



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C04b 35/00

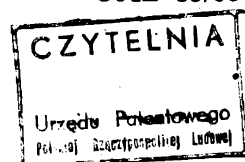
Zgłoszono: 02.12.74 (P. 176128)

Pierwszeństwo: 03.12.73 Wielka Brytania

Int. Cl.²
C04B 35/00

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1978



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Środek wiążący kompozycje ogniotrwałe

1

Przedmiotem wynalazku jest środek wiążący zawierający inhibitor, stosowany jako składnik kompozycji ogniotrwałych.

Kompozycje ogniotrwałe, które stanowią mieszaninę cząstek ognioodpornych, kwasowego środka wiążącego lub zdolnego do tworzenia charakteru kwasowego, oraz substancji do dyspergowania lub rozpuszczania środka wiążącego, np. wody, znane są z tego, że w przypadku obecności zanieczyszczeń metalicznych wykazują szereg wad. Przypuszcza się, że w kompozycjach takich kwasowy środek wiążący reaguje z zanieczyszczeniami metalicznymi z uwolnieniem wodoru. Stwarza to kłopoty w magazynowaniu takich kompozycji a w uformowanych wyrobach występuje zjawisko pęcznienia, które można określić jako powstawanie pustych przestrzeni. Wyroby z pustymi przestrzeniami odznaczają się pewną deformacją, posiadają mniejszą gęstość i niższą wytrzymałość od wyrobów, w których zjawisko to nie występuje.

Stwierdzono, że w kompozycjach ognioodpornych ze środkiem wiążącym stanowiącym kompleksowy fosforan zawierający chlorowiec może występować zjawisko pęcznienia w przypadku obecności zanieczyszczeń metalicznych, oraz że zjawisko pęcznienia można zmniejszyć, a w pewnych przypadkach w zasadzie usunąć, jeśli kompozycja zawiera odpowiedni inhibitor.

2

Według wynalazku opracowano dla kompozycji ogniotrwałych odpowiedni środek wiążący, zawierający inhibitor.

Według wynalazku, środek wiążący zawierający inhibitor stanowi mieszaninę co najmniej jednego kompleksowego fosforanu glinu, zawierającego chlorowiec oraz jedną lub więcej cząsteczek wody chemicznie związanej i/lub jedną lub więcej chemicznie związanych cząsteczek organicznych zawierających tlen, oraz co najmniej jeden inhibitor stanowiący alkohol acetylenowy o wzorze ogólnym $HC\equiv C-CR_1R_2-(Y)_nOH$, w którym R_1 i R_2 mogą być takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru lub grupy organiczne, Y oznacza dwuwartościową grupę organiczną, a n oznacza liczbę od 2 do 30.

W inhibitorze o wzorze $HC\equiv C-CR_1R_2-(Y)_nOH$ odpowiednimi podstawnikami R_1 i R_2 są atomy wodoru i rodniki alkilowe o 1–10 atomach węgla, takie jak metyl, etyl i propyl. Korzystnie oba R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru, ponieważ w tym przypadku inhibitor można wytworzyć z łatwo dostępnego alkoholu propargilowego.

Korzystnie Y oznacza grupę oksyalkilenową, ponieważ inhibitor zawierający tę grupę szczególnie skutecznie ogranicza pęcznienie wyrobów z kompozycji ognioodpornej zawierającej mieszaninę środka wiążącego i inhibitora oraz zanieczyszczenia metaliczne. Inhibitorem może być, np. związek

o wzorze 1, w którym R_3 i R_4 mogą być takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru lub grupy organiczne.

Odpowiednimi grupami organicznymi są rodniki alkilowe i rozgałęzione rodniki alkilowe o 1—10 atomach węgla, np. metylowe, etylowe, propylowe i butylowe, podstawione rodniki alkilowe, np. chlorometylowe oraz grupy aromatyczne np. fenyłowe. Korzystnie R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru, względnie jeden z nich stanowi atom wodoru, a drugi rodnik alkilowy, np. metylowy. We wzorze 1 grupy oksyalkilowe mogą stanowić mieszaninę grup o różnej budowie i w przypadku niektórych z nich np. oba R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru, a w przypadku innych grup np. jeden z nich stanowi atom wodoru a drugi rodnik alkilowy. Grupy te mogą wchodzić w skład kopolimerów również blokowych. Inhibitory, w których wzorach podstawniki R_3 i R_4 stanowią atomy wodoru lub grupy metylowe albo ich mieszaninę, to znaczy związki, w których wzorach Y oznacza grupę oksyetylenową lub oksypropylenową albo ich mieszaninę, są szczególnie korzystne, gdy można je wytwarzać z łatwo dostępnego tlenku etylenu i tlenku propylenu lub z ich mieszaniny.

Inhibitor występujący w środku według wynalazku może być mieszaniną związków o wzorze $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CR}_1\text{R}_2-(\text{Y})_n\text{CH}$, w którym n ma różne wartości, tak że na ogół dla mieszaniny tych związków n nie jest liczbą całkowitą. Korzystnie n jest w zakresie 2—12, np. około 7, gdyż taką mieszaninę inhibitorów jest łatwiej otrzymać niż o wyższym n.

Alkohole acetylenowe stosowane jako inhibitor w środku według wynalazku są zasadniczo mniej lotne i toksyczne od alkoholu propargilowego i dlatego dogodniejsze do stosowania. Ze względu na lotność alkoholu propargilowego jego stosowanie połączone jest z ryzykiem działania toksycznego, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze. W przypadku alkoholi acetylenowych ryzyko takie jest znacznie mniejsze.

Inhibitor o wzorze $\text{HC}\equiv\text{CR}_1\text{R}_2-(\text{Y})_n\text{OH}$ wytwarza się z alkoholu propargilowego, lub jego podstawionej pochodnej poddając go reakcji ze związkiem stanowiącym źródło grupy o symbolu Y. Np. gdy Y oznacza grupę oksyalkilową, inhibitor wytwarza się poddając reakcji alkohol propargilowy lub jego pochodną z tlenkiem alkilenu, korzystnie z tlenkiem 1,2-alkilenu, np. o wzorze 2, w którym R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, przy czym do reakcji można użyć dwu lub kilku tlenków alkilenu.

Reakcję prowadzi się w obecności katalizatora, takiego jak amina trzeciorzędowa, kwas, wodorotlenek metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych. W przypadku wytwarzania inhibitorów o wysokim współczynniku n, pożądana jest podwyższona temperatura i podwyższone ciśnienie.

Kompleksowy fosforan glinu stosowany w środku wiążącym według wynalazku wytwarza się przez poddanie reakcji glinu albo związku glinu, np. halogenku glinu, z kwasem fosforowym lub estrem kwasu fosforowego albo ze związkiem zdolnym

do tworzenia kwasu fosforowego lub jego estru. W przypadku użycia glinu lub związku glinu innego niż związek glinu zawierający chlorowec, konieczne jest wprowadzenie do reakcji odpowiedniego chlorowcokwasu. Reakcję prowadzi się w obecności wody lub związku ograniczonego zawierającego tlen, a mieszaninę reakcyjną zazwyczaj stanowi roztwór. Wydzielony z mieszaniny reakcyjnej kompleksowy fosforan zawiera jedną lub kilka chemicznie związanych cząsteczek wody i/lub cząsteczek organicznych zawierających tlen. Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze 0—50°C. Kompleksowy fosforan wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez wytrącenie dodatkami odpowiedniego rozpuszczalnika, przez zateżnienie, liofilizację lub suszenie rozpryskowe. Korzystnym chlorowcem w kompleksie fosforanowym jest chlor, lecz może to być brom lub jod. Korzystnym fosforanem jest ortofosforan, lecz można stosować także metafosforan i pirofosforan.

Odpowiednimi związkami organicznymi zawierającymi tlen są hydroksyzwiązki, estry, aldehydy i ketony, a zwłaszcza te związki organiczne zawierające tlen, które z solami glinu tworzą związki zespolone. Korzystnymi hydroksyzwiązkami są alkohole alifatyczne — 1—10 atomach węgla. Szczególnie korzystne są alkohole alifatyczne o 1—4 atomach węgla, np. alkohol etylowy.

Stosunek ilościowy gramatomów glinu do gramatomów fosforu w kompleksowym fosforanie glinu obejmuje szeroki zakres, np. 1—2:2—1, szczególnie 1—2:1, ale zasadniczo korzystny jest stosunek 1:1, to znaczy mieszający się w zakresie 0,8—1, 2:1, ponieważ kompleksowe fosforany o takim stosunku w niskich temperaturach rozkładają się bezpośrednio do ortofosforanu glinu wykazującego stosunkowo wyższą stałość chemiczną i ognioodporność. Stosunek gramatomów glinu do gramatomów chlorowca w kompleksowym fosforanie glinu również obejmuje szeroki zakres, np. 1—2:1—3, ale zasadniczo korzystny jest stosunek 1:1.

Kompleksowy fosforan glinu zawiera, np. 1—5 cząsteczek wody i/lub cząsteczek organicznych zawierających tlen. Przykłady odpowiednich kompleksowych fosforanów glinu można znaleźć w brytyjskich opisach patentowych nr nr 1 322 722 i 1 322 724.

Przykładowo wymienia się następujące kompleksowe fosforany glinu:

a) zawierający chlor i alkohol etylowy, o empirycznym wzorze $\text{Al}(\text{ClH}_{25}\text{C}_2\text{O}_6)$. Charakterystyczne wartości widma IR i promieni X tego związku podano w przykładzie 1 wyżej wymienionego opisu patentowego nr 1 322 722. Związek ten określono skrótowno jako ACPE;

b) zawierający chlor i wodę, o empirycznym wzorze $\text{Al}(\text{ClH}_{11}\text{O}_9)$. Charakterystyczne wartości widma IR i promieni X tego związku podano w przykładzie 1 wyżej wymienionego opisu patentowego nr 1 322 724. Związek ten określono skrótowno jako ACPH;

c) zawierający brom i alkohol etylowy, o empirycznym wzorze $\text{Al}(\text{BrH}_{25}\text{C}_2\text{O}_6)$. Charakterystyczne

wartości widma IR i promieni X tego związku podane w przykładzie 3 wyżej wymienionego opisu patentowego nr 1 322 722. Związek ten określono skrótowo jako ADPE.

Należy zaznaczyć, że podane wyżej wzory empiryczne w żadnej mierze nie implikują konkretnej budowy cząsteczkowej tych fosforanów.

Stale fosforany często odznaczają się higroskopijnością. Stwierdzono jednak, że w mieszaninie z inhibitorem, środek według wynalazku wykazuje zmniejszoną higroskopijność.

Mieszaninę kompleksowego fosforanu glinu i inhibitora wytwarza się przez ich wymieszanie, np. w mieszalniku obrotowym do zestawiania mieszanek. Dogodnie środek według wynalazku wytwarza się przez wprowadzenie inhibitora do roztworu kompleksowego fosforanu glinu w cieplem rozcieńczalniku, np. do roztworu, w którym otrzymano kompleksowy fosforan glinu, a następnie wydzielenie mieszaniny z roztworu, np. przez wytrącenie dodatkiem odpowiedniego rozpuszczalnika, przez zateżnienie roztworu, liofilizację lub suszenie rozpryskowe. Korzystnie stosuje się inhibitor rozpuszczalny w cieplem rozcieńczalniku. Stężenie środka wiążącego w roztworze korzystnie wynosi od 1 do 50% wagowych.

Ilość inhibitora zawartego w mieszaninie zależy między innymi od własności kompleksowego fosforanu glinu oraz od ilości zanieczyszczeń metalicznych w kompozycji ognioodpornej, której mieszanina według wynalazku jest składnikiem. Dla danego środka wiążącego i dla danych cząstek ognioodpornych ilość inhibitora konieczną do zahamowania pęcznienia można dobrać na podstawie prostego doświadczenia polegającego na zestawieniu mieszanek o różnej zawartości inhibitora i uformowaniu wyrobów o dopuszczalnym pęcznieniu.

Stwierdzono, że w środku według wynalazku korzystnie zawartość inhibitora wynosi co najmniej 0,2%, na ogół 0,2—5% wagowych środka wiążącego zawartego w mieszaninie, a najkorzystniej 0,2—4%. Jednakże w przypadku mieszaniny przeznaczonej do kompozycji ognioodpornych o stosunkowo dużej ilości zanieczyszczeń metalicznych konieczny jest inhibitor w ilości powyżej 5%, lecz nie wyższej niż 10%. W przypadku małej zawartości zanieczyszczeń metalicznych wystarcza 0,1% inhibitora w stosunku do wagi środka wiążącego.

Środek według wynalazku nadaje się jako składnik kompozycji ogniotrwałej, w skład której, oprócz środka wchodzi cząstki materiału ognioodpornego. Kompozycja taka może być w stanie zasadniczo suchym, albo może to być kompozycja do utwardzania, która zawiera jeszcze cieple rozcieńczalnik stanowiący rozpuszczalnik środka wiążącego. Korzystnie rozcieńczalnikiem jest woda, lub rozcieńczalnik zawierający wodę, np. mieszanina wody z rozcieńczalnikiem organicznym.

Zanieczyszczenia metaliczne obecne w kompozycji ogniotrwałej mogą pochodzić z różnych źródeł, np. żelazo może znajdować się w cząstkach ognioodpornych lub może pochodzić z kul stalowych używanych w młynach kłulowych. Żelazo

występuje często jako zanieczyszczenie w pokruszonych ceglach ognioodpornych ze starych wykładzin. Oprócz żelaza kompozycja ogniotrwała może zawierać inne zanieczyszczenia metaliczne; np. w żużlu chromowo-niklowym może występować chrom metaliczny.

Korzystnie jako cząsteczki ognioodporne w kompozycjach stosuje się materiały kwasowe lub obojętne, jak również materiały zasadowe, zwłaszcza część z nich może być zasadowa. Można także stosować mieszaninę dwu lub więcej różnych rodzajów wyżej wymienionych materiałów, przy tym kompozycja taka może zawierać również glinę.

Cząstki ognioodporne stosować można w dowolnej postaci lecz zgodnej z przeznaczeniem kompozycji. Zazwyczaj stosuje się cząstki ognioodporne w postaci proszku, ale można również użyć włókienek, wiórków i płatków. Korzystnie stosuje się mieszaninę cząstek grubych i drobniejszych, ponieważ wytrzymałość wyrobów z takich kompozycji zazwyczaj jest wyższa niż w przypadku cząstek o zbliżonych wymiarach.

Wielkość cząstek ognioodpornych może wahać się w szerokim zakresie, zależnie od przeznaczenia kompozycji ognioodpornej. Np. w przypadku kompozycji przeznaczonej na wyprawę ogniotrwałą nanoszonej pneumatycznie, pożądane jest użycie proszku, którego ziarna mają wymiary 0,35—1,0 mm. Mogą być również stosowane proszki drobnoziarniste o wielkości cząstek zasadniczo poniżej 0,05 mm.

W przypadku wytwarzania form stosowanych do sporządzenia odlewów metodą traconego wosku, korzystnie jest stosowanie proszku ognioodpornego zawierającego co najmniej 50% wagowych cząstek poniżej 0,15 mm, a bardziej korzystnie poniżej 0,075 mm. Cząstki ognioodporne mogą mieć także wymiary do 2 cm, a nawet większe.

Jako szczególnie użyteczne cząstki ognioodporne stosuje się krzemionkę, tlenek glinowy, np. prążony i płytkowy lub topiony, dwutlenek cyrkonu oraz ortokrzemiany cyrkonowe. Można także stosować tlenek tytanu, krzemiany glinu, np. sylimanit, andaluzyt, mulit i molochit, glinki porcelitowe, węgliki, np. węgiel krzemu i wolframu, azotki, np. azotek krzemu i boru, bor, azbest, tlenek żelazowy, tlenek chromu, chromit, mikię i węgiel, np. grafit.

Sucha kompozycja ognioodporna korzystnie zawiera środek wiążący w ilości 0,5—40% wagowych, a bardziej korzystnie 2—30% lub 2—10%.

Stwierdzono, że odpowiednia zawartość inhibitora w kompozycji ognioodpornej zazwyczaj wynosi co najmniej 0,01%, na ogół 0,01—1%, a korzystnie 0,02—0,5% wagowych cząstek ognioodpornych.

Do wytworzenia utwardzalnej kompozycji ognioodpornej należy stosować cieple rozcieńczalnik w ilości odpowiedniej do zapewnienia żądanej konsystencji. Na ogół ilość cieplego rozcieńczalnika w utwardzalnej kompozycji ognioodpornej wynosi 0,5—25%, korzystnie 2—15%, a jeszcze korzystniej 5—10% wagowych.

Jako rozcieńczalniki stosuje się zazwyczaj rozpuszczalnik środka wiążącego. Środek wiążący

może być również zdyspersgowany w rozcieńczalniku, np. jako zawieszina, żół lub żel. Korzystnym rozcieńczalnikiem jest woda. Rozcieńczalnikiem może być również ciekły związek organiczny, np. polarny, taki jak alkohol metylowy, etylowy, izopropylowy lub butylowy, glikol etylenowy lub eter monoetylowy glikolu etylenowego. Można również stosować mieszaninę rozcieńczalników, korzystnie zawierającą wodę.

Suchą kompozycję ognioodporną wytwarza się przez zmieszanie cząstek ognioodpornych ze środkiem wiążącym zawierającym inhibitor, albo z przedmieszką złożoną ze środka wiążącego i inhibitora, np. w mieszalniku obrotowym do zestawiania mieszanek. Utwardzalną kompozycję ognioodporną wytwarza się przez dodanie żądanej ilości rozcieńczalnika do suchej kompozycji. W inny sposób utwardzalną kompozycję można wytworzyć przez zmieszanie cząstek ognioodpornych środkiem wiążącym zawierającym inhibitor w rozcieńczalniku.

Utwardzalną kompozycję ognioodporną można stosować do rozmaitych celów, między innymi do wytwarzania wyrobów formowanych, korzystnie prasowanych. Można także wykorzystywać jej zdolność do tężenia i przylegania do otaczających powierzchni, tworząc powłoki i okładziny korzystnie na wyrobach metalowych.

Można ją stosować do tłoczenia i prasowania, jako wyprawę ogniotrwałą наносzoną za pomocą działka pneumatycznego, jako zaprawa murarska, cementy i wypełniacze, np. spoiwa ceramiczne, korzystnie w urządzeniach pracujących w wysokich temperaturach, np. jako ściany i wykładziny pieców. Skład kompozycji i jej konsystencję dobiera się tak, aby zapewnić jej optymalną przydatność w danym zastosowaniu. Z utwardzalnej kompozycji ognioodpornej można wytwarzać takie wyroby formowane jak np. cegła piecowa, z innych wyrobów wymienić można bloki prostokątne i sześciokątne, formy, korzystnie formy odlewnicze, płyty i inne wyroby monolitowe, np. wykładziny monolitowe do urządzeń pracujących w wysokich temperaturach.

Utwardzalną kompozycję można przekształcić w twarde, uformowane przedmioty przez ogrzewanie do wyższej temperatury, albo wprowadzając do kompozycji środek utwardzający reagujący ze środkiem wiążącym. Jeśli to pożądane, utwardzanie osiąga się łącznym działaniem podwyższonej temperatury i środka utwardzającego. Kompozycję utwardzaną na zimno wytwarza się wprowadzając do niej odpowiednio dobrany środek utwardzający. Wytwarza się z niej przedmioty odlewane o wystarczającej wytrzymałości w stanie surowym. Korzystnym środkiem utwardzającym jest tlenek magnezowy, jak podano w brytyjskim opisie zgłoszeniowym nr 23885/72, opublikowanym również jako holenderskie zgłoszenie patentowe nr 7306526. Uformowany produkt poddaje się następnie ogrzewaniu, w temperaturze, np. w 80°—1200°C, otrzymując gotowy wyrób ognioodporny. Korzystnie stosuje się ogrzewanie dwuetapowe. W pierwszym etapie surowy produkt suszy się w temperaturze,

np. w 80°—250°C, a w drugim wygrzewa się go w piecu do wypalania, w temperaturze np. 800°—1000°C i otrzymuje gotowy wyrób ognioodporny.

Utwardzalną kompozycję ognioodporną przeznaczoną do powlekania nanosi się na podłoże w zwykły sposób, np. w kąpeli, przez natryskiwanie lub malowanie. Podłożem może być przedmiot metalowy lub z dowolnego tworzywa i w dowolnej postaci.

Kompozycja ognioodporna może zawierać liczne dodatki. W celu polepszenia własności zwilżających dodaje się środki powierzchniowo-czynne. Jeśli jest to pożądane, dodaje się pigmenty i/lub nieognioodporne wypełniacze. W przypadku jej przeznaczenia do tłoczenia lub prasowania, korzystne jest dodanie plastyfikatorów, takich jak bentonit i inne glinki, lub środków zastępczych, np. pochodnych celulozy. Glinki wprowadza się także w celu podwyższenia wytrzymałości produktów końcowych w wysokich temperaturach.

Wynalazek objaśniają poniższe przykłady w których wszystkie udziały podano wagowo.

Przykład I i II. 135 części bezwodnego chlorku glinowego dodano powoli do 300 części wody, po czym do otrzymanego roztworu dodano 110 części 89% wodnego kwasu ortofosforowego. Otrzymany żółty roztwór odwodniono we współprądowej suszarce rozpyłowej, wyposażonej w wirujący rozpylacz tarczowy i komorę, przy ciśnieniu atmosferycznym. Temperatura powietrza na wlocie wynosiła 140°C, a na wylocie 70°C. Otrzymano żółty rozpuszczalny w wodzie proszek (określony skrótowo jako ACPH), którego analiza wykazała:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
%	11,4	17,4	39,3	30,0
udział	1,00	1,00	1,12	4,0

W dwóch oddzielnych operacjach, zmieszano stannie 96 części sortowanych cząstek boksytu zawierającego 1,2% żelaza, 4 części gliny o wysokiej zawartości tlenku glinowego, 5 części ACPH i 0,4 części tlenku magnezowego jako środka utwardzającego (Magnorite 100 F). Do każdej z otrzymanych mieszanin dodano odpowiednio.

W przykładzie I 0,05 części a w przykładzie II 0,1 części inhibitora stanowiącego mieszaninę związków o ogólnym wzorze 3, w którym grupa o wzorze 4 oznacza mieszaninę jednostek tlenku etylenu i propylenu, a n oznacza liczbę 7,5. Do obu otrzymanych kompozycji dodano po 6 części wody i utworzoną ciastowatą masę przelano do form z gniazdami o wymiarach 101,6×12,7×12,7 mm i pozostawiono na 15 minut do utwardzenia. Otrzymane próbki o wymiarach 101,6×12,7×12,7 mm wyjęto z form i ogrzewano przez 16 godzin w 110°C, a następnie przez 2 godziny w 1000°C. Po wyjęciu z form próbki wytworzone z kompozycji zawierającej 0,05 części inhibitora wykazywały bardzo niewielki stopień spękania, a próbki wytworzone z kompozycji zawierającej 0,1 części inhibitora nie wykazywały nawet śladów spękania.

Postępowano jak wyżej z tą różnicą, że nie dodano inhibitora. Wytworzone próbki wykazywały

znaczny stopień spęcznienia, a w szczególności ich górna powierzchnia nie ograniczana formą zawierała liczne pory i w wyniku powstania pustych przestrzeni powiększyła swe wymiary powyżej poziomu formy.

Przykład III. Postępowano jak w przykładzie I, z tą różnicą, że użyto 0,1 części inhibitora o wzorze 3, w którym $n=2$ oraz jeden z symboli R_3 i R_4 oznaczał metyl a drugi atom wodoru. Użyto form o wymiarach $63,5 \times 63,5 \times 63,5$ mm i pominięto ogrzewanie próbek. Próbki wyjęte z formy nie wykazywały nawet śladów spęcznienia.

Powyższe postępowanie powtórzono, lecz nie dodano inhibitora. Wytworzone próbki po wyjęciu z formy wykazywały porowatość i spęcznienie, a górna powierzchnia próbek była porowata i powiększyła swoje wymiary powyżej poziomu formy. W wyniku spęcznienia objętość tych próbek była o 11% większa od objętości próbek wytworzonych z mieszanki zawierającej inhibitor.

Przykład IV. Postępowano jak w przykładzie II, z tą różnicą, że użyto 0,05 części inhibitora. Wytworzone próbki nie wykazywały śladów spęcznienia.

Przykład V. Postępowano jak w przykładzie III, z tą różnicą, że użyto 0,1 części inhibitora o wzorze 3, w którym $n=2$, $R_3=R_4=H$. Po wyjęciu z form próbki nie wykazywały śladów spęcznienia.

Przykład VI. Postępowano jak w przykładzie V, lecz użyto 0,05 części inhibitora. Wytworzone próbki również nie wykazywały śladów spęcznienia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek wiążący kompozycje ogniotrwałe, zawierający inhibitor, **znamienny tym**, że stanowi mieszaninę co najmniej jednego kompleksowego fosforanu glinu zawierającego chlorowec i jedną lub więcej cząsteczek wody chemicznie związanej i/lub jedną lub więcej chemicznie związanych cząsteczek organicznych zawierających tlen, oraz jako

inhibitor co najmniej jednego alkoholu acetylenowego o wzorze ogólnym $HC \equiv C-CR_1R_2-(Y)_nOH$, w którym R_1 i R_2 mogą być takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru lub grupy organiczne, Y oznacza dwuwartościową grupę organiczną, a n oznacza liczbę od 2 do 30.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inhibitor zawiera alkohol o wzorze $HC \equiv C-CR_1R_2-(Y)_nOH$, w którym R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru.

3. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że Y oznacza grupę oksyalkilenową.

4. Środek według zastrz. 3, **znamienny tym**, że grupę oksyalkilenową przedstawia wzór 4, w którym R_3 i R_4 mogą być takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru lub grupy organiczne.

5. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że n przeciętnie jest liczbą od 2 do 12.

6. Środek według zastrz. 3, **znamienny tym**, że Y oznacza grupę oksyetylenową, oksypropylenową lub ich mieszaninę.

7. Środek według zastrz. 5 albo 6, **znamienny tym**, że n wynosi około 7.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fosforan zawiera kompleksowy fosforan glinu zawierający chlor.

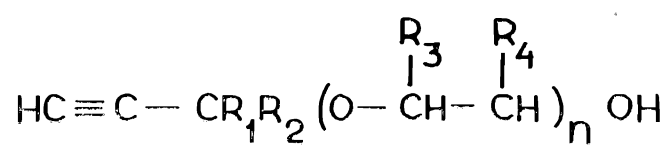
9. Środek według zastrz. 1 albo 8, **znamienny tym**, że kompleksowy fosforan glinu zawiera od 1 do 5 cząsteczek wody chemicznie związanej.

10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w zawartym kompleksowym fosforanie glinu stosunek gramoatomów glinu do gramoatomów fosforu wynosi od 0,8:1 do 1,2:1.

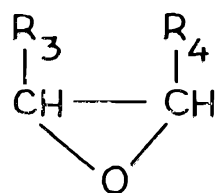
11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kompleksowy fosforan glinu zawiera fosforan o wzorze empirycznym $AlPO_4H_{11}O_9$.

12. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera inhibitor w ilości od 0,2 do 5% wagowych środka wiążącego.

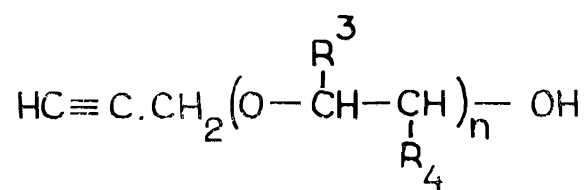
13. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera ciekły rozcieńczalnik, w którym kompleksowy fosforan i inhibitor są rozpuszczalne.



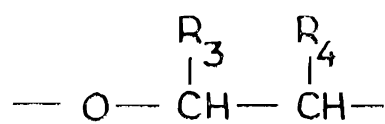
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4