema se puede evitar mezclando una parte de magnesia cáustica que se ha obtenido por calcinación a una temperatura inferior a 900 °C y, opcionalmente, entre 750 °C y 900 °C, de un compuesto de magnesio que es un polvo fino antes de la calcinación y que preferentemente tiene un tamaño de partícula medio de menos de 45 µm, por ejemplo, entre 20 y 40 µm, antes de la calcinación, y/o dicho compuesto de magnesio
65 tiene un área superficial específica mayor que 0,4 m²/g, por ejemplo de 0,5 a 20,0 m²/g, antes de la calcinación como se puede obtener, por ejemplo, por precipitación, pulverización, molido o molienda por chorro. La

calcinación de tal polvo fino de un compuesto de magnesio produce típicamente magnesia cáustica que tiene un área superficial específica de al menos 0,5 m²/g, habitualmente de 3,0 a 80,0 m²/g, y opcionalmente de hasta 150 m²/g.

5 Cuando el ácido carboxílico usado de acuerdo con la presente invención es sólido a 20 °C, se prefiere el molido de dicho ácido carboxílico hasta un tamaño de partícula medio de al menos 60 µm o menos. Esto tiene en cuenta la baja solubilidad o la lenta velocidad de disolución del ácido carboxílico respectivo y también el hecho de que el ácido carboxílico no disuelto que permanece como materia particulada en la matriz después del fraguado, podría ejercer un efecto negativo en la resistencia y la porosidad de los productos unidos con cemento resultantes. Por lo tanto, en algunos modos de realización de la invención puede ser necesario un tamaño de partícula medio del (de los) ácido(s) carboxílico(s) mezclado(s) de menos de 10 µm, por ejemplo, de 1 a 5 µm, para evitar este efecto.

15 Cuando se recomienda o requiere el molido de uno o más componentes de una composición de cemento de magnesia de la presente invención, se puede realizar el molido conjunto de esos componentes. No se recomienda el molido con fines de mezcla cuando las fibras están presentes como aditivos funcionales, debido a su posible daño.

20 Las composiciones de cemento listas para usar tienen varias ventajas sobre el uso de componentes de cemento individuales y su combinación posterior en el sitio de uso. Por ejemplo, la unión será más efectiva debido al contacto íntimo de los componentes de reacción premezclados. Además, la protección de la magnesia calcinada y finamente molida contra la hidratación durante el almacenamiento es mucho mejor en la composición de cemento lista para usar, ya que ya está completamente mezclada con uno o más ácidos carboxílicos y agentes de retardo de hidratación opcionales.

25 Un modo de realización de la invención se refiere a un material refractario particulado útil que contiene, por un lado, los componentes de un cemento de magnesia refractaria preparado de acuerdo con la presente invención, a saber, ya sea por medio de un cemento premezclado listo para usar o por medio de componentes individuales obtenidos por separado de dicho cemento y, por otro lado, las materias primas refractarias, cerámicas y/o de construcción particuladas, uno o más aditivos funcionales y, opcionalmente, un agente retardante de la hidratación adicional. Las materias primas refractarias y cerámicas pueden comprender uno o más óxidos metálicos, así como compuestos y mezclas derivadas de los mismos, particularmente compuestos seleccionados del grupo que se compone de metales alcalinos, MgO, CaO y otros óxidos de metales alcalinotérreos, Cr₂O₃, mineral de cromo, Al₂O₃, espinelas, SiO₂, silicatos, TiO₂, ZrO₂, óxidos de metales terrosos posteriores, óxidos de metales del grupo del hierro, óxidos de otros metales de transición. Otros aditivos de materiales cerámicos y refractarios se pueden seleccionar del grupo que se compone de materias primas cerámicas y refractarias sin óxido, tales como carbono, grafito, nitruros y carburos. Los aditivos particulados de materia prima de construcción pueden comprender uno o más componentes típicos seleccionados del grupo de hormigones de construcción comunes, madera o materiales de madera, y otras materias primas renovables, habitualmente fibrosas.

Dicho producto de cemento refractario puede comprender al menos 1 % en peso y hasta el 99,5 % de un cemento de magnesia refractaria, junto con los siguientes componentes:

- 45 - de 0,1 a 99 % en peso de una materia prima refractaria, cerámica y/o de construcción, en el que dicha materia prima tiene un tamaño de grano medio de aproximadamente 60 µm a aproximadamente 50 mm; y/o
- 50 - de 0,1 a 99 % en peso de una materia prima refractaria, cerámica y/o de construcción, en el que dicha materia prima tiene el tamaño de grano medio de aproximadamente 0,1 µm a aproximadamente 60 µm; y opcionalmente
- de 0,3 a 15 % en peso de uno o más componentes seleccionados del grupo que se compone de aditivos funcionales y agentes retardantes de la hidratación.

55 Cuando el término "cemento de magnesia" se use en el presente documento, se referirá al cemento de magnesia premezclado, por ejemplo, listo para su uso, o a la totalidad de los componentes individuales de los cuales está compuesto dicho cemento de magnesia, a menos que se indique lo contrario o a menos que un significado diferente sea derivable del contexto dado. Para poner en práctica la presente invención, se puede usar un cemento de magnesia premezclado listo para usar o, de forma alternativa, simplemente los constituyentes de dicho cemento, cuyos constituyentes pueden estar disponibles por separado, para combinarlos en un momento posterior. por ejemplo, en el lugar de uso, opcionalmente junto con otros componentes tales como aditivos funcionales y/o material particulado.

65 Será evidente para los expertos en la materia que los tamaños de grano de un material refractario particulado que contiene un cemento de magnesia de acuerdo con la presente invención están habitualmente abarcados por los términos grano "fino", grano "fino/grueso" y grano "grueso". Las materias primas refractarias, cerámicas o de

construcción adecuadas para este propósito en línea con la invención no están restringidas a los granos de forma esférica. Los granos también pueden ser de forma irregular, por ejemplo, en forma de disco, en forma de barra o con cuchillas, y también pueden incluirse fibras y tubos. Una definición extendida del tamaño de partícula se puede aplicar a partículas de forma irregular, es decir, no esféricas, basadas en reemplazar una partícula real por una esfera imaginaria que tiene el volumen idéntico a la partícula de forma irregular. Esta definición de tamaño de partícula basada en volumen permite la determinación de un tamaño de grano medio de las materias primas refractarias, cerámicas o de construcción que tienen una forma irregular y es válido para la cuantificación de la distribución del tamaño de grano.

Para algunas aplicaciones puede ser útil proporcionar un material refractario, típicamente un material refractario particulado, que contenga un cemento de magnesia o todos sus constituyentes en línea con la presente invención y, además, aditivos para la modificación química, mecánica o eléctrica. Dichos aditivos modificadores no están destinados principalmente a influir en las propiedades de unión del cemento, sino más bien a modificar propiedades tales como color, humectabilidad, propiedades mecánicas, conductividad eléctrica y/o propiedades magnéticas. Para este fin se pueden utilizar adecuadamente diversos elementos y compuestos químicos, polvos metálicos y/o fibras metálicas, semiconductores, materiales magnéticos y materiales orgánicos.

La materia prima refractaria, cerámica y/o de construcción mencionada anteriormente se puede seleccionar de cualquier materia prima cerámica o refractaria, como óxido, no óxido, sintético, mineral natural, material denso o aislante, si la unión con el cemento de magnesia presente es significativo y deseado. Las materias primas de construcción como componentes comunes de hormigones, es decir, grava, arena y otros componentes finos o gruesos pueden unirse también mediante el cemento de esta invención. Una característica ventajosa de la presente invención es que la unión efectiva se produce incluso con solo bajas cantidades de cemento de magnesia.

El presente cemento de magnesia y un material refractario correspondiente que contiene tal cemento de magnesia, o todos sus constituyentes, de acuerdo con la presente invención, pueden usarse ventajosamente para la aplicación o la preparación de productos refractarios tales como hormigones, suspensiones, compuestos moldeables de autoflujo o tixotrópicos, colada en barbotina, colada laminar, composiciones de revestimiento, mezclas de hormigón proyectado, mezclas de inyección de lechada, mezclas de apisonamiento, mezclas de reparación, mezclas de inyección, morteros y agentes de pegado o unión. Dichos productos refractarios son particularmente útiles en aplicaciones industriales para revestimiento monolítico, producción de formas prefabricadas, elementos prefabricados, productos funcionales, productos ignífugos, productos aislantes para hornos, recipientes u otros dispositivos, o para la fabricación de productos refractarios o ignífugos utilizados en numerosas ramas de la industria, incluyendo refractarios, acero, metales no ferrosos, cemento, vidrio, cerámica, electrónica, construcción y otras ramas de la industria.

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos ilustrarán adicionalmente la presente invención sin limitar la invención a los modos de realización específicos divulgados en la misma.

EJEMPLO 1

Se divulga un cemento de magnesia que comprende como componentes principales la magnesia cáustica, marcada con grado A y la magnesia fundida finamente molida. La magnesia cáustica A se obtuvo por calcinación de un hidróxido de magnesio a 760 °C. El hidróxido de magnesio tenía un área superficial específica BET (BET S.S.A.) de 4,6 m²/g y se fabricó industrialmente mediante la hidratación del polvo de magnesia obtenido por pirohidrólisis de cloruro de magnesio. El procedimiento BET (Brunauer-Emmett-Teller) para la determinación del área superficial específica de partículas finas es conocido en la técnica. La magnesia cáustica de grado A se caracteriza por la siguiente composición y área superficial específica: MgO 98,7 %, CaO 0,3 %, SiO₂ <0,1 %, en peso, BET SSA = 41,9 m²/g. El cemento tiene la siguiente composición (Tabla 1):

Tabla 1:

| | |
|---------------------------------------|---------------|
| Magnesia cáustica A | 47 % en peso |
| Magnesio fundido 97,5 % MgO <0,045 mm | 47 % en peso |
| Ácido fumárico <0,045 mm | 3 % en peso |
| Polvo de glucosa | 3 % en peso |
| Masa seca total | 100 % en peso |
| Super plastificante (dispersante) | +3% en peso |

Los super plastificantes son conocidos en la técnica. Para las composiciones experimentales descritas en los ejemplos, se usó un carboxilato modificado (Sika Schweiz AG).

5 EJEMPLO 2

Se divulga un cemento de magnesia cuyos componentes principales son dos grados de magnesia cáustica. Un grado, marcado A, calcinado a 760 °C, es el mismo que en el ejemplo 1. El segundo grado, marcado B, tiene un BET SSA = 20,5 m²/g, fue fabricado industrialmente por calcinación de magnesitas naturales después de un proceso de flotación a temperaturas de hasta aproximadamente 1000 °C. La magnesia cáustica B se caracteriza por la siguiente composición: MgO 98,1 %, CaO 0,8 %, SiO₂ 0,3 %, Fe₂O₃ 0,5 % en peso. El cemento tiene una composición como se muestra en la Tabla 2:

15 Tabla 2

| | |
|-----------------------------------|---------------|
| Magnesia cáustica A | 32 % en peso |
| Magnesia cáustica B | 64 % en peso |
| Ácido fumárico <0,045 mm | 2 % en peso |
| Polvo de glucosa | 2 % en peso |
| Masa seca total | 100 % en peso |
| Super plastificante (dispersante) | +2% en peso |

EJEMPLO 3

20 Se divulga un material refractario de grano fino que comprende como los principales constituyentes la magnesia refractaria y la magnesia cáustica de grado A. El material refractario se compone esencialmente de los siguientes componentes (Tabla 3):

Tabla 3

| | |
|--|---------------|
| Magnesio fundido 97,5 % MgO 0,06 - 0,1 mm | 2 % en peso |
| Magnesio fundido 97,5 % MgO <0,045 mm | 78 % en peso |
| Magnesia cáustica A | 15 % en peso |
| Ácido fumárico <0,045 mm | 2 % en peso |
| Polvo de glucosa | 1,4 % en peso |
| Super plastificante | 1,5 % en peso |
| Fibras de PVA: diámetro 11 µm, longitud 4 mm, temp. de disolución. 68 °C | 0,1 % en peso |
| Masa seca total | 100 % en peso |

25 EJEMPLO 4

30 Se divulga un material refractario de grano fino que comprende como los principales constituyentes la magnesia refractaria y la magnesia cáustica de grado C. La magnesia cáustica C se obtuvo mediante la hidratación en autoclave de la magnesia cáustica B a 150 °C, 2 horas, seguido de una segunda calcinación a 760 °C. El BET SSA de magnesia cáustica C es igual a 72,0 m²/g. El material refractario se compone esencialmente de los siguientes componentes (Tabla 4):

Tabla 4

| | |
|--|---------------|
| Magnesio fundido 97,5 % MgO 0,06 - 0,1 mm | 2 % en peso |
| Magnesio fundido 97,5 % MgO <0,045 mm | 78 % en peso |
| Magnesia cáustica C | 15 % en peso |
| Ácido fumárico <0,045 mm | 2 % en peso |
| Polvo de glucosa | 1,4 % en peso |
| Super plastificante | 1,5 % en peso |
| Fibras de PVA: diámetro 11 µm, longitud 4 mm, temp. de disolución. 68 °C | 0,1 % en peso |
| Masa seca total | 100 % en peso |

5 EJEMPLO 5

Se divulga un material refractario particulado de grano grueso/fino que comprende como constituyentes principales la magnesia refractaria y la magnesia cáustica de grado A. El material refractario se compone esencialmente de los componentes enumerados en la Tabla 5:

10

Tabla 5

| | |
|--|---------------|
| Magnesio fundido 97,5 % MgO 2 - 4 mm | 20 % en peso |
| Magnesio fundido 97,5 % MgO 0,3 - 2 mm | 40 % en peso |
| Magnesio fundido 97,5 % MgO 0 - 0,3 mm | 7,7 % en peso |
| Magnesio fundido 97,5 % MgO <0,045 mm | 25 % en peso |
| Magnesia cáustica A | 5 % en peso |
| Ácido fumárico <0,045 mm | 0,7 % en peso |
| Polvo de glucosa | 0,7 % en peso |
| Super plastificante | 0,5 % en peso |
| Carbonato de litio (flujo) | 0,2 % en peso |
| Óxido de boro (flujo) | 0,1 % en peso |
| Fibras de PVA: diámetro 11 µm, longitud 4 mm, temp. de disolución. 68 °C | 0,1 % en peso |
| Masa seca total | 100 % en peso |

15

ES 2 733 944 T3

EJEMPLO 6

Se divulga un material refractario particulado de grano grueso/fino que comprende como los principales constituyentes arena de cuarzo y magnesia cáustica de grado A. El material refractario se compone esencialmente de los componentes enumerados en la Tabla 6:

5

Tabla 6

| | |
|------------------------------|---------------|
| Grava 2 - 4 mm | 20 % en peso |
| Arena de cuarzo 1 - 2 mm | 28 % en peso |
| Arena de cuarzo 0,3 - 1 mm | 11 % en peso |
| Arena de cuarzo 0,1 - 0,7 mm | 20 % en peso |
| Magnesia cáustica A | 7 % en peso |
| MgO quemado <0,045 mm | 5 % en peso |
| Humo de sílice | 7 % en peso |
| Ácido fumárico <0,045 mm | 0,6 % en peso |
| Polvo de glucosa | 0,8 % en peso |
| Super plastificante | 0,6 % en peso |
| | |
| Masa seca total | 100 % en peso |

EJEMPLO 7

10 Se divulga un material refractario particulado de grano grueso/fino que comprende como constituyentes principales las materias primas de alúmina y magnesia cáustica de grado A. Las materias primas de alúmina fueron suministradas por Almatís B.V. El material refractario se compone esencialmente de los componentes enumerados en la Tabla 7:

15

Tabla 7

| | |
|--|----------------|
| Alúmina Sinterizada 99 % Al ₂ O ₃ 1 - 3 mm | 28,5 % en peso |
| Alúmina Sinterizada 99 % Al ₂ O ₃ 0,5 - 1 mm | 20 % en peso |
| Alúmina Sinterizada Al ₂ O ₃ 99 % - 0,3 mm | 18 % en peso |
| Alúmina Sinterizada 99 % Al ₂ O ₃ - 20 µm | 11 % en peso |
| Alúmina calcinada 99 % Al ₂ O ₃ d50 <3 µm | 17 % en peso |
| Magnesia cáustica A | 4 % en peso |
| Ácido fumárico <0,045 mm | 0,5 % en peso |
| Polvo de glucosa | 0,5 % en peso |
| Super plastificante | 0,5 % en peso |

| | |
|---|----------------|
| Fibras de PVA: diámetro 11 µm, longitud 4 mm, temp. de disolución. 68 ° | 0,05 % en peso |
| | |
| Masa seca total | 100 % en peso |

EJEMPLO 8 - EJEMPLO COMPARATIVO

5 El ejemplo comparativo 8 se divulga para demostrar las propiedades inferiores del cemento basándose solo en una magnesia cáustica sin ácidos carboxílicos y agentes retardantes de la hidratación.

Tabla 8

| | |
|-----------------------------------|---------------|
| Magnesia cáustica A | 100 % en peso |
| Dispersante (super plastificante) | +3 % en peso |

10 Los ejemplos comparativos subsiguientes 9 y 10 se presentan para comparar algunas propiedades del material refractario cementoso similar del estado de la técnica, es decir, como se divulga en el documento DE1471297, con el material refractario del ejemplo 5 de la presente invención. Los finos de magnesia utilizados en los dos ejemplos comparativos fueron un grado de quemado, 97,2 % de MgO, fabricado a partir de agua de mar. Estos finos tenían un tamaño de partícula medio d50 = 15 µm y un área superficial específica determinada por el procedimiento Blaine de 3075 cm²/g, bien de acuerdo con la magnesia utilizada en el documento DE1471297. La composición del agregado de magnesia en los ejemplos comparativos 9 y 10 fue similar a la del ejemplo 5. El ácido cítrico en los ejemplos comparativos se disolvió en agua antes de mezclarlo con los componentes secos.

20 EJEMPLO 9 - EJEMPLO COMPARATIVO

Tabla 9

| | |
|--|----------------|
| Magnesio fundido 97,5 % MgO 2 - 4 mm | 20 % en peso |
| Magnesio fundido 97,5 % MgO 0,3 - 2 mm | 40 % en peso |
| Magnesio fundido 97,5 % MgO 0 - 0,3 mm | 9,75 % en peso |
| Finos de magnesia quemados 97,2 % MgO | 30 % en peso |
| Ácido cítrico (masa seca) | 0,25 % en peso |
| Masa seca total | 100 % en peso |

25 EJEMPLO 10 - EJEMPLO COMPARATIVO

Tabla 10

| | |
|--|----------------|
| Magnesio fundido 97,5 % MgO 2 - 4 mm | 20 % en peso |
| Magnesio fundido 97,5 % MgO 0,3 - 2 mm | 35 % en peso |
| Magnesio fundido 97,5 % MgO 0 - 0,3 mm | 8,35 % en peso |
| Finos de magnesia quemados 97,2 % MgO | 30 % en peso |
| Sulfato de magnesio heptahidratado | 1,8 % en peso |

| | |
|---------------------------|----------------|
| Humo de sílice | 4,5 % en peso |
| Ácido cítrico (masa seca) | 0,35 % en peso |
| Masa seca total | 100 % en peso |

Materiales y procedimientos:

5 Los componentes secos del cemento de magnesia y del material refractario mencionados en los Ejemplos 1 a 7, y los de los ejemplos comparativos donde se mezclaron primero en seco y luego se combinaron y se mezclaron con la cantidad de agua indicada en la Tabla 11 a temperatura ambiente, es decir, en un rango de temperaturas de aproximadamente 20 - 25 °C, y se moldearon en formas cilíndricas. El tiempo de fraguado se midió mediante un procedimiento de penetración con aguja. Las muestras desmoldeadas después de 12 horas se secaron durante 48 horas a temperatura ambiente antes de someterlas a una determinación de resistencia al choque en frío (CCS) y una prueba de hidratación en un autoclave a 150 °C. El tiempo en horas del comportamiento sin grietas del cemento de magnesia y del material refractario después de la prueba de hidratación se muestra en la Tabla 11. También se analizaron muestras del material refractario que contiene cemento de magnesia para determinar el comportamiento de calentamiento hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento medio de 150 °C/hora. Las muestras del material refractario al que se hace referencia en los ejemplos 3 a 5, es decir, que contienen microfibras de PVA, no mostraron grietas ni daños después del calentamiento. Por otro lado, las muestras del mismo material refractario pero sin fibras se dañaron gravemente.

20 Los resultados de las pruebas realizadas con muestras producidas en línea con los Ejemplos 1 a 7 y los Ejemplos comparativos 8 a 10 se enumeran en la Tabla 11 a continuación.

Tabla 11

| Ejemplos | Agua añadida [% en peso] | Tiempo de fraguado [min] | CCS [MPa] | Prueba de hidratación 150 °C, [h] |
|----------------|--------------------------|--------------------------|-----------|-----------------------------------|
| 1 | 32,5 | 210 | 36,2 | |
| 2 | 35,0 | 135 | 32,5 | |
| 3 | 13,5 | 420 | 57,7 | >70 |
| 4 | 16,0 | 190 | 52,7 | >70 |
| 5 | 6,5 | 120 | 40,1 | >50 |
| 6 | 7,0 | 600 | 24,6 | |
| 7 | 5,9 | 65 | 38,7 | |
| 8 (comp. ex.) | 70,0 | 720 | 8,0 | |
| 9 (comp. ex.) | 8,0 | >2880 | | |
| 10 (comp. ex.) | 7,0 | 2400 | | 40 |

25 CONCLUSIONES

Los ejemplos 1 y 2 enseñan que para proporcionar un cemento de acuerdo con la presente invención se puede usar magnesia cáustica sola o una mezcla de magnesia cáustica y finos de magnesia quemada intensamente, por ejemplo, magnesia fundida. Se pueden usar ambas variantes de magnesia cáustica, p. ej. calcinadas a 760 °C o calcinadas a 1000 °C, preferentemente en combinación, siempre que se presente una alta BET SSA. Cuando se comparan los cementos de magnesia de los ejemplos 1 y 2 con el cemento del ejemplo comparativo 8, se hace evidente que la falta de ácido carboxílico y de un agente retardante de la hidratación da como resultado propiedades inferiores, entre otras, en un tiempo de fraguado demasiado prolongado y un alto nivel de demanda de agua.

35 La única diferencia del material refractario de grano fino al que se hace referencia en los Ejemplos 3 y 4 es el uso de diferentes grados de magnesia cáustica, es decir, marcados A y C. A pesar de la misma temperatura de calcinación de 760 °C, el cemento con magnesia cáustica C de mayor BET SSA tiene un tiempo de ajuste mucho más rápido. Esta comparación enseña que una temperatura de calcinación de más de 760 °C puede ser ventajosa, si se usa la magnesia de alta BET SSA y se requiere un tiempo de fraguado más largo.

5 El material refractario de grano grueso/fino de acuerdo con el Ejemplo 5 indica la idoneidad del cemento de magnesia proporcionado por la presente invención para numerosos productos refractarios básicos. Las cantidades ya bajas de cemento permiten una unión firme de agregados y finos y aseguran una resistencia satisfactoria a la hidratación y un calentamiento sin grietas, según lo comprobado y confirmado por la prueba de hidratación del autoclave a 150 °C.

El Ejemplo 6 enseña que la unión de materiales no básicos, en este caso arena de cuarzo y grava, también se puede realizar utilizando un cemento de magnesia en línea con esta invención.

10 El Ejemplo 7 divulga una aplicación práctica y relevante del cemento de magnesia de esta invención para productos a base de alúmina. Dicho compuesto moldeable bajo en espinela y cemento, está casi libre de cal, está firmemente unido y es altamente refractario.

15 Cabe mencionar que el tamaño de grano y la composición de la materia prima en todos los ejemplos anteriores no se optimizó. Por lo tanto, se pueden esperar mejores propiedades físicas y químicas cuando se utilizan recetas optimizadas.

20 Los ejemplos comparativos 9 y 10 son útiles para demostrar otro concepto de unión y para respaldar las ventajas del presente cemento de magnesia y del material refractario correspondiente que contiene dicho cemento sobre el material refractario cementoso divulgado en el documento DE1471297.

25 La unión del material de cemento descrito en el documento DE1471297 requiere el uso de magnesia quemada, quemada intensamente o quemada en un nivel intermedio junto con un ácido tricarboxílico o su sal. La consecuencia de este concepto es que la unión hidráulica, es decir, la formación de brucita, es muy lenta hasta extremadamente retardada y prevalece la unión química mediante las sales del ácido cítrico. Esto se puede inferir del tiempo de fraguado muy largo para la composición utilizada en el ejemplo comparativo 9. Un tiempo de fraguado tan largo no es aceptable para operaciones de alta productividad.

30 Aparte del documento DE1471297, el empleo de magnesia cáustica es esencial de acuerdo con la presente invención para garantizar la unión hidráulica y química para lograr un tiempo de fraguado adecuado, como se muestra mejor en el ejemplo 5. A pesar de la mezcla de agentes de unión adicionales como el sulfato de magnesio y la sílice pirógena en un material refractario a la magnesia divulgado y recomendado por el documento DE1471297 y repetido en el ejemplo comparativo 10, el tiempo de fraguado de la composición resultante aún era demasiado largo. Los efectos secundarios indeseables del sulfato de magnesio y el humo de sílice en los refractarios básicos ya se han mencionado anteriormente. Además, una comparación directa de la resistencia a la hidratación de un material refractario que contiene cemento de magnesia o sus constituyentes preparados de acuerdo con esta invención (es decir, el Ejemplo 5) y un material de magnesia refractaria cementoso de acuerdo con el documento DE1471297 (es decir, el ejemplo comparativo 10), incluso en variante mejorada instantáneamente, no deja ninguna duda sobre la superioridad de la presente invención, según lo
40 determinado, entre otros, mediante la prueba de hidratación del autoclave.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un cemento de magnesita refractaria que se adhiere hidráulicamente y químicamente, que comprende un componente de magnesita cáustica que tiene un área superficial específica BET de al menos 0,5 m²/g, y un componente de ácido carboxílico, **caracterizado por que** el componente de ácido carboxílico se compone de al menos un ácido carboxílico que es solo ligeramente soluble en agua y/o tiene una baja tasa de disolución en soluciones acuosas, es decir, tiene una solubilidad a 20 °C de 0,5 a 50 g/l, o una tasa de disolución en una solución acuosa a 20 °C de 1 a 50 g/l/h.
- 10 2. El cemento de magnesita de la reivindicación 1, **caracterizado por que** la superficie específica de la magnesita cáustica está dentro de un rango de 0,5 a 150 m²/g, preferentemente de 3,0 a 80 m²/g.
- 15 3. El cemento de magnesita de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el componente de ácido carboxílico tiene una solubilidad a 20 °C de 1 a 20 g/l, o una velocidad de disolución en una solución acuosa a 20 °C de 2 a 20 g/l/h.
- 20 4. El cemento de magnesita de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la relación de peso de componente de magnesita cáustica a componente de ácido carboxílico está dentro de un rango de 500:1 a 1:1.
- 25 5. El cemento de magnesita de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** comprende uno o más ingredientes adicionales seleccionados del grupo que se compone de un agente retardante de hidratación de magnesita, una magnesita quemada íntegramente finamente molida, una magnesita quemada finamente molida, y una magnesita fundida finamente molida.
- 30 6. El cemento de magnesita de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** comprende dicho al menos un agente retardante de hidratación en una cantidad total de 0,1 a 30 % en peso, con respecto al contenido total de magnesita.
- 35 7. El cemento de magnesita de la reivindicación 5 o la reivindicación 6, **caracterizado por que** comprende magnesita finamente molida en una cantidad total de hasta el 97 % en peso, con respecto a la masa seca total del cemento refractario.
- 40 8. El cemento de magnesita de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** comprende el componente de magnesita cáustica junto con el componente de ácido carboxílico en una cantidad de al menos 3 % en peso, preferentemente en una cantidad de 5 a 98 %, con respecto a la masa seca total del cemento refractario.
- 45 9. El cemento de magnesita de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el componente de magnesita cáustica se compone de magnesita cáustica obtenida por calcinación de compuestos de magnesio a una temperatura inferior a 1100 °C, preferentemente de magnesita cáustica obtenida por calcinación de compuestos de magnesio a una temperatura de entre 750 °C y 900 °C, en el que dichos compuestos de magnesio son polvos finos antes de la calcinación y tienen un tamaño de partícula medio de menos de 45 µm, preferentemente de 1 - 40 µm, y/o un área superficial específica BET de más de 0,4 m²/g.
- 50 10. El cemento de magnesita de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** los ácidos carboxílicos ligeramente solubles se seleccionan del grupo que se compone de ácido fumárico, ácido adípico, ácido benzoico, ácido ftálico, anhídrido ftálico y ácido sórbico, y en el que esos ácidos que son sólidos a temperatura ambiente tienen un tamaño de partícula medio de menos de 60 µm, típicamente de 1 a 55 µm.
- 55 11. El cemento de magnesita de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, **caracterizado por que** el agente retardante de hidratación de magnesita se selecciona del grupo que se compone de monosacáridos, polisacáridos, alcoholes de azúcar, ácidos minerales y sales de ácidos minerales, y se selecciona preferentemente del grupo que se compone de glucosa, lactosa, sacarosa, manitol, ácidos bóricos y sales de ácido bórico.
- 60 12. El cemento de magnesita de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, **caracterizado por que** comprende magnesita finamente molida, quemada y/o fundida, con toda dicha magnesita molida finamente que tiene un tamaño de partícula medio de menos de 60 µm, preferentemente menos de 45 µm, y opcionalmente de 5 a 25 µm.
- 65 13. Un material refractario que contiene un cemento de magnesita o sus constituyentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** comprende además uno o más aditivos funcionales en una cantidad total inferior o igual al 15 % en peso, con respecto a la masa seca total del

material refractario, en el que el aditivo funcional se selecciona del grupo que se compone de agentes dispersantes, agentes humectantes, flujos, agentes que no fluyen para un calentamiento sin grietas, y agentes para la modificación química, mecánica o eléctrica del cemento.

- 5 **14.** El material refractario de la reivindicación 13, **caracterizado por que** los agentes dispersantes se seleccionan del grupo que se compone de polielectrolitos, policarboxilatos y superplastificantes, los agentes humectantes se seleccionan del grupo que se compone de jabones y derivados de éter, los flujos se seleccionan del grupo que se compone de compuestos de bajo punto de fusión que promueven la sinterización y mezclas eutécticas que promueven la sinterización, los agentes que no fluyen para un calentamiento sin grietas se seleccionan del grupo que se compone de fibras orgánicas y fibras metálicas, en el que las fibras son capaces de fundirse y/o descomponerse y/o reaccionar por debajo de 100 °C, y en el que el aditivo para la modificación química, mecánica o eléctrica del cemento se selecciona del grupo que se compone de polvos metálicos, fibras metálicas, semiconductores, materiales magnéticos y materiales de fibra orgánica.
- 10
- 15 **15.** El material refractario de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, que comprende al menos 1 % en peso de cemento de magnesita o sus componentes, y además los siguientes componentes:
- 20 0,1 a 99 % en peso de una materia prima refractaria, cerámica y/o de construcción, en el que dicha materia prima tiene un tamaño de grano medio de 60 µm a 50 mm; y/o
- 0,1 a 99 % en peso de una materia prima refractaria, cerámica y/o de construcción, en el que dicha materia prima tiene un tamaño de grano medio de 0,1 a 60 µm; y opcionalmente
- 25 0,3 a 15 % en peso de uno o más aditivos funcionales; y opcionalmente
- 0,3 a 15 % en peso de uno o más agentes retardantes de hidratación.
- 30 **16.** El material refractario de la reivindicación 15, en el que la materia prima refractaria y/o cerámica comprende al menos uno de los siguientes componentes:
- 35 - uno o más óxidos metálicos seleccionados del grupo que se compone de óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, particularmente MgO y CaO;
- uno o más óxidos metálicos seleccionados del grupo que se compone de Cr₂O₃, mineral de cromo, Al₂O₃, espinelas, SiO₂, silicatos, TiO₂, ZrO₂, óxidos de metales terrosos posteriores, óxidos de metales del grupo del hierro, y óxidos de otros metales de transición;
- 40 - uno o más materiales refractarios no cerámicos y/o materiales cerámicos seleccionados del grupo que se compone de carbono, grafito, nitruros y carburos; y
- en el que la materia prima de construcción se selecciona del grupo que se compone de componentes comunes de hormigones de construcción, materiales de madera y otras materias primas vegetales renovables.
- 45 **17.** Uso de un cemento de magnesita definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la preparación de al menos un producto seleccionado del grupo que se compone de hormigones, suspensiones, compuestos moldeables de autoflujo o tixotrópicos, colada en barbotina, colada laminar, composiciones de revestimiento, mezclas de hormigón proyectado, mezclas de inyección de lechada, mezclas de apisonamiento, mezclas de reparación, mezclas de inyección, morteros y agentes de pegado o unión.
- 50
- 18.** Uso de un cemento de magnesita definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de revestimientos monolíticos, formas prefabricadas, elementos prefabricados, productos funcionales, productos ignífugos y/o productos aislantes para hornos, recipientes u otros dispositivos utilizados en la industrias de refractario, acero, metales no ferrosos, cemento, vidrio, cerámica, electrónica, construcción y otras.
- 55
- 19.** Uso de un material refractario que contiene un cemento de magnesita definido en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16 para la preparación de al menos un producto seleccionado del grupo que se compone de hormigones, suspensiones, compuestos moldeables de autoflujo o tixotrópicos, colada en barbotina, colada laminar, composiciones de revestimiento, mezclas de hormigón proyectado, mezclas de inyección de lechada, mezclas de apisonamiento, mezclas de reparación, mezclas de inyección, morteros y agentes de pegado o unión.
- 60
- 65

- 5 **20.** Uso de un material refractario que contiene un cemento de magnesia definido en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16 para la fabricación de revestimientos monolíticos, formas prefabricadas, elementos prefabricados, productos funcionales, productos ignífugos y/o productos aislantes para hornos, recipientes u otros dispositivos utilizados en las industrias de refractario, acero, metales no ferrosos, cemento, vidrio, cerámica, electrónica, construcción y otras.