

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 570**

21 Número de solicitud: 201032019

51 Int. Cl.:
C04B 33/135 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **31.12.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
26.07.2012

71 Solicitante/s:
MARÍA LIDÓN BOU CORTES
Calle Font Nova, 11 - B 5
12110 ALCORA , Castellón, ES;
DURA VUJIC y
SINISA SREMAC

72 Inventor/es:
BOU CORTES , MARÍA LIDÓN ;
VUJIC, DURA y
SREMAC, SINISA

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

54 Título: **MÉTODO DE FABRICACIÓN DE UN PRODUCTO CERÁMICO A PARTIR DE CENIZAS VOLANTES COMO MATERIA PRIMA.**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un método de obtención de un producto de arcilla a partir de cenizas volantes, caracterizado porque comprende al menos las etapas de: obtener una mezcla de arcilla y cenizas volantes, con un porcentaje de ceniza igual o inferior al 50% en peso o igual o inferior al 75% en volumen del producto final; añadir ácido fosfórico y moler la mezcla; y añadir silicato sódico hidratado $(Na_{sub,2}O)_{sub,n}(SiO_{sub,2})_{sub,m}(H_{sub,2}O)$ y moler la mezcla. Asimismo, constituye otro objeto de la presente invención un proceso de fabricación de materiales cerámicos donde se emplea como materia prima el producto de arcilla obtenido por el proceso descrito, así como el producto de arcilla y el material cerámico resultantes de ambos procedimientos. También se contempla en esta invención el uso de cenizas volantes para obtener un producto de arcilla y el uso de dicho producto en la fabricación de materiales cerámicos.

ES 2 385 570 A1

DESCRIPCION

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se enmarca en el campo de la fabricación de productos a base de arcilla, preferentemente materiales de arcilla fabricados por extrusión o prensado, que se suelen aplicar en la industria de la construcción.

De acuerdo con el Sistema de Clasificación Internacional de Patentes ("International Patent Classification" -IPC-) el código correspondiente es C04B.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En el campo de la construcción, se conoce ampliamente el proceso de elaboración de materiales cerámicos a partir de arcilla y de otras materias primas. Entre estas materias primas, la ceniza o ceniza volante (*fly ash*) se ha empleado ya durante décadas como material de construcción, inicialmente en la fabricación de cemento y más tarde en la citada obtención de productos cerámicos. Las cenizas volantes son uno de los residuos generados en la combustión, y comprende partículas finas. Si estas partículas finas se elevan con los gases de combustión, son expulsados por las chimeneas, mientras que si no se elevan, se definen cenizas de fondo.

La composición de las cenizas volantes varía considerablemente, pero todas ellas incluyen cantidades considerables de dióxido de silicio (amorfo y cristalino) y óxido de calcio. Entre los componentes tóxicos que pueden contener las cenizas volantes, se encuentran: arsénico, berilio, boro, cadmio, cromo, cromo VI, cobalto plomo, manganeso, mercurio, molibdeno, selenio, estroncio y vanadio, junto con dioxinas y compuestos PAH.

La mayor cantidad de cenizas volantes proviene de la combustión del carbón en centrales eléctricas o de la incineración de residuos. Desde 1991 (*Clean Air Act*) la mayoría de los países usan la combustión oxidativa en lugar de la combustión reductora para disminuir la emisión

de dióxido de carbono a la atmósfera. Este método de combustión genera cenizas con un contenido muy alto de carbonatos (cerca del 50% en peso de la ceniza es de carbonatos), lo que impide su utilización en la industria de la construcción. Este hecho se debe a que la cocción de los productos cerámicos se realiza a una temperatura superior a los 900°C, lo que provoca la descomposición de dichos carbonatos en un gas nocivo (CO₂). Además, estos carbonatos constituyen más del 60% en masa de las cenizas volantes (1991 *Clean Air Act reduction flame burners*), por lo que en condiciones normales de fabricación de un producto cerámico, entendiéndose por normales someter el material de partida con cenizas a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a los 900°C sin emplear el método ni los componentes que aquí se describen, el producto conformado sufre una pérdida del 33% en peso con respecto al material de partida.

La posibilidad de utilizar cenizas volantes como componente de un material de construcción depende de diversos parámetros:

1. contenido de potasio (k) - la radioactividad asociada al mismo.
2. Contenido en mercurio (Hg).
3. El contenido de otros elementos químicos tóxicos si están regulados por la ley.
4. Se requiere un control continuo de los parámetros arriba indicados en las cenizas volantes.

Las cenizas volantes de las centrales eléctricas y de los desechos de plantas incineradoras cumplen totalmente con los requisitos de la legislación en el sector de la construcción.

Existen en el campo ejemplos de utilización de cenizas volantes para fabricar productos cerámicos, como el que se propone en la solicitud de patente internacional WO 2008/017082, que puede considerarse el más próximo a la

presente invención. Dicho documento describe un método para la preparación de un material de partida para la fabricación de productos de arcilla, donde dicho método comprende la adición de un material inerte al que se ha
5 añadido silicato de sodio y, a continuación, ácido fosfórico. Opcionalmente, dicho método comprende el uso de ceniza volante u otros residuos industriales como material inerte seco.

A la vista de lo expuesto anteriormente, la presente
10 invención tiene como principal objetivo mejorar otros métodos ya conocidos en la materia y aportar las siguientes soluciones a los problemas técnicos detectados en el campo:

- almacenar y eliminar cenizas con alto contenido en
15 carbonatos de forma permanente, segura y, por tanto, ecológica;
- usar cenizas como materia prima en la producción de materiales de construcción;
- reducir la densidad y el peso de los productos
20 cerámicos empleando cenizas; y
- mejorar las propiedades térmicas de los productos cerámicos empleando cenizas.

En definitiva, la presente invención tiene
25 aplicabilidad en cualquier campo industrial que implique la producción de materiales cerámicos o de la arcilla con propiedades ventajosas frente a otros similares, pudiendo ser concebida además como un método seguro y ecológico de almacenamiento y eliminación de desechos industriales, como son las cenizas volantes.

30 **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

Descripción general

El objeto principal de la presente invención es un método de
obtención de un producto de arcilla (o pasta acuosa de
arcilla) a partir de cenizas volantes, de tal forma que
35 dichas cenizas se eliminan del medio y de manera permanente,

segura y sin costes.

La ceniza volante debe cumplir dos criterios para que este método se pueda llevar a cabo: que contenga carbono y que su radioactividad esté dentro de los intervalos definidos por la ley.

Se entiende por producto de arcilla o pasta acuosa de arcilla todo aquel que comprende en su composición agregados de aluminosilicatos (arcilla), procedentes de la descomposición de minerales de aluminio, y que probablemente y de manera conveniente presentará forma de pasta acuosa de arcilla (barbotina). Dicho producto de arcilla o pasta acuosa de arcilla puede emplearse a su vez como materia prima en la obtención de otros productos, como son los materiales cerámicos, por ejemplo los utilizados comúnmente en el sector de la construcción (tejas, baldosas, etc.). Se entiende que dichos materiales cerámicos parten del producto de arcilla mencionado, el cual es transformado o conformado en un proceso industrial hasta la obtención final del material cerámico.

Más concretamente, el método para fabricar el producto o pasta acuosa de arcilla comprende obtener una mezcla de arcilla y cenizas volantes a la que se adiciona ácido fosfórico (H_3PO_4) y silicato de sodio hidratado $(Na_2O)_n(SiO_2)_m(H_2O)_k$ (denominado también comúnmente vidrio soluble o cristal líquido, del inglés *water glass*).

La adición de ácido fosfórico y silicato sódico hidratado a la mezcla de arcilla con ceniza volante produce las siguientes reacciones:

- $CaCO_3 + H_3PO_4 \longrightarrow CO_2 +$ fosfatos cálcicos primarios, secundarios o terciarios
- Primarios y secundarios \longrightarrow polifosfatos (por calentamiento)
- Polifosfatos \longrightarrow silicatos cálcicos: CS , C_2S y C_3S (por calentamiento de SiO_2 hidratado)

Estos dos aditivos, silicato sódico hidratado y ácido

fosfórico, cuando el producto de arcilla se emplea como materia prima en la fabricación de materiales cerámicos por extrusión, fundido o prensado, originan la formación de polisilicatos que permiten realizar la etapa de cocción de dicho material cerámico durante el proceso por debajo de los 900°C. La formación de dichos polisilicatos adicionales se debe a la descomposición de CaCO_3 (y carbonatos similares) por adición de ácido fosfórico (H_3PO_4) en una mezcla de arcilla y cenizas. Este proceso origina la formación de diferentes fosfatos de calcio.

La adición de silicato de sodio hidratado o *water glass* $(\text{Na}_2\text{O})_n(\text{SiO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_k$ se lleva a cabo para ligar dicho silicato de sodio hidratado con los iones de calcio fácilmente accesibles que provienen del fosfato y de las cenizas volantes durante la cocción del material cerámico (a temperaturas superiores a los 200°C). De esta forma, cuando se realiza la cocción del producto de arcilla en presencia de SiO_2 hidratado, se forman diferentes silicatos cálcicos: CS , C_2S y C_3S . Estos silicatos cálcicos, formados a temperaturas comprendidas entre 200°C y 840°C, producen una reducción en la temperatura de cocción del producto de arcilla hasta los o por debajo de 850°C. La disminución de la temperatura impide la descomposición de carbonatos, lo que supone una ventaja frente a otros procesos conocidos hasta ahora.

La presente invención engloba asimismo un método de fabricación de un material cerámico a partir del producto o pasta acuosa de arcilla ya preparado que es obtenible mediante el proceso anteriormente mencionado, que comprende:

- secar el producto de arcilla; y
- moldear por extrusión y cocer el producto de arcilla obtenido en la etapa anterior.

Esta solicitud se refiere tanto al producto o pasta acuosa de arcilla obtenible mediante el método en cuestión, como al material cerámico obtenible a partir de dicho

producto de arcilla cuando éste se emplea como materia prima en el proceso de fabricación por extrusión o prensado. De hecho, se ha observado que los materiales cerámicos obtenibles a partir del producto de arcilla tienen mejores propiedades de aislamiento térmico que los obtenidos en condiciones normales.

Finalmente, la invención comprende además el uso de cenizas volantes como materia prima para la fabricación de productos o pastas acuosas de arcilla de acuerdo con el método objeto de interés. La ceniza volante reduce el peso específico del producto final y permite conseguir mejores resultados en lo que se refiere al aislamiento térmico.

Descripción detallada

La presente invención se refiere en primer lugar a un método de obtención de un producto o pasta acuosa de arcilla a partir de cenizas volantes, caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas:

- obtener una mezcla de arcilla y cenizas volantes, con un porcentaje de ceniza igual o inferior al 50% en peso o igual o inferior 75% en volumen del producto final; y
- ajustar la mezcla de arcilla y cenizas volantes mediante la incorporación de los siguientes aditivos en dos subetapas:
 - primero, adicionar ácido fosfórico y moler la mezcla; y
 - segundo, adicionar silicato sódico hidratado $(\text{Na}_2\text{O})_n(\text{SiO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})$, y moler la mezcla final.

Preferiblemente, los aditivos se presentan en solución acuosa.

La proporción de arcilla y cenizas (p/p) en la primera mezcla depende de la densidad final deseada para el producto de arcilla, o en su caso del material final que se puede fabricar a partir de dicho producto de arcilla (es decir cuando éste se emplea como materia prima en la fabricación

de otro material). En un caso preferente, si la arcilla de partida no contiene carbonatos o su plasticidad es desfavorable para procesos conocidos de fabricación de materiales cerámicos como es la extrusión, entonces lo más conveniente sería que la mezcla tuviera el 50% de ceniza volante en peso del producto final, siendo entonces el ratio de arcilla y ceniza volante de 1:1.

Los mejores resultados se alcanzan mezclando la ceniza volante y la arcilla en el primer alimentador de la planta de producción, independientemente del método de preparación de la mezcla (molienda en seco o triturado de arcilla mediante molino de agua), dado que de esta forma se alcanza la mayor homogeneidad posible.

Es conveniente, aunque preferido, que entre la molienda de la mezcla de arcilla y cenizas volantes con ácido fosfórico y la adición del silicato sódico hidratado pase un periodo de tiempo que puede variar ampliamente, desde al menos 1 minuto hasta horas; cuando se produce industrialmente, la arcilla molida se deja reposar de manera preferida al menos 24 horas para que se equilibre el contenido de agua y se homogeneice la mezcla.

El método de obtención del producto de arcilla descrito se caracteriza preferiblemente por que se añade agua cuando el contenido de la misma (o lo que es lo mismo, el nivel de humedad) de la mezcla de arcilla y cenizas volantes es menor del 18%, es decir, cuando se considera que el contenido de agua es demasiado bajo para mezclar adecuadamente todos los componentes. Este hecho se debe a que para realizar un proceso de extrusión adecuadamente, la mezcla de arcilla con otros materiales como las cenizas volantes deben tener una humedad de al menos 18% y preferiblemente comprendida entre 18% y 22%. A continuación se plantean dos variantes cuando se cumple esta condición.

En una realización preferida, se prepara en primer lugar una suspensión de arcilla y cenizas volantes y agua,

preferiblemente mediante molienda en húmedo, antes de mezclar la arcilla y la ceniza volante con el ácido fosfórico, cuando el contenido en agua de la mezcla de arcilla de partida y cenizas volantes es inferior al 18%; es decir, el agua se añade directamente a la mezcla inicial de arcilla y cenizas volantes. Más preferiblemente, la molienda en húmedo se realiza mediante el empleo de al menos un molino de bolas. De manera también preferida, la relación de arcilla y agua empleada en la suspensión se encuentra comprendida entre 100:40 y 100:70, y de manera más preferida 100:62. Adicionalmente, puede emplearse al menos un defloculante en la preparación de la suspensión de arcilla y cenizas volantes y agua. La cantidad de defloculante depende del tipo de arcilla de partida. Por ejemplo, cuando el defloculante es preferentemente tripolifosfato de sodio, la relación con el resto de componentes está comprendida entre 0,18% y 0,32%, incluidos ambos límites.

En otra realización preferida, cuando el contenido en agua de la mezcla de arcilla y cenizas volantes es inferior al 18% el ácido fosfórico se mezcla con una parte de agua antes de mezclarse con la arcilla y las cenizas volantes, y el silicato sódico hidratado se mezcla con otra parte de agua antes de añadirse a la mezcla anterior; es decir, el agua que se precisa para hidratar la arcilla y las cenizas volantes de partida no se añade directamente a la misma, sino en partes y mezclada con los aditivos, que son solubles. La preparación de suspensiones de los dos aditivos con agua antes de añadirse a la mezcla inicial de arcilla y cenizas volantes permite obtener una mezcla final más homogénea de los componentes cuando la mezcla arcilla-cenizas presenta el contenido de agua indicado (menor del 18%), debido a que está utilizando una cantidad pequeña en peso de los aditivos. En definitiva, en esta realización el método comprende las etapas de:

ES 2 385 570 A1

- preparar una suspensión que comprende una parte de agua y el ácido fosfórico (H_3PO_4),
- añadir dicha suspensión a la mezcla inicial de arcilla y cenizas volantes, y moler; y
- 5 - agregar a dicha mezcla una segunda suspensión que comprende otra parte de agua y el silicato de sodio hidratado $(Na_2O)_n(SiO_2)_m(H_2O)_k$, y moler.

Debe entenderse que las dos partes de agua que se adicionan a la arcilla y las cenizas volantes en dos suspensiones diferentes suman conjuntamente el total
10 (100%) de agua que debe añadirse.

Sin embargo, cuando el contenido de agua (o nivel de humedad) de la mezcla de arcilla y cenizas volantes es igual o superior al 18%, no es necesario añadir agua a la mezcla.
15 En este caso, el ácido fosfórico se adiciona directamente a la mezcla inicial de arcilla y cenizas volantes para formar una mezcla, preferentemente mediante pulverización o rociado en pequeñas gotas, y el silicato sódico hidratado se agrega también directamente a la mezcla anterior, preferentemente
20 mediante rociado o pulverización.

En cualquiera de las realizaciones expuestas, la arcilla de partida presenta preferentemente un contenido en peso de carbonatos de al menos 3%. Si la arcilla de partida seleccionada presenta una baja proporción de carbonatos, generalmente inferior al 3% en peso, entonces
25 pueden ser añadidos mediante una etapa inicial adicional de agregación de carbonatos, preferentemente mediante la mezcla de la arcilla de origen con otra arcilla rica en carbonatos, más preferentemente caliza ($CaCO_3$), u otro material similar ricos en carbonatos.
30

La arcilla puede preferentemente estar mezclada también con otros materiales inertes diferentes a las cenizas volantes, como pueden ser preferentemente arena o rechazos finamente divididos de otros procesos de
35 fabricación de productos cerámicos (ladrillos rotos,

etc.).

En cualquiera de las variantes expuestas para el método desarrollado, tras la molienda de la mezcla final el producto de arcilla obtenida se deja reposar, preferiblemente. También preferiblemente, el ácido fosfórico se añade a la mezcla de arcilla y cenizas no de golpe, sino lentamente, llevándose a cabo la adición preferiblemente entre 1 y 5 minutos incluidos ambos límites; por ejemplo, en 4 minutos. Opcionalmente, la adición se realiza por goteo o aspersion. El amasado de arcilla/cenizas y ácido fosfórico, ya se encuentre dicho ácido solo o en suspensión con una parte de agua, puede durar entre 5 y 20 minutos, siendo preferentemente de 10 minutos.

En cualquiera de las realizaciones contempladas para este método, el ácido fosfórico (H_3PO_4) empleado en el procedimiento puede consistir en ácido fosfórico de calidad industrial, con una concentración de 75% v., y preferiblemente se adiciona en una proporción de ácido fosfórico y ceniza de al menos 1:50 en peso, estando más preferentemente comprendida entre 1:50 y 1:200, y siendo más preferentemente de 1:100. Por ejemplo, si se tiene una mezcla de 700 kg de arcilla y 300 kg de ceniza volante, se necesitan 3 kg del ácido. Esta relación puede incrementarse si se quiere aumentar la dureza del material cerámico que se fabrica a partir del producto de arcilla aquí preparado.

De manera preferente, la relación en peso de la solución de ácido fosfórico y de silicato de sodio hidratado se encuentra comprendida entre 1:1 (p/p) y 1:5 (p/p), siendo especialmente preferida una relación de 1:3 (p/p).

Preferentemente, el contenido de SiO_2 en el silicato de sodio hidratado es de, aproximadamente, un 30% en peso; y la relación de SiO_2/Na_2O en el silicato de sodio hidratado $(Na_2O)_n(SiO_2)_m(H_2O)_k$ es de al menos 3,0 p/p, o la

más elevada disponible. De este modo, si bien el porcentaje empleado de SiO_2 es preferentemente el más elevado posible, dicho porcentaje no es limitable, pudiéndose emplear cualquier porcentaje industrialmente disponible. De hecho, la relación en peso descrita de 1:3 entre el ácido fosfórico y el silicato sódico hidratado, la más favorable para la invención, permite obtener los mejores resultados cuando el silicato sódico presenta una proporción de Na_2O y SiO_2 de concretamente 3,00.

En una realización particular de la invención, cuando la relación de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en el silicato de sodio hidratado es de 3,00 p/p y el ácido fosfórico es de calidad industrial, con una concentración de 75% v., entonces la relación más favorable en peso de la solución de ácido fosfórico y de silicato de sodio hidratado es de 1:3 (p/p). En el caso en que la mezcla de arcilla y ceniza sea del 50% calculado para una relación ácido fosfórico/ceniza de al menos 1:100 en peso, se deberían adicionar 3kg de silicato sódico hidratado por cada 100 kg de ceniza volante.

La adición del ácido fosfórico y del silicato sódico hidratado debe realizarse siempre por separado y en el orden indicado, nunca simultáneamente. Ésta es la principal diferencia con el método descrito en la solicitud de patente internacional WO2008/017082, donde se propone un orden inverso de agregación de los aditivos, es decir primero el silicato sódico y a continuación el ácido fosfórico. El propósito de adicionar primero el ácido fosfórico es que éste compuesto reaccione con los carbonatos, principalmente con el carbonato cálcico, y genere un compuesto (soluble) con los iones de calcio disponibles. La solución acuosa del ácido fosfórico reacciona con los carbonatos contenidos en la arcilla y produce diferentes fosfatos (primario, secundario o terciario). Dichos fosfatos dan lugar a polifosfatos adecuados para su calentamiento en procesos de obtención de materiales cerámicos.

La agregación de ácido fosfórico a la mezcla de arcilla y agua disminuye el pH a un valor menor de 7 ($\text{pH} < 7$), provocando la separación del dióxido de carbono de los carbonatos presentes en la arcilla.

5 Por su parte, el silicato sódico hidratado o cristal líquido juega un doble papel en el proceso. Por un lado, cambia la viscosidad de la arcilla en la mezcla, lo que permite que en caso de utilizarse la pasta acuosa de arcilla en la fabricación de materiales cerámicos por extrusión o
10 prensado, dicha pasta atraviesa la extrusora a la misma presión. Por otro lado, el incremento de la temperatura en la etapa de cocción o durante el calentamiento del producto verde para la fabricación de materiales cerámicos provoca que los aniones polifosfóricos se enlacen con la mezcla de
15 arcilla y los iones de calcio con el silicato sódico. Estas reacciones favorecen la formación de silicatos cálcicos, que en realidad incrementan la dureza del material cerámico, y además reduce la retención de agua en la materia prima.

También es objeto de la presente invención el producto
20 o pasta acuosa de arcilla obtenible mediante el método anterior. Dicho producto de arcilla preparado está listo para fabricar materiales cerámicos, y puede ser conservado permanentemente antes de llevar a cabo el proceso de fabricación de dichos materiales.

25 En consecuencia, la presente invención se refiere también a un proceso para la fabricación de materiales cerámicos por extrusión a partir del producto de arcilla preparado por el método descrito anteriormente, en cualquiera de sus variantes, y que se emplea aquí como
30 materia prima, caracterizado porque comprende al menos las etapas de:

- someter a secado el producto de arcilla, y
- someter a moldeo por extrusión y cocción el producto de arcilla obtenido en la etapa anterior, realizándose
35 la cocción a una temperatura inferior a los 900°C , más

preferentemente igual o inferior a los 850°C.

Opcionalmente, es más recomendable realizar la cocción del producto de arcilla seca y moldeada en varias etapas de calentamiento.

5 Es preferible acondicionar el producto de arcilla secada (es decir, tras la etapa de secado) para conseguir un moldeo y una cocción adecuados. Dicho acondicionamiento se puede realizar por trituración del producto de arcilla seca, molienda, o ambas acciones. Más preferiblemente el producto
10 de arcilla seca se tritura (por ejemplo, en una trituradora de mandíbulas) y se muele (por ejemplo, en un molino laminador con una separación entre rodillos de 2 mm), hasta conseguir un polvo de granulometría adecuada.

15 Por su parte, el secado se somete preferentemente a una temperatura comprendida entre 100°C y 120°C durante un tiempo comprendido entre 12 horas y 36 horas, y más preferentemente se seca el producto de arcilla a 100°C durante 24 horas. Es preferible secar el producto en una estufa.

20 Para moldear el producto de arcilla por extrusión, se puede someter el mismo a humectación antes del prensado por extrusión.

25 En la realización más preferida de todas las expuestas para este método de fabricación de materiales cerámicos, el producto de arcilla se obtiene inmediatamente antes de someterse a las etapas de secado y moldeo por extrusión. Es crucial no dejar pasar mucho tiempo, porque después de algunos minutos (pocos minutos, preferiblemente menos de 5 minutos y preferiblemente no más de 1) el producto de
30 arcilla comienza a perder agua rápidamente y a endurecerse. Éste es el motivo por el que preferiblemente el silicato sódico hidratado, el último aditivo de la mezcla, se añade directamente en la máquina extrusora, donde se consigue evitar el contacto directo con el aire, manteniéndose así la
35 humedad de la arcilla durante el proceso de extrusión. Más

preferiblemente, el silicato sódico hidratado se añade a la mezcla de arcilla y cenizas volantes con ácido fosfórico y se muele con todos los demás componentes de la pasta directamente en un mezclador double-shaft de la extrusora.

5 Gracias fundamentalmente al producto de partida utilizado en este proceso de extrusión, se consigue reducir no sólo la temperatura necesaria para secar el material cerámico conformado, sino también realizar la etapa de cocción a una temperatura inferior a la habitualmente
10 requerida, incluso 100°C inferior a la habitual (superior a 900°C) con el ahorro energético que eso supone, y que a su vez conlleva que se consiga inhibir la descomposición de carbonatos presentes en la ceniza volante en CO₂, al cocerse el material a una temperatura inferior a los 900°C. De esta
15 forma, se consigue completar la sinterización de los componentes del producto de arcilla a una temperatura inferior a los 850°C, es decir, 100°C inferior a lo habitualmente requerido debido a la polimerización del silicato cálcico, sin llegar a producirse la descomposición
20 de los carbonatos cálcicos que no han reaccionado y que permanecen en la arcilla.

Asimismo, la disminución del punto de fusión del Ca₃(PO₄)₂ se consigue gracias al SiO₂, como resultado de la deshidratación del silicato de sodio (Na₂O)_n(SiO₂)_m(H₂O)_k.

25 Gracias al producto de arcilla previamente preparado, la etapa de secado en la fabricación del material cerámico es más corta de lo habitual; dependiendo del dispositivo de secado utilizado, el tiempo puede ser 1/3 o incluso 1/2 menor de lo normal. El contenido en agua de la arcilla
30 depende de la temperatura, de tal forma que el agua presente en las capas intermedias de la arcilla se pierde cuando ésta se expone a temperaturas comprendidas entre 100°C y 250°C. La dehidroxilación comienza entonces a una temperatura de 300°C-400°C, acelerándose posteriormente el proceso y
35 terminando a una temperatura de 500°C-600°C.

La presente memoria recoge también el material cerámico obtenible mediante el proceso de fabricación aquí descrito, en el cual se emplea el producto de arcilla preparado con arcilla, ceniza volante, ácido fosfórico y silicato sódico hidratado según las indicaciones dadas.

Finalmente, la invención se refiere también al uso de la ceniza volante como materia prima para la obtención de productos de arcilla según el método que recoge esta memoria.

También la ceniza y los aditivos utilizados en la obtención del producto de arcilla tienen un efecto positivo en términos de plasticidad y endurecimiento del material cerámico en su proceso de fabricación, concretamente durante el secado. Los materiales cerámicos secos presentan un 25% más de resistencia a la fractura. Además, los enlaces químicos en una etapa temprana de la cocción crean una estructura polimérica de sodio-silicato arcilloso. El ácido fosfórico, al transformarse en polifosfórico, permite obtener una masa con los cationes presentes que es completamente sinterizada a una temperatura de 850°C.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Curva Bigot para las muestras 1 y 2 del Ejemplo 1.

Figura 2. Curva de calentamiento regular de la empresa PICHLER ZIEGELWERKS (Wels, Austria), del Ejemplo 4.

Figura 3. Imagen de un material cerámico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4 (secado de 24 horas, cocción a 840°C), que presenta un contenido del 20% de cenizas volantes y preparado con los aditivos de acuerdo con la presente invención.

Figura 4. Imagen de un material cerámico convencional, sin aditivos y cocido a 950°C.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

A continuación se describe, a modo de ejemplo y con carácter no limitante, una realización preferida de la

invención, en la que se muestra la preparación de productos de arcilla a partir de cenizas volantes, y la fabricación de materiales cerámicos.

Ejemplo 1. Selección y caracterización de las cenizas volantes

Se utilizaron cenizas volantes producidas en la central eléctrica de OBRENOVAC, en Serbia, por la quema de lignito. La Primera muestra fue recogida de las chimeneas de las incineradoras de carbón de la central, mientras que la Segunda muestra se recogió del fondo del horno.

La primera prueba fue determinar la pérdida en ignición (en inglés, Loss On Ignition o LOI) en relación con la temperatura de las mezclas:

Tabla 1. Pérdida en ignición (%)

| Componente | 800°C | 850°C | 870°C | 880°C | 900°C | 950°C |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Muestra 1 | 2,78 | 4,16 | 21,46 | 24,08 | 33,05 | 35,29 |
| Muestra 2 | 7,36 | 10,29 | --- | --- | 20,28 | 25,28 |

Se observó claramente que la pérdida de peso es significativa después de una temperatura de 850°C. La diferencia entre ambas muestras representadas en la Tabla 2 se debe a la combustión de la materia orgánica que está presente en las cenizas volantes del fondo del horno. Esto es normalmente considerado un residuo del carbón no quemado, que puede ser muy útil como suplemento de energía en el túnel kiln.

Ejemplo 2. Preparación de un producto o pasta acuosa de arcilla a partir de las cenizas volantes del Ejemplo 1. Condiciones de laboratorio.

El objetivo es probar que independientemente del punto de recogida de las cenizas volantes, chimeneas o fondo del horno, el producto final mostrará que la pérdida de peso en ignición se produce dentro del intervalo esperado, así como analizar la utilización de cenizas volantes en varios

porcentajes como material inerte para la obtención de productos o pastas acuosas de arcilla, en relación con las propiedades finales de los productos obtenidos a partir de ellas.

5 Cabe destacar que todas las medidas indicadas en los ejemplos son respecto al peso, y no al volumen. Se sabe que $1,75 \text{ m}^3$ de ceniza volante equivale a 1 T (Tonelada) y 1 m^3 de la arcilla (con 5% de humedad, atomizado) equivale aproximadamente a 1 T.

10 Se ha explicado en la presente solicitud cuáles son las propiedades más ventajosas del silicato sódico hidratado que se encuentra a nivel industrial para la presente invención:

- 15 • Nombre: silicato sódico neutro (también silicato líquido, vidrio soluble sódico)
- N° CAS: 1344-09-8
- Fórmula: $3,0 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$
- N° EINECS: 215-687-4

20 El mejor es aquel con el mayor ratio de $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2 = 3,0 \pm 10\%$.

 El ácido fosfórico utilizado era de calidad industrial, con una concentración del 75% v.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

25 - Muestra 1: Arcilla "amarilla" con un 30% de cenizas volantes del fondo del horno:

- 36 kg de arcilla amarilla (contenido en agua del 17%-18%);
- 15,5 kg de cenizas volantes del fondo del horno.

30 De acuerdo con la invención descrita, se han utilizado 0,1% de ácido fosfórico de grado industrial al 75% v. y 0,3% de silicato sódico hidratado, con un ratio de ambos aditivos de 1:3, calculados respecto al contenido total en peso de cenizas volantes.

35 Por tanto, a la mezcla final de arcilla y cenizas se

añadieron 155 gramos de ácido fosfórico y 465 gramos de silicato sódico hidratado.

- Muestra 2: Arcilla "amarilla" con un 50% de cenizas volantes recogidas de chimenea:

- 5 • 29 kg de arcilla amarilla (contenido en agua del 17%-18%);
- 29 kg de cenizas volantes del fondo del horno.

De acuerdo con la invención descrita, se han utilizado 0,1% de ácido fosfórico de grado industrial al 10 75% v. y 0,3% de silicato sódico hidratado, con un ratio de ambos aditivos de 1:3, calculados respecto al contenido total en peso de cenizas volantes.

Por tanto, a la mezcla final de arcilla y cenizas se añadieron 290 gramos de ácido fosfórico y 870 gramos de 15 silicato sódico hidratado.

RESULTADOS

Los análisis fueron realizados en el laboratorio de calidad de la empresa "Toza Markovic", en Kikinda (Serbia).

20

Tabla 2. Contenido de CaCO₃ libre (%)

| Muestra 1 | Muestra 2 |
|-----------|-----------|
| 22,00 | 52,75 |

De la Tabla 2 se desprende que el contenido en CaCO₃ libre es extremadamente alto. Normalmente, esta cantidad evita el uso de cenizas volantes en cualquier proceso conocido para la obtención de productos de arcilla. 25

Tabla 3. Índice de plasticidad de Aterberg (%)

| Muestra 1 | Muestra 2 |
|-----------|-----------|
| 14,6 | 11,1 |

30 La Figura 1 muestra la Curva Bigot para cada una de las muestras 1 y 2.

Ejemplo 3. Preparación de materiales cerámicos mediante extrusión de acuerdo con la presente invención utilizando los productos cerámicos del Ejemplo 2. Examen pre-post secado.

5 Las muestras se realizaron justo después de la mezcla y extrusión del producto cerámico en una máquina extrusora de vacío "Morando".

10 Durante la extrusión se ha observado que a pesar de que los índices de plasticidad de las muestras eran diferentes, todo el proceso completo se realizó como de costumbre, sin ningún consumo alto/adicional de energía. Las muestras extruídas se sometieron a secado en una cámara durante 24 horas. Normalmente, en laboratorio este proceso tiene una duración de 48 horas.

15

Tabla 4. Secado

| Muestra | Reducción por secado (%) | Pérdida en secado (%) | Fuerza de flexión (MPa) | Fuerza compresiva (MPa) |
|---------|--------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 5,02 | 17,11 | 4,57 | 6,87 |
| 2 | 3,24 | 18,27 | 3,53 | 6,64 |

Tabla 5. Resultados de laboratorio en kiln horno

| Muestra* | Reducción de calentamiento (%) | Reducción total (%) | Pérdida de calentamiento (%) | Fuerza de flexión en calentamiento (MPa) | Fuerza compresiva en calentamiento (MPa) | Absorción de agua en calentamiento (%) | Saturación de las muestras calentadas (%) |
|----------|--------------------------------|---------------------|------------------------------|--|--|--|---|
| 1 | 0,13 | 5,15 | 5,12 | 3,15 | 8,71 | 14,63 | 16,28 |
| 2 | 0,10 | 3,34 | 6,19 | 2,78 | 6,13 | 18,26 | 22,41 |

* Temperatura (°C): 850°C

20

Ejemplo 4. Prueba de fabricación de materiales cerámicos en una planta industrial

Las pruebas piloto se realizaron en la fábrica en

Wels, Austria (Pichler Ziegelwerk).

En el primer mezclador doble-shaft se mezcló la arcilla con las cenizas volantes, en un porcentaje de cenizas volantes del 20% del total, sin adición de agua porque la arcilla de partida tenía un contenido de la misma aproximado del 18%.

De acuerdo con la presente invención, el mejor ratio es 1:3, es decir, añadir 1 kg. de ácido fosfórico y 3 kg. Silicato sódico hidratado por cada 100 kg. de cenizas volantes. Por tanto, esto se traduce en que para 1 T de la mezcla se debían añadir 2 kg. de ácido fosfórico y 6 kg. de silicato sódico hidratado.

Así, después del segundo mezclador doble-shaft se adicionó a la mezcla de arcilla y cenizas volantes el ácido fosfórico mediante pulverización en la cinta transportadora, que atraviesa tres molinos en su camino al área de reposo del material protegida del agua atmosférica.

Se dejó reposar la mezcla al menos 24 horas. Al día siguiente, se adicionó el silicato sódico hidratado mediante pulverización en la cinta transportadora, antes de alcanzar ésta la extrusora.

La etapa de secado suele durar aproximadamente 38 horas y el ciclo de calentamiento-cocción se suele realizar a 970°C. En el caso de este Ejemplo, el secado duró 24 horas independientemente del contenido en agua a la entrada del kiln, y el ciclo de calentamiento-cocción se optimizó para no exceder los 840°C.

La Figura 3 muestra un material cerámico obtenido de acuerdo con la presente invención en el Ejemplo 4, mientras que la Figura 4 muestra el aspecto de un material cerámico convencional similar.

En las Tablas 6 y 7 se exponen los datos correspondientes a los materiales de las Figuras 3 y 4, respectivamente.

35

Tabla 6. Propiedades del material cerámico obtenido de acuerdo con la presente invención (con aditivos; Ejemplo 4)

| | |
|------------------|-------------------------|
| Tiempo de secado | 24 horas |
| Gewicht | 18,3 |
| L = | 38,2 |
| B= | 25,05 |
| H= | 25,5 |
| Contracción | --- |
| Presión | 1588,2 |
| Color | Rojo luminoso |
| Srd | 1,546 g/cm ³ |

5

Tabla 7. Propiedades de un material cerámico convencional (sin aditivos). Estándares de PICHLER ZIEGELWERK

| | |
|------------------|-------------------------|
| Tiempo de secado | 24 horas |
| Gewicht | 17,66 |
| L = | 38,4 |
| B= | 24,9 |
| H= | 25,5 |
| Contracción | --- |
| Presión | 1756,1 |
| Color | Rojo |
| Srd | 1,535 g/cm ³ |

10

Al examinar las propiedades del material cerámico obtenido de acuerdo con la presente invención, se observó que la cantidad de cenizas volantes en porcentaje podría incluso incrementarse hasta el 50% del total de producto en peso y todavía mantener las propiedades físicas del producto requeridas de forma estándar para un material cerámico convencional similar.

REIVINDICACIONES

1. Método de obtención de un producto de arcilla a partir de cenizas volantes, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

- 5 - obtener una mezcla de arcilla y cenizas volantes, con un porcentaje de ceniza igual o inferior al 50% en peso o igual o inferior al 75% en volumen del producto final; y
- 10 - ajustar la mezcla de arcilla y cenizas volantes mediante la incorporación de los siguientes aditivos en dos subetapas:
- primero, adicionar ácido fosfórico y moler la mezcla; y
 - segundo, adicionar silicato sódico hidratado $(\text{Na}_2\text{O})_n(\text{SiO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})$, y moler la mezcla final.
- 15

2. Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la relación entre la arcilla y las cenizas volantes es de 1:1.

20

3. Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que entre la molienda de la mezcla de arcilla y cenizas con ácido fosfórico y la adición del silicato de sodio hidratado se espera al menos 1 minuto.

25

4. Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se añade agua cuando la mezcla de arcilla y cenizas volantes presenta un contenido de agua inicial inferior al 18%.

30

5. Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que la relación de arcilla y agua se encuentra comprendida entre 100:40 y

35

100:70.

5 **6.** Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado por que el agua se añade directamente a la mezcla de arcilla y cenizas volantes mediante la preparación de una suspensión, antes de mezclar la arcilla y las cenizas volantes con el ácido fosfórico.

10 **7.** Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 15 - preparar una primera suspensión que comprende una parte de agua y el ácido fosfórico,
- añadir la suspensión de ácido fosfórico y agua a la mezcla de arcilla y cenizas volantes, y moler la mezcla; y
- 20 - agregar a dicha mezcla una segunda suspensión que comprende otra parte de agua y el silicato de sodio hidratado, y moler la mezcla final.

25 **8.** Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que tanto el ácido fosfórico como el silicato de sodio hidratado se añaden directamente a la mezcla de arcilla y cenizas volantes cuando la arcilla presenta un contenido de agua inicial igual o superior al 18%.

30 **9.** Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que tanto el ácido fosfórico como el silicato de sodio hidratado se añaden directamente a la arcilla mediante pulverización o rociado.

35

5
10
15
20
25
30
35

10. Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la arcilla presenta un contenido en carbonatos de al menos 3%.

11. Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido fosfórico es de calidad industrial, en una concentración al 75% en volumen.

12. Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido fosfórico se adiciona a la mezcla de arcilla y cenizas volantes en una relación de ácido fosfórico y cenizas volantes de al menos 1:50.

13. Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el silicato sódico hidratado presenta una relación en peso de SiO_2 y Na_2O de al menos 3,00 p/p.

14. Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contenido de SiO_2 en el silicato de sodio hidratado es de un 30% en peso.

15. Método de obtención de un producto de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación de ácido fosfórico y silicato de sodio hidratado está comprendida entre 1:1 p/p y 1:5 p/p.

16. Producto de arcilla obtenible a partir de un método de

acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

5 **17. Uso de un producto de arcilla** de acuerdo con la reivindicación anterior para la fabricación de materiales cerámicos.

10 **18. Uso de ceniza volante como materia prima para la obtención de productos de arcilla** en un método como el descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

15 **19. Método de fabricación de materiales cerámicos a partir del producto de arcilla obtenible mediante el método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15,** caracterizado porque comprende al menos las etapas de:

- secar el producto de arcilla, y
- someter a moldeo por extrusión y a cocción el producto de arcilla de arcilla de la etapa anterior, realizándose la cocción a una temperatura inferior a 900°C.

20 **20. Método de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con la reivindicación 19,** caracterizado por que la cocción se realiza a una temperatura igual o inferior a los 850°C.

25 **21. Método de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20,** caracterizado por que tras el secado el producto de arcilla se acondiciona para someterse a moldeo y cocción.

30 **22. Método de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 20 o 21,** caracterizado por que el producto de arcilla secada se acondiciona para la cocción mediante trituración, molienda
35 o ambas acciones consecutivas.

5 **23.** Método de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, caracterizado por que el producto de arcilla se seca a una temperatura comprendida entre 100°C y 120°C, incluidos ambos límites, durante un tiempo comprendido entre 12 horas y 36 horas, incluidos ambos límites.

10 **24.** Método de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, caracterizado por que el producto de arcilla se prepara inmediatamente antes de someterse a la etapa de secado.

15 **25.** Método de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado por que el silicato sódico hidratado se añade a la mezcla de arcilla y cenizas con ácido fosfórico y después se muele directamente en la máquina extrusora donde se va a moldear el producto de arcilla.

20 **26. Material cerámico** obtenible a partir del método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 25.

25 **27. Uso del material cerámico** de acuerdo con la reivindicación 26 en la industria de la construcción.

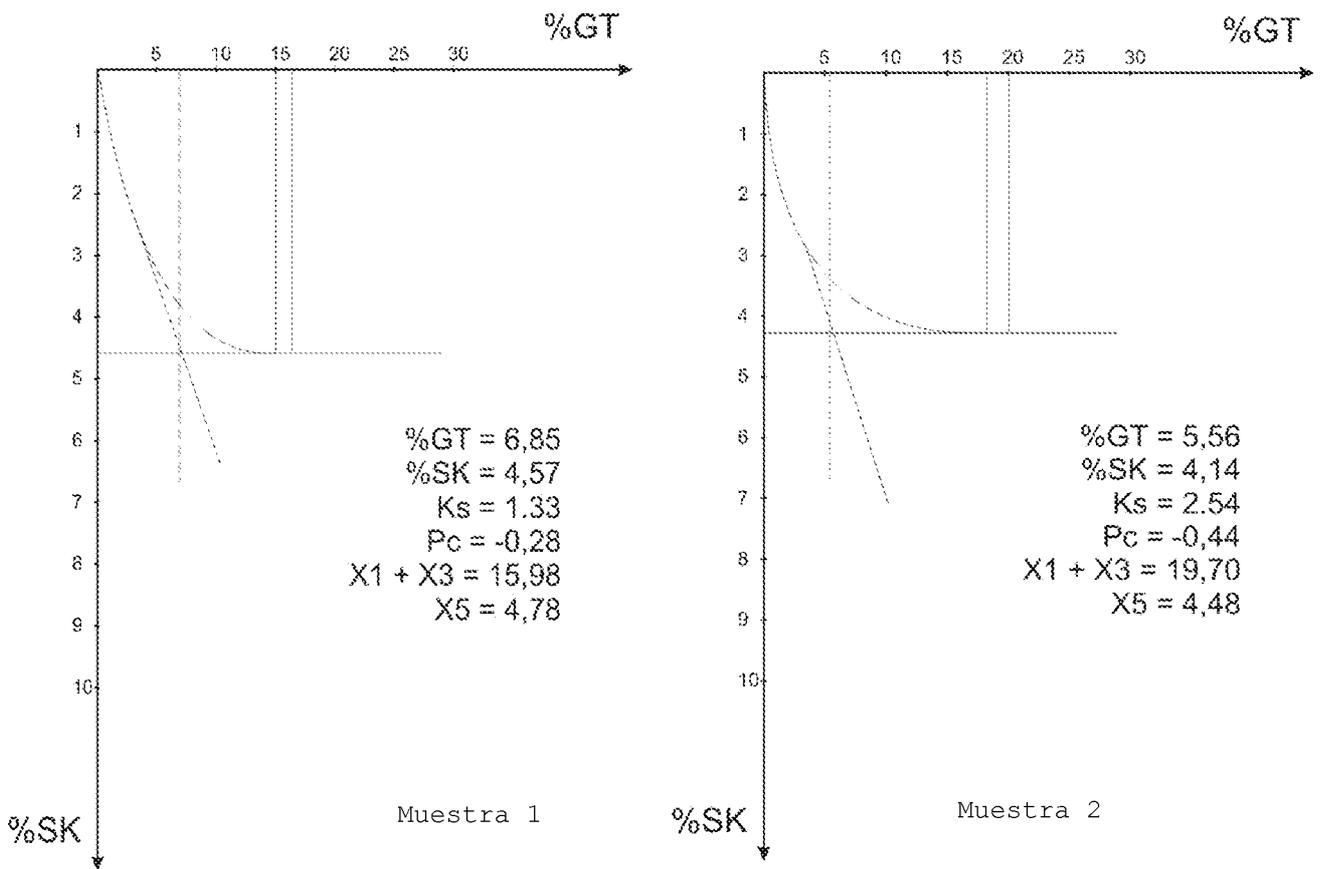


Figura 1

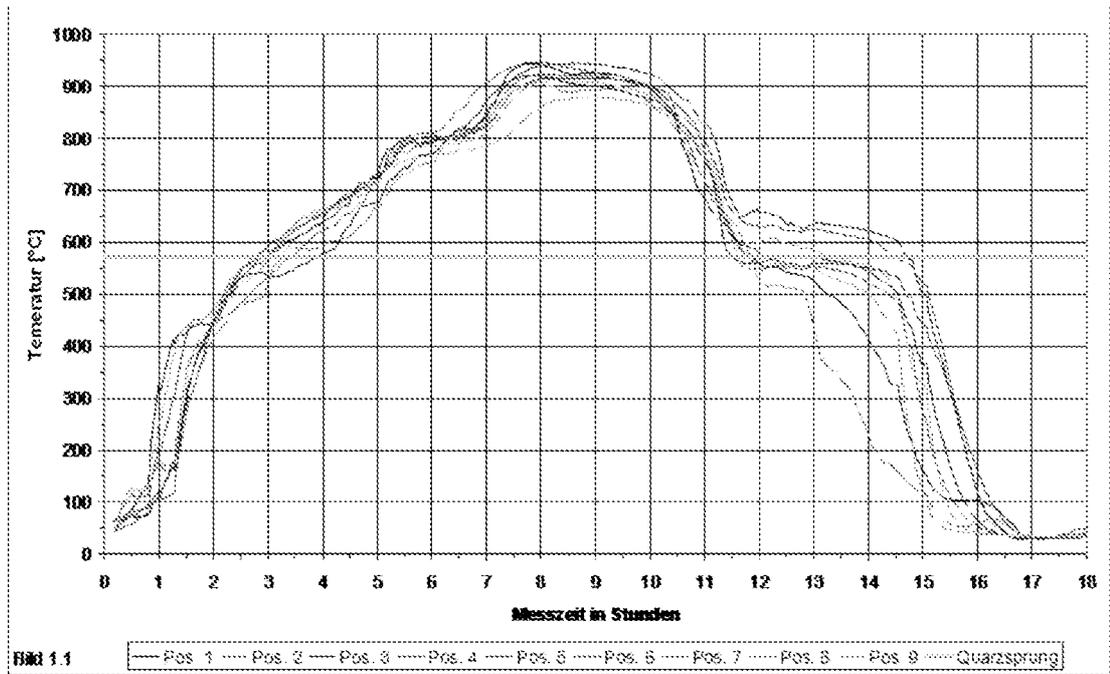


Figura 2

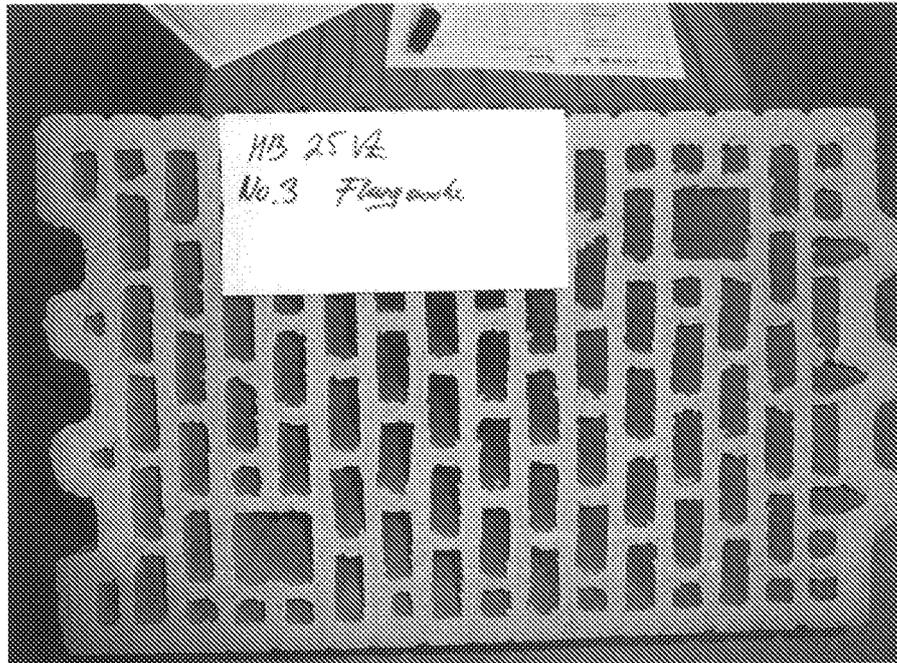


Figura 3



Figura 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201032019

②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.12.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B33/135** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| A | WO 2008017082 A1 (SREMAC) 07.02.2008, página 3, líneas 8-26. | 1-27 |
| A | JP 2137752 A (TETSUGEN KK) 28.05.1990, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE. | 1-27 |
| A | CN 1900008 A (JILIN PROV AGRICULTURAL MACHIN) 24.01.2007, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE. | 1-27 |
| A | WO 8500035 A1 (MONSIEUR LIMITED) 03.01.1985, página 5, línea 12 – página 7, línea 19; página 9, línea 24 – página 10, línea 4; ejemplo 6. | 1-27 |
| A | KR 20040105122 A (GONGGAN CERAMIC CO LTD) 14.12.2004, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE. | 1-27 |
| A | JP 53121819 A (KONISHI HIROSHIGE) 24.10.1978, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE. | 1-27 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
04.11.2011

Examinador
A. Rua Agüete

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.11.2011

Declaración

| | | |
|---|-----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 1-27 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 1-27 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01 | WO 2008017082 A1 (SREMAC) | 07.02.2008 |
| D02 | JP 2137752 A (TETSUGEN KK) | 28.05.1990 |
| D03 | CN 1900008 A (JILIN PROV AGRICULTURAL MACHIN) | 24.01.2007 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es el método de obtención de un producto de arcilla a partir de cenizas volantes que comprende las etapas de mezcla de arcilla y cenizas volantes, añadir ácido fosfórico, moler la mezcla, adicionar silicato sódico hidratado y moler la mezcla final. También es objeto de la invención la fabricación de materiales cerámicos partiendo de este producto de arcilla modificado.

El documento D1 divulga un método para la obtención de un producto de partida para la fabricación de productos de arcilla mediante la mezcla inicial de cenizas volantes y silicato sódico y la adición posterior de ácido fosfórico. (Ver. Reiv 1,8).

El documento D2 divulga un producto de arcilla mediante el amasado de arcilla, cenizas volantes y un pigmento, utilizando una disolución acuosa de silicato sódico como agua de amasado y calcinación de la mezcla. (Ver resumen EPODOC/EPO).

El documento D3 divulga un método para la producción de un producto de arcilla mediante la mezcla y agitación de arcilla, cenizas volantes, serrín y polvo de carbón. Posteriormente se añade silicato sódico y se sinteriza. (Ver resumen WPI).

Ninguno de los documentos D1 a D3 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un método para la obtención de un producto de arcilla en la que se utilicen como aditivos y en este orden, ácido fosfórico y silicato sódico. Esta secuencia de operación permite la formación previa de los polifosfatos que serán calentados en el proceso de obtención de los materiales cerámicos deseados.

En consecuencia, la invención tal y como se recogen en las reivindicaciones 1-27 de la solicitud es nueva y se considera que implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).