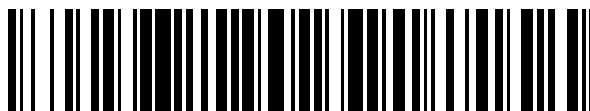


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 571**

21 Número de solicitud: 201032017

51 Int. Cl.:

**C04B 35/66** (2006.01)

**B28C 3/00** (2006.01)

**C08K 3/34** (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 CORTÉS**  
**Calle Font Nova, 11 - B 5**  
**12110 ALCORA, Castellón, ES;**  
**D.DURA VUJIC y**  
**D.SINISA SREMAC**

72 Inventor/es:  
**BOU CORTÉS, MARÍA LIDÓN;**  
**VUJIC, D.DURA y**  
**SREMAC, D.SINISA**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

54 Título: **MÉTODO DE OBTENCIÓN DE UNA PASTA ACUOSA DE ARCILLA, Y SU USO EN LA FABRICACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS.**

57 Resumen:

Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla, y su uso en la fabricación de materiales cerámicos.

La presente invención se refiere a un método de obtención de una pasta acuosa de arcilla caracterizado porque comprende al menos las etapas de: obtener una primera mezcla de arcilla y ácido fosfórico, y amasar; y añadir a dicha mezcla silicato sódico hidratado



preferentemente con un contenido de SiO<sub>2</sub> del 30%, también preferentemente en una proporción de ácido fosfórico y silicato sódico de al menos 1:3 en peso; y amasar la mezcla final. Este método comprende diferentes variantes dependiendo del contenido de agua de la arcilla de partida. Asimismo, constituye otro objeto de la presente invención un método de fabricación de materiales cerámicos donde se emplea como materia prima la pasta acuosa de arcilla obtenible por el método aquí descrito, así como la propia pasta acuosa de arcilla y el material cerámico resultantes de ambos métodos. También se contempla en esta invención el uso de la pasta acuosa de arcilla para fabricar materiales cerámicos.

ES 2 385 571 A1

**DESCRIPCIÓN****CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCÓN**

La presente invención se enmarca en el campo de la fabricación de materiales de arcilla obtenidos por extrusión o prensado, especialmente para su uso en la industria de la construcción.

5

**ANTECEDENTES DE LA INVENCÓN**

10

15

La producción de materiales cerámicos a partir de arcilla y otras materias primas es ampliamente conocida en el campo de la industria cerámica y de la construcción. De forma simplificada, el proceso de obtención de productos de arcilla por extrusión se basa en la adición de agua a dicha arcilla en unas proporciones determinadas para obtener una pasta húmeda, que es secada antes de ser sometida a un tratamiento térmico de cocción durante el que tienen lugar una serie de reacciones químicas entre polisilicatos (silicatos y aluminosilicatos) presentes en la propia arcilla a temperaturas superiores a los 900°C; la temperatura final de cocción depende del tipo de producto elaborado que se quiere obtener y de la materia prima (composición mineral de la arcilla y contenido en carbonatos). En el caso de que la arcilla no comprenda suficientes polisilicatos es necesario mezclarla con arcillas ricas en este tipo de compuestos, con objeto de obtener la calidad deseada en el producto final en cuanto a absorción de agua, dureza, color, capilaridad, contenido en óxido de calcio cao, etc. Asimismo, es posible mejorar la calidad del producto final mediante la adición de otros compuestos que pueden consistir, por ejemplo, en materia orgánica como paja, polietileno, productos derivados del petróleo, antracita, pasta de papel, etc.

20

25

Uno de los principales defectos del proceso de fabricación de productos cerámicos es el largo tiempo que se precisa para el secado de la materia de partida, que a su vez está sujeto a las bajas temperaturas requeridas para evitar la formación de posibles grietas o quebraduras. Asimismo, un inconveniente adicional de este proceso son las elevadas temperaturas a las que se ha de llevar a cabo la cocción con objeto de obtener las propiedades mecánicas (dureza, absorción de agua, etc.) deseadas en el producto final. Estas temperaturas, superiores a 900°C, provocan la descomposición de los carbonatos en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y óxido de calcio (cao). Una parte del óxido de calcio reacciona con los silicatos y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se elimina a la atmósfera. De este modo, como consecuencia de la descomposición de los carbonatos, alrededor de la mitad de su masa se pierde en forma de CO<sub>2</sub>. Dependiendo de la cantidad total de carbonatos en la arcilla, este efecto puede representar una significativa pérdida de peso en el producto final. Así por ejemplo, en caso de que los carbonatos representen un 15% en peso de la arcilla, la pérdida en peso total causada por la descomposición de los carbonatos es de en torno a un 7%.

30

35

Como antecedente más próximo a la invención que aquí se presenta puede citarse la solicitud de patente internacional WO 2008/017082. 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 entre un 10% y un 20% de un material inerte, como puede ser ceniza volante, al que de manera previa se ha añadido un 1% de silicato de sodio y, a continuación, un 0,4% de ácido fosfórico. A diferencia de esta solicitud internacional, la presente invención ha sido desarrollada para la obtención de pastas acuosas de arcilla que son utilizables en la fabricación de materiales cerámicos mediante un moldeo de extrusión.

40

A la vista de lo expuesto anteriormente, la presente invención pretende contribuir al estado de la técnica mejorando el método mencionado, mediante la aplicación de determinados compuestos químicos durante la preparación de la pasta húmeda o barbotina que se prepara para obtener el material cerámico, constituida fundamentalmente por arcilla y agua mezclados en proporciones concretas. La intención es alterar las propiedades de la arcilla modificando su contenido en carbonatos, concretamente se trata de descomponer el CaCO<sub>3</sub> y otros carbonatos similares contenidos en la arcilla para favorecer la formación de polisilicatos adicionales, con las ventajas técnicas, económicas y ambientales que esto conlleva.

45

La presente invención tiene como principal objetivo aportar las siguientes soluciones a los problemas técnicos detectados en el campo:

- usar arcilla con un alto contenido de arena y carbonatos para obtener todo tipo de ladrillos sin alterar la composición mineralógica de las materias primas,
- adaptar las características de las materias primas (arcilla) a los requisitos de todo tipo de productos elaborados,
- obtención de productos por extrusión con un alto contenido en humedad del 25% al 40%,

- incremento de la plasticidad de la arcilla,
- conservación de una forma determinada del producto de arcilla a la salida de la extrusora o prensa sin deformaciones,
- incremento de la dureza mecánica de los productos crudos y secos en torno al 30%,
- 5 - aceleración del tiempo de secado debido a la posibilidad de cocer el ladrillo verde con un alto contenido en humedad sin deformaciones,
- reducir la duración del ciclo de cocción debido a un incremento de las acciones capilares (capilaridad),
- disminución de la temperatura de cocción del producto hasta los/por debajo de 900°C,
- reducción de la emisión de dióxido de carbono e incremento de la cantidad de bienes cocidos, y
- 10 - almacenamiento de carbonatos problemáticos en la arcilla mediante la fabricación de productos sin sales solubles en agua.

En definitiva, la presente invención tiene aplicabilidad en cualquier campo industrial que implique la producción de materiales cerámicos o provenientes de la arcilla con propiedades ventajosas frente a otros similares, pudiendo ser concebida además como un método seguro y ecológico que disminuye la producción de compuestos contaminantes a la atmósfera.

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

#### Descripción general

Constituye un primer objeto de la presente invención un método de fabricación de una pasta acuosa de arcilla, comúnmente denominada barbotina, caracterizado por que comprende las etapas de:

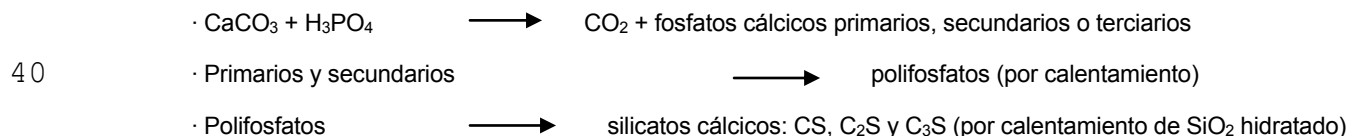
- 20 - mezclar arcilla y ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), y moler la mezcla para conseguir una mezcla homogénea de los componentes; y
- agregar a dicha mezcla silicato de sodio hidratado ( $(Na_2O)_n(SiO_2)_m(H_2O)_k$ ), conocido también como cristal líquido o vidrio soluble (del inglés *water glass*). La mezcla final se muele (o amasa).

Se entiende en la presente memoria por arcilla una mezcla de agregados de aluminosilicatos procedentes de la descomposición de minerales de aluminio. 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.

30 Preferiblemente, los aditivos se presentan en solución acuosa.

Es conveniente, aunque preferido, que entre la molienda de la mezcla de arcilla y 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.

35 La adición del ácido fosfórico y del silicato sódico hidratado debe realizarse siempre por separado y en el orden indicado, no simultáneamente, lo que supone una clara diferencia con el método descrito en la solicitud de patente internacional WO2008/017082. La adición de ácido fosfórico y silicato sódico hidratado en el orden indicado produce las siguientes reacciones:



Estos dos aditivos, silicato sódico hidratado y ácido fosfórico, cuando la pasta acuosa de arcilla se emplea como materia prima en la fabricación de materiales cerámicos por extrusión o prensado, origina la formación de polisilicatos que permiten realizar la etapa de cocción de dicho material cerámico durante el proceso por debajo de los 850°C. La formación de dichos polisilicatos adicionales se debe a la descomposición de  $\text{CaCO}_3$  (y carbonatos similares) por adición de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) en una mezcla de una arcilla que contiene agua. Este proceso origina la formación de diferentes fosfatos de calcio.

La adición de silicato de sodio hidratado  $(\text{Na}_2\text{O})_n(\text{SiO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_k$  se lleva a cabo para ligar dicho silicato de sodio hidratado con los iones de calcio fácilmente accesibles que provienen del fosfato durante la cocción del material cerámico (a temperaturas superiores a los 200°C). De esta forma, cuando se realiza la cocción de la pasta acuosa de arcilla en presencia de  $\text{SiO}_2$  hidratado, los distintos fosfatos reaccionan con la arcilla dando lugar a diferentes tipos de polifosfatos y el silicato sódico hidratado accede fácilmente al calcio de los fosfatos cálcicos, dando lugar a distintos tipos de polisilicatos primarios, secundarios y terciarios. 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 por debajo de (o hasta) los 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 tiene también por objeto una pasta acuosa de arcilla, comúnmente denominada barbotina, obtenible a partir del procedimiento anterior, así como su uso para la fabricación de materiales cerámicos.

Es otro objeto adicional de la invención un procedimiento para la fabricación de materiales cerámicos a partir de una pasta acuosa de arcilla obtenida de acuerdo al método anteriormente descrito, donde dicho procedimiento se caracteriza por que comprende las siguientes etapas:

- a) secar y acondicionar la pasta acuosa de arcilla; y
- b) moldear y cocer la pasta de arcilla obtenida en la etapa anterior. En relación al moldeo, éste puede llevarse a cabo, preferentemente, por prensado o extrusión.

Finalmente, la presente invención engloba también el material cerámico obtenible a partir del proceso de fabricación aquí detallado, mediante secado, moldeo y cocción de la pasta acuosa de arcilla definida. Los materiales cerámicos obtenibles pueden ser ladrillos, bloques de construcción, azulejos, tejas, u otros productos elaborados hechos a partir de arcilla.

### **Descripción detallada**

El método de fabricación de una pasta acuosa de arcilla (barbotina) descrito de forma esencial en el apartado anterior se caracteriza preferiblemente por que se añade agua cuando el contenido de la misma (o lo que es lo mismo, el nivel de humedad) en la arcilla de partida 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 arcilla o la mezcla de arcilla con otros materiales debe 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 agua, preferiblemente mediante molienda en húmedo, antes de mezclar dicha arcilla con el ácido fosfórico, cuando el contenido en agua de la arcilla es inferior al 18%; es decir, el agua se añade directamente a la arcilla. 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 todavía esta relación de arcilla y agua es de 100:62.

En otra realización preferida, cuando el contenido en agua de la arcilla es inferior al 18% el ácido fosfórico se mezcla con una parte de agua antes de mezclarse con la arcilla, 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 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 arcilla permite obtener una mezcla más homogénea de los componentes cuando la arcilla 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:

- preparar una suspensión que comprende una parte de agua y el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ),

- añadir dicha suspensión a la arcilla y moler; y
- agregar a dicha mezcla una segunda suspensión que comprende otra parte de agua y el silicato de sodio hidratado  $(\text{Na}_2\text{O})_n(\text{SiO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_k$ , y moler.

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

10 Sin embargo, cuando el contenido de agua (o nivel de humedad) de la arcilla de partida es igual o superior al 18%, no es necesario añadir agua a la mezcla. En este caso, el ácido fosfórico se adiciona directamente a la arcilla 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 mediante rociado o pulverización. Preferiblemente, los aditivos se presentan en solución acuosa.

15 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 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 ( $\text{CaCO}_3$ ), u otro material similar ricos en carbonatos.

La arcilla puede preferentemente estar mezclada con uno o varios materiales inertes, como pueden ser preferentemente arena o rechazos finamente divididos de otros procesos de fabricación de productos cerámicos (ladrillos rotos, etc.).

20 En cualquiera de las variantes expuestas para el método desarrollado, tras la molienda de la mezcla final la pasta acuosa de arcilla obtenida se deja reposar, preferiblemente. También preferiblemente, el ácido fosfórico se añade a la arcilla 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 aspersión. El amasado de arcilla 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.

25 De manera preferente, la relación de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en el silicato de sodio hidratado  $[(\text{Na}_2\text{O})_n(\text{SiO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_k]$  es de al menos 3.0 p/p, o la más elevada disponible. De este modo, si bien el porcentaje empleado de  $\text{SiO}_2$  será preferentemente el más elevado posible, dicho porcentaje no es limitable, pudiéndose emplear cualquier porcentaje industrialmente disponible. En cuanto al contenido de  $\text{SiO}_2$  en el silicato de sodio hidratado, éste es de aproximadamente un 30% en peso.

30 De manera particular, el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) empleado en el procedimiento puede consistir en ácido fosfórico de calidad industrial, con una concentración de 75% v. 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 y 1:5 p/p, siendo especialmente preferida una relación de 1:3 p/p.

35 Como se ha dicho, el propósito del ácido fosfórico es reaccionar con los carbonatos, principalmente con el carbonato cálcico, y generar un compuesto (soluble) con iones de calcio disponibles. El 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.

40 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 prensado, dicha pasta atraviesa la máquina 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 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.

45 También es objeto de la presente invención una pasta acuosa de arcilla obtenible mediante el método anterior, así como su uso para la fabricación de materiales cerámicos. Dicha pasta acuosa de arcilla está ya preparada para fabricar

materiales cerámicos, y puede ser conservada permanentemente antes de llevar a cabo el proceso de fabricación de dichos materiales.

En consecuencia, la presente invención se refiere asimismo a un proceso para la fabricación de materiales cerámicos a partir de una pasta acuosa de arcilla preparada de acuerdo con el método descrito anteriormente, en cualquiera de sus variantes, y que se emplea aquí como materia prima, caracterizado por que comprende al menos las etapas de:

- someter a secado la pasta acuosa de arcilla, y
- someter a moldeo y cocción la pasta de arcilla obtenida en la etapa anterior, realizándose la cocción a menos de 900°C.

Es preferible acondicionar la pasta 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 de la pasta de arcilla seca, molienda, o ambas acciones. Más preferiblemente la pasta 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.

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 la pasta de arcilla a 100°C durante 24 horas. Es preferible secar la pasta en una estufa.

Para moldear la pasta de arcilla seca (y preferentemente acondicionada) se pueden seguir procesos convencionales, como es la extrusión o el prensado. Comúnmente, aquí de manera preferida, la pasta se somete a humectación antes del prensado por extrusión de la misma. La cocción se realiza a una temperatura inferior a los 900°C, más preferentemente inferior a los 850°C. Opcionalmente, es más recomendable realizar la cocción de la pasta de arcilla seca y moldeada en varias etapas de calentamiento.

En la realización más preferida de todas las expuestas para este método de fabricación de materiales cerámicos, la pasta acuosa 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) la pasta de 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 humedad de la arcilla durante el proceso de extrusión. Más preferiblemente, el silicato sódico hidratado se añade a la mezcla de arcilla y ácido fosfórico y se muele con todos los demás componentes de la pasta directamente en un mezclador double-shaft de la extrusora.

La pasta acuosa secada se caracteriza preferentemente por que presenta una proporción mínima en peso de ácido fosfórico de 0,1% de la masa inicial de arcilla, y una proporción mínima de cristal líquido de 0,3%. Cuando la arcilla presenta un contenido en carbonatos elevado o las propiedades mecánicas del producto final necesitan ser mejoradas, entonces estos porcentajes deberían ser incrementados.

Gracias a la pasta acuosa de arcilla utilizada como materia prima en la fabricación de materiales cerámicos, 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. Otra de las ventajas del procedimiento es la reducción en la temperatura de secado en al menos 100°C respecto a la temperatura habitual de dicha etapa de secado.

Asimismo, el moldeo por prensado o extrusión de la pasta acuosa de arcilla previamente secada da lugar a un producto que es posible cocer en un reducido intervalo de tiempo. Además, como la temperatura adecuada de cocción de los materiales cerámicos depende del producto inicial empleado, gracias fundamentalmente a la pasta acuosa de arcilla utilizada como materia prima en este proceso se consigue aquí realizar la etapa de cocción a una temperatura inferior a la habitualmente requerida, incluso 100°C inferior a la habitual (generalmente superior a 900°C) con el ahorro energético que eso supone. Esto conlleva a su vez que se consiga inhibir la descomposición de carbonatos presentes en la ceniza volante, al cocerse el material a una temperatura inferior a los 900°C. De esta forma, se consigue completar la sinterización de los componentes de la pasta acuosa de arcilla a una temperatura inferior a los 850°C, es decir, en torno a 100°C menos de los habitualmente requeridos debido a la polimerización del silicato cálcico, sin llegar a producirse la descomposición de los carbonatos cálcicos que no han reaccionado y que permanecen en la arcilla.

Asimismo, la disminución del punto de fusión del  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  se consigue gracias al  $\text{SiO}_2$ , como resultado de la deshidratación del silicato de sodio  $(\text{Na}_2\text{O})_n(\text{SiO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_k$ .

5 El contenido en agua de la arcilla 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 terminando a una temperatura de 500°C-600°C.

10 También los aditivos utilizados en la obtención de la pasta acuosa de arcilla tienen un efecto positivo en términos de plasticidad y endurecimiento del material cerámico en su proceso de fabricación. De hecho, la adición de cristal líquido provoca que, tras la salida de la extrusora, la arcilla o material obtenido a partir de la arcilla tenga mayor solidez de lo habitual. 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.

15 La presente memoria recoge también un material cerámico obtenible mediante el proceso de fabricación descrito aquí, en el cual se emplea la pasta acuosa de arcilla previamente preparada según las indicaciones dadas. Dicho material cerámico puede ser una teja, un baldosa, un ladrillo, etc., es decir un material empleado en la industria de la construcción. Más preferiblemente, el material es una baldosa cerámica, que puede ser una baldosa cerámica rústica. Como se ha dicho, la memoria contempla asimismo el uso del material cerámico como material de construcción.

### DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

20 **Figura 1.** Imagen de probetas conformadas a partir de 12 pastas acuosas de arcilla preparadas de acuerdo con la presente invención en el Ejemplo 1, tras un ensayo de absorción.

**Figura 2a.** Evolución de la Resistencia Mecánica (RM) en Flexión de diversos materiales cerámicos preparados mediante extrusión en el Ejemplo 2 a partir de las pastas acuosas de arcilla del Ejemplo 1, en relación con la temperatura de cocción.

25 **Figura 2b.** Evolución de la Capacidad de Absorción de Agua de los materiales cerámicos preparados en el Ejemplo 2, en relación con la temperatura de cocción.

**Figura 3.** Evolución de las coordenadas cromáticas CIELAB –coordenada L\*– de los materiales cerámicos preparados en el Ejemplo 2 a partir de las 12 mezclas del Ejemplo 1, en relación con la temperatura de cocción.

30 **Figura 4.** Evolución de las coordenadas cromáticas CIELAB (a) coordenada a\* de los materiales cerámicos preparados en el Ejemplo 2 a partir de las 12 mezclas del Ejemplo 1, en relación con la temperatura de cocción.

**Figura 5.** Evolución de las coordenadas cromáticas CIELAB (a) coordenada b\* de los materiales cerámicos preparados en el Ejemplo 2 a partir de las 12 mezclas del Ejemplo 1, en relación con la temperatura de cocción.

### EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

35 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 varias pastas acuosas de arcilla de composición variable, y la fabricación de materiales cerámicos en condiciones de laboratorio (no industriales), concretamente probetas conformadas mediante extrusión, a partir de dichas pastas, analizándose sus propiedades físico-químicas. El objetivo principal consistió en demostrar que partiendo de una arcilla que por sus propiedades no es adecuada para procesos de extrusión, fue posible obtener probetas conformadas mediante prensado a 6 temperaturas de cocción, cuya caracterización tecnológica demostró que poseen propiedades ventajosas y significativamente mejores que los materiales cerámicos convencionales.

#### Ejemplo 1. Preparación de pastas acuosas de arcilla de acuerdo con la presente invención

45 Para la preparación de la pasta acuosa de arcilla se seleccionó una arcilla rica en carbonatos, conocida como "Arcilla roja con carboneros. Esta arcilla es ampliamente usada en el área de Jaén (Bailén) y contiene más del 25% en carbonatos, habiendo sido elegida por una particularidad: no es extruible, ya que se considera muy blanda, y cuando se utiliza en la industria debe mezclarse en no más del 30% de la composición total con otras arcillas. Incluso cuando se mezcla, deben añadirse sales de bario para reducir la absorción de agua.

## ES 2 385 571 A1

El primer objetivo fue determinar las concentraciones exactas de los componentes a emplear: arcilla, agua y aditivos.

Se prepararon 12 pastas acuosas a partir de 30 kg de una mezcla de esta "Arcilla roja de carboneros" con otras arcillas, molidas y sin carbonato de bario, y en algunas de ellas se adicionó arena como material inerte (pastas 5 a 10 y 12). Los aditivos empleados de acuerdo con la presente invención fueron:

- silicato sódico hidratado:

- Nombre: silicato sódico neutro (también silicato líquido, vidrio soluble sódico)
- Nº CAS: 1344-09-8
- Fórmula:  $3,0 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$
- Nº EINECS: 215-687-4

- solución acuosa de ácido fosfórico de grado industrial.

Se empleó ácido fosfórico a tres concentraciones, 0,25%, 0,50% y 0,75% en peso. La relación definida para ambos aditivos fue de 1:3, lo que equivalía a una concentración de silicato sódico hidratado de 0,75%, 1,50% y 2,25% en peso, respectivamente.

En la Tabla 1 se muestra la composición en peso que se calculó para obtener las pastas de arcilla acuosa de acuerdo con la presente invención:

Tabla 1. Composición en peso de las pastas de arcilla preparadas

Mezcla	Arcilla (g)	Arena (g)	Aditivo B (g)	Aditivo A (g)	Agua (g)
1	2520	-	6,3	13,86	1008
2	2520	-	12,6	27,72	1008
3	2520	-	37,8	83,16	1008
4	2520	-	63,0	138,6	1008
5	2268	504	6,3	13,86	907
6	2268	504	12,6	27,72	907
7	2268	504	37,8	83,16	907
8	2016	1008	6,3	13,86	806
9	2016	1008	12,6	27,72	806
10	2016	1008	37,8	83,16	806
11	1400*	-	-	-	557,8
12	1400*	311,1	-	-	559,9

\* Arcilla con carbonato de bario

Dado que el contenido en agua de la arcilla de partida era menor del 18% para preparar las pastas acuosas de arcilla, se preparó una suspensión de ácido fosfórico con una parte de agua, siendo esta parte en torno al 50% del total calculado para añadir al total de la mezcla, y sobre dicha suspensión se añadió lentamente, durante 4 minutos, la arcilla (con arena en las mezclas 5 a 10 y 12). La mezcla obtenida se amasó durante 10 minutos. Tras el amasado, se



adicionó sobre la mezcla anterior una segunda suspensión que comprende otra parte de agua (el otro 50% del total añadido) y el total de silicato sódico hidratado. Tras el amasado, se dejó reposar.

**Ejemplo 2. Preparación de materiales cerámicos a partir de las pastas acuosas de arcilla del Ejemplo 1.**

Las pastas acuosas de arcilla preparadas se vertieron en bandejas y se secaron en estufa a 110°C durante 24 horas. El sólido obtenido ya seco se pasó por una trituradora de mandíbulas y por un molino laminador con una separación entre rodillos de 2 mm. La granulometría del polvo obtenido fue considerada adecuada para poder fabricar probetas prensadas.

Para el conformado de las probetas prensadas, se realizó en primer lugar la humectación del polvo al 7% de humedad y, posteriormente, se dejó homogeneizar dicha humedad durante 24 horas. La presión de conformado utilizada en primer lugar fue de 330 Kg/cm<sup>2</sup>, sin embargo, se observó que las probetas con mayor porcentaje de aditivo se quedaban adheridas al molde, dificultando su extracción. Ante esta dificultad, se ha realizado el prensado a 660 Kg/cm<sup>2</sup>. Las dimensiones de las probetas son 80x20 mm con un espesor comprendido entre 7 y 8 mm.

Los ciclos de cocción realizados en horno eléctrico del laboratorio a cinco temperaturas máximas (650°C, 680°C, 700°C, 750°C, 880°C) aparecen resumidos en la Tabla 2. Dichos ciclos tratan de reproducir las condiciones del horno de rodillos utilizado para la cocción en la industria cerámica. Se realizó un sexto tratamiento térmico a la temperatura de 300°C. Para dicho ciclo térmico se seleccionó una temperatura de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.

Tabla 2. Etapas del ciclo de cocción utilizado para la sinterización de las probetas extrusionadas

Etapa	Tmax = 650 °C		Tmax = 680 °C		Tmax = 700 °C		Tmax = 750 °C		Tmax = 880 °C	
	V. °C/min	T. °C	V. °C/min	T. °C	V. °C/min	T. °C	V. °C/min	T. °C	V. °C/min	T. °C
Calentamiento	-	-	2,5	280	2,5	300	3,5	350	4,5	480
Calentamiento	3	500	4	430	4	450	4	500	4	630
Calentamiento	1	550	1	480	1	500	1	550	1	680
Calentamiento	4	650	4	680	4	700	4	750	4	880
Enfriamiento*	6,5	270	6,5	300	6,5	320	6,5	370	6,5	500
Enfriamiento	Libre		Libre		Libre		Libre		Libre	

\* La velocidad de enfriamiento utilizada industrialmente es de 10°C/min, no habiendo sido posible reproducirla en el laboratorio y estimando que las mismas no condicionan sensiblemente el resultado final.

**Ejemplo 3. Estudio del comportamiento tecnológico de materiales cerámicos preparados en el Ejemplo 2.**

Se realizaron los siguientes análisis:

- resistencia mecánica en flexión del material cocido;
- capacidad de absorción de agua; y
- determinación de las coordenadas cromáticas (CIELAB).

La determinación de la Resistencia Mecánica en Flexión se realizó sobre un total de 4 probetas mientras que la determinación de la Capacidad de Absorción de Agua se llevó a cabo sobre 2 probetas. La determinación de las coordenadas cromáticas en el sistema CIELAB se llevó a cabo sobre los restos de las probetas sometidas a flexión, utilizando como iluminante estándar D65, un observador estándar a 10° y las componentes especular y ultravioleta incluidas

5 En la Tabla 3 se expone parte de los resultados obtenidos. Hay que señalar que sobre las probetas cocidas a 300°C y 650°C no se pudo realizar el ensayo de absorción de agua debido al desmoronamiento de las mismas. En este ensayo las probetas se sumergen durante 2 horas en agua hirviendo. En la Figura 1 se muestra el aspecto de las probetas tras el ensayo de absorción. En la Figura 2 se muestra la evolución de la Resistencia Mecánica (Fig. 2.a) y de la Capacidad de Absorción de Agua (Fig. 2.b) con la temperatura de cocción.

Los valores de Resistencia Mecánica en Flexión (Tabla 3, Fig. 2.a) de los materiales tratados a 300°C son similares a los valores de resistencia de los materiales en crudo.

10 Los valores de la Capacidad de Absorción de Agua de las probetas (Tabla 3, Fig. 2.b) muestran en primer lugar una tendencia a elevarse con la temperatura de cocción hasta 700°C o 750°C, dependiendo de la composición, para posteriormente descender a la temperatura máxima estudiada (880°C).

Tabla 3. Resumen de resultados en absorción de agua (%) y resistencia mecánica en flexión (Kg/cm<sup>2</sup>)

	300°C		650°C		680°C		700°C		750°C		880°C	
	AA**	RM	AA**	RM	AA	RM	AA	RM	AA	RM	AA	RM
1	-	36	-	40	14,4	47	14,4	43	15,0	51	13,4	148
2	-	37	-	43	14,5	43	14,7	48	14,9	57	13,5	150
3	-	42	-	47	15,5	49	15,7	48	16,1	58	14,2	123
4	-	48	-	49	16,2	56	16,3	56	16,8	59	14,0	128
5	-	33	-	34	12,5	36	12,7	35	12,9	41	12,0	94
6	-	37	-	39	12,4	39	12,5	36	12,7	44	11,8	95
7	-	38	-	32	13,7	36	13,9	33	14,0	41	12,9	79
8	-	33	-	22	11,0	26	11,1	27	11,4	27	10,7	60
9	-	33	-	25	11,0	25	11,1	27	11,4	33	10,6	65
10	-	27	-	24	12,3	27	12,4	24	12,5	27	11,7	44
11	-	28	-	28	15,5	40	15,6	41	14,6	41	14,1	153
12	-	26	-	27	13,0	30	13,1	29	15,8	45	12,4	98

AA: absorción de agua en %

RM: resistencia mecánica en flexión expresada en Kg/cm<sup>2</sup>

\*\* No fue posible medir la absorción de agua. Las muestras no se cocieron.

15 En las Figuras 4 y 5 y se muestra la evolución de las coordenadas cromáticas CIELAB con la temperatura de cocción. En general se observa una tendencia creciente de las coordenadas a\* y b\* con la temperatura de cocción. El incremento de la coordenada a\* hacia el color rojo y el de la coordenada b\* hacia el amarillo, confirma el color más anaranjado de las probetas cocidas a mayor temperatura. Hay que señalar que las fluctuaciones observadas entre 650°C y 750°C pueden ser debidas a error experimental. Debido a la granulometría relativamente gruesa con la que se han conformado las probetas, éstas presentan un aspecto superficial heterogéneo, que da lugar a oscilaciones en los valores determinados para las coordenadas de hasta 0,8 puntos.

20 Por otra parte, en la Figura 3 se muestra gráficamente la tendencia de las diferentes coordenadas cromáticas con la temperatura de cocción. Se observa que la coordenada L\* presenta valores máximos (que representan una mayor blancura) en el rango de temperaturas 700°C-750°C. Por el contrario, las piezas cocidas a 880°C presentan valores inferiores de L\*.

25

5 En definitiva, de los resultados obtenidos se puede concluir que incluso con las cantidades más pequeñas de los aditivos químicos, ácido fosfórico y silicato sódico hidratado, los resultados fueron muy satisfactorios en comparación con materiales similares con otra composición. También se observó que, de acuerdo con los resultados de luminosidad, se produjeron algunos cambios mineralógicos significativos en el intervalo de temperaturas comprendido entre 680°C a 800°C.

**Ejemplo 4. Preparación de una baldosa cerámica a partir de materiales obtenidos en los ejemplos 1 a 3.**

10 Se seleccionó la composición calculada para la mezcla 1 del Ejemplo 1 para llevar a cabo un proceso de fabricación de una baldosa cerámica “rústica” a bajas temperaturas, pero esta vez a nivel industrial. Como se ha dicho, la arcilla seleccionada era “arcilla roja con carboneros”, sin ningún tipo de material inerte. Los aditivos se agregaron a la arcilla mezclados con agua, como se ha indicado en el Ejemplo 1.

15 Normalmente en este tipo de procesos de fabricación de cerámicas rústicas los productos se obtienen por moldeo y con adición de arena como material inerte en la mezcla, además de adicionando sales de bario. Sin embargo, este experimento llevado a cabo con una pasta acuosa de arcilla de acuerdo con la presente invención trata de probar que este tipo de baldosas pueden obtenerse por extrusión, sin adición de sales de bario y, sobre todo, sin secado a temperaturas superiores a los 850°C.

Justo después de la primera molienda de arcilla y agua, y antes de entrar en el silo, en la cinta transportadora se añadieron directamente 0,2% de ácido fosfórico al 75% de grado industrial, directamente dispersada sobre la arcilla. Tras salir del silo, se añadió un 20% de arena.

20 Posteriormente se añadió silicato sódico hidratado directamente en el segundo mezclador de la extrusora en una proporción de 0,6% en peso de la arcilla (ratio de los dos aditivos 1:3).

Tras salir de la extrusora, las baldosas fueron transportadas al horno. Dicho horno fue optimizado de acuerdo con la siguiente Tabla 4.

Tabla 4. Curva de cocción adaptada para pasar baldosas de formato 30x30 cms, motivo de la prueba a un ciclo de 32 Hz (frecuencia del motor de transmisión)

T. (°C)	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4	ZONA 5	ZONA 6	ZONA 7	ZONA 8
Programada superior	---	675	810	845	845	870	830	650
Real superior	---	641	786	795	807	834	830	636
Programada inferior	410	660	795	800	810	830	830	675
Real inferior	415	660	795	800	810	830	828	655

25 Observaciones: en ambas curvas de cocción, los quemadores de las zonas 2, 3, 4, 5 y 6 superiores, están siempre apagados.

Por su parte, la Tabla 5 muestra los resultados respecto a la diferencia entre la curva normal de calentamiento y la curva de calentamiento NSTA con aditivos.

Tabla 5. Cálculo de reducción de temperatura sobre el impacto térmico de la pieza y sobre el ahorro de consumo de combustible.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	
Programada superior	---	675	810	845	845	870	910	650	N O R M A L
Real superior(A)	---	637	786	811	837	873	902	650	
Programada inferior	410	660	795	830	835	870	910	675	
Real inferior(B)	410	660	795	830	835	870	924	669	
Programada superior	---	675	810	845	845	870	830	650	N S T A
Real superior(A)	---	641	786	795	807	834	830	650	
Programada inferior	410	660	795	800	810	830	830	675	
Real inferior(B)	415	660	795	800	810	830	828	655	
Subtotal 1 (A-A)	---	-4	0	16	30	39	72	14	
Subtotal 2 (B-B)	-5	0	0	30	25	40	96	14	

Reducción temperatura de impacto térmico a la pieza (subtotal1+Subtotal2): 367°C

Reducción temperatura respecto al ahorro de combustible –quemadores en marcha (marcado en gris): 263°C.

- 5 Las Tablas 6 y 7 muestran los resultados finales de la Resistencia Mecánica (RM) para las baldosas cerámicas con aditivos de acuerdo con la presente invención y baldosas cerámicas sin aditivos, respectivamente (resistencia a la flexión y carga de rotura).

Tabla 6. Resistencia Mecánica (RM) de baldosas cerámicas con aditivos obtenidas de acuerdo con el Ejemplo 4.  
Resistencia a la flexión y carga de rotura

Número de Probetas Ensayadas	10	Tipo de Probetas	Piezas enteras
------------------------------	----	------------------	----------------

Diámetro de los Rodillos (d)	20 mm	Grosor del Caucho (t)	5 ± 1 mm
Distancia entre Ejes de los Rodillos de Apoyo (L)	280 mm		
Distancia entre los Puntos de Apoyo con los Rodillos y los Bordes de la Baldosa (l)	10 mm		

	Referencia de la Baldosa									
	09137-11	09137-12	09137-13	09137-14	09137-15	09137-16	09137-17	09137-18	09137-19	09137-20
Carga de Rotura [F] (N)	3329	3227	3258	3314	2758	3052	3096	3332	3041	2765
Fuerza de Rotura [S] (N)	3086	2993	3024	3075	2549	2823	2866	3087	2813	2557
Resistencia a la Flexión [R] (N/mm <sup>2</sup> )	12,3	12,0	12,1	12,1	10,1	11,2		12,2	11,1	10,1
Validez <sup>(1)</sup>	SI	SI	SI	SI	SI	SI	NO	SI	SI	SI

(1) Para el cálculo de la Resistencia a Flexión Media sólo se utilizarán las probetas cuya validez sea SI, tal y como se especifica en UNE-EN ISO 10545-4 (Apdo. 8).

	Carga de Rotura (N) [F]	Fuerza de Rotura (N) [S]	Resistencia a Flexión (N/mm <sup>2</sup> ) [R] <sup>(1)</sup>
Valor Medio	3117	2887	11,5
Valor Garantizado por Fabricante	-		

Tabla 7. Resistencia Mecánica (RM) de baldosas cerámicas sin aditivos. Resistencia a la flexión y carga de rotura.

5

Número de Probetas Ensayadas	10	Tipo de Probetas	Piezas enteras
Diámetro de los Rodillos (d)	20 mm	Grosor del Caucho (t)	5 ± 1 mm
Distancia entre Ejes de los Rodillos de Apoyo (L)	280 mm		
Distancia entre los Puntos de Apoyo con los Rodillos y los Bordes de la Baldosa (l)	10 mm		

	Referencia de la Baldosa									
	08084-1	08084-2	08084-3	08084-4	08084-5	08084-6	08084-7	08084-8	08084-9	08084-10
Carga de Rotura [F] (N)	3140	3091	3027	3053	3357	3100	3434	3059	3237	2878
Fuerza de Rotura [S] (N)	2931	2881	2824	2845	3127	2889	3201	2853	3020	2682
Resistencia a la Flexión [R] (N/mm <sup>2</sup> )	10,9	10,6	10,4	10,4		10,7		10,5	11,3	9,9
Validez <sup>(1)</sup>	SI	SI *	SI	SI	NO	SI	NO	SI	SI *	SI

(1) Para el cálculo de la Resistencia a Flexión Media sólo se utilizarán las probetas cuya validez sea SI, tal y como se especifica en UNE-EN ISO 10545-4 (Apdo. 8).

	Carga de Rotura (N) [F]	Fuerza de Rotura (N) [S]	Resistencia a Flexión (N/mm <sup>2</sup> ) [R] <sup>(1)</sup>
Valor Medio	3138	2926	10,6
Valor Garantizado por Fabricante	-	-	-

De estos resultados comparativos se puede concluir que incluso con la menor de las temperaturas y sin proceso de secado, las baldosas cerámicas obtenidas poseen mejores propiedades mecánicas que las baldosas cerámicas convencionales.

10

**REIVINDICACIONES**

- 1. Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla caracterizado por que** comprende al menos las etapas de:
- mezclar arcilla y ácido fosfórico y moler la mezcla; y
  - añadir silicato de sodio hidratado a dicha mezcla, y moler.
- 5 **2. Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que** entre la molienda de la mezcla de arcilla y ácido fosfórico y la adición del silicato de sodio hidratado se espera un tiempo comprendido entre 1 minuto y 48 horas.
- 3. Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que** se añade agua cuando la arcilla presenta un contenido de agua inicial menor del 18%.
- 10 **4. Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que** la relación de arcilla y agua añadida se encuentra comprendida entre 100:40 y 100:70.
- 5. Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, caracterizado por que** el agua se añade directamente a la arcilla mediante la preparación de una suspensión de ambos elementos, antes de mezclar la arcilla con el ácido fosfórico.
- 15 **6. Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, caracterizado por que** comprende las siguientes etapas:
- preparar una primera suspensión que comprende una parte de agua y el ácido fosfórico,
  - añadir la suspensión de ácido fosfórico y agua a la arcilla, y moler la mezcla; y
  - agregar a dicha mezcla una segunda suspensión que comprende otra parte de agua y el silicato de sodio hidratado, y moler la mezcla final.
- 20 **7. Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que** tanto el ácido fosfórico como el silicato de sodio hidratado se añaden directamente a la arcilla cuando la arcilla presenta un contenido de agua inicial igual o superior al 18%.
- 25 **8. Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que** tanto el ácido fosfórico como el silicato de sodio hidratado se añaden directamente a la arcilla mediante pulverización o rociado.
- 9. Método de obtención de una pasta acuosa 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%.
- 10. Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que** la arcilla comprende uno o varios materiales inertes.
- 30 **11. Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que** el ácido fosfórico se añade a la arcilla durante un tiempo comprendido entre 1 y 5 minutos mediante goteo o aspersion, y el amasado tiene una duración comprendida entre 5 y 20 minutos incluidos ambos límites.
- 12. Método de obtención de una pasta acuosa 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.
- 35 **13. Método de obtención de una pasta acuosa 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<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>O de al menos 3,00 p/p.
- 14. Método de obtención de una pasta acuosa de arcilla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que** el contenido de SiO<sub>2</sub> en el silicato de sodio hidratado es de un 30% en peso.
- 40 **15. Método de obtención de una pasta acuosa 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. Pasta acuosa de arcilla** obtenible a partir de un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones

1 a 15.

**17. Uso de una pasta acuosa de arcilla** de acuerdo con la reivindicación anterior para la fabricación de materiales cerámicos.

5 **18. Proceso de fabricación de materiales cerámicos a partir de una pasta acuosa de arcilla obtenida según el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15**, caracterizado por que comprende al menos las etapas de:

- secar la pasta acuosa de arcilla, y
- someter a moldeo y cocción la pasta de arcilla de la etapa anterior, realizándose la cocción a una temperatura inferior a los 900°C.

10 **19. Proceso de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con la reivindicación 18**, caracterizado por que la cocción se realiza a una temperatura igual o inferior a los 850°C.

**20. Proceso de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 o 19**, caracterizado por que tras el secado la pasta de arcilla se acondiciona para someterse a moldeo y cocción.

15 **21. Proceso de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con la reivindicación 20**, caracterizado por que la pasta de arcilla secada se acondiciona para la cocción mediante trituración, molienda o ambas acciones consecutivas.

**22. Proceso de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21**, caracterizado por que la pasta 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.

20 **23. Proceso de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22**, caracterizado por que el moldeo se lleva a cabo por extrusión o prensado.

**24. Proceso de fabricación de materiales cerámicos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23**, caracterizado por que la pasta acuosa de arcilla se prepara inmediatamente antes de someterse a la etapa de secado.

25 **25. Proceso 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 ácido fosfórico y después se muele directamente en la máquina extrusora donde se va a moldear la pasta acuosa de arcilla.

**26. Material cerámico** obtenible a partir del procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25.

**27. Material cerámico** según la reivindicación 26, caracterizado por que es una baldosa cerámica.

**28. Uso del material cerámico** de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 26 o 27 en la industria de la construcción.

30



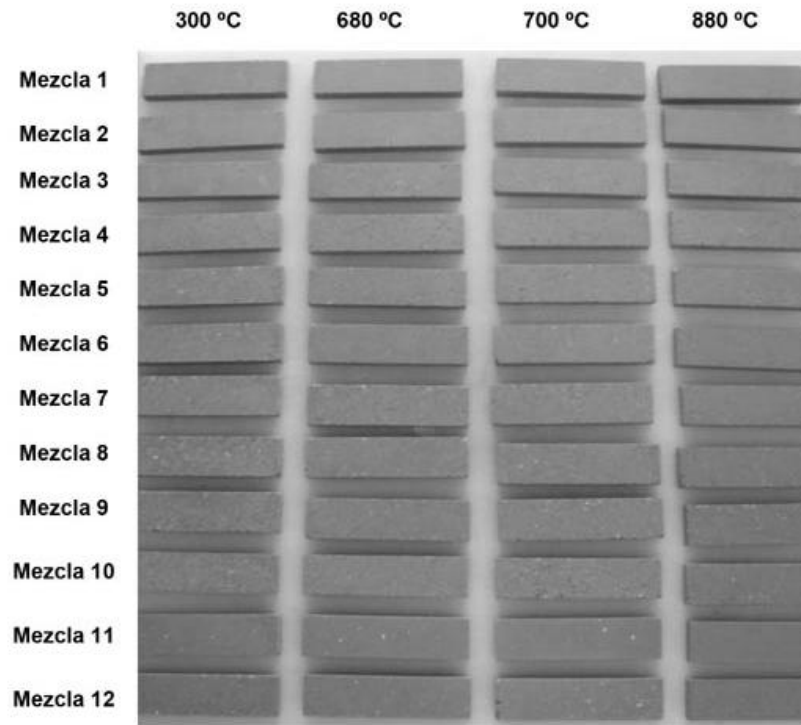


Figura 1

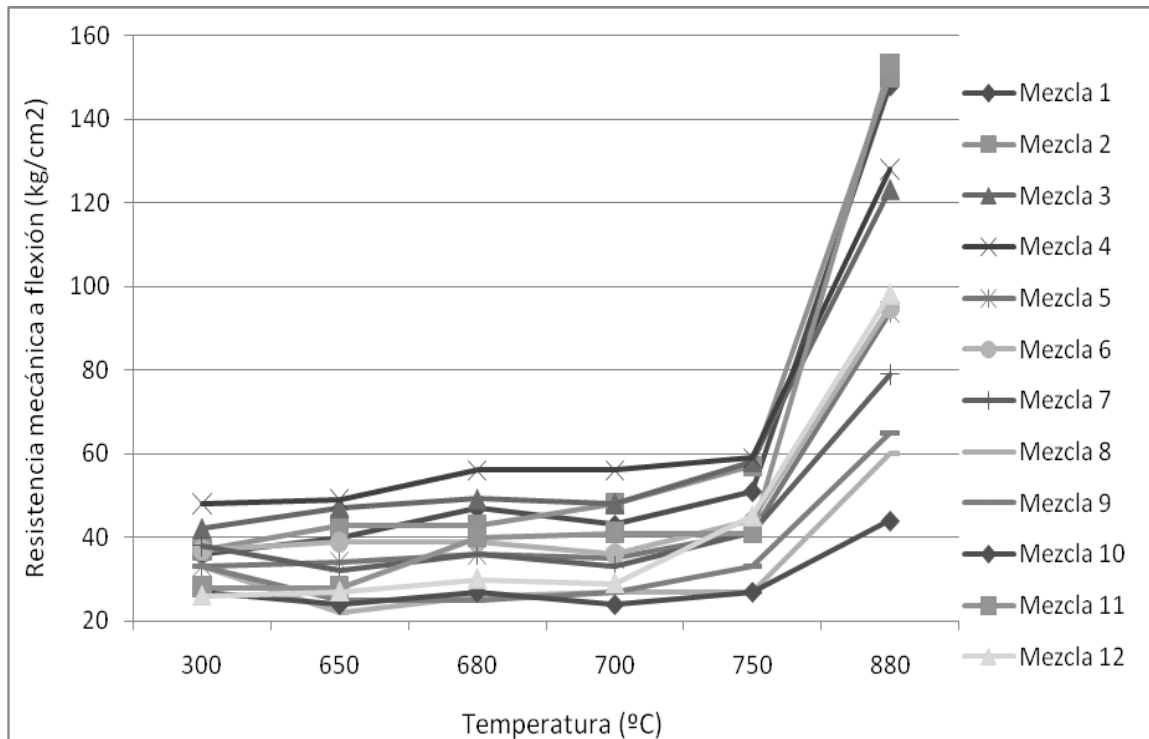


Figura 2.a

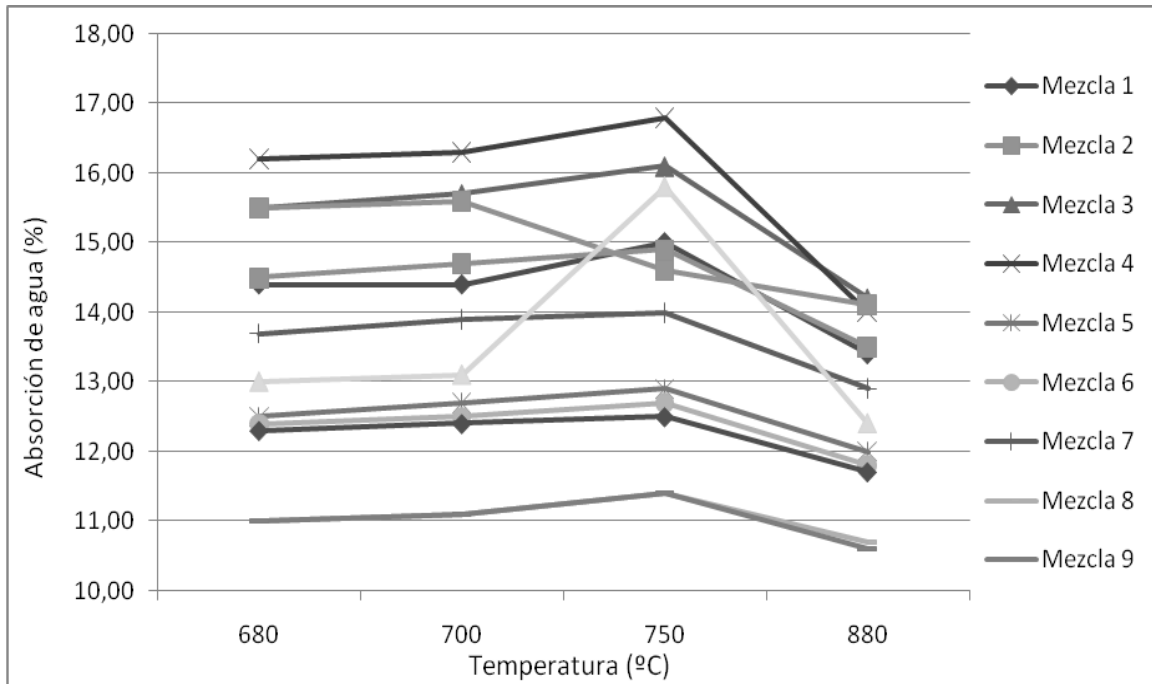


Figura 2.b

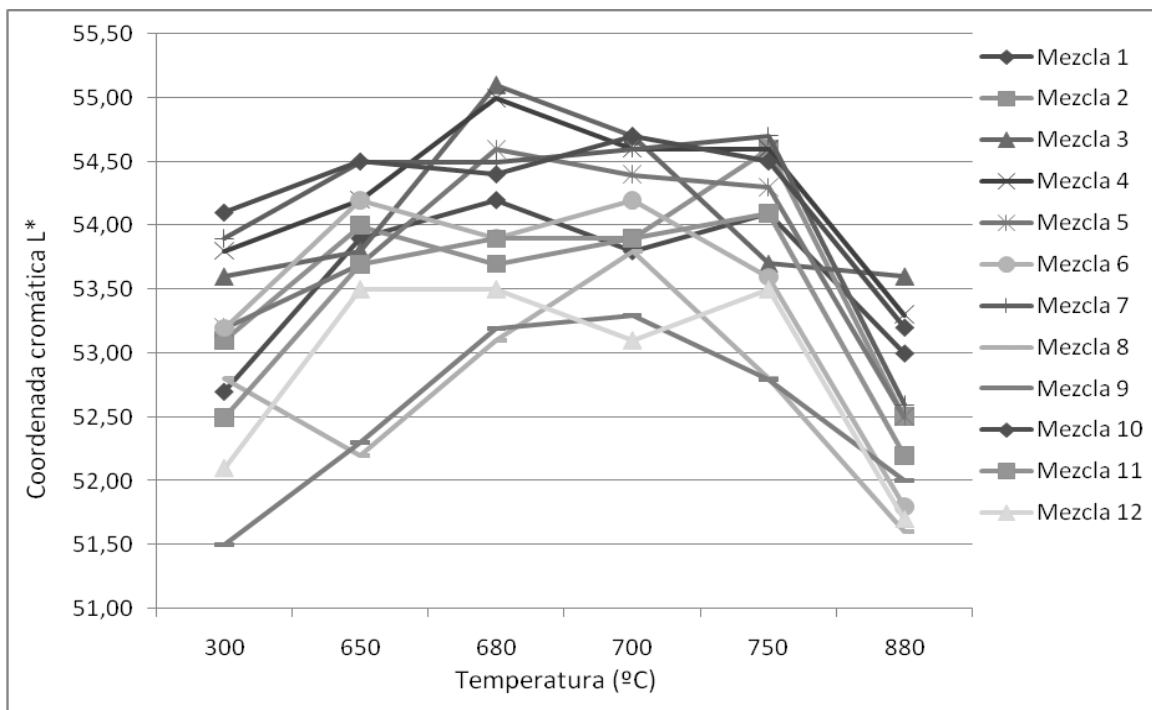


Figura 3

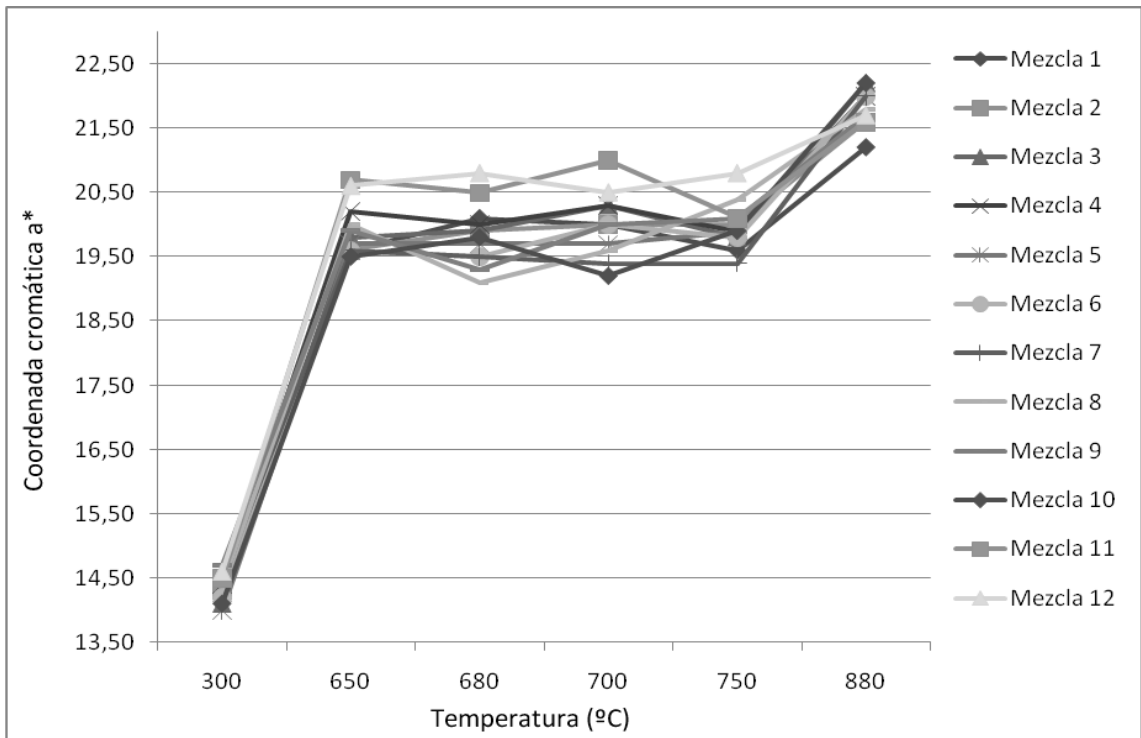


Figura 4

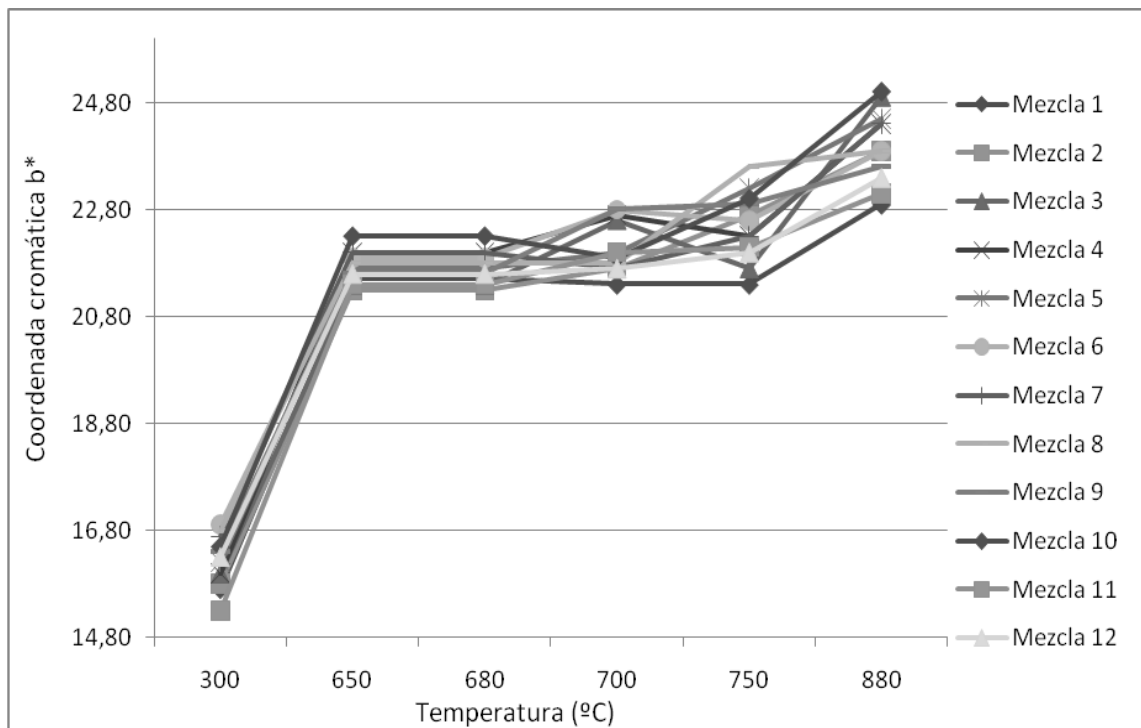


Figura 5



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201032017

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 31.12.2010

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2008017082 A1 (SREMAC SINISA et al.) 07.02.2008, reivindicaciones 1,7; página 2, líneas 28-31.	1,16,26,27
A	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 2002-549492, DE 10065075 A1 (ZEUG SEPP) 27.06.2002, resumen.	1-28
A	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 1987-239296, JP 62162890 A (KOBE STEEL LTD) 18.07.1987, resumen.	1-28
A	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 1986-141380, JP 61077663 A (KAWASAKI REFRACTORIES CO LTD) 21.04.1986, resumen.	1-28

#### 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  
30.11.2011

Examinador  
J. García Cernuda Gallardo

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C04B35/66** (2006.01)

**B28C3/00** (2006.01)

**C08K3/34** (2006.01)

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

C04B, B28C, C08K

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

INVENES, WPI, EPODOC, XPESP, TXTEP1, TXTGB1, TXTUS2, TXTUS3, TXTUS4

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.11.2011

#### Declaración

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 2-15, 17-25, 28	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1, 16, 26, 27	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 2-15, 17-25, 28	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1, 16, 26, 27	<b>NO</b>

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 SINISA et al.)	07.02.2008
D02	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 2002-549492, DE 10065075 A1 (ZEUG SEPP) 27.06.2002, resumen.	
D03	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 1987-239296, JP 62162890 A (KOBE STEEL LTD ) 18.07.1987, resumen.	
D04	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 1986-141380, JP 61077663 A (KAWASAKI REFRACTORIES CO LTD) 21.04.1986, resumen.	

**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**

La solicitud se refiere a un método de obtención de una pasta acuosa de arcilla que comprende al menos las etapas de mezclar arcilla y ácido fosfórico y moler la mezcla, añadir silicato de sodio hidratado y moler (reiv. 1). Se reivindica también una pasta acuosa de arcilla obtenida mediante este método (reiv. 16), su uso para fabricar materiales cerámicos (reiv. 17), un procedimiento como el anterior que incluye etapas de secado, moldeo y cocción (reiv. 18) así como un material cerámico obtenido mediante este último procedimiento (reiv. 26) su uso en construcción (reiv. 28).

El documento D01 se refiere a un método para preparar un material para productos de arcilla que comprende 10% ó 20% de material inerte al que se añaden silicato de sodio (1%) y seguidamente ácido fosfórico (0,4%). Este método incluye una mezcla de los mismos componentes que los de la reivindicación 1 de la solicitud: arcilla, ácido fosfórico, silicato de sodio. La reiv. 9 recoge la mezcla de estos componentes. En la pág. 2 líneas 28-31 se describe que los componentes son triturados. Las reivs. 10-12 reivindican el producto obtenido mediante el método. Con ello se anticipan las características de las reivindicaciones 1, 16, 26 y 27 de la solicitud.

El documento D02 se refiere a una mezcla usada en la producción de partes moldeadas, que contiene vermiculita, un aglutinante de fosfato (que puede estar constituido por diversos fosfatos o por ácido fosfórico), agua, un óxido metálico, arcilla y una combinación de silicatos inorgánicos, para la producción de partes moldeadas. Coinciden algunos componentes con los de la solicitud, sin mencionar operaciones de molienda y mezcla.

El documento D03 se refiere a un flujo, usado para revestir una superficie interior de un recipiente de vertido de escorias, que contiene polvo basado en alúmina, óxido de silicio y aglutinante que contiene polvo de arcilla, ácido fosfórico, resina de fenol y silicato de sodio. El aglutinante usado tiene una composición semejante a la pasta de la solicitud, pero no se mencionan datos de forma de preparación.

El documento D04 se refiere a un material refractario aluminoso preparando mezclado una masa de material refractario, un material en bruto aluminoso, arcilla y aglutinante el cual incluye en sus diversos componentes arcilla y ácido fosfórico. Incluye como posibles componentes algunos de los de la solicitud.

Se considera que las reivindicaciones 1, 16, 26 y 27 de la solicitud no cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva. Las restantes reivindicaciones 2-15, 17-25 y 28 de la solicitud cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva, según los art. 6.1 y 8.1 de la L.P.