

Brevet N° **88130**
 du **10.06.1992**
 Titre délivré **15 MARS 1993**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

(1)

I. Requête

La Société dite : RADEX-HERAKLITH, Industriebeteiligungs Aktiengesellschaft,
 Opernring 1, A-1010 Wien/ Autriche

Représentée par : Ernest T. FREYLINGER, OFFICE DE BREVETS ERNEST T. FREYLINGER
 321 route d'Arlon, B.P. 48, L-8001 Strassen/Luxembourg(3)

dépose(nt) ce **dix juin mil neuf cent quatre vingt douze** (4)
 à **15.00** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Werkstoffs (5)

2. la description en langue **allemande** de l'invention en trois exemplaires;

3. **/** planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le **27 mai 1992** ;

5. la délégation de pouvoir, datée de **Wien** le **22 mai 1992** ;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)

Dipl.-Ing. Gunnar Kloss, Jahnstr. 105, D-5403 Mülheim-Kärlich / Allemagne

Dipl.-Ing. Christian Weidmüller, Hans-Böckler-Str. 121, D-5450 Neuwied /
Allemagne

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet d'invention (7)
 déposée(s) en (8) **Allemagne**

le (9) **22 juin 1991** P 41 20 671.1-45

sous le N° (10)

au nom de (11) **RADEX-HERAKLITH**

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
321 route d'Arlon, B.P. 48, L-8001 Strassen/Luxembourg (12)

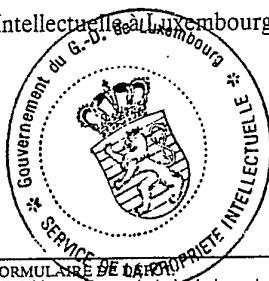
sollcite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à mois. (13)

Le **représentant** / mandataire: (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du:

à **15.00** heures



Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

b. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DEMANDE DE PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No – (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale – (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu "représenté par agissant en qualité de mandataire" – (4) date de dépôt en toutes lettres – (5) titre de l'invention – (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "voir" désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future – (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBP), protection internationale (PCT) – (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire – (9) date du premier dépôt – (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBP/PCT – (11) nom du titulaire du premier dépôt – (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg – (13) 2, 6, 12 ou 18 mois – (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

REVENDICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / ~~du modèle d'imitation~~

En Allemagne

Du 22.06.1991

No P 41 20 671.1-45

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : RADEX-HERAKLITH
Industriebeteiligungs
Aktiengesellschaft
Opernring 1
A-1010 Wien
Autriche

pour : Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten, kohlen-
stoffhaltigen, keramischen Werkstoffs

Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten,
kohlenstoffhaltigen, keramischen Werkstoffs

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Werkstoffs, der anschließend zur Herstellung von keramischen Formteilen verwendet werden kann.

Die Bindung von feuerfesten Werkstoffen und Formteilen mit Steinkohlenprodukten wie Teer oder Pech ist seit langem bekannt. Sie dient in erster Linie der Erhöhung der Infiltrationsbeständigkeit beziehungsweise Beständigkeit gegenüber aggressiven (metallurgischen) Schlacken der entsprechenden feuerfesten keramischen Produkte. Zur Bindung wird das Mittel über seinen Schmelzpunkt hinaus mit Hilfe einer Heizvorrichtung auf eine bestimmte Viskosität eingestellt, mit dem feuerfesten Matrixmaterial vermischt und zu einer Masse weiterverarbeitet, welche anschließend beispielsweise zu Formkörpern verpreßt wird.

Wenngleich sich dieses Verfahren grundsätzlich bewährt hat, hat es den Nachteil, daß ein aufwendiger Heißmischprozeß ausgeführt werden muß. Hierbei treten verstärkt Pech- oder Teerdämpfe aus, welche nicht nur zu einer Geruchsbelästigung führen können, sondern auch gesundheitsgefährdend sind. Dies deshalb, weil die genannten Stoffe einen hohen Gehalt an polzyklischen Aromaten aufweisen. Dies gilt insbesondere für das im Steinkohlenteer oder -pech enthaltene Benzo(a)pyren, das als Prototyp der polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe angesehen wird. Untersuchungen haben belegt, daß diese Carcinogene sind.

Es wird deshalb heute zunehmend dazu übergegangen, anstelle von Pech oder Teer ausschließlich Kunstharze als Bindemittel einzusetzen. Hierdurch entfällt zwar das Problem der polzyklischen Aromaten. Allerdings ist der aus Kunstharzen entstehende Kohlenstoffrückstand aus strukturellen Gründen weniger oxidationsbeständig als der aus Pech oder Teer gebildete Koks. Dies hat ein schlechteres Verschleißverhalten solcher kohlenstoffhaltiger feuerfester Werkstoffe zur Folge, die ausschließlich Kunstharze als Bindemittel enthalten. Ein weiterer Nachteil von Kunstharzen ist ihr hoher Preis.

Durch die Verwendung von Bitumen als Bindemittel ließen sich zwar ebenfalls benzo(a)pyrenfreie keramische Werkstoffe herstellen. Nachteilig dabei ist jedoch, daß geeignete Bitumen erst bei Temperaturen deutlich über denen von Pech oder Teer eine ausreichend niedrige Viskosität entwickeln, um das Bindemittel homogen mit dem keramischen Matrixmaterial zu vermischen und die einzelnen feuerfesten Matrixkörner zu benetzen.

Der Erfindung liegt insoweit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Werkstoffs anzubieten, bei dem die Entstehung giftiger Dämpfe minimiert wird. Dabei soll die kohlenstoffhaltige Komponente die feuerfesten Matrixteilchen möglichst gleichmäßig und homogen benetzen. Schließlich wird gewünscht, daß die aus dem Werkstoff hergestellten Formteile eine möglichst hohe mechanische Festigkeit und Infiltrationsbeständigkeit gegenüber aggressiven metallurgischen Schlacken aufweisen.

Überraschend wurde nun festgestellt, daß sich die genannten kohlenstoffhaltigen Bindemittel in einer Flüssigkeit unter Zugabe eines Dispergiermittels zu einer homogenen Suspension aufbereiten lassen und die Vermischung der Suspension mit einem gekörnten, keramischen Matrixmaterial dazu führt, daß die feuerfesten Teilchen gleichmäßig von der Suspension benetzt werden und damit das kohlenstoffhaltige Bindemittel gleichmäßig auf den feuerfesten Teilchen aufgebracht werden kann.

Auf diese Weise wird es unter Vermeidung eines Heißmischprozesses möglich, einen feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Werkstoff herzustellen, bei dem die kohlenstoffhaltige Komponente gleichmäßig verteilt ist oder anders ausgedrückt: die Bindemittelkomponente umschließt die feuerfesten Teilchen nach Art einer "Panierung".

Als kohlenstoffhaltiges Bindemittel können beispielsweise Pech, Teer und/oder Bitumen eingesetzt werden. Vorteilhaft ist die Verwendung eines Bitumens mit einem Verkokungsrückstand nach Conradsen von über 35 Massenprozent. Auf

diese Weise wird eine höhere Kohlenstoffausbeute erreicht, die mit der Kohlenstoffausbeute vergleichbar ist, die zum Beispiel mit Steinkohlenteerpech erreicht wird (circa 45 Massenprozent).

In diesem Fall kann der Anteil des Kunstharses relativ gering sein. Dabei ist die Verwendung eines Harzes mit kurzer Fließstrecke (vorzugsweise kleiner 30 mm) bevorzugt, weil ein solches Harz die Ausbeute an Kohlenstoff nach einer Verkokung fördert und die Verschleißbeständigkeit des Werkstoffes insgesamt erhöht.

Bevorzugte Kunstharsze sind Phenolharze, beispielsweise Novolakharz.

Um eine möglichst homogene Suspension zu erreichen, sollten die festen Bestandteile der Suspension in einer Kornfraktion kleiner 1 mm eingesetzt werden. Bevorzugt sind Kornfraktionen kleiner 500 µm. Je feiner die festen Bestandteile sind, um so homogener lässt sich die Suspension aufbereiten, weshalb nach einer bevorzugten Ausführungsform die kohlenstoffhaltige Komponente und/oder das Harz in Pulverform (kleiner 100 µm) eingesetzt werden soll.

Unter Verwendung eines Dispergiermittels, insbesondere eines oberflächenaktiven Stoffes wie eines Tensides, lassen sich die genannte Feststoffe dann in Wasser zu einer homogenen Suspension aufbereiten, und zwar bei Umgebungs-temperatur.

Der Anteil des Dispergiermittels hängt von der Korngröße der verwendeten Feststoffe innerhalb der Suspension und der verwendeten Flüssigkeit (die zum Beispiel auch ein

Alkohol sein kann) ab. Üblicherweise genügen 0,01 bis 5 Massen-%, bezogen auf die Gesamtsuspension, wobei 0,05 bis 1,0 Massen-% einen bevorzugten Bereich darstellen.

In einer Weiterbildung der Erfindung wird vorgesehen, der Suspension elementaren Schwefel beizumischen, und zwar in Massenanteilen zwischen 0,1 und 10 %, vorzugsweise 0,5 bis 2 %. Dabei wirkt der Schwefel als Vernetzungsmittel und erhöht gleichzeitig die Kohlenstoffausbeute.

Ebenso vorteilhaft ist die Aufbereitung der Suspension zusammen mit einem temporären Bindemittel wie Methylzellulose, Sulfitablauge oder Polyvinylalkohol. Durch Zugabe von beispielsweise 0,1 bis 5 Massen-%, vorzugsweise 0,3 bis 1,0 Massen-% dieses temporären Bindemittels kann die Plastizität der Mischung (nach Zugabe des feuerfesten Matrixmaterials) verbessert werden. Dabei wirkt das Bindemittel leimartig und sorgt dafür, daß auch nach einer Trocknung des Werkstoffes die einzelnen Teilchen beziehungsweise zuvor gebildete Granalien formbeständig bleiben beziehungsweise die Beschichtung auf den einzelnen Teilchen sich nicht löst.

Oben wurde bereits angesprochen, daß der nach dem Verfahren hergestellte Werkstoff anschließend getrocknet werden kann. Ob eine Trocknung notwendig ist, hängt davon ab, in welchen Mengenanteilen die Suspension mit dem feuerfesten Matrixmaterial vermischt wird beziehungsweise welche Konsistenz die Suspension besitzt. Ob eine Trocknung durchgeführt wird und falls ja, in welchem Umfang, hängt

aber auch davon ab, auf welche Art und Weise der Werkstoff weiterverarbeitet werden soll.

Sollen aus dem Werkstoff anschließend gepreßte Formteile hergestellt werden, insbesondere isostatisch gepreßte Formteile wie Tauchrohre, Schattenrohre und Monoblocstopfen für den Stahl-Strangguß, so wird man ein möglichst trockenes Material anstreben, weshalb der Werkstoff dann beispielsweise auf eine Restfeuchtigkeit kleiner 1,0 Gew.-% getrocknet wird.

Unter Umständen ist es aber sogar gewünscht, den Werkstoff zusätzlich zu befeuchten. Aufgrund des Gehaltes des Dispergiermittels ist auch dies ohne weiteres möglich, ohne die Homogenität der Masse zu beeinträchtigen.

Die Massenanteile der einzelnen Bestandteile der Suspension richten sich nach dem jeweiligen konkreten Anwendungsfall. Üblicherweise wird der Gehalt des kohlenstoffhaltigen Bindemittels aber zwischen 0,1 und 70 Massen-%, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Massen-%, der Gehalt des Kunstharzes zwischen 0,1 und 70 Massen-%, vorzugsweise zwischen 2 und 10 Massen-% und der Gehalt des Dispergiermittels 0,01 bis 5,0 Massen-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Massen-%, Rest Flüssigkeit, betragen.

Durch die Kombination des kohlenstoffhaltigen Bindemittels, insbesondere eines gepulverten Pechs, Teers und/oder Bitumens in Kombination mit einem Kunstharz und gegebenenfalls Zugabe von elementarem Schwefel werden aufgrund der erfundungsgemäßen Aufbereitung bei den carbonatisierten, kohlenstoffhaltigen, feuerfesten Formkörpern sehr hohe mechanische Festigkeiten sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Einsatztemperatur gefunden. Wegen des gleichzeitig ebenfalls überraschend geringen Elastizitätsmoduls weisen die Form-

körper darüber hinaus eine sehr gute Thermoschockbeständigkeit auf.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß aufgrund des beschriebenen Misch- und Formgebungsverfahrens die Emission gesundheitsgefährdender Substanzen auf ein Minimum reduziert wird und so gut wie keine Geruchsbelästigung auftritt.

Das feuerfeste Matrixmaterial kann aus üblichen feuerfesten Oxiden bestehen, wobei zur Erzielung eines möglichst homogenen Materials auch hier relativ kleine Körnungen, vorzugsweise kleiner 2 mm, bevorzugt werden.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Merkmalen der Unteransprüche sowie den sonstigen Anmeldungsunterlagen. Dabei ist selbstverständlich, daß dem feuerfesten keramischen Matrixmaterial auch übliche Zusätze, wie Kohlenstoffträger in Form von Graphit oder Ruß, Metallpulver (zum Beispiel Si-Pulver) oder Carbide (zum Beispiel SiC) zugegeben werden können. Derartige Zusätze werden erfindungsgemäß unter den Begriff "keramisches Matrixmaterial" subsumiert.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Zunächst wird eine Suspension aus:

- 72,0 Massen-% Wasser
- 20,0 Massen-% Steinkohlenhartpech (kleiner 100 µm)
- 5,0 Massen-% Novolakharz (kleiner 100 µm)
- 2,0 Massen-% elementarem Schwefel in Pulverform
- 0,1 Massen-% eines oberflächenaktiven Tensides, und
- 0,9 Massen-% Methylzellulose

durch homogenes Vermischen hergestellt.

40 Gewichtsteile dieser Suspension werden anschließend mit 100 Gewichtsteilen eines magnesitischen Matrixmaterials homogen in einem Zwangsmischer gemischt.

Anschließend wird das Material granuliert und auf eine Restfeuchtigkeit kleiner 1,0 Gew.-% getrocknet.

Der granulatförmig aufbereitete Werkstoff wird schließlich zu Steinen isostatisch verpreßt. Die Steine werden abschließend bei Temperaturen von circa 600° C in reduzierender Atmosphäre gebrannt.

Die so carbonatisierten Steine weisen folgende Eigenschaften auf:

offene Porosität:	20 Vol.-%
Kaltbiegefestigkeit:	16 MPa
Heißbiegefestigkeit bei 1400° C:	9 MPa
Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur:	16 GPa
Restkohlenstoffgehalt:	30 Gew.-%.

p a t e n t a n s p r o j e c t e

1. Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten, kohlenstoffhaltigen, keramischen Werkstoffs durch inniges Vermischen eines gekörnten, keramischen Matrixmaterials mit einer Suspension aus wenigstens einem, kohlenstoffhaltigen Bindemittel, einem Kunstharz, einer Flüssigkeit und einem Dispergiermittel und anschließende Konfektionierung in eine zur Weiterverarbeitung geeignete Form.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Matrixmaterial aus mindestens einem feuerfesten Oxid besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß das Matrixmaterial in einer Körnung kleiner 2 mm eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit der Maßgabe, daß als kohlenstoffhaltiges Bindemittel ein Pech, Teer und/oder Bitumen eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit der Maßgabe, daß als Kunstharz ein Phenolharz eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5 mit der Maßgabe, daß als Phenolharz ein Novolakharz eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit der Maßgabe, daß die flüssige Phase der Suspension aus Wasser besteht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit der Maßgabe, daß als Dispergiermittel ein oberflächenaktiver Stoff eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8 mit der Maßgabe, daß als oberflächenaktiver Stoff ein Tensid eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem 10 bis 70 Gewichtsteile der Suspension mit 100 Gewichtsteilen des feuerfesten Matrixmaterials vermischt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem eine Suspension eingesetzt wird, die
 - 0,1 - 70 Massen-% des kohlenstoffhaltigen Bindemittels
 - 0,1 - 70 Massen-% des Kunstharzes
 - 0,01 - 5,0 Massen-% des Dispergiermittelsenthält.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem eine Suspension eingesetzt wird, die
 - 10 - 30 Massen-% des kohlenstoffhaltigen Bindemittels
 - 2 - 10 Massen-% des Kunstharzes
 - 0,5 - 2,0 Massen-% des Dispergiermittels enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 mit der Maßgabe, daß eine Suspension eingesetzt wird, die einen Gehalt eines, in bezug auf die kohlenstoffhaltige Komponente vernetzend wirkenden Mittels enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 13 mit der Maßgabe, daß der Suspension elementarer Schwefel zugemischt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14 mit der Maßgabe, daß der Suspension 0,01 bis 5 Massen-% Schwefel beigemischt werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, bei dem der Suspension ein temporäres Bindemittel zugesetzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem der Suspension eine Methylzellulose, Sulfitablaage und/oder Polyvinylalkohol beigemischt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17 mit der Maßgabe, daß das temporäre Bindemittel in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Massen-%, bezogen auf die Gesamtsuspension, eingesetzt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18 mit der Maßgabe, daß die festen Bestandteile der Suspension in einer Kornfraktion kleiner 1,0 mm eingesetzt werden.
20. Verfahren nach Anspruch 19 mit der Maßgabe, daß die festen Bestandteile der Suspension in einer Kornfraktion kleiner 500 µm eingesetzt werden.
21. Verfahren nach Anspruch 20 mit der Maßgabe, daß die festen Bestandteile der Suspension in einer Kornfraktion kleiner 100 µm eingesetzt werden.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, wobei die Mischung anschließend auf eine, auf den anschließenden Formgebungsprozeß abgestimmte Feuchte getrocknet wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem die Mischung bis zum Erreichen eines rieselfähigen Gutes getrocknet wird.