



INPI
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0821264-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0821264-3

(22) Data do Depósito: 10/12/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 25/06/2009

(51) Classificação Internacional: C04B 35/043; C04B 35/634; C04B 35/66.

(30) Prioridade Unionista: EP 07 123325.8 de 17/12/2007.

(54) Título: MISTURA

(73) Titular: EVONIK DEGUSSA GMBH, Sociedade Alemã. Endereço: Rellingerhauser Strasse 1-11, 45128 Essen, ALEMANHA(DE); TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERGAKADEMIE FREIBERG - INSTITUT FÜR KERAMIK, GLAS- UND BAUSTOFFTECHNIK, Sociedade Alemã. Endereço: Agricolastrasse 17, 09596 Freiberg, ALEMANHA(DE)

(72) Inventor: CHRISTOS G. ANEZIRIS; UWE KLIPPEL; CHRISTOPH TONTRUP.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 10/12/2008, observadas as condições legais

Expedida em: 27/11/2018

Assinado digitalmente por:
Alexandre Gomes Ciano
Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MISTURA"**.

[001] A presente invenção se refere a uma mistura, a um processo para a produção de um corpo moldado por meio desta mistura e também ao próprio corpo moldado.

[002] Produtos refratários colados com carbono são usados amplamente como revestimentos internos em recipiente metalúrgicos, por exemplo, como tijolos de magnésia colados com carbono em um conversor ou como componentes fundamentais, por exemplo, saídas de descarga imersas ou placas de deslizamento ou tampas ou canais para escoamento em fundição contínua.

[003] Produtos refratários colados com carbono também são usados no setor de alto-forno, em recipientes para transporte, por exemplo, caçambas ou na indústria química ou na indústria de incineração de rejeitos como tubos resistentes ao calor ou na indústria de cimento como material para revestimento interno isolante.

[004] Membranas de cerâmica, coladas com carbono ou isolamentos térmicos (blindagens) de cerâmica, colados com carbono são outros exemplos de tais componentes.

[005] Adições de antioxidantes, por exemplo, pós metálicos, pós de boretos ou pós de nitretos, tornam possível melhorar as propriedades de oxidação e de choque térmico de pós refratários. Isto é, explicado pela reação dos antioxidantes com um aglutinante, negro de fumo ou grafite para formar carburetos de metal fibroso.

[006] No entanto, a técnica anterior não descreve como a resistência de produtos refratários acabados, que contêm carbono podem ser melhorados usando antioxidantes metálicos. Estes antioxidantes reagem com o carbono para formar carburetos de metal durante o processo de carbonização. Estes carburetos podem absorver umidade durante a armazenagem, o que pode resultar em uma expansão de volume e na destruição do produto refratário.

[007] Foi um objetivo da invenção fornecer um produto refratário

colado com carbono que minimize ou evite completamente estas desvantagens.

[008] Além disso, foi um objetivo da invenção preparar uma mistura com a qual pode ser produzido este produto refratário.

[009] A invenção fornece uma mistura compreendendo

a) um ou mais pós de dióxido de silício finamente divididos que tenham um diâmetro médio da partícula de 2 até 100 nm, de preferência de 7 até 60 nm e uma área da superfície BET de pelo menos 30 m²/g, de preferência uma área da superfície BET de 30 até 100 m²/g, particularmente de preferência uma de 30 até 500 e mais particularmente ainda de preferência uma de 40 até 400 m²/g,

b) um ou mais componentes particulados selecionados do grupo que consiste em óxidos, carburetos e nitretos, em cada caso tendo um diâmetro médio da partícula de desde > 0,5 µm a 30 mm,

c) uma ou mais resinas sintéticas como aglutinantes e

d) um ou mais antioxidantes metálicos que têm um diâmetro médio da partícula de desde > 0,5 até 250 µm.

[0010] Em uma modalidade em particular da invenção, a mistura consiste nos componentes dos aspectos a) a d).

[0011] O dióxido de silício em pó muito finamente dividido presente na mistura da invenção pode estar presente na forma de agregados e/ou de partículas individuais isoladas. Uma particular individual de um agregado é denominada aqui partícula primária. O diâmetro médio da partícula está baseado em uma partícula individual isolada ou uma partícula primária dentro de um agregado. A origem do dióxido de silício em pó não é crítica. Desse modo, os pós de dióxido de silício obtidos por processos de sol-gel, por processos de precipitação ou por processos de chama podem estar presentes na mistura da invenção. Foi descoberto que é vantajoso que os pós produzidos por processos de chama, conhecidos como pós de dióxido de silício pirogênicos, estejam presentes na mistura. As partículas primárias dos pós de dióxido de silício pirogênicos têm uma ausência especial de poros e uma alta

pureza.

[0012] Os pós de dióxido de silício pirogênicos adequados são AEROSIL® OX50, AEROSIL® 90, AEROSIL® 130, AEROSIL® 150, AEROSIL® 200 e AEROSIL® 300, todos da Evonik Degussa. Além disso, podem ser usados pós de dióxido de silício modificados que têm uma estrutura reduzida, como AEROSIL® 200 SP e AEROSIL® 300 SP ou tipos similares com uma superfície BET estão entre 90 e 200 m²/g.

[0013] Também é possível que o dióxido de silício em pó seja uma mistura de pós que têm origens diferentes áreas da superfície BET diferentes e/ou tamanhos de partícula diferentes.

[0014] O dióxido de silício em pó muito finamente dividido também pode estar presente na forma modificada na superfície. Desse modo, a superfície pode ter sido modificada, por exemplo, por meio de halo-organossilanos, alcoxisilanos, silazanos, siloxanos ou polissiloxanos. O agente de silanização pode de preferência ser trimetoxioctilsilano [(CH₃O)₃-Si-C₈H₁₇], octametilciclótetrassiloxano ou hexametildissilazano.

[0015] O dióxido de silício muito finamente dividido é de preferência usado como um pó. No entanto, também é possível usar dispersões orgânicas. Neste caso orgânicas abrange, por exemplo, alcóois e dióis. O teor de dióxido de silício das dispersões devia ser muito alto. Devia ser de preferência de pelo menos 15% em peso, baseado na dispersão. A dispersão teoricamente devia ser estável em relação à gelificação e sedimentação durante um período de tempo prolongado. Isto pode ser conseguido, por exemplo, pela adição de aditivos.

[0016] A proporção do dióxido de silício em pó muito finamente dividido na mistura da invenção depende, entre outros, do tipo de componente particulado, do aglutinante que contém carbono e do antioxidante e de proporções das mesmas. Em geral, a proporção do dióxido de silício em pó muito finamente dividido é de desde 0,01 até 5 por cento em massa, de preferência desde 0,1 até 1 por cento em massa, em cada caso baseado no componente particulado da mistura.

[0017] Um componente de óxido de etileno particulado da mistura pode de preferência ser selecionado do grupo que consiste em óxido de magnésio, óxido de cálcio, dolomita, óxido de alumínio, óxido de ítrio, dióxido de zircônio, mulita de zircônio, espinélio de magnésio e alumínio, bauxita, misturas físicas dos materiais mencionados antes e misturas químicas dos materiais mencionados antes. Um componente óxido particulado particularmente preferido é o óxido de magnésio.

[0018] O componente particulado também pode ser selecionado do grupo que consiste em carbureto de silício, nitreto de silício, nitreto de boro e misturas dos materiais mencionados antes.

[0019] Um outro constituinte importante da mistura é uma resina sintética. Esta pode de preferência ser uma resina fenólica, uma resina novolaca ou um resol.

[0020] Além disso, a mistura de acordo com a invenção pode compreender carbono na forma de grafite ou de negro de fumo, piche sintético, piche, betume e misturas dos mesmos.

[0021] A proporção da resina sintética, se apropriada, que inclui carbono, piche sintético, piche e betume é de preferência de desde 0,5 até 20 por cento em massa, baseado no componente particulado da mistura. Particular preferência é dada a uma proporção de desde 1 até 5 por cento em massa, baseado no componente particulado da mistura.

[0022] Além disso, a mistura da invenção contém um ou mais anti-oxidantes metálicos. Estes são de preferência pós selecionados do grupo que consiste em alumínio, ferro, magnésio, silício e titânio. A proporção de antioxidante na mistura da invenção pode de preferência ser de desde 0,5 até 5 por cento em massa, baseado no componente particulado da mistura.

[0023] Além disso, a mistura da invenção pode conter adicionalmente pelo menos um outro constituinte selecionado do grupo que consiste em dióxido de titânio, ilmenita, FeTiO_3 , CaTiO_3 , MgTiO_3 e BaTiO_3 . A proporção total destes constituintes é de preferência de desde 0,01 até 5 por cento em massa, particularmente de preferência desde

0,1 até 1 por cento em massa, em cada caso baseado no componente particulado da mistura. O diâmetro da partícula destes constituintes é de preferência de desde 2 nm até 5 μm .

[0024] Particular preferência é dada a uma mistura que compreende – de 0,1 até 2 por cento em massa de um dióxido de silício pirogênico em pó que tem um diâmetro médio da partícula de 7 até 50 nm e uma área da superfície BET de 40 até 400 m^2/g como componente muito finamente dividido e

- óxido de magnésio que tem um diâmetro médio da partícula de desde 1 μm até 10 μm como componente particulado,

- de 1 até 5 por cento em massa de uma resina fenólica, uma novolak ou um resol como resina sintética e

- um pó de alumínio que tem um diâmetro médio da partícula de 1 até 100 μm como antioxidante,

- com as percentagens estando baseadas em cada caso no componente particulado da mistura.

[0025] A invenção também fornece um processo para produzir um corpo refratário moldado, em que pelo menos um agente de endurecimento, é, se apropriado, adicionado à mistura da invenção, a mistura é introduzida em um molde, prensada se apropriado e aquecida até uma temperatura na qual a resina sintética se reticula termalmente.

[0026] É dada preferência à utilização de resina fenólica que é subsequentemente curada por meio de um agente de endurecimento como um aglutinante que contém carbono. As novolacas na presença de formaldeído ou de compostos que liberem formaldeído, por exemplo, hexametilenotetramina, também podem ser bem-adequados.

[0027] A invenção também fornece um corpo refratário moldado que pode ser obtido pelo processo da invenção.

[0028] O corpo moldado obtido desta maneira é caracterizado pelo fato de que é até uma grande extensão resistente à hidratação durante o uso. É conhecido que as fases de carbureto são formadas na carbonização de corpos moldados que contêm antioxidantes metálicos. Em

aplicações em que os corpos moldados resfriam-se até uma extensão substancial depois da carbonização *in-situ* e pode assim absorver água, por exemplo, na eventualidade de uma interrupção para a produção, a decomposição dos carburetos formados durante a carbonização com uma redução em volume e portanto destruição do corpo moldado como foi conhecido até agora na técnica anterior não ocorre. O papel do dióxido de silício muito finamente dividido não foi ainda elucidado.

[0029] A invenção também fornece um processo para produzir um corpo refratário moldado, em que o corpo moldado da invenção é carbonizado a uma temperatura de desde 750 até 1500°C.

[0030] A invenção também fornece um corpo refratário moldado que pode ser obtido pelo processo da invenção. Para as finalidades da presente invenção, refratário significa que o ponto de amolecimento está acima de 1500°C.

[0031] O corpo moldado que pode ser obtido desta maneira é caracterizado pelo fato de que o mesmo tem uma alta resistência à hidratação. Isto significa que mesmo depois da armazenagem durante algumas semanas durante as quais o mesmo podia absorver umidade, o mesmo não é destruído como um resultado do aumento de volume devido à decomposição das fases de carbureto que foram formadas pela reação dos antioxidantes metálicos com a resina sintética durante a carbonização. Isto torna possível a distribuição com embalagem elaborada do corpo refratário moldado, por exemplo, placas deslizantes, saídas de descarga imersas, tampas, tampas, cones de limpeza "flushing cones", tubos de sombra "shadow tubes", bocais de saída.

[0032] A invenção também é responsável pelo uso dos corpos moldados da invenção para a produção de placas deslizantes, saídas de descarga imersas, tampas, cones de limpeza "flushing cones", tubos de sombra "shadow tubes", bocais de saída membranas, materiais para isolamento térmico, blindagem contra aquecimento e eletrodos de grafite e como tijolos refratários.

Exemplos

Tijolos de MgO-C para conversor

[0033] É usada como componente particulado uma magnésia fundida de grande pureza, comercialmente disponível, que tem uma densidade aparente da partícula de $3,52 \text{ g/cm}^3$ e uma pureza de 97 por cento em massa (Possehl, Alemanha) em quatro frações de tamanho da partícula que são projetadas para uma densidade de compactação ótima.

[0034] Grafite natural (grafite da Kropfmühl, Alemanha) é usada como carbono. A grafite contém 94 por cento em massa de carbono e tem uma área da superfície específica de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ e um valor de d_{50} de 0,2 mm.

[0035] Resina Novolak (Hexion Specialty Chemicals, Alemanha) juntamente com Carbores®P (Rütgers, Alemanha) derivado de picha de alcatrão de carvão mineral servem como aglutinantes que contêm carbono. É usada a hexametilenotetramina como endurecedor para a resina novolak.

[0036] É usado alumínio em pó grosso (TLS Technik, Alemanha) que tem um d_{90} de $< 75 \text{ }\mu\text{m}$ como antioxidante.

[0037] O produto AEROSIL® OX50, Evonik Degussa GmbH, é usado como óxido de metal finamente dividido.

[0038] Além disso, também é usado AERODISP® G 1220, Evonik Degussa GmbH, uma dispersão baseada em etileno glicol que contém uma proporção de dióxido de silício de 20% em peso.

[0039] Como comparação é feito uso de microsílica relativamente grossa - RW Füller.

[0040] A tabela 1 apresenta a mistura-base, com os teores de aglutinante estando baseados na totalidade das partículas de magnésia e de grafite.

[0041] A tabela 2 fornece uma revisão das misturas examinadas. A homogeneização foi realizada em um misturador de laboratório Eirich.

[0042] A moldagem é realizada por meio de uma prensa uniaxial

dotada de uma matriz flutuante. A pressão máxima de prensagem compactação de 150 MPa é acoplada a duas fases de pré compactação e de liberação em torno de 80 MPa. A carbonização ocorre a 1000°C em uma atmosfera redutora (leito de carvão). A taxa de aquecimento é de 1,5 K/minuto e o tempo de manutenção é de 300 minutos.

[0043] Depois da carbonização, todas as misturas apresentam propriedades mecânicas e térmicas similares, a saber, uma resistência à compressão a frio de aproximadamente 40 MPa, 45 MPa para D e uma resistência à flexão a 1400°C de em torno de 10 MPa.

[0044] Depois de aproximadamente 24 horas, a amostra "Ref." apresenta ruptura em pedaços e formação de macro rachaduras devido a um aumento de volume na faixa percentual.

[0045] Depois de aproximadamente 48 horas, ocorrem os mesmos fenômenos para as amostras B e C, ao passo que as misturas A e D de acordo com a invenção não apresentam aumento de volume significativo ou formação de rachadura mesmo depois de um período de seis meses.

Tabela 1: mistura-base

	Porcento em massa
MgO [2 a 4 mm]	20,5
MgO [1 a 2 mm]	32,5
MgO [0 a 1 mm]	22,0
MgO [< 63 µm]	13,0
Grafite (NFL)	12,0
	100,0
Novolak 9950FL	2,2
Endurecedor	0,2
Carbores®P	1,0
Al	2,2

Tabela 2: misturas

Misturas	Porcento em massa	Ref. \$	A &	B \$	C \$	D &
AEROSIL® OX50	0,4	-	X	-	-	-
RW Füller	0,4	-	-	X	-	-
RW Füller	2,0	-	-	-	X	-
AERODISP® G 1220	0,4 [#]	-	-	-	-	X
Alumínio	2,2	X	X	X	X	-

\$: comparação; & de acordo com a invenção; # baseado no sólido X

REIVINDICAÇÕES

1. Mistura, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) 0,01 a 5% em massa, com base em óxido de magnésio, de um ou mais pós de dióxido de silício pirogênicos, agregados, muito finamente divididos, que apresentam um diâmetro médio da partícula de 2 a 100 nm, e uma área superficial BET de pelo menos 30 m²/g, sendo que o pó de dióxido de silício muito finamente dividido está na forma de uma dispersão orgânica apresentando um teor de dióxido de silício de pelo menos 15% em peso;

(b) óxido de magnésio apresentando um diâmetro médio da partícula de > 0,5 µm até 30 mm;

(c) 0,5 a 20% em massa, com base em óxido de magnésio, de uma ou mais resinas sintéticas como aglutinantes; e

(d) 0,5 a 5% em massa, com base em óxido de magnésio, um ou mais antioxidantes metálicos selecionados do grupo consistindo em alumínio, ferro, magnésio, silício e titânio, que apresentam um diâmetro médio da partícula de > 0,5 até 250 µm.

2. Mistura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende um ou mais aglutinantes que contêm carbono do grupo que consiste em piche sintético, piche, betume, e misturas e/ou carvão.