

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 2014/2004** (51) Int. Cl.⁸: **C09K 21/06** (2006.01)
(22) Anmeldetag: **01.12.2004**
(43) Veröffentlicht am: **15.09.2006**

(30) Priorität:

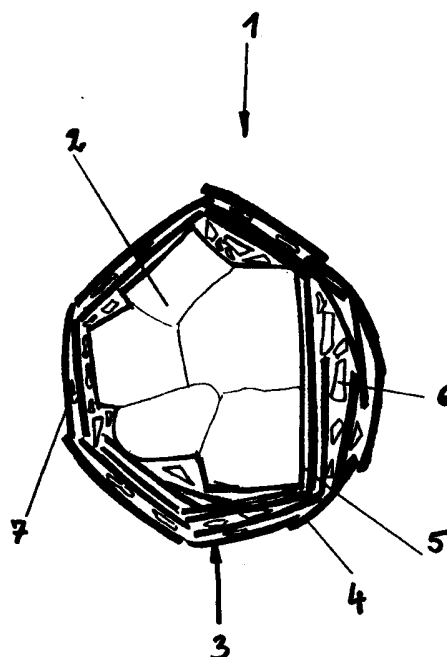
22.12.2003 DE 10360508 beansprucht.

(73) Patentanmelder:

REFRATECHNIK HOLDING GMBH
D-85737 ISMANING (DE)

(54) **ROHSTOFFGRANALIENGRANULAT FÜR FEUERFESTE ERZEUGNISSE SOWIE
VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DES
ROHSTOFFGRANALIENGRANULATS**

(57) Die Erfindung betrifft ein Rohstoffgranaliengranulat für feuerfeste graphithaltige Erzeugnisse in Form von geformten Granalien, wobei die Granalien jeweils ein Resistorgrobkorn aufweisen, das von einer Graphitflocken und verfestigtes Bindemittel, insbesondere ein kohlenstoffhaltiges Bindemittel aufweisenden Hülle ummantelt ist. Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Herstellung des Resistorgranaliengranulats sowie die Verwendung des Rohstoffgranaliengranulats.



000000

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Rohstoffgranaliengranulat für feuerfeste graphithaltige Erzeugnisse in Form von geformten Granalien, wobei die Granalien jeweils ein Resistorgrobkorn aufweisen, das von einer Graphitflocken und verfestigtes Bindemittel, insbesondere ein kohlenstoffhaltiges Bindemittel aufweisenden Hülle ummantelt ist. Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Herstellung des Resistorgranaliengranulats sowie die Verwendung des Rohstoffgranaliengranulats.

008237

Rohstoffgranaliengranulat für feuerfeste
Erzeugnisse sowie Ver-
fahren zur Herstellung und
Verwendung des Rohstoffgranaliengranulats

Die Erfindung betrifft ein Rohstoffgranaliengranulat zur Herstellung graphithaltiger feuerfester Erzeugnisse. Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Herstellung des Rohstoffgranaliengranulats und seine Verwendung.

Rohstoffgranulate enthaltend die bekannten feuerfesten Rohstoffe aus z.B. den Resistoroxiden bzw. Grundoxiden SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cr_2O_3 , SiC , ZrO_2 und deren Mischungen werden zu graphithaltigen feuerfesten Erzeugnissen i.d.R. grobkeramisch verarbeitet. Dabei werden aus gebrochenem Gut durch Sieben Körner bzw. Granulate bestimmter Kornfraktionen erstellt und mit vorgegebenen Rohstoff- und Körnungsrezepturen unter Zugabe von Mehlkorn, Bindemitteln und mindestens einem graphitischen Kohlenstoffträger sowie ggf. Antioxidantien und ggf. Wasser durch Mischen pressbare sowie vibrier- oder gießbare Gemenge hergestellt. Dabei werden i.d.R. mehrere Kornfraktionen, z.B. Grobkornfraktionen, Mittelkornfraktionen, Feinkorn ($< 100 \mu\text{m}$) und Feinstkorn ($< 10 \mu\text{m}$) vermengt, um z.B. eine dichteste Packung zu erreichen und bestimmte Eigenschaften wie z.B. die Temperaturwechselbeständigkeit zu beeinflussen.

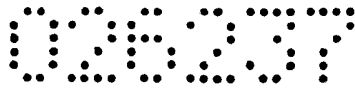
Das angestrebte optimale Mischergebnis eines Gemenges ist u.a. von der Kornform des Granulats abhängig. Splittriges bis kubisches Korn ist weniger berechenbar und kontrollierbar mischfähig als mehr oder weniger rundes Korn, so dass bei nicht runden Körnern häufig das Mischergebnis experimentell und empirisch nachkontrolliert werden muss. Fraktionen mit überwiegend rundem Korn stehen i.d.R. nicht zur Verfügung, weshalb der Mischvorgang sehr sorgfältig mit entsprechendem Aufwand erfolgen muss.

Splittrige Kornformen erschweren auch das Dichtpressen von Formkörpern, weil sie das Gleiten der Körner während des Pressens in der Kornmatrix behindern.

Ein weiteres Problem schaffen Rohstoffgranulate, die hydrophil sind und durch eine Reaktion mit Wasser quellen bzw. zerrieseln und ihre Eigenschaft verlieren, die gewünschte Festigkeit zu gewährleisten. Dies sind z.B. Granulate aus den hydratisierenden Rohstoffen Magnesia, Calcia oder Doloma. Diese Rohstoffgranulate erfordern einen nicht unerheblichen Aufwand, die Hydratation z.B. während der Lagerung oder beim Mischen mit Wasser zu unterbinden. Insbesondere muss bei der Herstellung wasserhaltiger Gemenge, z.B. bei der Herstellung von feuerfesten Gießmassen zur Auskleidung von Gießpfannen bei der Sekundärmetallurgie, dafür gesorgt werden, dass das Granulat Korn nicht hydratisiert.

In diesem Zusammenhang ist bekannt, in Magnesiagemengen das Magnesiafeinstkorn, das im Vergleich zu den gröberen Kornfraktionen die höchste Affinität zu Wasser aufweist, gegen Hydratisierung zu schützen, indem die Pulverkörner mit einer Organosilan-Verbindung beschichtet und bei 350 bis 500 °C getempert werden. Die Beschichtung soll durch Bildung eines SiO_2 -Films auf der Oberfläche der Partikel einen ausreichenden Hydrationswiderstand gewährleisten (A. Kaneyosu, S. Yamamoto, T. Watanabe: MgO Raw Material Improved the Hydration Resistance. In: Proc. Unified Int. Tech. Conf. on Refr., Kyoto, Japan, 1995, pp. 533 to 540). Der SiO_2 -Film ist in basischen feuerfesten Systemen aber eine Art Fremdstoff bzw. eine Verunreinigung, der bzw. die die Feuerfestigkeit beeinträchtigen kann.

Probleme schafft auch die homogene Verteilung des Graphits in Rohstoffgemengen, der als Flockengraphit in Form von Naturgraphit oder synthetischem Graphit in Mengen zugegeben wird, die ein Restkohlenstoffgehalt im Einsatz von z.B. über 2 Gew.-% ergeben. Der im Vergleich zu den anderen Gemengepartnern sehr leichte Flockengraphit ist nicht einfach bezüglich seiner gewünschten Verteilung im Gemenge beherrschbar. Besonders proble-

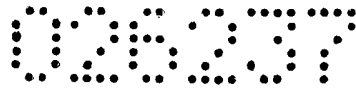


matisch ist aber das Mischen des Flockengraphits in wässrigen Gemengen z.B. bei der Herstellung der bereits erwähnten Gießmassen. Es ist schwierig, Mengen von über 2 Gew.-% Flockengraphit mit den anderen Gemengepartnern in Anwesenheit von Wasser zu mischen, da der Flockengraphit hydrophob ist und zu einer Phasentrennung bzw. zum Aufschwimmen neigt. Eine homogene Verteilung des Flockengraphits ist in solchen wässrigen Gießmassen ohne besonderen Aufwand nicht zu erreichen. Außerdem beeinträchtigt der Flockengraphit auch das Fließverhalten der Gießmassen.

Das bekannte Problem bei Gießmassen zu lösen, ist mehrfach versucht worden mit dem Ziel, kohlenstoffhaltige Feuerfestformkörper durch Gießmassen insbesondere im Bereich der Schlackenzone in Gießpfannen auszutauschen (Chinas Refractories, Vol. 9, No. 1, 2000, Seite 8 bis 11). Dabei war die Entwicklung auf die Verbesserung der Dispergierbarkeit des Graphits in Wasser und auf die Benetzbarkeit mit Wasser durch Oberflächenbehandlungen des Graphits ausgerichtet.

Man hat z.B. mit aufwändigen High-Speed-Impact-Verfahren die Oberfläche des Flockengraphits mit sehr feinem SiC-Pulver belegt und dabei sphärische Graphitteilchen erhalten, deren Dispergierbarkeit und deren Benetzbarkeit verbessert waren und die zudem zu einem verbesserten Fließverhalten der Gießmasse führten. Da die Bindung zwischen dem SiC und den Graphitteilchen nur schwach war, wurden beim Mischen mit den gröberen anderen Rohstoffpartikeln die SiC-Teilchen wieder abgerieben, so dass der erhoffte Erfolg nicht befriedigend eintrat.

Bekannt ist auch, oberflächenaktive Substanzen auf die Graphitteilchen aufzubringen. Dadurch wird zwar die Dispergierbarkeit und Benetzbarkeit verbessert, das Fließverhalten wird dagegen nicht begünstigt. Außerdem können die oberflächenaktiven Substanzen die gewünschte Textur der Gießmasse nachteilig verändern.

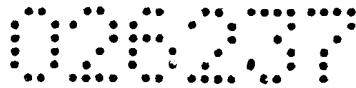


Eine weitere bekannte Methode ist die Beschichtung der Graphitteilchenoberfläche mit z.B. einer Chelat-Verbindung des Aluminiums. Dadurch können zwar die Eigenschaften des Graphits verändert werden, es resultiert daraus aber kein wirklich brauchbares Produkt. Gleiches gilt für die bekannte Beschichtung mit TiO_2 . Diese beschichteten Graphitprodukte sind jedoch in jedem Fall dann minderwertig, wenn die Beschichtungsstoffe die Feuerfestigkeit der Produkte beeinträchtigen.

Schließlich ist auch noch bekannt, feuerfeste Rohstoffgranulate mit Flockengraphit und Binder zu mischen, die Mischung zu pressen und zu brennen und anschließend das gebrannte Produkt zu brechen. Das Granulat enthält zwar Graphit, seine Verteilung in der Matrix der Granulatkörner ist aber inhomogen. Außerdem ist die scheinbare Porosität der daraus hergestellten feuerfesten Produkte höher als bei Produkten, die mit vorbekannten Verfahren hergestellt wurden.

Ein weiteres bekanntes Verfahren sieht vor, Mikro-Pellets oder Agglomerate aus Graphit oder Graphit mit feinen Oxidpulvern wie MgO , SiO_2 und Al_2O_3 zu bilden. Die Mikro-Partikel verbessern möglicherweise die rheologischen Eigenschaften der Gießmassen (I&SM Iron & Steelmaker, 186 Thorn Hill Road, Warrendale, PA 15086-7528, USA, Oktober 2002, Seite 48 bis 51). Gleichwohl führt dieses bekannte Verfahren auch noch nicht zu einer einfachen Mischbarkeit und homogenen Verteilbarkeit des Flockengraphits in Gießmassen.

In wasserhaltigen Gießmassen tritt außerdem das Problem auf, dass die bekannten auch als Gefügeverstärker wirkenden Antioxidantien, die i.d.R. in Form von Metallpulvern z.B. aus Al, MgAl, Si verwendet werden, mit Wasser derart reagieren, dass sie ihre bekannten Wirkungen, insbesondere die Oxidationsbehinderung des Kohlenstoffs, insbesondere des Graphits und die Gefügeverstärkung der Matrix des feuerfesten Produkts, weitestgehend verlieren, so dass auch insoweit die Herstellung hochgraphithaltiger Gießmassen noch nicht zufriedenstellend gelingt.



Hinzu kommt, dass die Antioxidantien in relativ geringen Mengen zugesetzt werden, so dass das homogene Verteilen schwierig ist.

Auch der bekannte Lösungsweg über den Zusatz von pyrogener Kie-
selsäure oder anderer reaktiver SiO_2 -Pulver führt zu einer Ver-
unreinigung und dadurch zu geringerer Feuerfestigkeit und
schlechterer Korrosions- und Erosionsbeständigkeit basischer
Feuerfestprodukte.

Aufgabe der Erfindung ist, die Steuerung der Graphiteinbringung
in feuerfeste Rohstoffgemenge, insbesondere in wasserhaltige
feuerfeste Rohstoffgemenge insbesondere anwendungsspezifisch zu
ermöglichen und die Graphitzumischung zu vereinfachen sowie die
rheologischen Eigenschaften insbesondere wasserhaltiger graphit-
haltiger Rohstoffgemenge zu verbessern. Aufgabe der Erfindung
ist außerdem, hydratisierende Feuerfestrohstoffe und/oder hy-
drophile Feuerfestrohstoffe vor einer unerwünschten Reaktion mit
Wasser oder Feuchtigkeit bzw. Flüssigkeiten zu schützen.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1, 29 und 52
gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung werden in den
von diesen Ansprüchen abhängigen Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die Erfindung löst das beschriebene Hydratations- und Graphit-
mischproblem und trägt gleichzeitig zur Verbesserung der rheolo-
gischen Eigenschaften insbesondere von wasserhaltigen vibra-
tions- oder fließfähigen Rohstoffgemengen bei.

Dies alles wird durch die Beschichtung von Resistorgrenulatkör-
nern mit Graphitflocken, die aneinander und an der Oberfläche
des Resistorkorns haften, erzielt, woraus ein neues Rohstoff-
granuliertengranulat resultiert, das grobkeramisch auch mit weite-
ren üblichen Rohstoffen zu feuerfesten Produkten verarbeitet
werden kann. Nach der Erfindung lagert an einem Resistorgrenu-
latkorn eine Hülle, ausgebildet aus im Wesentlichen in Kornober-
flächenrichtung ausgerichteten, dachziegel- bzw. lamellen- bzw.
schalenförmig sich überlappend angeordneten mit einem Bindemit-

tel lokalisierten Graphitflocken. Die Graphithülle umgibt das Resistorkorn vorzugsweise vollständig und verhindert, dass Feuchtigkeit und/oder Wasser eine Hydratationsreaktion an der Resistorkornoberfläche bewirken. Außerdem ist die Raumform der neuen Rohstoffgranalien aufgrund eines Misch- und/oder Granulierprozesses im Wesentlichen sphärisch und verbessert dadurch die Mischbarkeit dieser Rohstoffkomponente mit anderen Rohstoffen sowie die Rheologie insbesondere von Vibrations- und Gießmassen. Beim Verpressen zu Formkörpern ergibt sich eine höhere Verdichtung, weil die Graphithülle schmierend zwischen den Resistorkörnern wirkt und die Platzierung der Resistorkörner in einer Matrix zur dichtesten Packung begünstigt. Außerdem ist das erfindungsgemäße Rohstoffgranaliengranulat wegen der sphärischen Form der Granalien im trockenen Zustand gut rieselfähig und damit einfach zu dosieren und es lassen sich aufgrund der Regelmäßigkeit der sphärischen Körner optimale Packungen mit gleichen oder unterschiedlichen Granalienfraktionen vorausberechnen und kontrolliert herstellen.

Überraschend ist, dass die Graphithülle auch das Mischen in wässrigen Systemen nicht beeinträchtigt, obwohl der Graphit nach wie vor hydrophob ist. Offenbar sorgen kapillar wirkende Spalten und/oder das Bindemittelgerüst zwischen den Graphitflocken in der Graphithülle im Oberflächenbereich der Granalien für eine verbesserte Benetzbarkeit, wobei die Hülle andererseits ein Vordringen von Wasser und/oder Feuchtigkeit bis zur Resistorkornoberfläche behindert. Überraschend ist zudem, dass die Graphitflocken in der Hülle derart festgebunden sind, dass kein nennenswerter Abrieb z.B. während des Mischens mit den anderen Rohstoffgemengepartnern erfolgt.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält die Graphit/Bindemittelhülle der erfindungsgemäßen Rohstoffgranalien Resistorfein- und/oder -feinstkornteilchen, z.B. unter 0,5 mm, mindestens eines Resistortyps, vorzugsweise desselben Resistortyps zum Resistorkorn, in vorgegebenen Mengen, zweckmäßigerweise homogen verteilt eingearbeitet. Dies ist insbesondere dann

vorteilhaft, wenn zum Aufbau einer feuerfesten Masse eines feuerfesten Produkts Resistorfein- und/oder -feinstkorn zu verwenden ist, das bekanntlich eine starke Affinität zu Wasser hat. Die Graphit/Bindemittelhülle lokalisiert und fixiert das Fein-/Feinstkorn und verhindert eine Hydratisierung zumindest weitestgehend. Die erfindungsgemäßen Rohstoffgranalien eignen sich deshalb insbesondere auch zur Herstellung von wasserhaltigen Vibrations- oder Gießmassen.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Graphit/Bindemittelhülle mindestens ein feinteiliges Antioxidans in vorgegebener Menge, insbesondere homogen verteilt eingearbeitet, so dass die Partikelchen des Antioxidans schon dort lokalisiert angeordnet sind, wo sie insbesondere ihre antioxidierende Wirkung auf den Graphit und Kohlenstoff des Bindemittels ausüben sollen und optimal ausüben können. Aus der gezielten Platzierung dieser Stoffe in der Graphit/Bindemittelhülle resultiert, dass deren Zusatzmengen reduziert werden können.

Das Resistorfein- bzw. -feinstkorn wie auch das Fein- und/oder Feinstkorn der Antioxidantien erbringen in der Graphit/Bindemittelhülle, in der sie zwischen den Graphitflocken und im Bindemittel bzw. mit dem Bindemittel lokalisiert und fixiert sind, einen synergistischen Effekt. Sie stützen die Flocken insbesondere in radialer, aber auch in tangentialer Richtung der sphärischen Granalien ab und wirken im Bindemittelgerüst, z.B. in einem Koksgerüst oder im Resitgitter des Bindemittels verfestigend, so dass die Graphit/Bindemittelhülle relativ starr ausgebildet ist und dadurch eine erheblich verbesserte Abriebfestigkeit erhält.

Ein Vorteil der Erfindung liegt darin begründet, dass die Dicke der Graphit/Bindemittelhülle und damit die Kohlenstoffmenge, insbesondere die Graphitmenge, herstellungstechnisch geregelt werden kann. Zum einen können mehrere Chargen einer bestimmten Resistorkornfraktion, z.B. die Fraktion 2 bis 4 mm, jeweils mit einer unterschiedlichen Menge Graphit und/oder Bindemittel be-



schichtet hergestellt und bevorratet werden. Zum anderen können aber auch unterschiedliche Resistorkornfraktionen, z.B. die Fraktionen 1 bis 3 und 2 bis 4 mm, jeweils mit einer gleichen Graphitmenge und/oder Bindemittelmenge beschichtet erzeugt und bevorratet werden. Auf diese Weise lassen sich daraus feuerfeste Rohstoffgemenge zusammenmischen, mit denen auf unterschiedliche Anforderungen seitens der Anwender der Feuerfestprodukte schon bei der Herstellung der Feuerfestprodukte auf einfache Weise individuell bzw. anwenderspezifisch reagiert werden kann.

Anhand der Zeichnung wird die Erfindung im Folgenden beispielhaft näher erläutert.

Die einzige Figur zeigt einen Querschnitt durch eine erfindungsgemäße Rohstoffgranalie 1. Im Zentrum bzw. Inneren der Granalie 1 befindet sich als Kern ein splittriges Resistorkorn 2, z.B. ein MgO-Korn, das mit einer eine sphärische Granalie 1 bildenden Graphit/Bindemittelhülle 3 umgeben ist.

Das Resistorkorn 2 ist umhüllt von schuppenartig ineinandergreifenden und über das Bindemittel aneinander sowie an der Oberfläche 5 des Resistorkorns 2 haftenden Graphitflocken 4, wobei das Haftmittel z.B. ein verkoktes Kohlenstoffgerüst ist (nicht dargestellt). Zwischen die Flocken 4 eingelagert sind Resistorfein- bzw. -feinstkornteilchen 6 und/oder Antioxidansfeinstkornteilchen 7. Auch die Teilchen 6, 7 haften an den Flocken 4 und/oder der Oberfläche 5 über z.B. das Bindemittelgerüst bzw. das Bindemittelresitgitter und/oder lagern im Bindemittelgerüst bzw. im Resitgitter.

Für das Fein-/Feinstkorn werden vorzugsweise Resistormehle bzw. -fraktionen verwendet mit Korngrößen (Siebanalyse) zwischen 0 und 1 mm, insbesondere zwischen 0 und 63 μm . Die Feinheit der Antioxidantien beträgt z.B. 30 bis 100 μm , insbesondere 40 bis 100 μm .



Die Resistorkorngrößen des Kerns der Granalien liegen vorzugsweise zwischen 0 und 2, insbesondere zwischen 1 und 2 mm. Als Resistorkörner und Resistormehle werden z.B. verwendet MgO , Al_2O_3 , CaO , $MgAl_2O_4$, ZrO_2 , SiC , SiO_2 , Cr_2O_3 sowie deren Mischungen.

Als Antioxidantien werden z.B. eingesetzt Mehle aus: Al , Si , B_4C , $MgAl$.

In der Graphithülle 3 können Fein-/Feinsteilchen von mehr als einem Resistortyp und/oder Feinstteilchen von mehr als einem Antioxidanstyp vorhanden sein; z.B. Teilchen aus MgO und CaO als Resistormehlteilchen und/oder Teilchen aus Al und B_4C als Antioxidanskornteilchen. Diese Variation ermöglicht auf einfache Weise vorherbestimmbare Eigenschaften der graphithaltigen Rohstoffgranalien zu erzielen und/oder bestimmte Eigenschaften bei aus den Rohstoffgranalien hergestellten feuerfesten Produkten zu gewährleisten.

Bindemittel für die Flocken untereinander und für die Flocken an der Oberfläche des Resistorkorns sowie für die Fein-/Feinstkornteilchen ist vorzugsweise ein Koksgerüst aus verkokten Bindemitteln wie Teer oder Pech, letzteres vorzugsweise in Kombination mit Ruß, oder Naturharzen und/oder Kunstharzen.

Im Falle einer Pechbindung wird z.B. bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C gemischt und anschließend bei 250 bis 300 °C getempert. Für die Kunstharzbindung werden z.B. pulverige oder flüssige Phenolharze und Lösungsmittel verwendet und i.d.R. kalt oder bei Temperaturen unter 100 °C beschichtet und bei Temperaturen zwischen 150 und 300 °C, insbesondere zwischen 160 und 250 °C gehärtet, woraus durch Vernetzung ein hochmolekulares und unschmelzbares Resitgitter gebildet wird.

Besonders abriebfeste Granalien können z.B. wie folgt hergestellt werden.

000007

10

Zunächst wird eine pulvrige Vormischung A aus Flockengraphit und mindestens einem pulvrigen organischen Bindemittel, z.B. einem üblichen Pulverkunstharz, vorzugsweise einem Phenolharz, z.B. einem Phenol-Novolak-Harz, hergestellt, wobei z.B. gemischt werden:

25 bis 94, insb. 45 bis 83 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

6 bis 75, insb. 17 bis 55 Gew.-% Novolak

Eine erfindungsgemäße Verfahrensvariante sieht vor, eine weitergehende Vormischung B enthaltend eine Resistormehlkomponente herzustellen. In diesem Fall werden gemischt:

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

93 bis 55, insb. 92 bis 79 Gew.-% Resistormehl mit
einer Kornverteilung von 0
bis 90 μm , insb. 0 bis 63 μm .

Eine weitere erfindungsgemäße Vormischung C kann auch noch ein Resistorfeinkorn bis z.B. einer Korngröße von 1 mm, insbesondere von 0,5 mm enthalten, wozu zu Vormischung C gemischt werden:

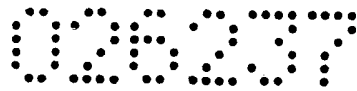
5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

42 bis 25, insb. 41 bis 36 Gew.-% Resistormehl mit
einer Feinstkornverteilung
von 0 bis 90 μm , insb. 0
bis 63 μm

51 bis 30, insb. 51 bis 43 Gew.-% Resistorfeinkorn
z.B. einer Kornfraktion von
0 bis 1, insb. 0,063 bis 1 mm.

Eine weitere erfindungsgemäße Verfahrensvariante sieht eine Vormischung D vor, die den Vormischungen A oder B oder C entspricht und mindestens noch ein Antioxidanspulver üblicher Feinheit. Demgemäß setzen sich vorteilhafte Vormischungen D wie folgt zusammen:



D1:

24 bis 89, insb. 44 bis 80 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

75 bis 6, insb. 55 bis 17 Gew.-% Novolak

1 bis 5, insb. 1 bis 3 Gew.-% Antioxidans

D2:

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

92 bis 50, insb. 91 bis 76 Gew.-% Resistormehl mit
einer Feinstkornverteilung
von 0 bis 90 μm , insb.
0 bis 63 μm

1 bis 5, insb. 1 bis 3 Gew.-% Antioxidans

D3:

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

41 bis 22, insb. 41 bis 34 Gew.-% Resistormehl mit
einer Feinstkornverteilung
von 0 bis 90 μm , insb. 0
bis 63 μm

51 bis 28, insb. 50 bis 42 Gew.-% Resistorfeinkorn,
z.B. einer Kornfraktion von
0 bis 1, insb. 0,063
bis 1 mm

1 bis 5, insb. 1 bis 3 Gew.-% Antioxidans

Mit diesen im Wesentlichen pulvrigen Vormischungen werden Resistorkorngranulate z.B. folgender Kornfraktionen beschichtet:

Resistorkornfraktion I: 0 bis 1, insbs. 0,063 bis 1 mm

Resistorkornfraktion II: 0 bis 2, insbs. 1 bis 2 mm

Resistorkornfraktion III: 0 bis 4, insbs. 2 bis 4 mm

Das Beschichten erfolgt zweckmäßigerweise in einem Intensivmischer, indem zunächst die Resistorkörner, z.B. einer Resistor-kornfraktion oder mehrerer der Resistorkornfraktionen, wenn meh-

rere Fraktionen gleichzeitig bzw. gleichermaßen beschichtet werden sollen, oberflächlich angefeuchtet werden, im Falle der Verwendung von Kunstharzen z.B. mit einem flüssigen Lösungsmittel für das Kunstharzpulver, z.B. im Falle der Verwendung von Novolak mit Ethylenglykol, wie Mono-Ethylenglykol oder Di-Ethylenglykol.

Anschließend wird die pulvrige Vormischung hinzugefügt. Durch das Mischen erfolgt eine Beschichtung und das Entstehen von Granalien nach Art einer Bepudering, d.h. es wird derart gemischt, dass die pulvrige Vormischung nicht verklumpt, sondern sich auf der feuchten Oberfläche ansammelt. Dabei wird solange gemischt, bis die Oberfläche der bepuderten Granalien relativ trocken ist und kein Pulver mehr haftend annimmt.

Durch das Lösungsmittel wird offenbar das Kunstharz-Bindemittelpulver gelöst oder zumindest angelöst bzw. klebrig und bindet die Bestandteile der Vormischung untereinander und an der Oberfläche des Resistorkorns.

Die Beschichtungsmenge auf den Resistorkörnern kann nach der Erfindung gesteuert werden, z.B. zum einen durch die Zugabemenge des Lösungsmittels und/oder durch die Art des verwendeten Lösungsmittels. Zum anderen kann die Beschichtungsmenge geregelt werden durch ein schrittweises bzw. stufenweises Bepudern, indem das Anfeuchten nach dem trocken werden der Oberfläche der Granalien mindestens einmal wiederholt wird und anschließend jeweils wieder bepudert wird.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden die im Intensivmischer erzeugten Granalien in einer speziellen Granuliereinrichtung, z.B. auf einem Pelletierteller nachgranuliert, woraus ein besonders sphärisches bzw. kugelförmiges Korn resultiert. Das Nachgranulieren bewirkt außerdem eine zusätzliche Verdichtung und Verfestigung der Granalienhülle sowie eine Einengung der Kornverteilung der Granalien.

028037

13

Die Granalien werden anschließend bei Verwendung von Kunstharzen bei 160 bis 300 °C, insbesondere bei 160 bis 250 °C getempert, wobei Lösungsmittel ausgetrieben und die Verfestigung des Bindemittels durch Resitgitterbildung bewirkt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Granalien herstellen, die sich z.B. wie folgt zusammensetzen:

5 bis 30, insb. 15 bis 30 Gew.-% Resistorkornmaterial
(0 bis 2, insb. 1 bis 2 mm)
5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
37 bis 7, insb. 35 bis 20 Gew.-% Resistormehlmateri-
al (0 bis 90, insb. 0 bis 63 µm)
0 bis 5, insb. 0 bis 3 Gew.-% Antioxidantien
2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Bindemittel
0 bis 4, insb. 0 bis 2 Gew.-% Ruß
45 bis 9, insb. 42 bis 24 Gew.-% Resistorfeinkorn
0 bis 1 mm, insb. 0,063
bis 1 mm

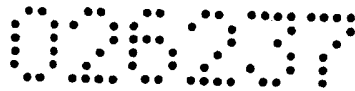
— Novolac

Besonders vorteilhaft ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, Granalien herzustellen auf der Basis hydratisierenden Resistor-materials wie MgO, CaO, CaO/MgO, weil diese Materialien durch die Graphit/Bindemittelhülle geschützt sind, und zwar nicht nur die Resistorkörner, sondern auch die Fein- bis Feinstteilchen der Resistormehle bzw. Resistorfeinanteile und der Antioxidan-tien.

Besonders vorteilhaft ist auch die Verwendung von Kunstharzen und Naturharzen als Bindemittel. Als Kunstharz wird vorzugsweise Phenolharz in Kombination mit den Lösungsmitteln Mono- und/oder Di-Ethylenglykol verwendet, weil die Lösungsmittel sehr reaktiv sind und in kurzer Zeit die pulverförmigen Bestandteile der Vormischung binden.

Novolac?

Das folgende Beispiel kennzeichnet das erfindungsgemäße Verfah-ren, mit dem besonders abriebfeste Granalien herstellbar sind.



Das Ziel ist, aus einer MgO-Kornfraktion von 1 bis 3 mm Korngröße erfindungsgemäße Granalien mit Korngrößen zwischen 3 und 5 mm herzustellen. Hierzu wird die folgende Vormischung erstellt:

- 30 Gew.-% Magnesiamehl
- 40 Gew.-% Magnesiafeinkörnung (0,063 bis 1 mm)
- 10 Gew.-% Flockengraphit
- 2 Gew.-% Al-Pulver (Antioxidans)
- 4 Gew.-% Novolak-Pulver

Das Mischen dieser Stoffe erfolgt in einer Intensivmischvorrichtung, z.B. in einem Stiftwirbler im Gegenstrom.

Anschließend wird in eine andere Intensivmischvorrichtung, z.B. einen Sternwirbler im Gegenstrom das Resistorkorn eingebracht und unter Mischen soviel von dem insgesamt vorgesehenen Lösungsmittel, z.B. Di-Ethylenglykol, zugesetzt, dass die Kornoberfläche des Resistorgrobkorns gerade benetzt ist. Anschließend wird eine vorbestimmte Portion der Vormischung zugegeben und derart gemischt, dass sich die Pulverkörner der Vormischung auf der Oberfläche der Resistorgrobkörner absetzen. Die Mischung wird solange durchgeführt, bis die Oberfläche der Granalien trocken ist bzw. keine Feianteile der Vormischung mehr bindet. Daraufhin wird erneut mit Lösungsmittel während des Mischens benetzt und wieder eine bestimmte Portion der Vormischung zugegeben.

Wenn die Granalien mit der gesamten vorgesehenen Lösungsmittelmenge und der vorgegebenen trockenen Feianteilmenge der Vormischung beschichtet sind, werden die Granalien dem Mischer entnommen und z.B. auf einem Pelletierteller nachgranuliert.

Die Granalien werden anschließend bei Temperaturen von 180 °C 2 Stunden getempert und danach abgekühlt. Das Resultat sind Granalien, die der auf der Zeichnung abgebildeten Granalie entsprechen.

036037

15

Es liegt im Rahmen der Erfindung, die Granalien herzustellen, indem die Bestandteile der Hülle einzeln oder in Form von mehreren unterschiedlichen Vormischungen nach dem Anfeuchten nacheinander aufgebracht werden, so dass z.B. eine zwiebelschalenartige Hülle aufgebaut wird. Beispielsweise kann eine Vormischung aus Graphit und Bindemittelpulver, Bindemittelpulver und Fein- und/oder Feinstanteil, Bindemittelpulver und Antioxidans oder Bindemittelpulver und Fein- und/oder Feinstanteil und Antioxidantien hergestellt und diese Mischungen nacheinander nach erneuter Anfeuchtung aufgepudert werden.

Innsbruck, am 26. November 2004

Für Refratechnik Holding GmbH:
Die Vertreter:

Patentanwälte
Dr. Dr. Engelbert Hofinger
Mag. Dr. Paul N. Torggler
Dr. Dipl.-Ing. Stephan Hofinger

008237

Patentansprüche

1. Rohstoffgranaliengranulat für feuerfeste graphithaltige Erzeugnisse in Form von geformten Granalien, wobei die Granalien jeweils ein Resistorgrobkorn aufweisen, das von einer Graphitflocken und verfestigtes Bindemittel, insbesondere ein kohlenstoffhaltiges Bindemittel aufweisenden Hülle ummantelt ist. zu weit
2. Rohstoffgranaliengranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Resistorgrobkorn aus den feuerfesten Oxiden SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cr_2O_3 , SiC , ZrO_2 oder deren Mischungen besteht.
3. Rohstoffgranaliengranulat nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Granalien sphärisch, insbesondere kugelförmig ausgebildet sind.
4. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in die Hülle, insbesondere zwischen Graphitflocken Resistorfein- und/oder -feinstteilchen, vorzugsweise des mit dem Resistortyp des Resistorgrobkorns identischen Resistortyps, eingebettet sind.
5. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in die Hülle insbesondere zwischen Graphitflocken und ggf. den Resistorfein- und/oder -feinstteilchen Antioxidansteilchen mindestens eines Antioxidanstyps eingebettet sind.

008237

2

6. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
in die Hülle Rußteilchen eingebunden sind.
7. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Bindemittel ein Koksgerüst aufweist.
8. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Bindemittel ein Kunstharzresitgitter aufweist.
9. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Bindemittel, insbesondere das Koksgerüst und/oder das Kunstharzresitgitter Graphitflocken untereinander und mit der Oberfläche des Resistorkorns verbindet.
10. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Bindemittel, insbesondere das Koksgerüst und/oder das Kunstharzresitgitter Resistorfein- und/oder -feinstteilchen bindet.
11. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Bindemittel, insbesondere das Koksgerüst und/oder das Kunstharzresitgitter Antioxidansteilchen bindet.

12. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Graphitflocken im Wesentlichen schuppenartig ineinandergreifend und sich im Wesentlichen in Umfangsrichtung der Granalie erstreckend in der Hülle angeordnet sind.
13. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Resistorfein- und/oder -feinstteilchen homogen verteilt in der Hülle angeordnet sind.
14. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Antioxidansteilchen homogen verteilt in der Hülle angeordnet sind.
15. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Resistorkorn in den Granalien ein Korn mit unregelmäßiger Kornform, insbesondere ein splittriges Korn ist.
16. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Rohstoffgranaliengranulat die folgende Zusammensetzung hat:
- 5 bis 30, insb. 15 bis 30 Gew.-% Resistorkornmaterial
(0 bis 2, insb. 1 bis 2 mm)
 - 5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
 - 37 bis 7, insb. 35 bis 20 Gew.-% Resistormehlmaterial
(0 bis 90 μ m, insb. 0 bis 63 μ m)
 - 0 bis 5, insb. 0 bis 3 Gew.-% Antioxidantien
 - 2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Bindemittel
 - 0 bis 4, insb. 0 bis 2 Gew.-% Ruß

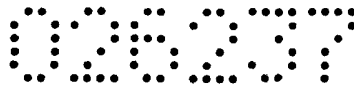
028037

4

45 bis 9, insb. 42 bis 24 Gew.-% Resistorfeinkorn
0 bis 1 mm; insb. 0,063 bis 1 mm

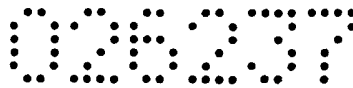
17. Rohstoffgranaliengranulat nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Resistorgrobkorn Korngrößen von 0 bis 2 mm aufweist.
18. Rohstoffgranaliengranulat nach Anspruch 16 und/oder 17,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Flockengraphit die folgenden Abmessungen aufweist:

Flockendurchmesser: von 0 bis 120,
insb. von 0 bis 100 mesh
19. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der
Ansprüche 16 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Resistorfeinstmehl Korngrößen von 0 bis 1 mm, insb. von
0 bis 63 μm aufweist.
20. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der
Ansprüche 16 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Resistorfeinanteil Korngrößen von 0,063 bis 1 mm auf-
weist.
21. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der
Ansprüche 16 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Antioxidans Korngrößen von 0 bis 100 μm aufweist.
22. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der
Ansprüche 4 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Resistortyp der Resistorfeinst- und/oder -feinteilchen
mit dem Resistortyp des Resistorgrobkorns identisch ist.



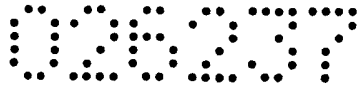
23. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Resistortyp der Resistorfeinst- und/oder -feinteilchen
ein zum Resistortyp des Resistorgrobkorns anderer Resistor-
typ ist.
24. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Granalien eine Korngröße von 0 bis 10, insb. von 0,063
bis 5 mm aufweisen.
25. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 24,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Granalien ein Schüttgewicht von 1,10 bis 1,70, insb.
von 1,20 bis 1,40 g/cm³ aufweisen.
26. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 25,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Rohstoffgranaliengranulat aus einem hydrophilen, ins-
besondere hydratisierenden Resistor, vorzugsweise aus MgO
besteht.
27. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 26,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Resistorfein- und/oder -feinstanteil aus einem hydro-
philen, insbesondere hydratisierenden Resistor, vorzugs-
weise aus MgO besteht.
28. Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 27,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Antioxidans mit H₂O reaktiv ist.

29. Verfahren zur Herstellung eines ein Resistorgranulat enthaltenden Rohstoffgranaliengranulats für feuerfeste Erzeugnisse, insbesondere zur Herstellung eines Rohstoffgranaliengranulats nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 28,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
- a) die Resistorkörner des Resistorgranulats oberflächlich mit einem, eine flüssige Phase aufweisenden, härtenden Bindemittel befeuchtet werden,
 - b) anschließend die Resistorkörner durch Mischen mit Flockengraphit ummantelt werden,
 - c) und dabei aus den ummantelten Körnern beschichtete Granalien geformt werden,
 - d) danach das Bindemittel gehärtet wird.
30. Verfahren zur Herstellung eines ein Resistorgranulat enthaltenden Rohstoffgranaliengranulats für feuerfeste Erzeugnisse, insbesondere zur Herstellung eines Rohstoffgranaliengranulats nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 28,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
- a) Flockengraphit mit einem pulverförmigen, kohlenstoffhaltigen Bindemittel vorgemischt wird,
 - b) die Körner des Resistorgranulats oberflächlich mit einem Lösungsmittel für das Bindemittel befeuchtet werden,
 - c) die befeuchteten Resistorgranulatkörner mit der Vormischung durch Mischen ummantelt werden,
 - d) und dabei die ummantelten Körner granuliert werden, und
 - e) danach das Bindemittel gehärtet wird.
31. Verfahren nach Anspruch 29 und/oder 30,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
als Bindemittel ein Kunstharz verwendet wird.



32. Verfahren nach Anspruch 31,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Kunstharz ein Phenolresolharz verwendet wird.
33. Verfahren nach Anspruch 32,
dadurch gekennzeichnet, dass
Novolak verwendet wird.
34. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 33,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Lösungsmittel ein Ethylenglykol verwendet wird.
35. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 34,
dadurch gekennzeichnet, dass
bei Temperaturen zwischen 160 und 300 °C, insbesondere zwischen 160 und 250 °C durch Tempern gehärtet wird.
36. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 35,
dadurch gekennzeichnet, dass
mindestens eine Vormischung aus Flockengraphit und/oder
Bindemittel und/oder Bindemittelkomponente und/oder einer
Resistorfeinstkomponente und/oder einer Resistorfeinkomponente und/oder einem Antioxidans und/oder Ruß hergestellt wird.
37. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 36,
dadurch gekennzeichnet, dass
mindestens eine Vormischung aus mindestens zwei Komponenten
hergestellt wird.
38. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 37,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Anfeuchten und Ummanteln mehrfach durchgeführt wird.

39. Verfahren nach Anspruch 38,
dadurch gekennzeichnet, dass
einzelne Komponenten oder einzelne Vormischungen nacheinander aufgebracht werden.
40. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 39,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Komponenten der Vormischung in einem Intensivmischer vorgemischt werden.
41. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 40,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Ummanteln und Granulieren in einem Intensivmischer durchgeführt wird.
42. Verfahren nach Anspruch 40 und/oder 41,
dadurch gekennzeichnet, dass
die ummantelten Granalien in einer Granuliertvorrichtung z.B. auf einem Pelletierteller nachgranuliert werden.
43. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 42,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Resistor für das Resistorgranulat und/oder das Resistorfeinstmehl und/oder den Resistorfeinanteil die feuerfesten Oxide SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cr_2O_3 , SiC , ZrO_2 oder deren Mischungen verwendet werden.
44. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 43,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Antioxidantien Al und/oder Si und/oder MgAl oder B_4C verwendet werden.



45. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass die folgende Mischung verwendet wird:

25 bis 94, insb. 45 bis 83 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

6 bis 75, insb. 17 bis 55 Gew.-% Novolak

46. Verfahren nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass die folgende Mischung verwendet wird:

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

93 bis 55, insb. 92 bis 79 Gew.-% Resistormehl mit
einer Kornverteilung von 0
bis 90 μm , insb. 0 bis 63 μm

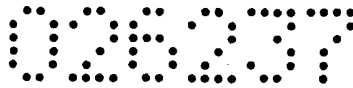
47. Verfahren nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, dass die folgende Mischung verwendet wird:

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

42 bis 25, insb. 41 bis 36 Gew.-% Resistormehl mit
einer Feinstkornverteilung
von 0 bis 90 μm , insb. 0
bis 63 μm

51 bis 30, insb. 51 bis 43 Gew.-% Resistorfeinkorn
z.B. einer Kornfraktion von
0 bis 1, insb. 0,063 bis
1 mm.



48. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 44,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
die folgende Mischung verwendet wird:

24 bis 89, insb. 44 bis 80 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

75 bis 6, insb. 55 bis 17 Gew.-% Novolak

1 bis 5, insb. 1 bis 3 Gew.-% Antioxidans

49. Verfahren nach Anspruch 48,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
die folgende Mischung verwendet wird:

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

92 bis 50, insb. 91 bis 76 Gew.-% Resistormehl mit
einer Feinstkornverteilung
von 0 bis 90 μm , insb.
0 bis 63 μm

1 bis 5, insb. 1 bis 3 Gew.-% Antioxidans

50. Verfahren nach Anspruch 49,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
die folgende Mischung verwendet wird:

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 μm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

41 bis 22, insb. 41 bis 34 Gew.-% Resistormehl mit
einer Feinstkornverteilung
von 0 bis 90 μm , insb. 0
bis 63 μm

51 bis 28, insb. 50 bis 42 Gew.-% Resistorfeinkorn,
z.B. einer Kornfraktion von
0 bis 1, insb. 0,063
bis 1 mm

1 bis 5, insb. 1 bis 3 Gew.-% Antioxidans

51. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 50, dadurch gekennzeichnet, dass die folgende Mischung verwendet wird:

Resistorkornfraktion I: 0 bis 1, insbs. 0,063 bis 1 mm

Resistorkornfraktion II: 0 bis 2, insbs. 1 bis 2 mm

Resistorkornfraktion III: 0 bis 4, insbs. 2 bis 4 mm

52. Verwendung eines Rohstoffgranaliengranulats nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 28, insbesondere hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 51 zur Herstellung wasserhaltiger feuerfester Massen.

53. Verwendung nach Anspruch 52, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Rohstoffgranaliengranulat in wasserhaltige Vibriermassen eingebracht wird.

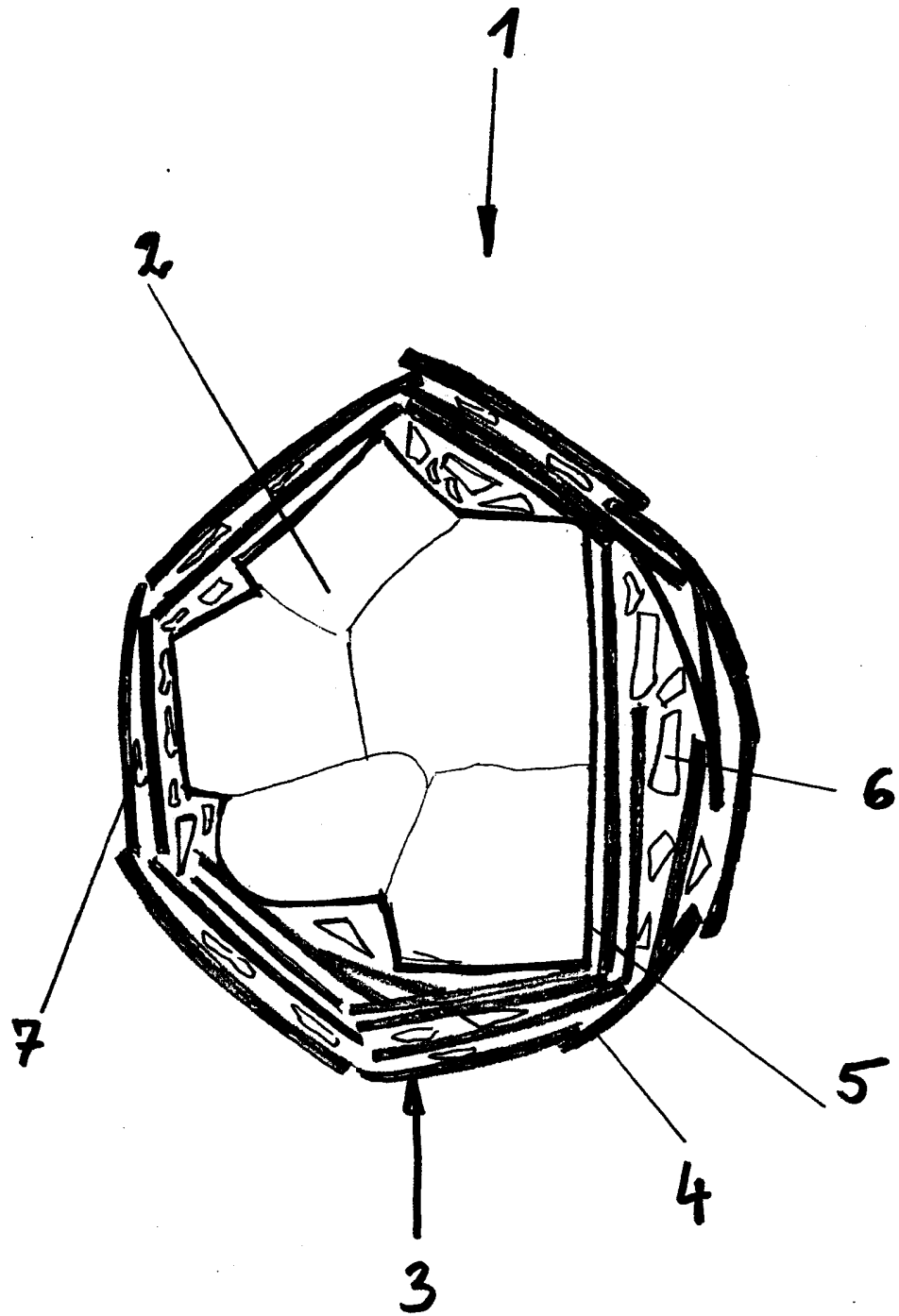
54. Verwendung nach Anspruch 52 zur Herstellung wasserhaltiger feuerfester Gießmassen, insbesondere zur Verwendung in Behältnissen der Sekundärmetallurgie.

Innsbruck, am 26. November 2004

Für Refratechnik Holding GmbH:
Die Vertreter:

Patentanwälte
Dr. Dr. Engelbert Hofinger
Mag. Dr. Paul N. Torggler
Dr. Dipl.-Ing. Stephan Hofinger

008237



005260

2

Geänderte Patentansprüche:

1. Rohstoffgranaliengranulat für feuerfeste graphithaltige Erzeugnisse in Form von geformten Granalien, wobei die Granalien jeweils ein Resistorgrobkorn eines Resistortyps aufweisen, das von einer Graphitflocken und verfestigtes Bindemittel, insbesondere ein kohlenstoffhaltiges Bindemittel enthaltenden Hülle ummantelt ist.
2. Rohstoffgranaliengranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Resistorgrobkorn aus den feuerfesten Oxiden SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cr_2O_3 , SiC , ZrO_2 oder deren Mischungen besteht.
3. Rohstoffgranaliengranulat nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Granalien sphärisch, insbesondere kugelförmig ausgebildet sind.
4. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in die Hülle, insbesondere zwischen Graphitflocken Resistorfein- und/oder -feinstteilchen, vorzugsweise des mit dem Resistortyp des Resistorgrobkorns identischen Resistortyps, eingebettet sind.
5. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in die Hülle insbesondere zwischen Graphitflocken und ggf. den Resistorfein- und/oder -feinstteilchen Antioxidansteilchen mindestens eines Antioxidanstyps eingebettet sind.
6. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis

57082-38/wm

NACHGEREICHT

005280

2

- 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
in die Hülle Rußteilchen eingebunden sind.
7. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis
6,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Bindemittel ein Koksgerüst aufweist.
8. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis
7,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Bindemittel ein Kunstharzresitgitter aufweist.
9. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis
8,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Bindemittel, insbesondere das Koksgerüst und/oder das
Kunstharzresitgitter Graphitflocken untereinander und mit
der Oberfläche des Resistorkorns verbindet.
10. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis
9,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Bindemittel, insbesondere das Koksgerüst und/oder das
Kunstharzresitgitter Resistorfein- und/oder -feinstteil-
chen bindet.
11. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis
10,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Bindemittel, insbesondere das Koksgerüst und/oder das
Kunstharzresitgitter Antioxidansteilchen bindet.
12. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis
11,

NACHGEREICHT

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
die Graphitflocken im Wesentlichen schuppenartig ineinander-
dergreifend und sich im Wesentlichen in Umfangsrichtung
der Granalie erstreckend in der Hülle angeordnet sind.

13. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis
12,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
die Resistorfein- und/oder -feinstteilchen homogen
verteilt in der Hülle angeordnet sind.

14. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 5 bis
13,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
die Antioxidansteilchen homogen verteilt in der Hülle an-
geordnet sind.

15. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis
14,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
das Resistorkorn in den Granalien ein Korn mit
unregelmäßiger Kornform, insbesondere ein splittriges Korn
ist.

16. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis
15,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
das Rohstoffgranaliengranulat die folgende Zusammensetzung
hat:

5 bis 30, insb. 15 bis 30 Gew.-% Resistorkornmaterial
(bis 2, insb. 1 bis 2 mm)

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit

37 bis 7, insb. 35 bis 20 Gew.-% Resistormehlmateriale
(bis 90 µm, insb. bis 63 µm)

0 bis 5, insb. 0 bis 3 Gew.-% Antioxidantien

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Bindemittel

0 bis 4, insb. 0 bis 2 Gew.-% Ruß

NACHGEREICHT

005050

4

45 bis 9, insb. 42 bis 24 Gew.-% Resistorfeinkorn
bis 1 mm; insb. 0,063 bis 1 mm

17. Rohstoffgranaliengranulat nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Resistorgrobkorn Korngrößen bis 2 mm aufweist.
18. Rohstoffgranaliengranulat nach Anspruch 16 oder Anspruch
17,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Flockengraphit die folgenden Abmessungen aufweist:
- Flockendurchmesser: von 0 bis 120,
insb. von 0 bis 100 mesh
19. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 16 bis
18,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Resistorfeinstmehl Korngrößen bis 1 mm, insb. bis 63
µm aufweist.
20. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 16 bis
18,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Resistorfeinanteil Korngrößen von 0,063 bis 1 mm auf-
weist.
21. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 16 bis
18,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Antioxidans Korngrößen bis 100 µm aufweist.
22. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 4 bis
21,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Resistortyp der Resistorfeinst- und/oder -feinteilchen
mit dem Resistortyp des Resistorgrobkorns identisch ist.

NACHGEREICHT

005080

5

23. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 4 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Resistortyp der Resistorfeinst- und/oder -feinteilchen
ein zum Resistortyp des Resistorgrobkorns anderer
Resistortyp ist.
24. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Granalien eine Korngröße bis 10 mm, insb. von 0,063
bis 5 mm aufweisen.
25. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 24,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Granalien ein Schüttgewicht von 1,10 bis 1,70, insb.
von 1,20 bis 1,40 g/cm³ aufweisen.
26. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 25,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Rohstoffgranaliengranulat aus einem hydrophilen, ins-
besondere hydratisierenden Resistor, vorzugsweise aus MgO
besteht.
27. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 26,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Resistorfein- und/oder -feinstanteil aus einem hydro-
philen, insbesondere hydratisierenden Resistor, vorzugs-
weise aus MgO besteht.
28. Rohstoffgranaliengranulat nach einem der Ansprüche 5 bis 27,

NACHGEREICHT

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
das Antioxidans mit H_2O reaktiv ist.

29. Verfahren zur Herstellung eines ein Resistorgranulat enthaltenden Rohstoffgranaliengranulats für feuerfeste Erzeugnisse, insbesondere zur Herstellung eines Rohstoffgranaliengranulats nach einem ~~oder mehreren~~ der Ansprüche 1 bis 28,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s

- a) die Resistorkörner des Resistorgranulats oberflächlich mit einem, eine flüssige Phase aufweisenden, härtenden Bindemittel befeuchtet werden,
- b) anschließend die Resistorkörner durch Mischen mit Flockengraphit ummantelt werden,
- c) und dabei aus den ummantelten Körnern beschichtete Granalien geformt werden,
- d) danach das Bindemittel gehärtet wird.

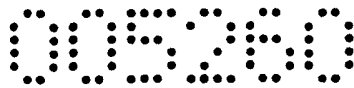
30. Verfahren zur Herstellung eines ein Resistorgranulat enthaltenden Rohstoffgranaliengranulats für feuerfeste Erzeugnisse, insbesondere zur Herstellung eines Rohstoffgranaliengranulats nach einem ~~oder mehreren~~ der Ansprüche 1 bis 28,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s

- a) Flockengraphit mit einem pulverförmigen, kohlenstoffhaltigen Bindemittel vorgemischt wird,
- b) die Körner des Resistorgranulats oberflächlich mit einem Lösungsmittel für das Bindemittel befeuchtet werden,
- c) die befeuchteten Resistorgranulatkörner mit der Vormischung durch Mischen ummantelt werden,
- d) und dabei die ummantelten Körner granuliert werden, und
- e) danach das Bindemittel gehärtet wird.

31. Verfahren nach Anspruch 29 oder Anspruch 30,

NACHGEREICHT



d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
als Bindemittel ein Kunstharz verwendet wird.

32. Verfahren nach Anspruch 31,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
als Kunstharz ein Phenolresolharz verwendet wird.
33. Verfahren nach Anspruch 32,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
Novolak verwendet wird.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 33,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
als Lösungsmittel ein Ethylenglykol verwendet wird.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 34,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
bei Temperaturen zwischen 160 und 300 °C, insbesondere
zwischen 160 und 250 °C durch Tempern gehärtet wird.
36. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 35,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
mindestens eine Vormischung aus mindestens zwei der Kom-
ponenten aus der Gruppe, bestehend aus Flockengraphit,
Bindemittel, Bindemittelkomponente, Resistor-
feinstkomponente, Resistorfeinkomponente, einem Antio-
xidans und Ruß, hergestellt wird.
37. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 36,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
mindestens eine Vormischung aus mindestens zwei
Komponenten hergestellt wird.
38. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 37,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
das Anfeuchten und Ummanteln mehrfach durchgeführt wird.

39. Verfahren nach Anspruch 38,
dadurch gekennzeichnet, dass
einzelne Komponenten oder einzelne Vormischungen nacheinander aufgebracht werden.
40. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 39,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Komponenten der Vormischung in einem Intensivmischer vorgemischt werden.
41. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 40,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Ummanteln und Granulieren in einem Intensivmischer durchgeführt wird.
42. Verfahren nach Anspruch 40 oder Anspruch 41,
dadurch gekennzeichnet, dass
die ummantelten Granalien in einer Granuliertvorrichtung z.B. auf einem Pelletierteller nachgranuliert werden.
43. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 42,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Resistor für das Resistorgranulat und/oder das Resistorfeinstmehl und/oder den Resistorfeinanteil die feuerfesten Oxide SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cr_2O_3 , SiC , ZrO_2 oder deren Mischungen verwendet werden.
44. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 43,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Antioxidantien Al und/oder Si und/oder MgAl oder B_4C verwendet werden.
45. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 44,
dadurch gekennzeichnet, dass
die folgende Mischung verwendet wird:

NACHGEREICHT

005260

9

25 bis 94, insb. 45 bis 83 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 µm)

6 bis 75, insb. 17 bis 55 Gew.-% Novolak

46. Verfahren nach Anspruch 45,
dadurch gekennzeichnet, dass
die folgende Mischung verwendet wird:

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 µm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

93 bis 55, insb. 92 bis 79 Gew.-% Resistormehl mit
einer Kornverteilung
bis 90 µm, insb. bis 63 µm

47. Verfahren nach Anspruch 46,
dadurch gekennzeichnet, dass
die folgende Mischung verwendet wird:

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 µm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

42 bis 25, insb. 41 bis 36 Gew.-% Resistormehl mit
einer Feinstkornverteilung
bis 90 µm, insb. bis 63 µm

51 bis 30, insb. 51 bis 43 Gew.-% Resistorfeinkorn
z.B. einer Kornfraktion
bis 1, insb. 0,063 bis
1 mm.

48. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 44,
dadurch gekennzeichnet, dass
die folgende Mischung verwendet wird:

24 bis 89, insb. 44 bis 80 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 µm)

75 bis 6, insb. 55 bis 17 Gew.-% Novolak

NACHGEREICHT

1 bis 5, insb. 1 bis 3 Gew.-% Antioxidans

49. Verfahren nach Anspruch 48,
dadurch gekennzeichnet, dass
die folgende Mischung verwendet wird:

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 µm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

92 bis 50, insb. 91 bis 76 Gew.-% Resistormehl mit
einer Feinstkornverteilung
bis 90 µm, insb. bis 63 µm

1 bis 5, insb. 1 bis 3 Gew.-% Antioxidans

50. Verfahren nach Anspruch 49,
dadurch gekennzeichnet, dass
die folgende Mischung verwendet wird:

5 bis 30, insb. 5 bis 15 Gew.-% Flockengraphit
(Graphit94, 500 µm)

2 bis 15, insb. 3 bis 6 Gew.-% Novolak

41 bis 22, insb. 41 bis 34 Gew.-% Resistormehl mit
einer Feinstkornverteilung
bis 90 µm, insb. bis 63 µm

51 bis 28, insb. 50 bis 42 Gew.-% Resistorfeinkorn,
z.B. einer Kornfraktion
bis 1, insb. 0,063
bis 1 mm

1 bis 5, insb. 1 bis 3 Gew.-% Antioxidans

51. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 50,
dadurch gekennzeichnet, dass
die folgende Mischung verwendet wird:

Resistorkornfraktion I: bis 1, insbs. 0,063 bis 1 mm

Resistorkornfraktion II: bis 2, insbs. 1 bis 2 mm

Resistorkornfraktion III: bis 4, insbs. 2 bis 4 mm

52. Verwendung eines Rohstoffgranaliengranulats nach einem der Ansprüche 1 bis 28 zur Herstellung wasserhaltiger feuerfester Massen.
53. Verwendung nach Anspruch 52,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
das Rohstoffgranaliengranulat nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 51 hergestellt ist.
54. Verwendung nach Anspruch 52 oder Anspruch 53,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
mindestens ein Rohstoffgranaliengranulat in wasserhaltigen Vibriermassen verwendet wird.
55. Verwendung nach Anspruch 52 oder Anspruch 53 zur Herstellung wasserhaltiger feuerfester Gießmassen, insbesondere zur Verwendung in Behältnissen der Sekundärmetallurgie.

Innsbruck, am 18. Mai 2005

Für Refratechnik Holding GmbH:
Die Vertreter:

~~Patentanwälte~~
~~Dr. Dr. Engelbert Hofinger~~
~~Mag. Dr. Paul N. Torggler~~
~~Dr. Dipl.-Ing. Stephan Hofinger~~

NACHGEREICHT



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : C09K 21/06 (2006.01)		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C09K		
Konsultierte Online-Datenbank: WPI, EPODOC, CA, Internet, Pubmed		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 1. Dezember 2004 eingereichten Ansprüchen 1-54 erstellt.		
Kategorie ⁷⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	EP 864 549 A2 (Tanken Seal Seiko Co, ltd., et al.) 16. September 1998 (16.09.1998) *Example 1* --	1-54
A	JP 2001146466 A (Kurosaki Harima Corp) 29. Mai 2001 (29.05.2001) Patent abstracts of Japan. Online from EPODOC/EPO Database *Abstract* --	1-54
A	JP 3150272 A (Harima Ceramic Co ltd) 26. Juni 1991 (26.06.1991) Patent abstracts of Japan. Online from WPI/Derwent Database. *Abstract* --	1-54
A	JP 4260642 A (Kurosaki Refractories Co) 28. Februar 1991 (28.02.1991) Patent Abstracts of Japan. Online from EPODOC/EPO Database. *Abstract* ----	1-54
Datum der Beendigung der Recherche: 3. März 2005		☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt
		Prüfer(in): Dr. GÖRNER
⁷⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmel- gegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmel- gegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		