

AM/



156848

C E R T I F I C A D O D E A D I C I O N

a la patente nº. 145.368, expedida en 4 de Enero de 1940

a favor de

ROBERT BOSCH G. m. b. H. - domiciliada en STUTTGART (Alemania)

por:

"Perfeccionamientos en el procedimiento para la obtención de productos cerámicos resistentes a los cambios de temperatura elevados, objeto de la patente principal".

=====
=:::==:==:==:==:==:==:==:==:==:==

M e m o r i a D e s c r i p t i v a.

En la patente principal se describe un procedimiento para la obtención de aisladores de bujías de ignición a partir de una masa cerámica constituida principalmente por Al_2O_3 conteniendo un producto fundente o aglutinante. Según la patente principal la alumina empleada para la obtención de los aisladores de bujías de ignición debe someterse después de su obtención a un proceso de fusión. Esta segunda fusión de la alumina ejerce una influencia extraordinariamente favorable en la resistencia a los cambios de temperatura de los aisladores

5



obtenidos en esta forma obteniéndose al mismo tiempo una buena densidad eléctrica y una elevada resistencia mecánica de los mismos. Empleando fundentes apropiados, se necesita para los aisladores fabricados con alumina tratada según la invención, una temperatura de cochura notablemente menor que para los fabricados con una alumina no tratada en igual forma.

En la patente principal se supone el empleo de una alumina obtenida en un proceso de fusión reductora a partir de la bauxita. Como que por ese procedimiento la alumina se obtiene por una fusión, la fusión que se practica en segundo lugar conforme a la patente principal constituye una segunda fusión, de modo que en la patente principal y en resumen puede hablarse de una alumina fundida dos veces. Ahora bien la alumina no solo puede obtenerse por un proceso de fusión sino por el llamado procedimiento en humedo en el cual no se produce caldeo alguno que conduzca a una fusión. Si en este caso se empleara conforme la invención de la patente principal, una doble fusión resultaría de una manera literal una doble fusión después del proceso de obtención. Se ha demostrado sin embargo que al emplear alumina no obtenida por fusión, es suficiente fundirla una sola vez, y que con ello se obtienen en los aisladores de bujias fabricados con esta alumina, las mismas cualidades favorables que se obtienen por efecto de la segunda fusión, cuando se emplea alumina obtenida en un proceso de fusión y fundida por segunda vez.

Por tanto, según este certificado de adición, al emplear alumina no obtenida por fusión, como materia prima para los aisladores de bujias de ignición, se empleará alumina fundida una sola vez que por lo demás y por lo que se refiere a las restantes indicaciones de la patente principal, viene a ocupar el lugar de la alumina dos veces fundida citada en ella; así pues para el objeto de este certificado de adición servirán todas las indicaciones contenidas en la patente principal.

En general el procedimiento conforme a esta in-

31 MAR



- 3 -

1568

vención se practicará en la forma usual para la obtención de aisladores cerámicos para bujías de ignición. En esta forma usual de fabricación la masa cerámica después de formada partiendo de sus componentes, se elabora en forma de piezas de moldeo y en determinadas circunstancias después de trabajada para darle forma se somete a una cochura intensa y finalmente después de aplicar el barniz o vidriado a una segunda cochura de barnizado. Sin embargo para obtener mejores resultados pueden seguirse una o mas de las prescripciones que se indican a continuación como adición o como variación de las reglas mencionadas.

La alumina puede fundirse por ejemplo a temperaturas de mas de 2000° C. en un horno de arco eléctrico. La masa fundida debe preferiblemente enfriarse de una manera brusca antes de su molienda. Con ello se consigue ante todo que el desmenuamiento subsiguiente por rotura y molido sea notablemente simplificado. Asi es posible reducir en gran modo el desgaste de los grupos de molienda y ante todo la impurificación de la alumina constituida principalmente por particulas de hierro finamente distribuidas. Esto es especialmente conveniente ya que se ha comprobado que el polvo de hierro metálico finamente dividido se combina con la alumina en polvo, fuertemente higroscopica, en forma que el agua absorbida oxida al hierro. Los óxidos de hierro que se producen estorban en gran manera ya que no pueden eliminarse por completo de una manera mecánica, magnética ni química, por ejemplo con un tratamiento con ácido.

La masa fundida y molida puede purificarse luego por medio de un tratamiento ácido en una atmosfera fuertemente reductora. En este caso se ha demostrado ser muy conveniente reducir las combinaciones de hierro por medio del hidrogeno en estado nascente, antes de dicho tratamiento ácido. Se ha observado que los citados óxidos de hierro bajo la influencia del hidrógeno en estado nascente pueden transformarse en una forma

- 4 - 150848

31 MA



tal que al ser tratados luego con ácido puedan eliminarse fácilmente o por lo menos con mayor facilidad. Este hidrogeno naciente puede obtenerse en forma apropiada con ayuda de las pequeñas particulas de hierro que se encuentran finamente distribuidas en el material. En la práctica de estas indicaciones se ha demostrado que en este caso y en ciertas circunstancias no es conveniente separar parcial o totalmente el hierro contenido en la alumina molida, ya que dicho hierro puede utilizarse solo o junto con otros productos para la producción del hidrogeno naciente. Desde este punto de vista es desde luego muy conveniente que el producto fundido obtenido por fusión de la alumina conforme a esta invención se triture en molinos con elementos de hierro dulce o blando. El empleo de esos grupos de molienda era completamente imposible hasta ahora ya que con una alumina no fundida ni enfriada completamente conforme a esta invención pasaria demasiado hierro al material. Se comprobó el hecho sorprendente de que de esta manera y en ciertas circunstancias, con grupos de molienda de hierro dulce o blando, puede obtenerse un producto final mas puro que si se emplean grupos de hierro no tan blando. La alumina fundida y purificada deberia contener finalmente una riqueza en hierro de 0,05 % en peso, como máximo.

Las valiosas propiedades de la alumina fundida conforme esta invención se manifiestan incluso en mezcla con alumina no tratada. Sin embargo para evitar una reducción o disminucion en sus buenas cualidades debe emplearse unicamente una masa cuyo contenido en alumina fundida según este proceso de obtención sea por lo menos del 65 % en peso de la masa total. Teniendo en cuenta el coste de producción relativamente elevado de la alumina fundida se recomienda como es natural un uso limitado o economico de la misma. Al añadir alumina no tratada, es sin embargo conveniente tener en cuenta que en este caso debe emplearse una masa cuya proporción en alumina no fundida despues del proceso de obtención,

156848

37 MAR 1957



alcance como máximo el 20 % en peso de la cantidad de alumina fundida después del proceso de obtención.

Como composición de la mezcla se ha observado ser conveniente la siguiente:

5

75 % en peso por lo menos de alumina y el resto fundentes que contengan ácido silícico y óxidos alcalino-térreos.

10

Al fin de obtener los resultados mas favorables con las adiciones indicadas de ácido silícico y óxidos alcalino-térreos es ventajoso emplear tanto el óxido silícico como los óxidos alcalino-térreos en proporciones tales que en el producto de fusión se formen silicatos de aluminio y silicatos alcalino-térreos.

15

Mientras que hasta ahora en la elaboración de la alumina usual se empleaban siempre como insustituibles los fundentes de mayor caracter zeolitico, se ha demostrado que al emplear alumina tratada según esta invención pueden emplearse además otros fundentes, sin que disminuya la resistencia a los cambios de temperatura de los cuerpos obtenidos. Como a tales adiciones nuevas pueden emplearse por ejemplo aquellos productos que contienen arcilla, ácido silícico y óxido alcalino-térreo. Por lo que a la composición en peso de las adiciones se refiere, se ha demostrado ser conveniente emplear una proporción de mezcla como sigue:

20

25

hasta 17 % en peso de arcilla

hasta 3 % en peso de cuarzo

hasta 5 % en peso de óxido alcalino-térreo

calculado siempre sobre el peso de la masa total.

30

En este caso la cantidad de arcilla puede estar constituida por una mezcla de arcilla en bruto y arcilla calcinada y ventajosamente en la proporción de

hasta 11 % en peso de arcilla en bruto

hasta 6 % en peso de arcilla calcinada cal-

culado siempre sobre el peso de la masa total.

106848



Se ha demostrado también ser ventajoso que la mezcla de los diferentes componentes de la masa cerámica se efectúe en molinos de tambor con forro de caucho blando y cuerpos de molienda obtenidos de la misma masa cerámica cocidos a 1500° C.

5 Gracias al forro de caucho, se evitan las impurezas de la mezcla y naturalmente se aumenta de una manera notable la duración de los molinos de tambor.

Las masas mas magras, por ejemplo las obtenidas con Silimanita o arcilla no tratada, pueden como ya es sabido prepararse de modo que sean moldeables en número adicionalmente de arcilla en bruto en una proporción de 20 á 30 % en peso por lo menos. Empleando masas que contengan alumina tratada según esta invención, la posibilidad del moldeo puede conseguirse ya por una adición inferior a 11 % en peso de alumina en bruto siempre que a la masa se añada al mismo tiempo de 7,5 á 10,5 % en peso de agua. Esto debe atribuirse seguramente a la alumina tratada conforme la invención cuya posibilidad de moldeo es muy superior a la de la alumina no tratada. De todos modos ha de tenerse cuidado en este caso que la pequeña cantidad de agua añadida se reparta de una manera uniforme en la masa, lo que se consigue ventajosamente por maduración en locales templados. Parece que con esta maduración se obtenga en primer lugar una suficiente humectación de los componentes magros, es decir de la alumina en forma de polvo y del fundente. Una tal masa puede moldearse luego con suficiente resistencia y elaborarse incluso por raspado.

Otra forma posible de ejecución del procedimiento descrito consiste en que la proporción de arcilla puede añadirse toda ella bajo la forma de arcilla en bruto.

30 Se ha observado además que conservando su elevada resistencia a los cambios de temperatura, la conductibilidad calorífica de los productos, que es de aproximadamente 0,01 (cal.cm⁻¹) a 400° C. puede mejorarse notablemente si las adiciones unicamente alcanzan cantidades de 1,5 hasta 5 % en



100048

peso y se cuecen luego las piezas moldeadas a temperaturas desde 1750 a 1780^o C.

Otra simplificación y al mismo tiempo un perfeccionamiento del proceso puede conseguirse también fundiendo juntos las adiciones y la alumina en el horno de arco eléctrico.

El producto de la fusión puede también enfriarse bruscamente y molerse. De esta manera se consigue que en la fusión en el horno de arco eléctrico, se formen los mismos compuestos que de lo contrario se forman únicamente en la cochura a temperatura elevada. Se ha demostrado que en la fusión de alumina fundida se forman silicato de aluminio en forma de silimanita o mullita, junto con silicatos aluminio-álcalino-térreos que al solidificarse cristalizan. Desde el punto de vista económico es conveniente proceder de modo de que no sea necesario efectuar una mezcla íntima de la alumina tratada según esta invención y el fundente. Con ello esta forma de ejecución de procedimiento requiere un menor tiempo que el hasta ahora necesario. En ese caso será conveniente alimentar el horno de arco con corriente monofásica a una tensión de 110 voltios y con una intensidad máxima de 900 amperios. Se ha observado que en estas condiciones se obtienen productos de fusión capaces de ser triturados luego. Si por el contrario la fusión se verifica con una mayor corriente, por ejemplo con 1200 a 1500 amperios por 110 voltios de tensión en los electrodos, el producto obtenido resulta tan duro y compacto que no puede ser triturado sino con gran dificultad.

En comparación con los procedimientos actuales para la fabricación de aisladores para bujías de ignición con un gran contenido en Al_2O_3 se obtiene con esta invención un notable progreso por cuanto las piezas moldeadas obtenidas con la masa cerámica preparada con la alumina obtenida conforme esta invención, pueden cocerse a temperaturas inferiores a 1650^o C.



Hasta ahora no se habia conseguido cocer y barnizar totalmente en una sola cochura, cuerpos obtenidos de masas cerámicas constituidas de alumina (por ejemplo corindon) y fundente. La acción fuertemente básica de la masa constituida principalmente por alumina, que no se manifiesta hasta las temperaturas de cochura de 1500 a 1650° C hace imposible todo barnizado ya que la masa cerámica a esas temperaturas elevadas, reacciona avidamente con los componentes ácidos de la masa fundida de la cubierta o barniz. Absorbe el barniz y por tanto se produce en su superficie una capa áspera mate y una capa intermedia. Ambas capas presentan sin embargo otras contracciones que el cuerpo de la masa cerámica. Debido a estas diferentes proporciones de contracción se producen tensiones que alcanzan en ciertas circunstancias proporciones tales que las piezas cerámicas que a alta temperatura son relativamente blandas, quedan destruidas por la contracción experimentada en la cochura. Se ha observado que sobre los aisladores cerámicos obtenidos por el procedimiento segun esta invencion o también con las variantes mencionadas, puede obtenerse ya el barnizado en la cochura de la masa cerámica. En este caso puede procederse secando previamente las piezas moldeadas barnizarlas luego y efectuar luego simultáneamente la cochura de la masa cerámica y la cochura del barniz a temperaturas superiores a 1500° C. Es recomendable en este caso emplear para el barnizado una preparación cuyo contenido en óxidos alcalinos sea superior al 7 % en peso. Un tal barniz y a consecuencia de su elevada proporción en álcalis solo reacciona poco con la pieza moldeada fuertemente básica y corre por su superficie quedando liso y brillante. Para obtener la riqueza necesaria en óxidos alcalinos se emplea de preferencia una preparación que contenga por lo menos 60 % en peso de feldespatos. Este barniz puede contener además hasta 40 % en peso de alumina. Con ello se estabiliza el barniz puro de feldespatos y resulta especialmente resistente al calor. Se consigue además una cierta com-

31 MAR.



- 9 -

66848

pensación entre la contracción del barniz y de la masa. Para el barniz pueden emplearse también composiciones que contengan en lugar de la alumina hasta 40 % en peso de cuarzo o hasta 40 % en peso de caolin puro.

5

N O T A

Se reivindica como objeto de este certificado de adición:

- 1) Perfeccionamientos en el procedimiento para la obtención de productos ceramicos resistentes a los cambios de temperatura elevados, según la patente principal, caracterizados por partir de una alumina no obtenida por fusión, con lo cual, en lugar de emplear una alumina fundida dos veces se emplea alumina fundida una sola vez.
- 2) Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la alumina se funde en el arco electrico a temperaturas superiores a 2000° C.
- 3) Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por enfriar bruscamente la masa fundida antes de molerla.
- 4) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 3 caracterizado porque el producto de fusión se muele en molinos provistos de elementos de molienda de hierro dulce o blando.
- 5) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 4, caracterizado porque el producto de fusión molido se purifica en una atmosfera fuertemente reductora por medio de un tratamiento por ácidos.
- 6) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 5, caracterizado porque antes del tratamiento por ácidos se reducen las combinaciones del hierro por medio de hidrogeno en estado naciente.
- 7) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 6, caracterizado porque el hidrogeno en estado naciente se proeuce con ayuda del hierro metálico contenido en el mismo material.

35



8) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 7, caracterizado porque la alumina fundida y purificada presenta un contenido en hierro de 0,05 % en peso como maximum.

5 9) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 8 caracterizado por el empleo de una masa cuya riqueza en alumina fundida en el proceso de obtención, es de 65 % en peso, por lo menos de la masa total.

10 10) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 9, caracterizado por el empleo de una masa cuyo contenido en alumina no fundida en el proceso de obtención, alcanza hasta 20 % en peso de la cantidad de alumina fundida en el proceso de obtención.

15 11) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 10, caracterizado por el empleo de una masa formada por 75 % en peso por lo menos, de alumina y el resto productos fundentes que contienen ácido silico y oxidos alcalino-térreos.

12) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 11 caracterizado por el empleo de adiciones que contienen arcilla, ácido silicico y oxidos alcalino-térreos.

20 13) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 12, caracterizado porque el ácido silicico y los oxidos alcalino-térreos se emplean en proporciones tales que en el producto de la fusión se forman silicatos de aluminio y alcalino-térreos.

25 14) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 13, caracterizado porque la mezcla de los diferentes componentes de la masa se efectua en molinos de tambor con forro de caucho blando y elementos de molienda obtenidos de la misma masa cerámica, cocidos a 1500° C.

30 15) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 14, caracterizado por el empleo de adiciones de la siguiente composición:

hasta 17 % en peso de arcilla

hasta 3 % en peso de cuarzo.

35 hasta 5 % en peso de oxido alcalino-térreo



156848

con referencia a la masa total.

5 16) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 15, caracterizado porque la porción de arcilla empleada está constituida por una mezcla de arcilla en bruto y arcilla calcinada.

17) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 16, caracterizado porque como arcilla se emplea una mezcla de

10 hasta 11 % en peso de arcilla en bruto y hasta 6 % en peso de arcilla calcinada con referencia a la masa total.

18) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 17, caracterizado porque para hacer moldeable en número a la masa se le añade 7,7 á 10,5 % en peso de agua.

15 19) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 18, caracterizado porque se obtiene una distribución uniforme del agua añadida, por maduración en locales templados.

20 20) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 19, caracterizado porque la arcilla se añade totalmente bajo la forma de arcilla en bruto.

21) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 20, caracterizado por el empleo de productos adicionales en cantidades de 1,5 á 5 % en peso y porque las piezas moldeadas se cuecen a temperaturas entre 1750 y 1780° C.

25 22) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 21 caracterizado porque la alumina se funde junto con los productos adicionales en un horno de arco eléctrico.

30 23) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 22, caracterizado porque el horno de arco eléctrico es monofásico y funciona a una tensión de 110 voltios con una intensidad máxima de corriente de 900 amperios.

24) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 23, caracterizado porque las piezas moldeadas obtenidas de la masa cerámica se cuecen a temperaturas inferiores á 1650° C.

156848

31 MAR.



5 25) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 24, caracterizado porque las piezas moldeadas se secan, se barnizan a continuación y luego se efectua conjuntamente la cochura de la masa cerámica y la cochura del barniz, a temperaturas superiores a 1500° C.

26) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 25, caracterizado porque para el barnizado se emplea una composición cuya riqueza en oxidos alcalinos es superior al 7 % en peso.

10 27) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 26, caracterizado porque para el barnizado se emplea una composición que contiene por lo menos 60 % en peso de feldspato.

15 28) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 27, caracterizado porque para el barnizado se emplea una composición que contiene hasta 40 % en peso de alumina.

29) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 28, caracterizado porque para el barnizado se emplea una composición que contiene hasta 40 % en peso de cuarzo.

20 30) Procedimiento según las reivindicaciones 1 á 29, caracterizado porque para el barnizado se emplea una composición que contiene hasta 40 % en peso de caolin puro.

25 31) Perfeccionamientos en el procedimiento para la obtención de productos cerámicos resistentes a los cambios de temperatura elevados, objeto de la patente principal.

Esta memoria, consta de doce páginas, escritas, por una sola cara.

Barcelona, 31 de Marzo 1942.

P. A.