

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

18 ES	11 NUMERO	10 A1
21	478.001	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	23-2-79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
A 1382/78	27-2-78	Austria

27 FECHA DE PUBLICIDAD	28 CLASIFICACION INTERNACIONAL	29 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B	

24 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MASAS BASICAS, REFRACTARIAS Y LADRILLOS BASICOS, REFRACTARIOS, SIN COCER".

21 SOLICITANTE (S)
OSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE MAGNESIT AKTIENGESELLSCHAFT (Osterreich A 1382/78)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
9545 Radenthein, Kärnten, Austria

22 INVENTOR (ES)
Dipl.Ing.Siegl Walter y Dipl.Ing. Lederer Johann

23 TITULAR (ES)

24 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.094)

La invención se refiere a un procedimiento para fabricar masas básicas refractarias y ladrillos básicos refractarios sin cocer con un contenido de magnesia, especialmente de magnesia y de mezclas de magnesia con mineral de cromo, que contienen como aglutinante ácido bórico y un compuesto orgánico.

En la fabricación de masas básicas refractarias y de ladrillos básicos refractarios sin cocer con un contenido de magnesia deben añadirse aglutinantes a las sustancias de partida refractarias para conseguir cierta resistencia mecánica de los productos a temperaturas bajas y medias. En tal caso se desea, por una parte, que el aglutinante fragüe rápidamente ya a temperaturas bajas y produzca al mismo tiempo una resistencia mecánica lo más elevada posible del material refractario, y que por otra parte esta resistencia mecánica se conserve incluso al calentar los materiales refractarios, tal como se efectúa por ejemplo al calentar un horno industrial o recipiente metalúrgico revestido con ellos, a temperaturas medias hasta la formación de una unión cerámica, es decir en la llamada zona intermedia. Un aglutinante, que cumple en lo esencial todos estos requisitos, es una mezcla de ácido crómico o cromatos y ácido bórico, dado que el ácido crómico proporciona resistencias mecánicas iniciales muy elevadas a temperaturas relativamente bajas y el ácido bórico produce una unión en el margen de temperaturas crítico de aproximadamente 600°C hasta la aparición de la unión cerámica, y por lo tanto establece una resistencia mecánica de la zona intermedia. Los compuestos de cromo hexavalente tienen no obstante un efecto perjudicial para la salud, y por ello la utilización de tales compuestos para fines refractarios está ya restringida o

-incluso ha sido prohibida en numerosos países. Conforme a una invención anterior de la titular de la patente, para masas refractarias y para ladrillos sin cocer a base de magnesia y de mezclas de magnesia y de mineral de cromo se emplea como aglutinante una mezcla de ácido bórico y un polialcohol soluble en agua. Este aglutinante se ha acreditado muy bien por lo general, pero las resistencias mecánicas iniciales alcanzadas con él se encuentran por debajo de los valores que pueden obtenerse con ácido crómico o cromatos como aglutinante. Son conocidas además mezclas refractarias con un contenido de por lo menos 10 % de un grano que contiene MgO, que contiene por lo menos 50 % de MgO, 0,1 hasta 1,5 % de sulfato de aluminio, 0,2 hasta 1,5 % de un ácido orgánico o de una sal de tal ácido y hasta 1 %, calculado como B_2O_3 , de un compuesto de boro (memoria de patente de Gran Bretaña 1.465.090). En estas mezclas, que están previstas especialmente en forma de masas de apisonado, masas de moldeo por colada o masas de moldeo por inyección, puede estar presente en forma de ácido orgánico, o de sal del mismo, ácido cítrico o un citrato, y como compuesto de boro un compuesto de boro soluble en agua, tal como ácido bórico o bórax. Estas mezclas conocidas tienen no obstante el inconveniente de que debido al sulfato de aluminio presente en ellas, la estabilidad frente al fuego bajo presión está considerablemente reducida.

El objetivo de la presente invención consiste ahora en eliminar todos estos inconvenientes o defectos que aparecen hasta ahora en la aglutinación de productos refractarios del tipo citado, y crear un aglutinante, que pueda considerarse satisfactorio en cualquier aspecto por consiguiente

en lo que se refiere a una buena aglutinación o resistencia mecánica a temperaturas bajas y medias y a una buena estabilidad frente al fuego bajo presión así como a la inocuidad en el aspecto sanitario. Se ha hallado que este objetivo puede alcanzarse si como aglutinante se emplean, juntamente con ácido bórico, determinados compuestos orgánicos. Por consiguiente la invención se refiere a masas básicas, refractarias y a ladrillos sin cocer con un contenido de magnesia, especialmente a base de magnesia y mezclas de magnesia con mineral de cromo, que contienen como aglutinante ácido bórico y un compuesto orgánico y se caracterizan porque contienen como compuesto orgánico un ácido oxicarboxílico soluble en agua con por lo menos dos grupos OH contiguos y están exentos de sulfatos.

Por la designación "grupos OH" han de entenderse en este contexto, conforme a la terminología usual, grupos OH presentes también en forma de grupos carboxilo, es decir, grupos COOH. Por consiguiente en los ácidos oxicarboxílicos empleados conforme a la invención puede estar presente en el caso más sencillo un único grupo hidroxilo en forma de un grupo OH contiguamente junto a un único grupo COOH; en todos los casos debe cumplirse la condición de que por lo menos estén presentes un grupo OH como tal y por lo menos un grupo COOH como tal, dado que se trata de un ácido oxicarboxílico.

La invención es principalmente importante en relación con ladrillos y masas de magnesia, de cromomagnesita y de magnesita-cromo, pero se obtienen también resultados útiles en el caso de ladrillos y de masas a base de forsterita y de alúmina, si éstos contienen por lo menos 10 % de magne-

sia. En tal caso la magnesia puede estar presente en todos los casos en forma de magnesia sinterizada o magnesia de fusión. Los productos no conformados son especialmente adecuados para su utilización en forma de masas de apisonado, de moldeo por inyección, de moldeo por colada y de mortero.

Como ácidos oxicarboxílicos entran en consideración sobre todo ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido mandélico, ácido glucónico o ácido glicólico. Pueden utilizarse también sales parciales de ácidos oxicarboxílicos, si en éstos están presentes todavía dos grupos OH contiguos, libres. Sin embargo no deben estar presentes en ningún caso sulfatos, habiéndose de entender por esta designación tanto compuestos con iones sulfato como también con iones hidrógeno-sulfato.

Los ladrillos conformes a la invención han de contener 0,2 hasta 10 %, y las masas conformes a la invención 0,2 hasta 15 %, de ácido oxicarboxílico. Por lo general lo más conveniente es emplear en masas de apisonado, de moldeo por colada y de moldeo por inyección 0,2 hasta 10 %, en masas para mortero 1 hasta 20 %, de hidroxiaácido. El contenido de ácido bórico en ladrillos conformes a la invención asciende a 0,1 hasta 2 %, en masas de apisonado, de moldeo por colada y de moldeo por inyección asciende a 0,1 hasta 5 %, y en masas para mortero a 1 hasta 10 %.

Hay que recordar que todos estos datos cuantitativos y también los siguientes se refieren a porcentajes en peso, de la manera usual para ladrillos y masas básicas, refractarias.

Los aglutinantes empleados conforme a la invención establecen una unión, que por todo el margen de temperaturas

que entra en consideración, que empieza a temperatura ambiente y llega hasta la iniciación de la unión cerámica, proporcionan resistencias mecánicas excelentes, que en el margen de hasta aproximadamente 200°C corresponden por lo menos a la resistencia mecánica de una aglutinación con ácido crómico - ácido bórico y a temperaturas más elevadas son superiores a esta aglutinación.

La invención se explica más detalladamente con ayuda de los siguientes ejemplos, que no obstante no han de considerarse de ninguna manera como limitativos.

Ejemplo 1: Como material de partida se empleó magnesia sinterizada con la composición

	SiO ₂	4,3 %
	Fe ₂ O ₃	0,2 %
15	Al ₂ O ₃	0,1 %
	CaO	1,6 %
	MgO	93,8 %

en un tamaño de granos de 0 hasta 2 mm. A esta magnesia sinterizada fueron añadidos en los ensayos comparativos descritos a continuación (ensayos 1 hasta 5) diferentes aglutinantes, habiéndose supuesto en cada caso como 100 % la cantidad de la magnesia granulada, empleada como material de partida. Los aditivos en los diversos ensayos individuales fueron tal como sigue:

25 Ensayo 1 : 2 % de ácido bórico

Ensayo 2 : 1,5 % de anhídrido de ácido crómico + 0,8 % de ácido bórico

Ensayo 3 : 1 % de ácido bórico + 1,5 % de ácido tartárico

Ensayo 4 : 1 % de ácido bórico + 1,5 % de ácido cítrico

30 Ensayo 5 : 1 % de ácido bórico + 1,5 % de ácido málico

Estas mezclas fueron prensadas, después de la adición de 3 % de agua, para formar cilindros de ensayo con 50 mm de diámetro y 50 mm de altura, siendo la presión de prensado de 19,6 N/mm².

5 Estos cilindros fueron secados al aire en cada caso durante 24 horas y a continuación fueron calentados durante 24 horas a 383° K o en cada caso durante 4 horas a 1.073° K, 1.273° K, 1.673° K y 1.873° K. A continuación se determinaron, la resistencia a la presión en frío (RPF), la densidad aparente (DA) y la porosidad (Ps) de los cilindros de ensayo tratados de esta manera. Además de ello, en los cilindros que habían sido cocidos a 1.873° K, se determinó la estabilidad frente al fuego bajo presión (EFP) la carga de 2 kg cm². Los resultados fueron los siguientes

10 RPF en N/mm² después de 24 horas de secado al aire y calentamiento a

	-	383°K	1073°K	1273°K	1673°K	1873°K
Ensayo 1	3,0	3,1	12,4	19,6	36,7	31,8
Ensayo 2	6,6	30,7	15,7	22,2	29,5	31,6
Ensayo 3	6,6	33,6	21,1	24,8	28,3	36,0
15 Ensayo 4	3,5	25,0	20,0	18,5	28,5	35,0
Ensayo 5	3,5	32,0	24,0	25,5	32,3	36,0

20 DA en g/cm³

Ensayo 1	2,64	2,54	2,56	2,59	2,62	2,63
25 Ensayo 2	2,70	2,63	2,59	2,61	2,63	2,65
Ensayo 3	2,67	2,64	2,63	2,64	2,65	2,68
Ensayo 4	2,70	2,64	2,64	2,67	2,67	2,69
Ensayo 5	2,69	2,70	2,66	2,67	2,70	2,72

Ps en % después de 24 horas de secado al aire y calentamiento a

	-	383°K	1073°K	1273°K	1673°K	1873°K	
5	Ensayo 1	18,6	25,4	26,3	26,0	25,0	25,1
	Ensayo 2	20,1	23,1	26,6	26,9	25,8	25,2
	Ensayo 3	-	20,9	24,9	24,2	24,6	23,5
	Ensayo 4	14,6	23,6	24,5	21,8	23,6	23,6
	Ensayo 5	-	18,9	24,4	23,9	22,8	23,3

10	EFP en °K	t _a	t _B	ensayo interrumpido.A	se desmoronó
	Ensayo 1	1798	1883	-	-
	Ensayo 2	> 1968	> 1968	1968	0,0 %
	Ensayo 3	> 1968	> 1968	1968	0,1 %
	Ensayo 4	> 1968	> 1968	1968	0,3 %
15	Ensayo 5	> 1968	> 1968	1968	0,2 %

20 Los resultados del ensayo manifiestan que las combinaciones de ácido bórico con un ácido hidroxicarboxílico (ensayos 3 hasta 5) son esencialmente superiores a la aglutinación con ácido bórico sólo (ensayo 1) y prácticamente iguales a la aglutinación con cromato (ensayo 2).

Ejemplo 2: Este ejemplo muestra que el aglutinante conforme a la invención es utilizable también para tipos de magnesia diferentes de los citados en el ejemplo 1, y además para mezclas de magnesia y mineral de cromo.

25 El siguiente ensayo 1 se refiere a un material sintetizado obtenido mediante calcinación común de magnesita bruta y mineral de cromo en un horno tubular rotativo, el ensayo 2 se refiere a una magnesia sinterizada rica en hierro
30 del tipo alpino. Las composiciones y granulaciones de los

materiales de partida eran los siguientes:

	Ensayo 1	Ensayo 2
SiO ₂	2,0 %	3,0 %
Fe ₂ O ₃	10,0 %	4,0 %
Al ₂ O ₃	5,5 %	0,5 %
Cr ₂ O ₃	21,0 %	0,5 %
CaO	1,0 %	2,0 %
MgO	60,5 %	90,0 %
Granulación	0-2 mm	0-5 mm

10 A estos materiales de partida fueron añadidos en cada caso 1 % de ácido bórico y 1,5 % de ácido tartárico como aglutinantes. Luego, las mezclas obtenidas, tras la adición de 3 % de agua y a una presión de prensado de 19,6 N/mm² fueron prensadas para formar cilindros de ensayo con 50 mm

15 de diámetro y 50 mm de altura. Los cilindros fueron secados y calentados de la manera descrita en el ejemplo 1, y después se comprobaron la resistencia a la presión en frío, la densidad aparente y la porosidad. Después de la cocción a 1.873° K se determinó también la EFP.

20 RPF en N/mm² después de 24 horas de secado al aire + calentamiento a

	-	383°K	1073°K	1273°K	1673°K	1873°K
Ensayo 1	4,0	32,4	20,2	30,9	43,5	37,8
Ensayo 2	3,5	30,2	22,3	28,6	34,4	42,0

25 DA en g/cm³

Ensayo 1	-	2,99	2,86	2,88	2,91	2,92
Ensayo 2	2,45	2,40	2,38	2,41	2,42	2,43

Ps en %

Ensayo 1	-	21,2	24,2	23,4	22,7	23,1
Ensayo 2	20,2	24,2	26,7	25,9	24,0	23,9

EEP en ° K	t_a	t_B	Ensayo interrumpido a	se desmoronó
Ensayo 1	> 1968	> 1968	1968	0,1 %
Ensayo 2	-	1630	-	-

5

Ejemplo 3: Para comprobar el efecto de una adición de sulfatos a los aglutinantes conformes a la invención se investigó la estabilidad frente al fuego bajo presión (EEP) de mezclas, cuyo material refractario era una magnesia sinterizada con la siguiente composición:

10

MgO	93,5 %
SiO ₂	4,1 %
Fe ₂ O ₃	0,5 %
Al ₂ O ₃	0,2 %
Cr ₂ O ₃	0,1 %
CaO	1,6 %

15

La magnesia sinterizada, de la que un 65 % estaba presente en una granulación de 0 hasta 2 mm y un 35 % en un tamaño de granos menor de 0,315 mm, fue mezclada, en cada caso referido a 100 % de magnesia sinterizada, con 3 % de agua y los siguientes aglutinantes:

20

Mezcla	Aglutinante
1	1 % de ácido bórico + 1,5 % de ácido tartárico
2	1 % de ácido bórico + 1,5 % de ácido tartárico + 0,5 % de Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O
3	1 % de ácido bórico + 1,5 % de ácido tartárico + 0,5 % de NaHSO ₄

25

Estas mezclas fueron prensadas en cada caso a una presión de 19,6 N/mm² para formar probetas cilíndricas de 50 mm de altura y de 50 mm de diámetro, que fueron cocidas en tres series de ensayos A, B y C en cada caso a 1.600°C, des

30

pues de lo cual se determinó su EFP bajo una carga de 2 kg/cm². En tal caso se obtuvieron los siguientes resultados:

Serie de ensayos	Mezcla	t _a K	t _B K	Ensayo interrumpido	se desmoronó %
5 A	1	1968	1968	1968	0,1
	2	1748	1773	-	-
	3	1713	1798	-	-
10 B	1	1968	1968	1968	0,4
	2	1733	1743	-	-
C	1	1968	1968	1968	0,3
	2	1813	1858	-	-

15 De las tres series de ensayos se deduce claramente que la adición de 0,5 % de hidrógeno - sulfato sódico o hidrógeno - sulfato de aluminio disminuye la estabilidad frente al fuego bajo presión en por lo menos 150°C, y que las probetas que contienen sulfato pierden totalmente su resistencia ya a una temperatura inferior a 1.873°K con una carga de 2 kg/cm², teniendo en cambio las probetas exentas de sulfato propiamente dichas a casi 1.973° K solamente un desmoronamiento muy pequeño y pierden su resistencia sólo al llegar a temperaturas que ya no pueden alcanzarse con el sistema de aparatos para comprobar la EFP.

20

25

REIVINDICACIONES

5 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 siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la fabricación de masas básicas, refractarias y ladrillos básicos, refractarios sin cocer, con un contenido de magnesia, especialmente de magnesia y de mezclas de magnesia con mineral de cromo, que contienen como aglutinante ácido bórico y un compuesto orgánico, caracterizado porque se mezcla el material refractario empleado para la formación de las masas y ladrillos,
15 bajo exclusión de sulfatos, con ácido bórico y con un ácido oxicarboxílico soluble en agua que contiene por lo menos dos grupos OH contiguos, eligiéndose la cantidad de ácido oxicarboxílico de manera que oscile entre 0,2 y 20% en peso en el caso de las masas refractarias y entre 0,2 y 10% en
20 peso en el caso de los ladrillos refractarios, y porque a continuación se seca el producto y se origina con ello entre el ácido bórico y la magnesia una reacción química que es sustancialmente reforzada por la presencia del ácido oxicarboxílico.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como ácido oxicarboxílico se emplea ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido mandélico, ácido glucónico o ácido glicólico.

30 3ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MASAS BASICAS, REFRACTARIAS Y LADRILLOS BASICOS, REFRACTARIOS

mle

~~SIN COCER~~".

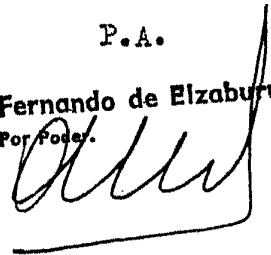
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27.AGO.1979

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.



10

15

20

25

30

mle