

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NUMERO 446293	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 23-3-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.556
Dr. L/I 2421

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO A 2264/75	(32) FECHA 25-3-75	(33) PAIS Austria
--	------------------------------	-----------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C04B	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(53) TITULO DE LA INVENCION

**"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MASAS REFRACTARIAS Y
"LADRILLOS NO CALCINADOS"**

(71) SOLICITANTE (ES)

OSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

9545 Radenthein, Kärnten, Austria

(72) INVENTOR (ES)

Dipl.Ing. Dr. Günther Mörtl y Dipl.Ing. Johann Lederer

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ



1 El invento concierne a masas refractarias y a ladrillos no calcinados a base de magnesia y de mezclas de magnesia y cromite con ácido bórico en calidad de aglutinante.

5 Para la transformación de materiales refractarios a base de magnesia y mezclas de magnesia y cromite en masas refractarias y ladrillos no calcinados es necesario un aglutinante, tal como es sabido. Este aglutinante debe cumplir lo más ámpliamente posible las condiciones de que

10 ya se cure rápidamente a bajas temperaturas y al mismo tiempo produzca una resistencia mecánica lo más elevada posible del material refractario, y de que esta resistencia mecánica se conserve también al calentar los materiales refractarios, tal como se efectúa por ejemplo al iniciar el calenta

15 miento de un horno industrial revestido con estos materiales, a temperaturas medias hasta la formación de una unión cerámica, es decir en la denominada zona intermedia. Aglutinantes orgánicos, tales como lejías residuales del procedimiento al sulfito, pierden su efecto aglutinante ya a tem

20 peratura relativamente baja y por lo tanto proporcionan sólo una insuficiente resistencia en la zona intermedia, lo cual significa una resistencia insuficiente en el margen de temperaturas antes de la formación de la unión cerámica.

25 Resultan dificultades especiales en lo que se refiere a la aglutinación de masas refractarias, ya que incluso numerosos aglutinantes, que son enteramente utilizables para una fabricación de ladrillos, se manifiestan como insatisfactorios en el caso de utilizarse en masas refractarias. Por

30 ejemplo, soluciones de ácido sulfúrico y ácido fosfórico, que son apropiadas como aglutinantes para ladrillos refrec-



1 tarios, son inutilizables para la aglutinación de masas re-
fractarias. Lo mismo ocurre también con el ácido bórico, ya
que éste produce ciertamente una buena resistencia en la
zona intermedia, pero a bajas temperaturas no proporciona
5 apenas ninguna aglutinación. Ahora bien, ya es sabido uti-
lizar en calidad de aglutinante una mezcla de ácido crómi-
co o cromatos y ácido bórico, y esta mezcla, en lo que se
refiere a su efecto aglutinante, es apropiada también para
masas refractarias. No obstante, ésta tiene la desventaja
10 de que los compuestos de cromo ejercen un efecto perjudi-
cial para la salud, y por esta razón se prohíbe en cada vez
más países la utilización de compuestos de cromo en calidad
de aglutinantes para productos refractarios.

El invento tiene por lo tanto como misión elimi-
15 nar las dificultades que resultan hasta ahora en la agluti-
nación de masas refractarias y también de ladrillos no cal-
cinados a base de magnesia y de mezclas de magnesia y cre-
mita, y proporcionar productos de este tipo, que a tempera-
turas bajas o incluso medias tengan una aglutinación satis-
20 factoria, y al mismo tiempo lograr esta aglutinación con
ayuda de sustancias que han de ser consideradas como ino-
cuas desde el punto de vista de la salud. Se ha encontrado
que esta misión puede lograrse si en calidad de aglutinan-
te se utilizan mezclas de ácido bórico y de determinados
25 alcoholes. Según ello, el invento concierne a masas refrac-
terias y a ladrillos no calcinados a base de magnesia y de
mezclas de magnesia y cromita con ácido bórico en calidad
de aglutinante, las cuales están caracterizadas porque en
calidad de aglutinante contienen una mezcla de ácido bóri-
30 co y un polialcohol soluble en agua. Como polialcoholes en



1 tran en consideración especialmente etilenglicol o glicerina, pero pueden utilizarse también otros glicoles solubles en agua, tales como butilenglicol, o también alcoholes de valencia más elevada, tales como hexitas y compuestos del tipo de los azúcares. También es posible utilizar mezclas de varios polialcoholes solubles en agua.

En masas se utiliza el ácido bórico convenientemente en cantidades desde 0,1 a 5%, y en ladrillos se utiliza en cantidades de 0,1 a 2%. El polialcohol debe presentarse en ladrillos y en masas en cantidades desde 0,2 a 20%.

Los aglutinantes empleados de acuerdo con el invento proporcionan un curado excelente con una buena resistencia mecánica, que se conserva en extensión suficiente incluso en la zona intermedia, es decir hasta establecerse la unión cerámica.

El invento es explicado con mayor detalle con ayuda de los siguientes ejemplos, en los cuales se reproducen los resultados de ensayos comparativos. Todos los datos porcentuales se refieren, a menos que se indique expresamente otra cosa, a porcentajes en peso.

Ejemplo 1: Como material de partida se utilizó una magnesia sinterizada de la composición:

25	SiO_2	4,20%
	Fe_2O_3	0,15%
	Al_2O_3	0,20%
	CaO	1,47%
	MgO	93,98%

con un tamaño de granos de 0 a 2 mm. A esta magnesia sinterizada se añadieron en los ensayos comparativos descritos



1 en lo que sigue:

(Ensayos 1 a 5) diferentes aglutinantes, suponiéndose en cada caso de 100% la cantidad de la magnesia granulada utilizada como material de partida. Las adiciones en los diversos

5 ensayos fueron las siguientes:

Ensayo 1: 3% de magnesia calcinada cáusticamente y 1% de ácido bórico (H_3BO_3)

Ensayo 2: 3% de magnesia calcinada cáusticamente y 2% de H_3BO_3

10 Ensayo 3: 3% de magnesia calcinada cáusticamente, 1% de H_3BO_3 y 2,5% de etilenglicol

Ensayo 4: 3% de magnesia calcinada cáusticamente, 2% de H_3BO_3 y 2,5% de etilenglicol

Ensayo 5: 3% de magnesia calcinada cáusticamente, 1% de H_3BO_3 y 2% de anhídrido de ácido crómico (CrO_3)

15

Estas mezclas, tras añadir agua (en los Ensayos 1 hasta 4 2,5% de agua, en el Ensayo 5 4% de agua) fueron moldeadas por compresión para formar probetas cilíndricas con 50 mm de diámetro y 50 mm de altura, siendo de 19,6

20 N/mm^2 la presión de compresión.

Estos cilindros fueron calentados en cada caso durante 24 horas a 383, 1073, 1273, 1473, 1673 y 1928° K y luego se determinó su resistencia a la presión en frío (RPF). Dado que las resistencias de estos cilindros a altas

25 temperaturas tienen interés especial, se determinó también la estabilidad frente al fuego bajo presión (EFP). Los resultados fueron los siguientes:

30



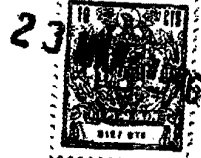
Resistencia a la presión en frío (RPF) en N/mm²
después de calentar a

	383	1073	1273	1473	1673	1928 ^o K
5 Ensayo 1	4,6	2,3	7,7	15,1	36,0	38,7
Ensayo 2	6,7	7,3	11,5	20,3	39,0	36,0
Ensayo 3	16,8	5,5	17,2	24,0	43,4	56,4
Ensayo 4	21,6	11,0	21,0	27,3	39,6	50,7
Ensayo 5	31,0	16,0	18,0	22,4	25,0	26,3

Estabilidad frente al fuego bajo presión (EFP)
to ta tB deshechos hundidos

10 Ensayo 1	1803	1883	1898 ^o K		
15 Ensayo 2	1768	1861	1863 ^o K		
Ensayo 3				1973 ^o K	0,0 %
Ensayo 4				1973 ^o K	0,1 %
Ensayo 5	1808 ^o K			1973 ^o K	0,5 %

20 De estos resultados de ensayo puede deducirse
que una aglutinación con ácido bórico y etilenglicol propor-
ciona resistencias mecánicas que son sólo limitadamente in-
feriores a las resistencias de una aglutinación con ácido
crómico y ácido bórico a más bajas temperaturas, pero inclu-
25 so son esencialmente superiores a temperaturas medias y ele-
vadas. Además, existe también una inequívoca superioridad
con respecto a una aglutinación con ácido bórico sólo. Es
digno de mención que el efecto de la adición de glicol a
temperatura creciente conduce a resistencias cada vez más
30 elevadas. No obstante, son de interés especial los valores



1 de EFP, ya que constituyen valores de ensayo para el compor-
 tamiento de los productos a temperaturas elevadas, y demues-
 tran que a altas temperaturas las masas con una aglutinación
 con H_3BO_3 -glicol son superiores con mucho a todas las otras
 5 masas.

Ejemplo 2: Este ejemplo se refiere a una comparación de la-
 drillos no calcinados, en los cuales estaban presentes en
 cada caso además otros aglutinantes juntamente con lejía re-
 10 sidual de celulosa al sulfito y una solución de kieserita.
 Los ladrillos de acuerdo con el invento contenían en calidad
 de aglutinante una mezcla de ácido bórico y glicerina, y
 los otros ladrillos no calcinados contenían de modo en sí
 conocido sólo ácido bórico sin glicerina. Los ensayos com-
 15 parativos muestran que una mezcla de ácido bórico y alcoh-
 les polivalentes es apropiada también para la aglutinación
 de ladrillos no calcinados. Además de ello, los ensayos de-
 muestran que mediante la adición de los alcoholes polivalen-
 tes se pueden aumentar por un lado las resistencias de zona
 20 intermedia, y por otro lado para alcanzar aproximadamente
 la misma resistencia de zona intermedia con simultánea uti-
 lización de alcoholes polivalentes que necesitan sólo meno-
 res cantidades de ácido bórico que en el caso de utilizarse
 solamente ácido bórico. Los ensayos comparativos se lleva-
 25 ron a cabo del siguiente modo:

A partir de una magnesia sinterizada con la composición:

	SiO_2	2,84%
	Fe_2O_3	3,93%
	$Al_2O_3 + Mn_3O_4$	0,97%
30	CaO	1,94%
	MgO	90,32%



1 y una cromita con la composición:

	SiO ₂	3,5%
	Fe ₂ O ₃	16,0%
	Al ₂ O ₃	14,9%
5	Cr ₂ O ₃	49,1%
	CaO	0,2%
	MgO	16,3%

fueron producidos ladrillos aglutinados químicamente. La proporción de magnesia sinterizada en la mezcla para ladrillos fue de 65%, y la granulación de 0 a 3 mm. En el caso de la cromita la proporción fue de 35% y la granulación de 0,3 a 4 mm. A partir de esta mezcla de granos se produjeron dos mezclas para ladrillos, que se diferenciaban sólo por los aditivos mencionados en lo que sigue:

15 Mezcla A: mezcla de granos + 1,2% de lejía residual de celulosa de procedimiento al sulfito seca + 0,6% de ácido bórico + 2,5% en volumen de solución de kieserita.

20 Mezcla B: mezcla de granos + 1,2% de lejía residual de celulosa de procedimiento al sulfito seca + 0,4% de ácido bórico + 0,4% de glicerina + 2,5% en volumen de solución de kieserita.

25 A partir de las mezclas para ladrillos preparadas de este modo se produjeron ladrillos con una presión de compresión de 125 N/mm² y luego se sometieron a los ensayos usuales de resistencia mecánica en el estado original, y después de haber calentado durante 24 horas a 1073 y a 1.273^o K. En tales casos se obtuvieron los siguientes valores de ensayo:

30



	RPF, N/mm ² estado ori- ginal	Después de ca- lentar a 1073 ^o K	Después de ca- lentar a 1.273 ^o K
Mezcla A	77,0	26,0	40,0
Mezcla B	86,4	32,8	46,4

5

Estos ensayos muestran que los ladrillos a base de la mezcla B, a pesar del contenido de ácido bórico, reducido con respecto a los ladrillos de la Mezcla A, tienen valores de resistencia mecánica esencialmente mejores en el estado original y en la zona intermedia (después de calentar a 1.073 y 1.273^o K). Por lo tanto es también posible de acuerdo con el invento contentarse con menores cantidades de ácido bórico. Esto no carece tampoco de importancia si se tiene en cuenta la escasez de ácido bórico que existe en el mercado mundial.

15

20

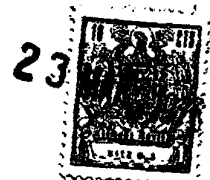
REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguiente:

1a.- Mejoras introducidas en la fabricación de masas refractarias y ladrillos no calcinados a base de magnesia y de mezclas de magnesia y cromita con ácido bórico en calidad de aglutinante, caracterizadas porque en calidad de aglutinante las masas y los ladrillos contienen una mez-

30



1 cla de ácido bórico y un polialcohol soluble en agua.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque en calidad de polialcohol las masas y los ladrillos contienen etilenglicol o glicerina.

5 3ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizadas porque las masas contienen 0,1 a 5% de ácido bórico.

10 4ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizadas porque los ladrillos contienen 0,1 a 2% de ácido bórico.

5ª.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas porque las masas y los ladrillos tienen un contenido de 0,2 a 20% de polialcohol.

15 6ª.- Mejores introducidas en la fabricación de masas refractarias y ladrillos no calcinados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 23 MAR. 1976

P.A.

Alberto de Eizaguirre
Dir. Patentes

25

129
30