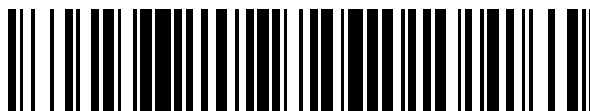


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 139**

51 Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 14/30 (2006.01)

C04B 111/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2014 PCT/EP2014/068384**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15036262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2014 E 14757928 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 3044183**

54 Título: **Sistema aglutinante hidráulico a base de óxido de aluminio**

30 Prioridad:

11.09.2013 EP 13183911

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.03.2018

73 Titular/es:

**NABALTEC AG (100.0%)
Alustrasse 50-52
92421 Schwandorf, DE**

72 Inventor/es:

**DÜNZEN, CHRISTIAN y
LIPINSKI, TADEUSZ VON RYMON**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 657 139 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistema aglutinante hidráulico a base de óxido de aluminio

5 La presente invención se refiere a un sistema aglutinante hidráulico a base de óxido de aluminio calcinado para la aplicación en materiales refractarios. La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación del sistema aglutinante hidráulico, así como a su uso.

Los productos refractarios se emplean en todas las ramas de la industria en las cuales se requiere realizar un procedimiento a altas temperaturas. Este es, por ejemplo, el caso en las ramas de la producción y del tratamiento de metales y en la industria del cemento, cal, yeso, vidrio y cerámica.

10 Los productos refractarios más importantes son productos densos moldeados (ladrillos, componentes de construcción), productos moldeados termoaislantes (ladrillos refractarios), productos refractarios no moldeados (hormigón refractario, composiciones para hincado, composiciones para aspersion, composiciones para compactación) o piezas terminadas (piezas moldeadas, bloques).

15 En la actualidad se fabrican mundialmente alrededor de 41,5 millones de t/año de productos refractarios (Ted Dickson, TAK Industrial Mineral Consultancy; The Refractories Industry Worldwide 2012 - 2017; A Market/Technology Report, página 1). Entre los productos refractarios no moldeados, el hormigón refractario ocupa una posición sobresaliente. Su participación en la producción total de refractarios aumenta permanentemente y en algunos países industrializados se encuentra claramente por encima de 50 %.

20 En los hormigones refractarios, el aglutinamiento hidráulico a base de cemento de aluminato de calcio (CA) es muy común. Por lo regular, como aglutinantes hidráulicos, principalmente se aplican dos tipos de cemento; por una parte, cemento de aluminato que contiene 40 a 50 % en peso de óxido de aluminio, 38 % en peso de óxido de calcio y 4 a 15 % en peso de óxido de hierro. Por otra parte, pueden mencionarse cementos de alto contenido de alúmina con 70 a 80 % en peso de óxido de aluminio y 20 a 30 % en peso de óxido de calcio.

25 Los cementos de CA de este tipo se fabrican según un procedimiento complejo y de alto consumo energético a partir de una mezcla de un soporte de óxido de aluminio, por ejemplo, alúmina o hidróxido de aluminio, y un soporte de óxido de calcio, por ejemplo, carbonato de calcio o hidróxido de calcio, mediante sinterización o fundición altas temperaturas. Para lograr la actividad requerida de aglutinamiento, el material sinterizado, el llamado clinker, tiene que molerse finamente a continuación. Un examen teórico del consumo energético para la cocción necesaria a alta temperatura muestra que alrededor de 50 % del total de la energía se requiere exclusivamente para calentar el componente de óxido de aluminio a la temperatura del procedimiento.

30 Otra desventaja significativa en el uso de cementos de CA es el contenido comparativamente alto de óxido de calcio que puede perjudicar la resistencia a la corrosión de un hormigón y, en combinación con SiO_2 , también la estabilidad a altas temperaturas. Otra desventaja significativa al usar cementos de CA representa el contenido comparativamente alto de óxido de calcio el cual puede perjudicar la resistencia a la corrosión de un hormigón ignífugo y, en combinación con SiO_2 , también la estabilidad a altas temperaturas.

35 Por lo tanto, existe una demanda continua de nuevos hormigones libres de cemento.

Los sistemas aglutinantes libres de cemento ya son conocidos.

40 Primero puede nombrarse el aglutinamiento con sílice coloidal. Al secar se genera una estructura aglutinante de SiO_2 alrededor de las partículas. El aglutinamiento de SiO_2 es relativamente débil a bajas temperaturas. Por esto, los hormigones con este tipo de aglutinamiento necesitan un encofrado y un calentamiento durante el fraguado. El componente de SiO_2 puede tener un efecto desventajoso en la resistencia a la corrosión y en las propiedades termo mecánicas del hormigón refractario. Otra desventaja relevante en la industria que tiene este tipo de aglutinamiento es la susceptibilidad frente al congelamiento puesto que el aglutinante se destruye por la acción del congelamiento.

45 Otra posibilidad del aglutinamiento libre de cemento es el aglutinamiento con silicatos de sodio y/o potasio. El mecanismo de aglutinamiento y las propiedades aglutinantes son similares a aquellas de la sílice coloidal. Sin embargo, las propiedades termo-mecánicas y la resistencia a la corrosión del material refractario se perjudican permanentemente por los álcalis introducidos con los silicatos de sodio y potasio.

50 En el caso de aglutinante de fosfato, en la mayoría de casos se aplican ácido fosfórico o sus sales de aluminio en calidad de aglutinante. Una fuerza suficiente de aglutinamiento se desarrolla por lo regular sólo mediante una reacción de policondensación la cual se inicia calentando por encima de 200 °C. La presencia de iones fosfato es frecuentemente una desventaja agravante de este tipo de aglutinamiento.

Además, se usan aglutinantes de magnesio (por ejemplo, en el cemento Sorel). En este caso una solución de cloruro/sulfato de magnesio reacciona con óxido de magnesio o hidróxido de magnesio para obtener sales de difícil disolución, los llamados oxicluros/sulfatos de magnesio. Estos aglutinantes, no obstante, son asignados al grupo

de los aglutinantes químicos y, por lo tanto, no representan aglutinantes hidráulicos. Aglutinantes de magnesia de este tipo liberan vapores altamente corrosivos (HCl/SO₂) en caso de aplicarlos a altas temperaturas.

Otra posibilidad del aglutinamiento libre de cemento consiste en el uso de alúmina hidratable, la rho-alúmina. Este aglutinante también presenta sólo baja resistencia a temperatura ambiente. El tratamiento de hormigones refractarios en los cuales se usa rho-alúmina como aglutinante hidráulico es más crítico que los hormigones unidos con cemento puesto que el agua químicamente enlazada se libera en un intervalo de temperaturas comparativamente muy estrecho alrededor de 150 °C. Además, después de la deshidratación ocurre una fuerte pérdida de estabilidad, a aproximadamente 1000 °C. Sólo por encima de temperaturas de 1250 °C se incrementa mucho la estabilidad mediante una incipiente sinterización de la fase de aglutinamiento de la alúmina. La rho-alúmina es una modificación de transición del óxido de aluminio. El área específica de rho-alúmina comercialmente disponible se encuentra en >200 m²/g. Esta área altamente específica dificulta la dispersión y, por lo tanto, la capacidad de tratamiento de hormigones recién hechos que contienen rho-alúmina en calidad de aglutinantes. El mecanismo de fraguado se basa en que la rho-alúmina reacciona con agua a temperatura ambiente y forma un gel de hidróxido de aluminio que se solidifica en el transcurso de la otra reacción. En contraste con los hidratos del cemento, por ejemplo, que se precipitan como cristales finos y confieren una alta permeabilidad al hormigón, el gel solidificado de la rho-alúmina forma una estructura densa que obstaculiza el secado del hormigón. Si no se presta atención a esta propiedad de la rho-alúmina y al rápido calentamiento del hormigón refractario a temperaturas de 200-400°C, los hormigones aglutinados con rho-alúmina tienden a la ruptura. En un primer calentamiento de un hormigón a una temperatura por encima de 1000 °C, la rho-alúmina y todos los productos de hidratación y deshidratación provenientes de la misma se transforman en alfa-óxido de aluminio. Esta transformación de fase se asocia con una contracción de volumen y, dependiendo de la estructura del grano del hormigón, conduce una contracción macroscópica del componente o al revestimiento o al aumento de la porosidad. Mientras que el primer efecto puede conducir al desgarro o incluso a la desaparición de un revestimiento, el segundo efecto da lugar a un empeoramiento de la resistencia a la corrosión.

A pesar de esto, los hormigones con aglutinamiento de rho-alúmina son superiores respecto a la resistencia a la corrosión y resistencia a la alta temperatura frente a aquellos que tienen aglutinamiento de cemento. La razón de esto es la ausencia de óxido de calcio.

En la publicación EP 0839 775 A1 se describen productos refractarios, libres de óxido de calcio, aglutinados (que fraguan) de modo, los cuales incluyen tanto rho-alúmina, como también óxido de magnesio. El óxido de magnesio se emplea como calidad de DBM (Dead burned Magnesia) (magnesia calcinada a muerte) (no reactiva). Los contenidos en el hormigón se encuentran en 4-16 %. Mediante la combinación de rho-alúmina con óxido de magnesio se mejora la estabilidad en comparación con los hormigones que tienen aglutinamiento de rho-alúmina pura, se acelera el fraguado y se incrementa la demanda de agua, aunque permanecen las desventajas por el uso de rho-alúmina como, por ejemplo, la contracción del volumen y la tendencia a romperse debido a la baja permeabilidad.

Souza et al., Systematic Analysis of MgO hydration effects on alumina-magnesia refractory castables, Ceramic International, 38, **2012**, 3969 a 3976, describe el fraguado hidráulico de un hormigón de corindón licuado, reforzado con DBM ("Dead Burned Magnesia" - óxido de magnesio calcinado a muerte), en cuyo caso la hidratación del óxido de magnesio conduce a la formación de grietas en los hormigones. Esta formación de grietas se impide usando óxido de magnesio con impurezas de SiO₂ o añadiendo microsilíce.

Salamao et al., A Novel Magnesia Based Binder (MBB) for Refractory Castables, Ceramic Monographs 2.6.9, Supplement to Inter-ceram, **2011**, 1 a 4, describe igualmente aglutinantes a base de magnesia para la preparación de composiciones refractarias que pueden fundirse. Para este propósito se requieren cantidades comparativamente grandes de magnesia para lograr el fraguado. El fraguado se efectúa en este caso a 50 °C y alrededor de 100 % de humedad relativa del aire.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un sistema aglutinante hidráulico para aplicar en materiales refractarios, el cual no muestre las desventajas de los sistemas aglutinantes ya conocidos. Principalmente debe proporcionarse un sistema aglutinante hidráulico que tenga buenas propiedades mecánicas, así como tiempos de fraguado controlables a temperatura ambiente. Además, un sistema aglutinante de este tipo también debe tener una alta permeabilidad del hormigón fraguado y, por lo tanto, buenas propiedades de secado y caracterizarse porque puede no contiene modificaciones de transición del óxido de aluminio que puedan experimentar una contracción de volumen al convertirse en alfa-óxido de aluminio, ni óxido de calcio.

El objetivo se logra por medio de un sistema aglutinante hidráulico para la aplicación en materiales refractarios, el cual contiene

a) del 90,0 al 99,99 % en peso de al menos un óxido de aluminio calcinado A con un tamaño medio de partícula de 0,3 a 25,0 µm y un área de superficie BET de 0,5 a 30,0 m²/g; y

b) del 0,01 al 10,0 % en peso de al menos un componente B, seleccionado del grupo que se compone de hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, así como sus hidratos, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio y óxido de bario;

en cuyo caso las respectivas partes en peso se refieren a la cantidad total sistema aglutinante hidráulico.

Ahora se ha encontrado de manera sorprendente que añadiendo pequeñas cantidades de al menos un componente B se provoca una reacción de fraguado del al menos un óxido de aluminio calcinado A con agua. Además, se ha encontrado que el fraguado ya puede efectuarse a temperatura ambiente. La reacción de fraguado ocurre sin añadir cemento. Además, el fraguado ocurre sin añadir óxido de aluminio calcinado con un área de superficie específica > 30 m²/g tal como, por ejemplo, rho-alúmina.

5

Por consiguiente, el sistema aglutinante hidráulico según la invención no contiene cemento. Igualmente se prefiere que el sistema aglutinante hidráulico según la invención no contenga óxido de aluminio calcinado con un área superficie específica > 30 m²/g.

10 El hormigón refractario que se prepara usando el sistema aglutinante hidráulico según la invención presenta al menos una consistencia comparable, un tiempo de fraguado comparable, una estabilidad comparable y una estabilidad alta temperatura comparable a la del hormigón hidráulico que había sido preparado usando un sistema aglutinante hidráulico según el estado de la técnica tal como, por ejemplo, cemento o rho-alúmina.

15 El hormigón refractario que se prepara usando el sistema aglutinante hidráulico de la invención puede tener principalmente una contracción más pequeña al calcinarse en comparación con el hormigón refractario que había sido preparado usando un sistema aglutinante hidráulico según el estado de la técnica, tal como cemento o rho-alúmina, por ejemplo.

20 El hormigón refractario que se prepara usando el sistema aglutinante hidráulico según la invención también puede tener un mejor comportamiento de secado y una resistencia mejor a la corrosión y a la infiltración en comparación con el hormigón refractario que había sido preparado usando un sistema aglutinante hidráulico según el estado de la técnica como cemento o rho-alúmina, por ejemplo.

25 En tanto no se indique explícitamente algo diferente, los tamaños de partícula expuestos son tamaños de partícula D₅₀. Para el tamaño indicado se aplica que el 50 % de todas las partículas es más grande y el 50 % de todas las partículas es más pequeño. La determinación de los tamaños de partícula se efectúa preferiblemente por medio de granulometría de láser según ISO 13320.

La determinación del área de superficie específica se efectuó mediante adsorción de nitrógeno (BET) según DIN ISO 9277.

Óxido de aluminio calcinado A

30 El sistema aglutinante hidráulico de la invención contiene 90,0 a 99,99 % en peso, preferiblemente 95,0 a 99,9 % en peso, preferiblemente 96,0 a 99,8 % en peso, preferiblemente 97,0 a 99,7 % en peso, preferiblemente 98,0 a 99,5 % en peso de al menos un óxido de aluminio calcinado A. En tal caso, el al menos un óxido de aluminio calcinado A tiene un tamaño medio de partícula de 0,3 a 25,0 μm y un área de superficie específica BET de 0,5 a 30,0 m²/g. El sistema aglutinante hidráulico de la invención puede poseer uno, dos, tres, cuatro o más óxidos de aluminio calcinados A con las propiedades antes indicadas.

35 El al menos un óxido de aluminio calcinado A puede obtenerse mediante procedimientos corrientes para el experto en la materia. Por ejemplo, el al menos un óxido de aluminio calcinado A puede obtenerse a partir de un hidróxido de aluminio, usual en el comercio, preparado en un procedimiento de Bayer, mediante tratamiento térmico (calcinación) y moliendo a continuación.

40 La calcinación puede efectuarse, entre otras, a temperaturas de 1200 a 1800 °C en un crisol de óxido de aluminio o en un horno giratorio calentado con gas. La molienda subsiguiente puede realizarse, por ejemplo, en un molino planetario de bolas, pero también puede efectuarse en cualquier otro molino industrial como, por ejemplo, molinos de bolas mojadas y secas, molinos con agitación y de attritor, molinos de hendidura anular o molinos de chorro.

Preferiblemente, el al menos un óxido de aluminio calcinado A en el sistema aglutinante hidráulico de la invención es

45 a) al menos un óxido de aluminio calcinado A1 con un tamaño medio de partícula de 1,8 a 8,0 μm, preferiblemente 1,9 a 6,5 μm, de modo particularmente preferible 2,0 a 4,5 μm, y un área de superficie específica BET de 0,5 a 2,0 m²/g, preferiblemente 0,75 a 1,5 m²/g; o

b) al menos un óxido de aluminio calcinado A2 con un tamaño medio de partícula de 0,3 a 1,7 μm, preferiblemente 0,5 a 1,5 μm, preferiblemente 0,6 a 1,2 μm, y un área de superficie específica BET de 2,0 a 10,0 m²/g, preferiblemente 4,0 a 8,0 m²/g.

50 En una forma preferida de realización, la invención se refiere a un sistema aglutinante hidráulico que contiene al menos dos óxidos de aluminio calcinados A diferentes. Igualmente, puede tratarse de exactamente dos óxidos de aluminio calcinados A diferentes.

Principalmente, en este caso puede tratarse de los dos óxidos de aluminio A1 y A2 descritos antes. Por consiguiente, el sistema aglutinante hidráulico contiene preferiblemente

5 a) al menos un óxido de aluminio calcinado A1 con un tamaño medio de partícula de 1,8 a 8,0 μm , preferiblemente 1,9 a 6,5 μm , de modo particularmente preferible 2,0 a 4,5 μm , y un área de superficie específica BET de 0,5 a 2,0 m^2/g , preferiblemente 0,75 a 1,5 m^2/g ; y

b) al menos un óxido de aluminio calcinado A2 con un tamaño medio de partícula de 0,3 a 1,7 μm , preferiblemente 0,5 a 1,5 μm , preferiblemente 0,6 a 1,2 μm , y un área de superficie específica BET de 2,0 a 10,0 m^2/g , preferiblemente 4,0 a 8,0 m^2/g .

10 La proporción de las fracciones en peso de los óxidos de aluminio calcinados A1 y A2 en el sistema aglutinante hidráulico se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,1 : 9 a 9 : 0,1; preferiblemente 1 : 4 a 4 : 1, preferiblemente 1 : 3 a 3 : 1 y de modo particularmente preferible 1 : 2 a 2 : 1.

En otra forma preferida de realización, la proporción de las fracciones en peso de los óxidos de aluminio calcinados A1 y A2 en el sistema aglutinante hidráulico es de 1:1.

El al menos un óxido de aluminio calcinado A puede estar presente en forma recubierto o no recubierto.

15 En una forma preferida de realización, el al menos un óxido de aluminio calcinado A es recubierto. Si se encuentran presentes varios óxidos de aluminio, estos pueden ser no recubiertos o recubiertos, respectivamente, de manera independiente unos de otros. Además, cada óxido de aluminio, por su cuenta, puede estar presente tanto recubierto como también no recubierto. Si se encuentran presentes, por ejemplo, dos óxidos de aluminio, tal como los óxidos de aluminio A1 y A2 designados antes, entonces ambos pueden ser recubiertos o no recubiertos. Además, sólo un
20 óxido de aluminio puede ser recubierto. Por lo tanto, es posible que A1 y A2 sean no recubiertos. También, A1 puede ser recubierto y A2 puede ser no recubierto. Además, A1 puede ser no recubierto y A2 puede ser recubierto. Finalmente, ambos, A1 y A2, pueden ser recubiertos. Siempre que se encuentren presentes varios óxidos de aluminio, estos son todos preferiblemente recubiertos o no recubiertos.

25 Medios adecuados de recubrimiento son, por ejemplo, ácido fosfórico y sus sales; preferiblemente, el agente de recubrimiento es ácido fosfórico. Mediante el recubrimiento la superficie del al menos un óxido de aluminio calcinado A puede activarse adicionalmente.

30 Preferiblemente, el recubrimiento del al menos un óxido de aluminio calcinado A se efectúa mezclando el óxido de aluminio con ácido fosfórico diluido, en cuyo caso el óxido fosfórico presenta una concentración de 0,1 a 1,0 % en peso, preferiblemente 0,3 a 0,8 % en peso, y secando a continuación la mezcla. Las cantidades del al menos un óxido de aluminio calcinado y del ácido fosfórico diluido se seleccionan preferiblemente de manera tal que se empleen 0,0001 a 0,003 g de ácido fosfórico /g de óxido de aluminio A. el secado se efectúa preferiblemente a una temperatura de 100 a 150 °C.

En una forma preferida de realización, el sistema aglutinante de la invención contiene al menos un óxido de aluminio A recubierto, el cual es preferiblemente A1 o A2.

35 En otra forma preferida de realización, el sistema aglutinante hidráulico contiene al menos dos óxidos de aluminio A recubiertos, en cuyo caso preferiblemente uno es A1 y el otro es A2.

Además, el sistema aglutinante hidráulico contiene preferiblemente óxido de aluminio A1 recubierto y no recubierto y óxido de aluminio A2 recubierto y no recubierto.

40 Además, el sistema aglutinante hidráulico contiene preferiblemente el óxido de aluminio A1 recubierto o no recubierto y óxido de aluminio A2 recubierto o no recubierto.

Además, el sistema aglutinante hidráulico contiene preferiblemente óxido de aluminio A1 recubierto y no recubierto y óxido de aluminio A2 recubierto y no recubierto.

Además, el sistema aglutinante hidráulico contiene preferiblemente óxido de aluminio A1 recubierto o no recubierto y óxido de aluminio A2 recubierto y no recubierto.

45 En otra forma preferida de realización, el sistema aglutinante hidráulico contiene de manera adicional a las combinaciones expuestas de A1 y/o A2 recubiertos/no recubiertos, al menos otro óxido de aluminio calcinado A; el al menos otro óxido de aluminio A es un óxido de aluminio calcinado A que no es A1 o A2 y el cual es recubierto o no recubierto.

Componente B

50 El sistema aglutinante hidráulico de la invención contiene además 0,01 a 10,0 % en peso, preferiblemente 0,05 a 4,95 % en peso, preferiblemente 0,1 a 3,9 % en peso, preferiblemente 0,15 a 2,85 % en peso, de modo particularmente preferible 0,3 a 1,8 % en peso de al menos un componente B, seleccionado del grupo que se

compone de hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, así como sus hidratos, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio y óxido de bario.

5 Si como componente B se emplea un hidrato de hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio o hidróxido de bario, los datos de las fracciones en peso del al menos un componente B en el sistema aglutinante de la invención se refieren respectivamente a las fracciones en peso del hidróxido correspondiente libre de hidrato en el sistema aglutinante.

El componente B es un componente que induce al menos un óxido de aluminio calcinado A a experimentar una reacción de fraguado o conjuntamente con el al menos un óxido de aluminio calcinado A y agua produce una reacción hidráulica.

10 Preferiblemente, el al menos un componente B se selecciona del grupo que se compone de hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, sus hidratos y óxido de magnesio.

15 Además, el al menos un componente B se selecciona preferiblemente del grupo que se compone de óxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidratos de hidróxido de estroncio e hidratos de hidróxido de bario. Los hidratos de hidróxido de estroncio e hidróxido de bario son preferiblemente hidróxido de estroncio-8-hidrato e hidróxido de bario-8-hidrato.

El componente B tiene preferiblemente un tamaño medio de partícula de 1,0 a 20,0 μm y un área de superficie específica BET de 0,5 a 50,0 m^2/g , preferiblemente 0,5 a 25,0 m^2/g .

20 En una forma preferida de realización, el al menos un componente B es un óxido de magnesio. El óxido de magnesio tiene preferiblemente un tamaño medio de partícula de 1,0 a 10,0 μm , preferiblemente 1,5 a 7,0 μm , preferiblemente 2,0 a 5,0 μm , y un área de superficie específica BET de 5,0 a 20,0 m^2/g , preferiblemente 10,0 a 18,0 m^2/g , preferiblemente 13,0 a 17,0 m^2/g .

25 En otra forma preferida de realización, el al menos un componente B es un hidróxido de calcio o sus hidratos, de modo principal preferiblemente un hidróxido de calcio. El hidróxido de calcio presenta preferiblemente un tamaño medio de partícula de 1,0 a 10,0 μm , preferiblemente 1,5 a 7,0 μm , preferiblemente 2,0 a 5,0 μm y un área de superficie específica BET de 5,0 a 20,0 m^2/g , preferiblemente 8,0 a 18,0 m^2/g , preferiblemente 11,0 a 15,0 m^2/g .

30 En otra forma preferida de realización, el al menos un componente B es un hidróxido de estroncio o sus hidratos; de manera principalmente preferible se trata de sus hidratos. El hidróxido de estroncio o sus hidratos tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula de 5,0 a 20,0 μm , preferiblemente 9,0 a 17,0 μm , preferiblemente 11,0 a 15,0 μm y un área de superficie específica BET de 1,0 a 13,0 m^2/g , preferiblemente 2,0 a 10,0 m^2/g , preferiblemente 3,0 a 7,0 m^2/g .

En otra forma preferida de realización, el al menos un componente B es un hidróxido de bario o sus hidratos, principalmente sus hidratos. El hidróxido de bario o sus hidratos tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula de 5,0 a 20,0 μm , preferiblemente 9,0 a 17,0 μm , preferiblemente 11,0 a 14,0 μm y un área de superficie específica BET de 1,0 a 15,0 m^2/g , preferiblemente 2,0 a 12,0 m^2/g , preferiblemente 6,0 a 10,0 m^2/g .

35 Licuefactor C

El sistema aglutinante hidráulico de la invención puede contener además 0,05 a 4,95 % en peso, preferiblemente 0,1 a 3,9 % en peso, preferiblemente 0,15 a 2,85 % en peso, de modo particularmente preferible 0,2 a 1,7 % en peso de al menos un licuefactor C.

40 En el contexto de la presente invención, los licuefactores son sustancias que podrían servir para mejorar las propiedades de tratamiento del sistema aglutinante hidráulico de la invención. Sustancias de este tipo tienen con frecuencia propiedades tensioactivas o que incluyen el valor de pH.

Añadiendo un licuefactor puede mejorarse la capacidad de tratamiento a un contenido constante de agua y/o a una capacidad de tratamiento constante puede reducirse la cantidad de agua empleada, por lo cual se incrementa la estabilidad del material refractario obtenido.

45 Licuefactores C adecuados para el sistema aglutinante hidráulico de la invención son conocidos en términos generales por el experto en la materia. Licuefactores adecuados son, entre otros, sulfonatos de lignina, ácido lignina-sulfonato; sulfonatos de naftalina, sulfatos de melamina-formaldehído; ácidos policarboxílicos, por ejemplo, homopolímeros de poli(ácido acrílico), homopolímeros de poli(ácido metacrílico), copolímeros de poli(ácido acrílico)-poli(ácido metacrílico) o copolímeros de poli(ácido acrílico)-ácido maleico, así como sus sales; poliacrilatos; poli(ácidos carboxílicos) modificados, por ejemplo éteres de ácidos policarboxílicos (PCE) con cadenas laterales cortas o largas que pueden obtenerse, por ejemplo, como CASTAMENT FS 10 (BASF SE), CASTAMENT FS 20 (BASF SE), VISCOCRETE 225P (Sika Deutschland GmbH), éteres de poli(ácido acrílico); copolímeros de estireno-ácido maleico; ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido cítrico o ácido tartárico así como sus sales; ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido oxálico, ácido fórmico o ácido acético así como sus sales. Además, son adecuados

ácidos inorgánicos como, por ejemplo, ácido bórico, ácido fosfórico, ácido amidosulfónico, ácidos silícicos, así como sus sales; y poli-ácidos, por ejemplo, silicatos o polifosfatos. Obviamente también son adecuadas mezclas de dos o de más de los licuefactores C listados.

5 De modo particularmente preferible, el al menos un licuefactor C es ácido cítrico o sus sales. Preferiblemente se trata de sales alcalinas del ácido cítrico; más preferiblemente se trata de citrato de tri-litio o tri-sódico.

De modo principalmente preferible el al menos un licuefactor C es citrato trisódico.

En una forma preferida de realización, el aglutinante hidráulico de la invención no contiene más de un licuefactor C.

10 En otra forma preferida de realización, el sistema aglutinante de la invención no contiene más de un licuefactor C. Si en el sistema aglutinante de la invención se encuentra contenido más de un licuefactor C, se presenta preferiblemente una combinación de ácido cítrico o sus sales y un ácido policarboxílico modificado, preferiblemente un éter de ácido policarboxílico (PCE), así como opcionalmente otros licuefactores C.

En una forma preferida de realización de la invención, el sistema aglutinante hidráulico se compone solamente de los componentes A, B y C.

15 El sistema aglutinante hidráulico de la invención puede contener otros aditivos además de un licuefactor C. Estos son aditivos habituales, corrientes para el experto en el campo de los aglutinantes hidráulicos y de las composiciones que contienen aglutinantes, por ejemplo, estabilizantes, formadores de poros de aire, acelerantes de solidificación, acelerantes de curado, retardantes o sellantes.

En una forma preferida de realización, el sistema aglutinante hidráulico de la invención se presenta, al menos parcialmente en una forma premezclada de los componentes allí contenidos.

20 En conexión con esto, la expresión "al menos parcialmente" significa que al menos dos, pero no todos los componentes del sistema aglutinante hidráulico, se proporcionan en forma ya premezclada y/o que en cada caso se proporciona sólo una cierta fracción en peso de los componentes individuales en forma ya premezclada.

25 Pero también es posible proporcionar el al menos un óxido de aluminio calcinado A, el al menos un componente B, opcionalmente el al menos un licuefactor C así como opcionalmente otros componentes del sistema aglutinante hidráulico en forma separada.

Sin embargo, de modo particularmente preferible, el sistema aglutinante se proporciona ya como una mezcla que contiene todas las cantidades del al menos un óxido de aluminio calcinado A, del al menos un componente B, opcionalmente del al menos un licuefactor C así como de opcionalmente otros componentes.

Procedimiento para la preparación del sistema aglutinante hidráulico

30 La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación del sistema aglutinante hidráulico de la invención.

Por consiguiente, se ha proporcionado un procedimiento para la preparación del sistema aglutinante hidráulico según la invención, el cual contiene el paso de:

a) mezclar

35 - 90,0 a 99,99 % en peso de al menos un óxido de aluminio calcinado A con un tamaño medio de partícula de 0,3 a 25,0 μm y un área de superficie BET de 0,5 a 30,0 m^2/g ; con

- 0,01 a 10,0 % en peso de al menos un componente B que se selecciona del grupo que se compone de hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, así como de sus hidratos, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio y óxido de bario;

40 en cuyo caso las respectivas fracciones en peso se refieren a la cantidad total del sistema aglutinante hidráulico.

Con referencia al procedimiento para la preparación del sistema aglutinante hidráulico aplican las formas preferidas de realización que fueron nombradas antes en conexión con el sistema aglutinante hidráulico de la invención.

En una forma preferida de realización, durante o después del paso a) del procedimiento se añaden 0,05 a 4,95 % en peso de al menos un licuefactor C.

45 La mezcla del al menos un óxido de aluminio A con al menos un componente B y opcionalmente al menos un licuefactor C puede efectuarse de cualquier manera conocida por el experto en la materia, en cuyo caso los componentes A, B y opcionalmente C pueden añadirse en cualquier secuencia.

En una forma preferida de realización, la mezcla del al menos un óxido de aluminio calcinado A con el al menos un componente B, así como opcionalmente con al menos un licuefactor C se efectúa en el paso a) moliendo conjuntamente (co- molienda).

5 Mediante la co-molienda del al menos un óxido de aluminio A con el al menos un componente B puede abreviarse el tiempo de fraguado del sistema aglutinante hidráulico y puede influirse positivamente en su fuerza de aglutinamiento.

En una forma de realización, la adición del al menos un licuefactor C se efectúa durante el paso a).

En otra forma de realización, la adición del al menos un licuefactor C se efectúa después del paso a).

10 La molienda del al menos un óxido de aluminio A con el al menos un componente B y opcionalmente con al menos un licuefactor C puede efectuarse mediante cualquier manera conocida por el experto en la materia, por ejemplo en molinos planetarios de bolas y otros molinos industriales tales como, por ejemplo, polímeros de bolas secas, molinos con agitación y attritor, molinos de rendija anular o molinos de chorro. En tal caso, la adición de los componentes individuales A, B y opcionalmente C puede efectuarse en cualquier secuencia.

Preferiblemente, la molienda se efectúa de manera anhidra.

Uso del sistema aglutinante hidráulico

15 El sistema aglutinante hidráulico de la invención es adecuado particularmente para la preparación de materiales refractarios y materiales de cerámica fina.

El sistema aglutinante hidráulico se usa preferiblemente para la preparación de materiales refractarios. Éstos pueden ser, por ejemplo, composiciones para compactación, hormigones de vibración u hormigones de flujo libre.

20 En tal caso los materiales refractarios contienen entre 5 y 70 % en peso, preferiblemente 15 a 50 % en peso, de modo particularmente preferible 20 a 40 % en peso del sistema aglutinante hidráulico de la invención, respecto de la suma de todos los componentes en los materiales refractarios.

25 El sistema aglutinante hidráulico de la invención también es adecuado para la preparación de objetos cerámicos opcionalmente refractarios hechos de óxido de aluminio de partículas finas u opcionalmente de materiales cerámicos finos refractarios con fracciones de óxido de aluminio, en cuyo caso el moldeo es particularmente adecuado mediante fundición a la barbotina o moldeo por inyección.

En tal caso, los objetos cerámicos o materiales cerámicos finos también pueden componerse sólo del sistema aglutinante hidráulico.

Preferiblemente, los objetos cerámicos o materiales cerámicos finos son refractarios.

30 La preparación de los materiales refractarios puede efectuarse mediante todos los procedimientos corrientes para el experto en la materia.

Por ejemplo, primero pueden agitarse con agua los componentes gruesos de la composición refractaria y a continuación puede añadirse el aglutinante hidráulico de la invención en forma premezclada. Además, del sistema aglutinante hidráulico en forma premezclada y de agua puede prepararse una composición homogénea que a continuación se mezcla con los respectivos componentes gruesos.

35 También es posible añadir los componentes A, B, opcionalmente C, así como opcionalmente otros componentes del sistema aglutinante hidráulico de manera individual a los componentes gruesos de la composición refractaria.

40 Por ejemplo, primero puede mezclarse agua, opcionalmente con al menos un C y a continuación agregarse a una mezcla de los componentes A y B, así como los componentes gruesos. Los componentes A, B y los componentes gruesos son premezclados secos entre sí en este caso preferiblemente antes de la adición del agua, que opcionalmente contiene al menos un licuefactor C.

Además, es posible primero mezclar al menos un óxido de aluminio calcinado A y opcionalmente al menos un licuefactor C con agua, añadir esta mezcla a los componentes gruesos y a continuación agregarse al menos un componente B.

45 Los componentes individuales del sistema aglutinante hidráulico se emplean, no obstante, en una forma ya premezclada que contiene toda la cantidad del al menos un óxido de aluminio calcinado A, del al menos un componente B, opcionalmente del al menos un licuefactor C así como opcionalmente de otros componentes.

El tiempo de fraguado de las composiciones refractarias puede controlarse seleccionando los respectivos componentes A, B y opcionalmente C. de esta manera pueden lograrse tiempos de fraguado en un intervalo de 1 minuto a 20 horas.

50 Los siguientes ejemplos deben ilustrar más detalladamente la invención.

A menos que se indique algo diferente de modo explícito, los tamaños de partícula indicados son tamaños medio de partícula D_{50} . Para el valor indicado, 50 % de todas las partículas son más grandes y 50 % de todas las partículas son más pequeñas. La determinación de los tamaños de partícula se efectuó por medio de granulometría de láser según ISO 13320.

- 5 La determinación del área de superficie específica se efectuó mediante adsorción de nitrógeno (BET) según DIN ISO 9277.

El tiempo de fraguado fue determinado según EN 196 (ensayo Vicat), la determinación de la estabilidad ante la compresión en frío se efectuó según EN 1402.

A) Preparación de los materiales iniciales

- 10 La preparación de los materiales iniciales AO1 a AO3 se efectuó a partir de hidróxido de aluminio comercial del procedimiento Bayer con un tamaño medio de partícula de 80 μm y una pureza técnica de $\text{Al}(\text{OH})_3 > 99 \%$ (que puede obtenerse, por ejemplo, de la compañía Aluminiumoxid Stade, Stade).

1. Preparación de óxido de aluminio AO1

Calcinación:

- 15 El tratamiento térmico del hidróxido de aluminio se efectuó en un horno calentado eléctricamente de la compañía Nabertherm; como recipiente de calcinación se empleó un crisol de óxido de aluminio con un volumen de aproximadamente 2 L. La calcinación fue realizada durante cuatro horas a una temperatura de 1300 °C.

Molienda:

- 20 La molienda del producto de calcinación se efectuó en un molino planetario de bolas PM 100 de la compañía Retsch. En tal caso, se molieron 60 g de material calcinado durante 20 minutos usando 200 g de bolas de molienda de óxido de aluminio (diámetro 0,5 - 1 cm).

El óxido de aluminio resultante presentó un área de superficie específica BET de 7,0 m^2/g y un tamaño medio de partícula de 0,8 μm . La pureza se encontró en 99,6 % de Al_2O_3 . El contenido de α -corindón se encontró en $> 90 \%$.

2. Preparación de óxido de aluminio AO2

- 25 Calcinación:

El tratamiento térmico del hidróxido de aluminio se efectuó en un horno calentado eléctricamente desde la compañía Nabertherm; como recipiente de calcinación fue empleado un crisol de óxido de aluminio con un volumen de aproximadamente 2 L. La calcinación fue realizada durante cuatro horas a una temperatura de calcinación de 1650 °C.

- 30 Molienda:

La molienda del producto calcinado se efectuó en un molino planetario de bolas PM 100 de la compañía Retsch. En tal caso fueron molidos 60 g de material calcinado con 200 g de bolas de molienda del óxido de aluminio (diámetro 0,5 - 1 cm) durante cinco minutos.

- 35 El óxido de aluminio resultante presentó un área de superficie específica BET de 1,0 m^2/g y un tamaño medio de partícula de 4,0 μm . La pureza se encontró en 99,6 % de Al_2O_3 . El contenido de α -corindón se encontró en $> 90 \%$.

3. Preparación de óxido de aluminio AO3

Calcinación:

- 40 El tratamiento térmico del hidróxido de aluminio se efectuó en un horno calentado eléctricamente de la compañía Nabertherm, y como recipiente de calcinación se empleó un crisol de óxido de aluminio con un volumen de aproximadamente 2 L. La calcinación fue realizada durante cuatro horas a una temperatura de calcinación de 1650 °C.

Molienda:

- 45 La molienda del producto de calcinación se efectuó en un molino planetario de bolas PM 100 de la compañía Retsch. En tal caso fueron molidos 60 g de material calcinado con 200 g de bolas de molienda de óxido de aluminio (diámetro 0,5 - 1 cm) durante 10 minutos.

El óxido de aluminio resultante presentó un área de superficie específica BET de 1,7 m^2/g y un tamaño medio de partícula de 2,0 μm . La pureza se encontró en 99,6 % de Al_2O_3 . El contenido de α -corindón se encontró en $> 90 \%$.

B) Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1: Comportamiento de fraguado de una composición base de partícula fina de alúmina calcinada

Tabla 1: Composición de la composición base de partícula fina

Composición de la composición base [% en peso]	Componentes
84,30	Sistema aglutinante según tabla 2
15,70	Agua de amasado

Tabla 2: Composición del sistema aglutinante hidráulico

Composición de aglutinante [% en peso]	Componentes		Tamaño de partícula D ₅₀	Área de superficie específica BET [m ² /g]
99,64	A	AO1	0,8 µm	7,0
0,28	B	Óxido de magnesio ¹	3,0 µm	16,3
0,07	C	Sistema de licuefacción ²	0,8 µm	7,0
¹ calcinado de modo cáustico, compañía Nedmag, Países Bajos ² sistema de licuefacción (72 % ácido cítrico, 28 % ácido acético; ambos de calidad reactivos Merck)				

5 Realización del experimento

La alúmina calcinada fue convertida en un polvo en emulsión añadiendo óxido de magnesio, el sistema de licuefacción y agua y mezclando intensamente. La mezcla lista fue moldeada en moldes plásticos y fue almacenada en un recipiente cerrado durante 27 horas a temperatura ambiente. El tiempo de fraguado de la mezcla fue determinado por medio del ensayo Vicat. En los especímenes de prueba fraguados y desmoldados (46x46mm) se determinó la densidad aparente (a partir del peso y del volumen del espécimen de prueba) y la estabilidad ante compresión en frío. Los resultados logrados se recopilan en la tabla 3.

10

Tabla 3: Comportamiento de fraguado de la composición base de partículas finas con óxido de magnesio

Tiempo de fraguado [min]	Densidad aparente [g/cm ³]	Estabilidad a compresión en frío [N/mm ²]
120	2,19	2,0

Los especímenes de prueba desmoldados fueron calcinados a 1625 °C durante 3 horas. La tabla 4 muestra las propiedades de la cerámica de óxido de aluminio sinterizada.

15 Tabla 4: Propiedades de la cerámica de óxido de aluminio sinterizada

Contracción al secar (110°C)	Contracción al sinterizar (1625°C)	Densidad de sinterizado (1625°C)
1,46 %	14,95 %	3,57g/cm ³

Ejemplo 2: Influencia de la cantidad de óxido de magnesio en el fraguado de un hormigón de corindón

Tabla 5: Composición del hormigón de corindón que fluye por sí mismo

Composición hormigón [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D ₅₀
----------------------------------	-------------	-------------------------------------

39,0	Corindón sinterizado T60 ¹	1 -3 µm
------	---------------------------------------	---------

(continuación)

Composición hormigón [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D50
7,8	Corindón sinterizado T60 ¹	0,5-1 µm
15,0	Corindón sinterizado T60 ¹	< 0,5
8,86	Corindón sinterizado T60 ¹	< 45 µm
23,45	Sistema aglutinante según tabla 6	-
5,63 -5,65	Agua de amasado	-

¹ Compañía Almatís GmbH, Alemania

Tabla 6: Composición del sistema aglutinante hidráulico

Composición Aglutinante [% en peso]	Componentes		Tamaño de partícula D ₅₀	área de superficie específica BET [m ² /g]
9,08	A	AO1	0,8 µm	7,0
90,26 -88,70	A	AO2	4,0 µm	1,0
0,08 -2,00	B	Óxido de magnesio ²	3,0 µm	16,3
Composición Aglutinante [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D ₅₀	área de superficie específica BET [m ² /g]	
0,21	C	Sistema de licuefacción ³	0,8 µm	7,0

² calcinado de modo cáustico, compañía Nedmag, Países Bajos

³ Citrato trisódico, calidad reactivo

Realización del experimento

5 De las alúminas calcinadas fue producido primero un polvo en emulsión homogéneo añadiendo el sistema de licuefacción y el agua de amasado. Éste fue mezclado a continuación con las partículas sinterizadas de corindón. A continuación, se efectuó la adición del óxido de magnesio. La mezcla de hormigón terminada fue moldeada en moldes plásticos y fue almacenada en un recipiente cerrado durante 27 horas a temperatura ambiente. El tiempo de fraguado de la mezcla fue determinado con ayuda del ensayo Vicat. En los especímenes de prueba (46x46mm) 10 fraguados y desmoldados se determinó la estabilidad a compresión en frío. Los resultados pueden tomarse de la tabla 7.

Tabla 7: Influencia de la cantidad de óxido de magnesio en el fraguado de un hormigón de corindón

Óxido de magnesio en hormigón / en aglutinante [% en peso]	Tiempo de fraguado [min]	Estabilidad a compresión en frío [N/mm ²]
0,02 / 0,08	5500	1,0
0,06 / 0,26	1500	5,8
0,24 / 1,02	960	7,3
0,35 / 1,49	490	6,4

0,47 / 2,00	210	7,7
-------------	-----	-----

Pudo mostrarse que incluso la adición de una pequeña cantidad de óxido de magnesio provocaba un fraguado del hormigón de corindón. Además, pudo mostrarse que el tiempo de fraguado y estabilidad a compresión en frío de los especímenes de prueba fraguados podían ajustarse mediante la cantidad de adición.

Ejemplo 3: Influencia del área de superficie BET del óxido de magnesio en el fraguado de un hormigón de corindón

5 Tabla 8: Composición de los hormigones de corindón que fluyen por sí mismos

Composición hormigón [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D ₅₀
38,9	Corindón sinterizado T60 ¹	1,0 -3,0 µm
7,9	Corindón sinterizado T60 ¹	0,5 -1,0 µm
14,9	Corindón sinterizado T60 ¹	< 0,5 µm
8,9	Corindón sinterizado T60 ¹	< 45 µm
23,8	Sistema aglutinante según tabla 9	-
5,6	Agua de amasado	-

¹ compañía Almatís GmbH, Alemania

Tabla 9: Composición del sistema aglutinante hidráulico

Composición aglutinante [% en peso]	Componentes		Tamaño de partícula D ₅₀	área de superficie específica BET [m ² /g]
88,3	A	AO2	4,0 µm	1,0
10,1	A	AO1	0,8 µm	7,0
0,8	B	Óxido de magnesio ²	véase tabla 6	
0,8	C	Sistema de licuefacción ³	-	-

² calcinado de modo cáustico, compañía Nedmag, Países Bajos

³ 65 a 87,5 % en peso de éter de ácido policarboxílico (PCE), 12 a 32,5 % en peso de ácido cítrico, 0,1 a 1,4 % en peso de ácido amido-sulfónico, 0,1 a 1,4 % en peso de dióxido de silicio (por ejemplo 66,7 % en peso de CASTAMENT FS 20 y 33,3 % en peso de Castament FS 10, ambos disponibles en BASF SE).

Fueron estudiados hormigones de corindón con óxido de magnesio no tratado, calentado a 600 °C y a 1000 °C. Como medida de la reactividad fue determinada el área de superficie específica por medio del procedimiento BET.

Tabla 10: Parámetros de las especies estudiadas del óxido de magnesio

Temperatura de calentamiento de óxido de magnesio	Distribución de tamaño de partículas			Área de superficie específica BET [m ² /g]
	D ₉₀ [µm]	D ₅₀ [µm]	D ₁₀ [µm]	
No calentado	11,0	3,0	0,7	16,3
600°C	11,0	3,0	0,7	14,5
1000°C	11,0	3,0	0,7	2,0

10 Realización del experimento

Del sistema de licuefacción y del agua de amasado fue preparada una solución transparente. Los otros componentes de la formulación fueron premezclados en seco primero durante un minuto; a continuación, se añadieron 2/3 de la mezcla de agua-licuefactor y se mezcló durante tres minutos. Finalmente, se añadió el resto de la mezcla de agua-licuefactor y se mezcló hasta que la composición fue capaz de fluir (aproximadamente 2 minutos).

- 5 Las mezclas de hormigón preparadas de esta manera fueron vertidas en moldes plásticos y fueron almacenadas en un recipiente cerrado 24 horas a temperatura ambiente. El tiempo de fraguado de las mezclas de hormigón fue determinado con ayuda del ensayo Vicat. Los especímenes de prueba fueron secados a 110 °C durante 24 horas. En los especímenes de prueba (46x46mm) fraguados, secados se determinó la densidad aparente (a partir del peso y el volumen del espécimen de prueba) y estabilidad a compresión en frío. Los resultados pueden tomarse de la tabla 11.

Tabla 11: Influencia del área de superficie específica del óxido de magnesio en el fraguado de un hormigón de corindón

Temperatura de calentamiento	Área de superficie específica BET [m ² /g]	Tiempo de fraguado [min]	Densidad aparente [g/cm ³]	Estabilidad a compresión en frío [N/mm ²]
No calentado	16,3	960	3,00	7,3
600°C	14,5	1560	3,03	8,3
1000°C	2,0	2760	2,94	2,5

Pudo mostrarse que el tiempo de fraguado del hormigón de corindón que fluye por sí mismo se abrevia gracias al incremento del área de superficie BET del óxido de magnesio.

- 15 Ejemplo 4: Influencia de diferentes óxidos/hidróxidos de metales alcalino-térreos en el fraguado de un hormigón de corindón

a) Óxido de magnesio

Tabla 12: Composición del hormigón de corindón que fluye por sí mismo

Composición hormigón [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D ₅₀
46,8	Corindón sinterizado T60 ¹	< 0,5 µm
47,6	Sistema aglutinante según tabla 13	-
5,6	Agua de amasado	-

¹ compañía Almatix GmbH, Alemania

Tabla 13: Composición del sistema aglutinante hidráulico

Composición aglutinante [% en peso]	Componentes		Tamaño de partícula D50	área de superficie específica BET [m ² /g]
32,4	A	AO1	0,8 µm	7,0
66,0	A	AO2	4,0 µm	1,0
1,0	B	Óxido de magnesio ¹	3,0 µm	16,3
0,6	C	Sistema de licuefacción ²	-	-

¹ compañía Nedmag, Países Bajos

² 66,7 % en peso de éter de ácido policarboxílico (PCE, por ejemplo disponible como Viscocrete 225P (Sika) y 33,3 % en peso ácido cítrico (calidad reactivo, Merck KGaA)

- 20 b) Hidróxido de calcio

Tabla 14: Composición de los hormigones de corindón que fluyen por sí mismos

Composición hormigón [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D ₅₀
46,8	Corindón sinterizado T60 ¹	< 0,5 µm

(continuación)

Composición hormigón [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D ₅₀
47,6	Sistema aglutinante según tabla 15	-
5,6	Agua de amasado	-
¹ compañía Almatris GmbH, Alemania		

Tabla 15: Composición del sistema aglutinante hidráulico

Composición Aglutinante [% en peso]	Componentes		Tamaño de partícula D ₅₀	área de superficie específica BET [m ² /g]
32,4	A	AO1	0,8 µm	7,0
65,7	A	AO2	4,0 µm	1,0
1,3	B	Hidróxido de calcio ¹	3,6 µm	13,0
0,6	C	Sistema de licuefacción ²	-	-
¹ Calidad reactivo, Nekablanc Kalkfabrik Netstal AG, Suiza				
² 66,7 % en peso de éter de ácido policarboxílico (PCE, por ejemplo disponible como Viscocrete 225P (Sika) y 33,3 % en peso de ácido cítrico (calidad reactivo, Merck KGaA)				

5 c) Hidróxido de estroncio

Tabla 16: Composición de los hormigones de corindón que fluyen por sí mismos

Composición hormigón [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D ₅₀
46,5	Corindón sinterizado T60 ¹	< 0,5 µm
47,9	Sistema aglutinante según tabla 17	-
5,6	Agua de amasado	-
¹ Compañía Almatris GmbH, Alemania		

Tabla 17: Composición del sistema aglutinante hidráulico

Composición de aglutinante [% en peso]	Componentes		Tamaño de partícula D ₅₀	área de superficie específica BET [m ² /g]
32,4	A	AO1	0,8 µm	7,0
65,8	A	AO2	4,0 µm	1,0
2,5*	B	Sr(OH) ₂ x 8 H ₂ O ¹	13,0 µm	5,0

0,6	C	Sistema de licuefacción ²	-	-
<p>* corresponde a 1,1 % en peso de Sr(OH)₂ sin hidrato</p> <p>¹ calidad reactivo</p> <p>² 66,7 % en peso de éter de ácido policarboxílico (PCE, por ejemplo disponible como Viscocrete 225P (Sika) y 33,3 % en peso de ácido cítrico (calidad reactivo (Merck)</p>				

d) Hidróxido de bario

Tabla 18: Composición de los hormigones de corindón que fluyen por sí mismos

Composición hormigón [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D ₅₀
46,5	Corindón sinterizado T60 ¹	< 0,5 µm
47,9	Sistema aglutinante según tabla 19	-
5,6	Agua de amasado	-

Tabla 19: Composición del sistema aglutinante hidráulico

Composición Aglutinante [% en peso]	Componentes		Tamaño de partícula D ₅₀	área de superficie específica BET [m ² /g]
32,4	A	AO1	0,8 µm	7,0
65,8	A	AO2	4,0 µm	1,0
2,1*	B	Ba(OH) ₂ x 8 H ₂ O ¹	12,0 µm	8,0
0,6	C	Sistema de licuefacción ²	-	-
<p>* corresponde a 1,1 % en peso de Ba(OH)₂ sin hidrato</p> <p>¹ calidad reactivo</p> <p>² 66,7 % en peso de éter de ácido policarboxílico (PCE, por ejemplo, disponible como Viscocrete 225P (Sika) y 33,3 % en peso de ácido cítrico (calidad reactivo, Merck KGaA)</p>				

Realización del experimento

- 5 A partir de las alúminas calcinadas primero se preparó un polvo en emulsión homogéneo añadiendo el sistema de licuefacción y el agua de amasado y mezclando intensamente. Éste fue mezclado a continuación con las partículas de corindón sinterizadas. A continuación, se efectuó la adición del componente de metal alcalinotérreo. Para propósitos del ensayo también se preparó una mezcla sin adición de activador. La mezcla de hormigón terminada fue vertida en moldes plásticos y fue almacenada en un recipiente cerrado durante 24 horas a temperatura ambiente. El tiempo de fraguado de la mezcla fue determinado con ayuda del ensayo Vicat. En los especímenes (46x46mm) fraguados y desmoldados se determinó la densidad aparente (a partir del peso y del volumen del espécimen de prueba) y la estabilidad a compresión en frío. Los resultados logrados se recopilan en la tabla 20.

Tabla 20: Influencia de diferentes óxidos/hidróxidos de metal alcalinotérreo en el comportamiento de fraguado de hormigones de corindón

Óxido/Hidróxido	Cantidad de adición hormigón [% en peso]	Solubilidad en H ₂ O [g/l a 20°C]	ABZ [min]	KDF [N/mm ²]	RD [g/cm ³]
MgO	0,5	0,009	1440	2,8	3,17
Ca(OH) ₂	0,6	1,7	20	2,2	3,11
Sr(OH) ₂ x 8	1,1	20,0	210	1,6	3,12

H ₂ O					
Óxido/Hidróxido	Cantidad de adición hormigón [% en peso]	Solubilidad en H ₂ O [g/l a 20°C]	ABZ [min]	KDF [N/mm ²]	RD [g/cm ³]
Ba(OH) ₂ x 8 H ₂ O	1,1	72,0	360	1,3	3,12
ABZ = Tiempo de fraguado, KDF = Estabilidad a compresión en frío, RD = Densidad aparente					

Pudo mostrarse que sin adición de un activador no se efectuó el fraguado del hormigón de corindón, pero al añadir un activador en cada caso se efectuó el fraguado. En este caso, el óxido de magnesio desarrolló la mayor fuerza de aglutinamiento (la más alta estabilidad a compresión). Con la solubilidad creciente de los óxidos/hidróxidos fue asociada una disminución de la fuerza de aglutinamiento y de la prolongación del tiempo de fraguado.

5 Ejemplo 5: Influencia de la cantidad de hidróxido de calcio en el comportamiento de fraguado del hormigón de corindón

Tabla 21: Composición de los hormigones de corindón que fluyen por sí mismos

Composición hormigón [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D ₅₀
46,58 -46,47	Corindón sinterizado T60 ¹	< 0,5 µm
46,90 -47,03	Sistema aglutinante según tabla 22	-
6,52-6,50	Agua de amasado	-
¹ compañía Almatís GmbH, Alemania		

Tabla 22: Composición del sistema aglutinante hidráulico

Composición de aglutinante [% en peso]	Componentes		Tamaño de partícula D ₅₀	área de superficie específica BET [m ² /g]
66,14 -65,81	A	AO3	2 µm	1,7
33,16 -33,00	A	AO1	0,8 µm	7,0
0,11 -0,59	B	Ca(OH) ₂ ¹	3,6 µm	13,0
0,60 -0,59	C	Sistema de licuefacción ²	-	-
¹ Nekablanc Kalkfabrik Netstal AG, Suiza				
² 65 a 87,5 % en peso de éter de ácido policarboxílico (PCE), 12 a 32,5 % en peso de ácido cítrico, 0,1 a 1,4 % en peso de ácido amido-sulfónico, 0,1 a 1,4 % en peso de dióxido de silicio (por ejemplo 66,7 % en peso de CASTAMENT FS 20 y 33,3 % en peso de Castament FS 10, ambos disponibles en BASF SE).				

Realización del experimento

- 10 A partir de las alúminas calcinadas primero se preparó un polvo en emulsión homogéneo añadiendo el sistema de licuefacción del agua de amasado y mezclando intensamente. Éste fue mezclado a continuación con las partículas de corindón sinterizadas. A continuación, se efectuó la adición del activador Ca(OH)₂. La mezcla acabada de hormigón fue vertida en moldes plásticos y almacenadas durante 24 horas a temperatura ambiente en un recipiente cerrado. El tiempo de fraguado de la mezcla fue determinado con ayuda del ensayo Vicat. En los especímenes de prueba (46x46mm) fraguados y desmoldados se caracterizó la densidad aparente (a partir del peso y el volumen del espécimen de pruebas) y la estabilidad a compresión en frío. Los resultados pueden tomarse de la tabla 23.
- 15

Tabla 23: Influencia de la cantidad de adición de Ca(OH)₂ en las propiedades de los hormigones de corindón

Ca(OH) ₂ -Cantidad de adición de hormigón [% en peso]	Tiempo de fraguado [min]	Densidad aparente [g/cm ³]	Estabilidad a compresión en frío [N/mm ²]
0,05	1500	3,08	0,9
0,09	390	3,08	1,8
0,19	45	3,01	1,8
0,23	35	3,08	2,3
0,28	10	3,03	2,2

Pudo mostrarse que incluso cantidades pequeñas de Ca(OH)₂ provocaban la solidificación del hormigón de corindón. El tiempo de fraguado y estabilidad de los especímenes de prueba fraguados pudo ajustarse mediante la cantidad de adición.

Ejemplo 6: Influencia del recubrimiento de las alúminas calcinadas

- 5 Tabla 24: Composición del hormigón de corindón que fluye por sí mismo

Composición hormigón [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D ₅₀
46,8	Corindón sinterizado T60 ¹	< 0.5 µm
47,6	Sistema aglutinante según tabla 25	-
5,6	Agua de amasado	-

¹ Compañía Almatris GmbH, Alemania

Tabla 25: Composición del sistema aglutinante hidráulico

Composición de aglutinante [% en peso]	Componentes		Tamaño de partícula D ₅₀	área de superficie específica BET [m ² /g]
32,4	A	AO1, recubierto ¹	0,8 µm	7,0
66,0	A	AO2, recubierto ¹	4,0 µm	1,0
1,0	B	Óxido de magnesio ²	3,0 µm	16,3
0,6	C	Sistema de licuefacción ³	-	-

¹ Contenido de fósforo 0,063 % en peso

² calcinado de modo cáustico, compañía Nedmag, Países Bajos

³ 65 a 87,5 % en peso de éter de ácido policarboxílico, 12 a 32,5 % en peso de ácido cítrico, 0,1 a 1,4 % en peso de ácido amidosulfónico, 0,1 a 1,4 % en peso de dióxido de silicio (por ejemplo 66,7 % en peso de CASTAMENT FS 20 y 33,3 % en peso de CASTAMENT FS 10, ambos disponibles en BASF SE).

Realización del experimento

- 10 Una mezcla de AO1 y AO2 en proporción de peso de 16,5 : 33,5 fue mezclada de manera homogénea temperatura ambiente con ácido fosfórico diluido, grado técnico, con una concentración de 0,74 % a temperatura ambiente. La cantidad de H₃PO₄ diluido fue seleccionada de tal manera que se emplearon 0,002 g de H₃PO₄/g Al₂O₃. A continuación, la mezcla fue secada a 110 °C y fue usada para la preparación de especímenes de prueba de hormigón.

- 15 A partir de la mezcla de alúmina calcinada recubierta primero fue preparado un polvo en emulsión homogéneo añadiendo el sistema de licuefacción y el agua de amasado y mezclando intensamente. Éste fue mezclado a continuación con las partículas de corindón sinterizadas. A continuación, se efectuó la adición del óxido de magnesio. La mezcla terminada de hormigón fue vertida en moldes plásticos y almacenada en un recipiente cerrado durante 27 horas a temperatura ambiente. El tiempo de fraguado de la mezcla fue determinado con ayuda del

ensayo Vicat. En los especímenes de prueba (46x46mm) fraguados y desmoldados se determinó la densidad aparente (a partir del peso del volumen del espécimen de prueba) y la estabilidad a compresión en frío. Para comparación, fue estudiado un hormigón de corindón hecho de las correspondientes alúminas no recubiertas. Los resultados logrados pueden tomarse de la tabla 26.

5 Tabla 26: Influencia del ácido fosfórico en el comportamiento de fraguado en un hormigón de corindón

Óxidos de aluminio calcinados	Estabilidad a compresión en frío [N/mm ²]	Densidad aparente [g/cm ³]	Tiempo de fraguado [min]
No recubierto	3,6	3,10	70
Recubierto *	4,8	3,11	120
* corresponde a 0,068 % en peso de P ₂ O ₅ en hormigón de corindón			

Pudo mostrarse que el uso de alúminas calcinadas recubiertas provoca un mejoramiento considerable de la fuerza de aglutinamiento. Esto se expresó mediante el incremento de la estabilidad a compresión en frío de los hormigones fraguados en más de 30 %. También pudo mostrarse que el uso de una alúmina recubierta prolonga notablemente el tiempo de fraguado desde el hormigón.

10 Ejemplo 7: Caracterización del sistema aglutinante de la invención con respecto a las propiedades de aplicación de los hormigones de corindón preparados a partir del mismo

Tabla 27: Composición del hormigón de corindón "Nuevo aglutinante hidráulico 1 % MgO"

Composición de hormigón [% en peso]	Componentes	Tamaño de partícula D ₅₀
29,2	Corindón sinterizado T60 ¹	1 -3 µm
21,37	Corindón sinterizado T60 ¹	0,5-1 µm
4,58	Corindón sinterizado T60 ¹	< 0,5
12,25	Corindón sinterizado T60 ¹	< 45 µm
28,02	Sistema aglutinante según tabla 7.b	-
4,58	Agua de amasado	-
¹ compañía Almatís GmbH, Alemania		

Tabla 28: Composición del sistema aglutinante hidráulico según la invención

Composición de aglutinante [% en peso]	Componentes		Tamaño de partícula D ₅₀	área de superficie específica BET [m ² /g]
32,6	A	AO1	0,8 µm	7,0
66,2	A	AO2	4,0 µm	1,0
1,0	B	Óxido de magnesio ²	3,0 µm	16,3
0,2	C	Sistema de licuefacción ³	0,8 µm	7,0
² calcinado de modo cáustico, compañía Nedmag, Países Bajos				
³ 50 % en peso de citrato trisódico, calidad reactivo, 50 % en peso de éter de ácido policarboxílico (PCE, por ejemplo disponible como Viscocrete 225 P (Sika))				

Tabla 29: Composición del hormigón de corindón "Nuevo aglutinante hidráulico 3 % MgO"

Composición de hormigón [% en	Componentes	Tamaño de partícula
--------------------------------	-------------	---------------------

peso]		D ₅₀
29,2	Corindón sinterizado T60 ¹	1 -3 µm
21,37	Corindón sinterizado T60 ¹	0,5-1 µm
4,58	Corindón sinterizado T60 ¹	< 0,5
12,25	Corindón sinterizado T60 ¹	< 45 µm
28,02	Sistema aglutinante según tabla 7.d	-
4,58	Agua de amasado	-
¹ compañía Almatís GmbH, Alemania		

Tabla 30: Composición del sistema aglutinante hidráulico de la invención

Composición de aglutinante [% en peso]	Componentes		Tamaño de partícula D50	área de superficie específica BET [m ² /g]
31,83	A	AO1	0,8 mm	7,0
64,6	A	AO2	4,0 mm	1,0
3,33	B	Óxido de magnesio ²	3,0 mm	16,3
0,24	C	Sistema de licuefacción ³	0,8 mm	7,0
² calcinado de modo cáustico, compañía Nedmag, Países Bajos				
³ 57 % en peso de citrato trisódico, calidad reactivo, 43 % en peso de éter de ácido policarboxílico (PCE, por ejemplo disponible como Viscocrete 225 P (Sika))				

Realización del experimento

5 Todos los componentes de la formulación, aparte del agua, fueron premezclados en seco primero durante un minuto y, a continuación, se añadieron 2/3 del agua y se mezclaron durante tres minutos. Finalmente, se añadió el resto del agua y se mezcló hasta que la composición fue capaz de fluir (aproximadamente 2 minutos).

Consistencia y tiempo de fraguado:

10 En los hormigones de vibración preparados de esta manera fue determinada la consistencia por medio de la medida de expansión (DIN EN 1402-4). Después de la determinación de la consistencia, el hormigón fue llevado y almacenado en un recipiente plástico cerrado. La determinación de la consistencia fue repetida cada 30 minutos hasta que el hormigón fraguó.

Tabla 31: Consistencia y tiempo de fraguado de los hormigones de corindón

Denominación del hormigón	Medida de expansión [%]	Tiempo de fraguado [h]
Nuevo aglutinante hidráulico 1 % de MgO	130	4,5
Nuevo aglutinante hidráulico 3 % de MgO	130	10

Tal como puede verse de la tabla 31, los hormigones de corindón muestran propiedades de tratamiento prácticas cuando se preparan usando el sistema aglutinante hidráulico según la invención.

Comportamiento de secado:

15 Se envasó respectivamente 1 kg de hormigón recién hecho en un cubo de plástico y se dejó curar a temperatura ambiente, con exclusión de aire durante 24 horas. Luego los cubos se abrieron y se secaron a 110 °C en una cabina de secado hasta peso constante. En tal caso se determinó regularmente la masa de las muestras de hormigón.

Tabla 32: Adición de agua, pérdida total al secar y agua enlazada químicamente de los hormigones de corindón fraguados (esta última determinada a partir de la diferencia de los dos primeros).

Denominación del hormigón	Adición de agua [%]	Pérdida total por secado [%]	Agua enlazada químicamente [%]
Nuevo aglutinante hidráulico 1 % MgO	4,58	4,25	0,33
Nuevo aglutinante hidráulico 3 % MgO	4,58	3,99	0,59

El sistema aglutinante de la invención enlaza significativamente menos agua en los hidratos que el cemento.

El sistema aglutinante hidráulico nuevo, de acuerdo con la invención, conduce a un hormigón con alta permeabilidad de la microestructura. El secado después de 24 horas ya había concluido. Esta propiedad del sistema aglutinante de la invención hace posible que haya ciclos de fabricación cortos para piezas de hormigón refractarias terminadas y rápidas curvas de calentamiento en caso de revestimientos refractarios monolíticos.

5

Densidad y estabilidad:

Además, las mezclas de hormigón preparadas de esta manera fueron vertidas en moldes plásticos y almacenadas en recipientes cerrados durante 24 horas a temperatura ambiente. Los especímenes de prueba fueron secados a 110 °C durante 24 horas. Una parte de los especímenes de prueba fue calcinada después a 1000 °C y a 1500 °C durante tres horas. En los especímenes de prueba (46x46mm) secados y calcinados fue determinada la densidad aparente (a partir del peso y el volumen del espécimen de prueba), la contracción y la estabilidad a compresión en frío.

10

Tabla 33; Estabilidad a compresión en frío, densidad aparente y contracción al secar los hormigones de corindón secados a 110 °C

Denominación del hormigón	Estabilidad a compresión en frío [N/mm ²]	Densidad aparente [g/cm ³]	Contracción al secar [%]
Nuevo aglutinante hidráulico 1 % MgO	7	3,06	0,02
Nuevo aglutinante hidráulico 3 % MgO	18	3,04	0,05

15

Tabla 34: Estabilidad a compresión en frío, densidad aparente y contracción al secar los hormigones de corindón calcinados a 1000 °C

Denominación del hormigón	Estabilidad a compresión en frío [N/mm ²]	Densidad de sinterizado [g/cm ³]	Contracción por calcinación [%]
Nuevo aglutinante hidráulico 1 % MgO	16	3,06	0,04
Nuevo aglutinante hidráulico 3 % MgO	23	3,04	0,05

Tabla 35: Estabilidad a compresión en frío, densidad aparente y contracción al secar los hormigones de corindón calcinados a 1500 °C

Denominación del hormigón	Estabilidad a compresión en frío [N/mm ²]	Densidad de sinterizado [g/cm ³]	Contracción por calcinación [%]
Nuevo aglutinante hidráulico 1 % MgO	110	3,08	0,11
Nuevo aglutinante hidráulico 3 % MgO	130	3,10	0,09

20

La densidad aparente de los hormigones con el sistema aglutinante de la invención se encuentra a la altura de otros hormigones de corindón según el estado de la técnica. La contracción al secar es mínima. Un crecimiento provocado por la hidratación, tal como ocurre a altos contenidos de rho-alúmina, no ocurre en el sistema aglutinante de la

5 invención. La estabilidad del hormigón que ha sido preparado usando el sistema aglutinante hidráulico según la invención se encuentra en el intervalo bajo, práctico. Después de la calcinación a 1000°C o 1500°C, la estabilidad de los hormigones que han sido preparados usando el sistema aglutinante hidráulico de la invención es comparable con la estabilidad de los hormigones que han sido preparados con aglutinante según el estado de la técnica. La baja

5 contracción por calcinación tiene un efecto positivo en la estabilidad de los revestimientos refractarios puesto que pueden provocarse grietas debido a una alta contracción por calcinación.

Estabilidad alta temperatura:

10 Fueron preparados cubos de ensayo que tenían una longitud de borde de 25 mm a partir de especímenes de prueba calcinados a 1500 °C usando una sierra de diamantes para determinar la estabilidad a compresión en caliente. La estabilidad a compresión en caliente fue determinada a 1450 °C.

Tabla 36: Estabilidad a compresión en caliente, medida a 1450 °C de los hormigones de corindón calcinados a 1500 °C

Denominación del hormigón	Estabilidad a compresión en caliente [N/mm ²]
Nuevo aglutinante hidráulico 1 % MgO	31,3
Nuevo aglutinante hidráulico 3 % MgO	59,2

La estabilidad a compresión en caliente de todos los hormigones se encuentra a un nivel muy alto.

Resistencia la corrosión:

15 Además, las mezclas de hormigón preparadas de esta manera fueron vertidas en moldes de crisol cilíndricos con un diámetro de 50 mm una altura de 65 mm. La depresión cilíndrica en los crisoles tenía un diámetro de 23 mm y una profundidad de 35 mm. Los crisoles fueron curados a temperatura ambiente durante 24 horas, fueron secados durante 24 horas a 110 °C y fueron calcinados durante 3 horas a 1500 °C. Después, los crisoles fueron llenados con 17 g de escoria y una vez más fueron mantenidos durante 3 horas a 1500 °C. A continuación, los crisoles fueron

20 cortados con una sierra de diamante y las superficies cortadas fueron evaluadas. La profundidad de corrosión y la profundidad de infiltración de la escoria en el material refractario fueron medidas en 8 sitios y se formó el valor medio aritmético.

Tabla 37: Análisis químico de las escorias usadas:

Óxido	Contenido [%]
Fe ₂ O ₃	36
CaO	29
SiO ₂	20
PO ₄	6
Al ₂ O ₃	6
Mn ₂ O ₃	1,5
MgO	1,5

Tabla 38: Resultados del ensayo de escoria

Denominación del hormigón	Profundidad de corrosión	Profundidad de infiltración
Nuevo aglutinante hidráulico 1 % MgO	< 0,1 mm	4,2 mm
Nuevo aglutinante hidráulico 3 % MgO	< 0,1 mm	3,1 mm

25 Los crisoles que contenían el sistema aglutinante de la invención presentan una reacción poco sobresaliente con la escoria ya que estos hormigones no contienen cemento y, por lo tanto, no contienen óxido de calcio. El volumen de la escoria queda casi completamente en el crisol y no penetra en el material refractario. La profundidad de infiltración es muy pequeña y casi no ha tenido lugar una corrosión.

REIVINDICACIONES

1. Sistema aglutinante hidráulico para aplicación en materiales refractarios, que contiene
- a) del 90,0 al 99,99 % en peso de al menos un óxido de aluminio calcinado A con un tamaño medio de partícula de 0,3 a 25,0 μm y un área de superficie BET de 0,5 a 30,0 m^2/g ; y
- 5 b) del 0,01 al 10,0 % en peso de al menos un componente B, seleccionado del grupo que se compone de hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, así como sus hidratos, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio y óxido de bario;
- refiriéndose las respectivas fracciones en peso a la cantidad total del sistema aglutinante hidráulico.
2. Aglutinante según la reivindicación 1, **caracterizado porque** adicionalmente se encuentran contenidos del 0,05 al 4,95 % en peso de al menos un licuefactor C.
- 10 3. Sistema aglutinante según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el al menos un óxido de aluminio calcinado A es
- a) al menos un óxido de aluminio calcinado A1 con un tamaño medio de partícula de 1,8 a 8,0 μm y un área de superficie específica BET de 0,5 a 2,0 m^2/g ;
- 15 o
- b) al menos un óxido de aluminio calcinado A2 con un tamaño medio de partícula de 0,3 a 1,7 μm y un área de superficie específica BET de 2,0 a 10,0 m^2/g ,
- o porque están contenidos
- a) al menos un óxido de aluminio calcinado A1 con un tamaño medio de partícula de 1,8 a 8,0 μm y un área de superficie específica BET de 0,5 a 2,0 m^2/g ;
- 20 y
- b) al menos un óxido de aluminio calcinado A2 con un tamaño medio de partícula de 0,3 a 1,7 μm y un área de superficie específica BET de 2,0 a 10,0 m^2/g .
- 25 4. Sistema aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** están contenidos al menos dos óxidos de aluminio calcinados A diferentes.
5. Sistema aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** al menos un óxido de aluminio A está recubierto.
6. Sistema aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** al menos un óxido de aluminio A está recubierto, en cuyo caso el agente de recubrimiento es ácido fosfórico.
- 30 7. Sistema aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el componente B presenta un tamaño medio de partícula de 1,0 a 20,0 μm y un área de superficie BET de 0,5 a 50,0 m^2/g .
8. Sistema aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el al menos un componente B es óxido de magnesio.
- 35 9. Sistema aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el al menos un componente B es hidróxido de calcio.
10. Sistema aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el al menos un componente B es un hidróxido de estroncio o sus hidratos.
11. Sistema aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el al menos un componente B es un hidróxido de bario o sus hidratos.
- 40 12. Sistema aglutinante según una de las reivindicaciones 2 a 11, **caracterizado porque** el al menos un licuefactor C es citrato trisódico.
13. Procedimiento para la preparación de un sistema aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 12 que contiene el paso de:
- a) mezclar

- del 90,0 al 99,99 % en peso de al menos un óxido de aluminio calcinado A con un tamaño medio de partícula de 0,3 a 25,0 μm y un área de superficie BET de 0,5 a 30,0 m^2/g ; con

- del 0,01 al 10,0 % en peso de al menos un componente B, seleccionado del grupo que se compone de hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, así como sus hidratos, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio y óxido de bario;

5

en donde las respectivas fracciones en peso se refieren a la cantidad total del sistema aglutinante hidráulico.

14. Procedimiento según la reivindicación 13 **caracterizado porque** durante o después del paso a) se añaden del 0,05 al 4,95 % en peso de al menos un licuefactor C.

10

15. Procedimiento según las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizado porque** la mezcla del al menos un óxido de aluminio calcinado A con el al menos un componente B y opcionalmente al menos un licuefactor C se efectúa en el paso a) moliendo conjuntamente.

16. Uso de un sistema aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 12 en materiales refractarios y materiales cerámicos finos.