

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 582**

21 Número de solicitud: 201032018

51 Int. Cl.:
C04B 33/13 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **31.12.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **27.07.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
27.07.2012

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: **PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE UNA PASTA ACUOSA DE ARCILLA.**

57 Resumen:

Procedimiento para la fabricación de una pasta acuosa de arcilla.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una pasta acuosa de arcilla caracterizado porque comprende las siguientes etapas: (a) la preparación de una suspensión de arcilla y agua mediante molienda en húmedo, con una relación de arcilla a agua en la suspensión comprendida entre 100:40 y 100:70; (b) la adición de ácido fosfórico a la suspensión de arcilla y agua obtenida en la etapa anterior, seguido de la molienda de la mezcla obtenida; (C) la adición posterior a la etapa (b) de al menos una base soluble en agua, seguido de la molienda de la mezcla obtenida; y (d) la adición posterior a la etapa anterior (C) de silicato de sodio hidratado, seguido de la molienda de la mezcla obtenida. Asimismo, se refiere a una pasta acuosa de arcilla obtenible a partir de dicho procedimiento, así como a su uso para la producción de productos cerámicos.

ES 2 385 582 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de una pasta acuosa de arcilla

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la fabricación de productos cerámicos, especialmente para su uso en la construcción.

Estado de la técnica previa a la invención

En el campo de la industria cerámica, es conocido el proceso de elaboración de productos cerámicos a partir de arcilla y otras materias primas. Este proceso se basa habitualmente en la molturación y formación de una pasta húmeda, conocida como barbotina, con una proporción determinada de agua y arcilla. Dicha pasta es sometida a un tratamiento térmico en el que tienen lugar una serie de reacciones químicas entre los polisilicatos (silicatos y aluminosilicatos) presentes en la arcilla. En el caso de que la arcilla no comprenda suficientes polisilicatos será 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.

Una de las principales dificultades del proceso de fabricación de productos cerámicos es consecuencia del largo periodo de tiempo necesario para el secado de la materia de partida, lo que a su vez deriva de 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.) requeridas en el producto final. Estas temperaturas, superiores a 900°C, provocan la descomposición de los carbonatos en dióxido de carbono (CO₂) y óxido de calcio (CaO). Una parte del óxido de calcio reacciona con los silicatos y el dióxido de carbono (CO₂) 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 CO₂. Dependiendo de la cantidad total de carbonatos en la arcilla, ello conlleva 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%.

El antecedente más próximo a la presente invención es la Solicitud Internacional WO2008/017082. En esta solicitud se describe un método para la preparación de un material de partida para la fabricación de productos de arcilla, método que comprende la adición de un 10% o un 20% de un material inerte al que de manera previa se ha añadido un 1% de silicato de sodio y, a continuación, un 0.4% de ácido fosfórico.

De este modo, es objeto de esta invención un proceso mejorado respecto al método anterior, basado en el empleo de una base soluble, preferentemente hidróxido de sodio. Ello permite modificar la acidez de la suspensión de agua y arcilla (barbotina), evitando la precipitación del silicato de sodio hidratado, también conocido como cristal líquido (del inglés, *water glass*). De este modo, se consigue evitar la cristalización del ácido silícico [SiO₂(H₂O)_n], lo que impediría su participación en la formación de polisilicatos.

El objeto final de la invención es por tanto lograr modificar las propiedades de la arcilla convencional de acuerdo a los requerimientos del proceso actual, evitando así llevar a cabo modificaciones en la tecnología del proceso. De este modo, se conseguirá disminuir el consumo energético del proceso y, al mismo tiempo, se logrará una mejora en las propiedades mecánicas del producto final.

De manera adicional, el procedimiento objeto de la presente invención es especialmente adecuado para la producción de productos cerámicos mediante cocción. En general, los métodos habituales para llevar a cabo la cocción de productos cerámicos pueden consistir en una sola cocción (monocotura) o en una cocción doble (bicotura). Una de las ventajas del procedimiento de la presente invención es que se trata de un método adecuado para ambos tipos de cocción. En el caso de que se emplee una doble cocción, la temperatura a la que se lleva a cabo la primera etapa de cocción se reduce hasta temperaturas comprendidas entre 350°C y 650°C, mientras que la segunda etapa de cocción únicamente varía en términos de tiempo. En este caso, la temperatura no se ve modificada como consecuencia de la temperatura requerida por los esmaltes. De manera adicional, la cocción doble (bicotura) es empleada en los casos en que el porcentaje de materia orgánica sea elevado, con objeto de prevenir el hinchado del bizcocho de arcilla, así como posibles defectos en los productos finales como consecuencia de la desgasificación que tiene lugar en el proceso. Estos defectos no sólo alargan la primera etapa de cocción y provocan el hinchado del bizcocho de arcilla, sino que también impiden el uso de arcillas ricas en carbonatos y materia orgánica, en un porcentaje superior a un 30% en peso de la mezcla de arcillas. El procedimiento de la presente invención permite solventar los defectos anteriores y, adicionalmente, permite desgasificar la pasta cerámica sin generar defectos en el producto final. Ello ofrece la posibilidad de emplear arcillas ricas en carbonatos y materia orgánica sin necesidad de mezclarlas con otras arcillas o de variar la composición mineral de la materia prima del proceso. Asimismo, como consecuencia de la mejora en las propiedades mecánicas, es posible obtener productos cerámicos, preferentemente azulejos, con un grosor inferior, lo que a su vez reduce los costes derivados del proceso de corte y, al mismo tiempo, mejora las propiedades mecánicas

del producto final.

Descripción de la invención

Es, por tanto, un primer objeto de esta invención un procedimiento para la fabricación de una pasta acuosa de arcilla (barbotina) caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- 5 a) la preparación de una suspensión de arcilla y agua mediante molienda en húmedo, preferentemente, mediante el empleo de al menos un molino de bolas. De manera preferida, la relación de arcilla a agua empleada en la suspensión se encuentra comprendida entre 100:40 y 100:70. De manera aún más preferida, esta relación de arcilla a agua es de 100:62;
- 10 b) la adición de ácido fosfórico (H_3PO_4) a la suspensión de arcilla y agua obtenida en la etapa anterior, seguido de la molienda de la mezcla obtenida. El ácido fosfórico (H_3PO_4) reacciona con los carbonatos de la mezcla y disminuye el pH hasta un pH inferior a 7;
- 15 c) la adición posterior a la etapa (b) de al menos una base soluble en agua, preferentemente, hidróxido sódico, seguido de la molienda de la mezcla obtenida. De este modo, se consigue aumentar el pH de la suspensión hasta un pH superior a 8, preferentemente, hasta un pH comprendido entre 9 y 10; y
- 20 d) la adición posterior a la etapa anterior (c) de silicato de sodio hidratado $[(Na_2O)_n(SiO_2)_m(H_2O)_k]$, seguido de la molienda de la mezcla obtenida. Como consecuencia del incremento en el pH conseguido mediante la adición del hidróxido sódico, el silicato de sodio hidratado permanece en solución acuosa, evitando su precipitación como cristales de ácido silícico $[SiO_2(NH_2O)_n]$. De este modo, se consigue obtener una pasta acuosa de arcilla conocida como barbotina.

20 A efectos de esta patente, se entiende por arcilla una mezcla de agregados de silicato de aluminio hidratado que proceden de la descomposición de minerales de aluminio. En caso de que la arcilla comprenda un porcentaje inferior a un 3% en peso de carbonatos, el procedimiento puede comprender asimismo una etapa inicial de adición de carbonatos, preferentemente, mediante la mezcla de la arcilla seleccionada con al menos otra arcilla rica en carbonatos, más preferentemente, caliza $[CaCO_3]$.

25 De manera adicional, en la etapa (a) de preparación de la suspensión de arcilla y agua es posible emplear al menos un defloculante, preferentemente, tripolifosfato de sodio. La cantidad de defloculante adicionada a la suspensión será función del tipo de arcilla empleada en el procedimiento. De manera preferida, esta cantidad puede variar entre un 0.18% y un 0.32% en peso respecto al total.

30 De manera preferente, 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 posible. De este modo, si bien el porcentaje empleado de SiO_2 será preferentemente el más elevado posible, dicho porcentaje no es limitable, pudiéndose emplear cualquier porcentaje industrialmente disponible. En cuanto al contenido de SiO_2 en el silicato de sodio hidratado, éste es de aproximadamente un 30% en peso. En una realización particular de la invención en la que la molienda se lleve a cabo en húmedo, el silicato de sodio hidratado $[(Na_2O)_n(SiO_2)_m(H_2O)_k]$ puede ser empleado en forma de cristales sólidos. Del mismo modo, el hidróxido sódico puede ser empleado tanto en solución como en escamas (en este caso, siempre y cuando la molienda sea en húmedo).

35 De manera particular, el ácido fosfórico (H_3PO_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 (p/p) y 1:5 (p/p), siendo especialmente preferida una relación de 1:3 (p/p).

40 En cuanto al hidróxido sódico, como se ha descrito anteriormente, dicho compuesto puede emplearse tanto en escamas de sosa cáustica (en caso de molienda en húmeda), como en solución acuosa, siendo preferentemente empleado en solución acuosa al 50%. En general, la cantidad empleada de hidróxido sódico será función del porcentaje de ácido fosfórico, siendo especialmente preferida una relación entre ambos compuestos de 1:1 (p/p). La cantidad exacta de hidróxido sódico será determinada en cada caso en base a la capacidad catiónica y aniónica de la arcilla.

45 Mediante la adición del hidróxido sódico de manera previa a la adición del silicato de sodio hidratado, se consigue evitar la precipitación de dicho compuesto (silicato de sodio hidratado), obteniéndose una pasta acuosa de arcilla (barbotina) con una viscosidad normal y con un contenido de materia seca superior al de la propia arcilla.

50 De este modo, es asimismo objeto de la invención una pasta acuosa de arcilla (barbotina) obtenible a partir del procedimiento anterior, así como su uso para la fabricación de al menos un producto cerámico.

Asimismo, es un objeto adicional de la invención un procedimiento para la fabricación de al menos un producto cerámico a partir de una pasta acuosa de arcilla obtenida de acuerdo al procedimiento anteriormente descrito, donde dicho procedimiento se caracteriza porque comprende las siguientes etapas:

- a) el secado de la pasta acuosa de arcilla, preferentemente, por atomización;

- b) el moldeo y cocción de la pasta de arcilla obtenida en la etapa anterior. En relación al moldeo, éste puede llevarse a cabo, preferentemente, por prensado o extrusión.

Como consecuencia del ácido fosfórico adicionado en las etapas anteriores del procedimiento, los carbonatos presentes en la arcilla reaccionan dando lugar a compuestos con iones de calcio accesibles (solubles), siendo dichos compuestos preferentemente fosfatos cálcicos (primarios, secundarios o terciarios). De este modo, durante la etapa posterior de secado y cocción, los fosfatos de la arcilla reaccionan dando lugar a distintos tipos de polifosfatos y el silicato de sodio hidratado accede al calcio de los fosfatos cálcicos, dando lugar a distintos polisilicatos (primarios, secundarios y terciarios). Como consecuencia de ello, la cocción se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 900°C, las cuales impiden la descomposición del resto de carbonatos presentes en la pasta de arcilla.

De este modo, una de las ventajas del procedimiento de la presente invención es la reducción de la temperatura de secado en al menos 100°C respecto a la temperatura habitual a la que se lleva a cabo dicho proceso de secado. Asimismo, el tiempo requerido para dicha etapa de secado es de 1/2 a 2/3 inferior al tiempo habitual necesario para el secado. De manera preferida, la humedad de la pasta de arcilla tras el secado es de aproximadamente un 6%. Asimismo, en una realización preferida de la invención, el procedimiento puede asimismo comprender una etapa adicional de molienda de la pasta de arcilla tras la etapa de secado, y de manera previa a la etapa de cocción.

En caso de que la arcilla, tras el secado (preferentemente, por atomización) presente un contenido en humedad sin variaciones significativas, podrá ser empleada directamente en las etapas posteriores de moldeo y cocción. Sin embargo, puesto que no siempre es posible llevar un control perfecto de dicho parámetro (la humedad) durante el proceso diario de producción, en una realización particular de la invención será posible almacenar la pasta de arcilla tras el secado y de manera previa al moldeo y cocción. Este almacenamiento puede llevarse a cabo en silos, generalmente durante un tiempo aproximado de 24 horas.

Asimismo, en una realización preferida de la invención, de manera previa a la cocción puede llevarse a cabo la adición de al menos un esmalte y/o engobe, con objeto de obtener una superficie lisa y vidriada en el producto final.

Adicionalmente, el moldeo por prensado de la pasta de arcilla tras el secado da lugar a un producto que es posible cocer en un reducido intervalo de tiempo y a una temperatura al menos 100°C inferior a la habitual (siendo esta temperatura habitual superior a 900°C). La temperatura más adecuada de cocción será función del tipo de producto y materia prima empleada (composición de la arcilla y contenido en carbonatos).

De manera adicional, el producto cerámico objeto de la invención presenta propiedades mecánicas mejoradas respecto a los productos obtenidos por procesos convencionales de moldeo y cocción. De este modo, es posible aumentar la dureza de los productos cerámicos al menos un 30% respecto a la dureza de los productos convencionales, como consecuencia de la formación de polisilicatos que tiene lugar durante el proceso.

Asimismo, la eliminación de gases durante el proceso de cocción se lleva a cabo a temperaturas inferiores a las habituales, lo que reduce de manera significativa los ciclos de cocción y evita la deformación del producto final.

De manera adicional, es objeto de esta invención el uso del producto cerámico obtenido de acuerdo al procedimiento descrito, preferentemente, en la industria de la construcción. De manera preferente, estos productos cerámicos pueden consistir, por ejemplo, en ladrillos, tejas, baldosas, azulejos, porcelanas, etc.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra la cara delantera de un producto cerámico (azulejo brillante) obtenido de manera convencional (marca *Esmalglass, S.A.*) (izquierda) y obtenido a partir del procedimiento de la invención (derecha);

La figura 2 muestra la cara trasera de un producto cerámico (azulejo brillante) obtenido de manera convencional (marca *Esmalglass, S.A.*) (izquierda) y obtenido a partir del procedimiento de la invención (derecha);

La figura 3 muestra la cara trasera de un producto cerámico (azulejo mate) obtenido de manera convencional (marca *Quimicer, S.A.*) (izquierda) y obtenido a partir del procedimiento de la invención (derecha);

Ejemplo de realización 1

A continuación se describe, a modo de ejemplo y con carácter no limitante, un ejemplo de realización particular de la invención. De este modo, se procedió a preparar dos tipos de composiciones:

- Una primera composición de arcilla C1 a partir de 100% de arcilla amarilla rica en carbonatos (aproximadamente, en un porcentaje de un 27% en peso, con un porcentaje en peso de arena de aproximadamente un 20%);
- Una segunda composición de arcilla C2 a partir de una mezcla de arcillas y minerales con un contenido en arcilla amarilla de un 27% en peso (con un porcentaje total en peso de carbonatos de aproximadamente un 14% y un porcentaje en peso de arena de aproximadamente un 9%).

Para llevar a cabo los ensayos, se emplearon los siguientes aditivos:

- Aditivo A: Silicato de sodio $3.SiO_2.Na_2O$ (N°CAS 1344-09-8);
- Aditivo B: Ácido fosfórico industrial (con un grado de 75% v);
- Aditivo C: Hidróxido de sodio NaOH (50% en solución acuosa, a partir de NaOH (CAS No. 1310-73-2)).

5 A partir de las composiciones C1 y C2 y los aditivos A, B y C se prepararon las siguientes muestras, para su ensayo:

- Muestra 1: 100% de arcilla amarilla con aditivos preparada en laboratorio mediante molienda en húmedo (sin atomizar);
- Muestra 2: 100% de arcilla amarilla preparada en laboratorio mediante molienda en húmedo (sin atomizar);
- Muestra 3: Mezcla industrial convencional de arcilla (C2) para la producción de azulejos de pared preparada en laboratorio mediante molienda en húmedo (sin atomizar);
- Muestra 4: Mezcla industrial convencional de arcilla (C2) para la producción de azulejos de pared preparada industrialmente mediante molienda en húmedo (atomizada).

Preparación de la muestra 1

15 En los ensayos llevados a cabo se emplearon 3 kg de arcilla, que se dividieron en tres grupos de 1 kg (de acuerdo a las especificaciones del molino de laboratorio).

20 En primer lugar, se procedió a preparar una suspensión de la arcilla en agua en una relación de materia seca y agua de 100:62. A dicha suspensión se le adicionó defloculante (tripolifosfato de sodio) en un porcentaje que, en general, depende del tipo de arcilla, si bien se encuentra comprendido preferentemente entre un 0.18% y un 0.32% en peso de la suspensión. Una vez adicionado el defloculante, se procedió a moler la mezcla durante un tiempo de 2 minutos.

Tras parar el molino, se adicionó el aditivo B (ácido fosfórico) en un porcentaje de 0.3% en peso (3 g) y se procedió a moler durante un tiempo adicional de 3 minutos.

25 Tras parar la molienda, se procedió a adicionar el aditivo C (hidróxido sódico en solución acuosa al 50%) en un porcentaje en peso de un 0.3% (6 g puesto que el porcentaje de 0.3% se refiere al porcentaje de materia seca y el hidróxido sódico es empleado en solución acuosa al 50%). Una vez adicionado, se continuó la molienda durante 5 minutos.

Tras parar la molienda, se adicionó el aditivo A (silicato de sodio hidratado) en un porcentaje de un 0.9% en peso (9 g), continuando la molienda durante 5 minutos.

30 Una vez terminó la molienda (tras 15 minutos en total) la barbotina preparada se secó hasta alcanzar un grado de humedad de aproximadamente un 6%. A continuación, esta pasta de arcilla fue molida y posteriormente prensada.

El resto de muestras fueron preparadas mediante molienda, y fueron sometidas a continuación a un proceso de cocción en condiciones industriales. La muestra 1 fue sometida a cocción en laboratorio debido a la imposibilidad de cocer cantidades tan pequeñas de muestra en condiciones industriales a una temperatura de 600°C.

En la tabla 1 se reflejan los resultados de los ensayos llevados a cabo:

35 **Tabla 1**

Parámetros		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Compos. (%)	Defloculante	0.25	0.25	0.25	0.25
	Aditivo B	0.30			
	Aditivo C	0.30			
	Aditivo A	0.90			
	Materia seca: Agua	100:62	100:62	100:62	100:59
Barbotina	Tiempo de molienda	15'	15'	35'	3.5 h

ES 2 385 582 A1

	pH	11.16	8.44	8.61	
	Humedad (%)	38.90	37.84	37.92	
	Viscosidad (mPa.S)	40	39	36	
Polvo	Agua (%)	5.39	5.36	5.48	6.17
	Pérdida por ignición (%)	13.53	14.09	8.96	9.05
	Carbonatos (%)	20.43	26.97	13.89	13.89
Azulejos crudos P=50 bar	Tamaño (mm)	120.13	120.12	120.31	120.30
	Fuerza de flexión (N/mm ²)	1.02	0.83	0.65	0.82
Azulejos secos	Fuerza de flexión (N/mm ²)	2.87	3.29	3.17	4.21
Laboratorio					
Azulejos cocidos	Tamaño (mm)	119.82	120.07	120.86	120.69
	Absorción de agua (%)	22.49	23.27	21.04	20.72
	Fuerza de flexión (N/mm ²)	2.89	2.61	2.22	2.88
Industria					
Azulejos cocidos	Tamaño (mm)	119.10	119.86	119.52	119.38
	Absorción de agua (%)	19.46	23.22	18.83	18.71
	Fuerza de flexión (N/mm ²)	10.20	7.70	9.19	8.45

A partir de los resultados recogidos en la tabla 1, se concluye que la muestra 1 ofrece:

- una disminución en el contenido de carbonatos;
- una mejora en la resistencia mecánica (en un 50% tanto en los productos crudos como cocidos de la muestra 1);
- 5 · una disminución en el primer ciclo de cocción a 600°C;
- la posibilidad de crear productos (azulejos) con un espesor inferior, así como la posibilidad de reducir los costes totales de producción de manera significativa;
- la posibilidad de evitar el "hinchado" del bizcocho (pasta cocida de arcilla) y la deformación del producto final;

Ejemplo de realización 2

10 En este segundo ejemplo, se llevó a cabo el procedimiento objeto de la invención a partir de 9000 kg de arcilla amarilla con un contenido de humedad de aproximadamente un 17%.

En la tabla 2 se recogen los datos de la materia prima empleada en el procedimiento:

TABLA 2

Descripción	DIN-100 (g/kg)	Masa en %	Peso en kg
Arcilla amarilla (18% humedad)	210 (%Ca)	100	9000
Tripolifosfato de sodio (defloculante)		0.25	23
Agua (l)			3900
Aditivo B		0.3	21
Aditivo C		0.3	42
Aditivo A		0.9	63

El aditivo C fue empleado como disolución acuosa al 50%, de modo que el 0.3% se refiere a materia seca y el porcentaje total en peso fue de 42 kg (en lugar de 21 kg).

5 En este caso, una vez se introdujo la arcilla en el molino, añadiendo a continuación el agua y el defloculante y moliendo la mezcla obtenida. A continuación, se adicionó el aditivo B, continuando la molienda hasta un total de 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se paró la molienda y se procedió a medir el pH, obteniendo un valor de en torno a 5-6.

10 A continuación, se adicionó el aditivo C. Tras 30 minutos de molienda, se paró el molino y se midió el pH, resultando en un valor superior a 8. Finalmente, se adicionó el aditivo A. Tras la toma de muestras para el control de la viscosidad, se decidió moler la mezcla durante 3 horas más. Los resultados de la muestra de barbotina fueron: densidad de 1585 g/l, rechazo de 145 g/l, 59% de materia seca y 7.4% de CaCO₃. En cuanto al rechazo, se refiere a lo que resta en la barbotina tras un proceso de tamizado (según se recoge más adelante en la tabla 3). En caso de que el rechazo sea superior a 100 g/l, es necesario volver a moler, por lo que un valor óptimo de rechazo es de menos de 100 g/l.

15 El tiempo total de molienda fue de aproximadamente 4 horas (3628 vueltas del molino húmedo). Ello supuso una gran ventaja, puesto que generalmente en la industria son requeridas al menos 4000 vueltas de molino para obtener resultados satisfactorios. En este caso, los resultados finales tras la molienda de la barbotina fueron: densidad de 1585 g/l, viscosidad de 53 segundos, rechazo de 94 g/l, 59% de materia seca y 7.4% de CaCO₃. En cuanto a la viscosidad, ésta fue determinada mediante el empleo de 100 ml de barbotina en un vidrio con un orificio de 1 mm diámetro. El tiempo necesario para la salida total de la barbotina fue de 53 segundos, estando el tiempo óptimo comprendido entre 47 y 57 segundos.

20 De este modo, la barbotina obtenida presentó una excelente viscosidad, favoreciendo el vaciado del molino y dando lugar a un residuo insignificante en los tamices de vibración.

Secado de la barbotina

25 Una vez obtenida la barbotina, se procedió al secado por atomización de la misma a una temperatura de 370°C, lo que supone una reducción de 180°C respecto a la temperatura habitual. De este modo, se consiguió obtener un polvo atomizado con una humedad aceptable. La presión de la bomba durante la atomización fue de 24 atmósferas. En la tabla 3 se recogen los resultados obtenidos de la muestra de arcilla atomizada tras el secado y de manera previa al almacenamiento en silo:

30 **Tabla 3**

Tamiz 500µm	Tamiz 315µm	Tamiz 250µm	Tamiz 125µm	Tamiz 90µm	Rechazo	Humed. (%)	Peso a granel
7.8	42.2	19.4	24.4	2.6	2.8	6.2	971
8.0	38.2	20	26.4	3.2	3.4	6.5	980
7.6	41	21	26.2	2.6	2.2	5.5	974
7.8	41	20	25.4	3	3.2	5.5	983

Asimismo, en la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos respecto a la muestra de arcilla atomizada tras el almacenamiento en silo durante un tiempo de aproximadamente unas 24 horas y de manera previa al prensado:

Tabla 4

Tamiz 500µm	Tamiz 315µm	Tamiz 250µm	Tamiz 125µm	Tamiz 90µm	Rechazo	Humedad (%)
5.4	36.6	22.4	30.4	3.4	3.4	5.8

Moldeo y cocción

5 A continuación, se procedió a ensayar el prensado, esmaltado y cocción de la pasta cerámica obtenida, en comparación con dos piezas convencionales (marca *Esmalglass, S.A.* (con brillo) y marca *Quimicer, S.A.* (mate)).

El prensado se llevó a cabo a una presión estándar (270 kg/cm²) y el secado se llevó a cabo a una temperatura de 175°C (ligeramente elevada en comparación a la temperatura convencional de aproximadamente 160°C).

10 Posteriormente, se aplicó engobe en una cantidad que se redujo en unos 5 g por azulejo (a unos 40 g). Asimismo, la cantidad adicionada de esmalte se redujo en unos 7 g por azulejo (a unos 65 g). En los ensayos realizados se observó una fuerza de flexión más elevada respecto a la de los azulejos húmedos y secos. En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 5

	Arcilla convencional	Arcilla con aditivos		
	MM – 5	Amarilla	Amarilla	Amarilla
Altura de la primera disminución(mm)	3.7	3.5	3.5	3.5
Espesor del crudo(mm)	7.8	7.8	7.8	7.8
Peso del crudo prensado(g)	1222.9	1247.2	1247.2	1247.2
Peso en seco de las partes moldeadas(g)		1146.5		
Peso de las piezas cocidas(g)		1052.6	1054.5	1128.1
Pérdida total de masa(%)		15.6	15.4	9.5
Plegado del sólido crudo(MPa)	0.55	0.9	0.9	0.9
Plegado del sólido seco(MPa)	1.7	3.9	3.9	3.9
Fuerza de flexión de la pasta cerámica(MPa)	15	27.13	16.5	13.1
Humedad residual tras el secado(%)		0.2		
Dimensiones del crudo (mm)	253.3–334.3	252.5–333.5	252.5–333.5	252.5– 333.5
Dimensiones del seco (mm)		252–332.5		
Dimensiones del cocido (mm)	249.8–329.9	241.6–319.4	248.1–327.7	252.2–332.9
Reducción total(%)	1.38–1.3	4.3–4.2	1.7–1.7	0.11–0.18

Absorción de la pasta(%)	15.5	9.8	15.42	18.5
Ciclo-47 minutos, Temperatura (0°C)	1137-1145	1137-1145	1115-1120	1060-1065
Disipación a la intersección de las dimensiones del horno(mm)	0.7-1.5	2.4-4.3	0.5-0.5	0.1-0.2

5 Respecto a la muestra de arcilla convencional MM-5, se trata de una mezcla de arcillas en la que el porcentaje de arcilla amarilla no es superior a un 30%. El objeto fue dotar a muestras de arcilla amarilla local de unas propiedades que fueran adecuadas para la producción. De este modo, se modificaron las propiedades de la arcilla amarilla para adecuarlas a las de la muestra de arcilla MM-5 con una disminución en el consumo energético y con mejores propiedades mecánicas.

10 Los resultados de la tabla 5 muestran claramente, de acuerdo a las variaciones del proceso de prensado y de la variación de la temperatura, que todas las muestras obtenidas cumplían los estándares de las normas europeas. Sin embargo, se observó que a la temperatura de 1060°C no se lograba una extensión perfecta de los esmaltes, debido a la disminución en la temperatura. De este modo, de acuerdo a los resultados obtenidos, los mejores resultados se obtendrían a temperaturas de en torno a 1000°C en términos de conservación de los esmaltes, así como para evitar la contracción de los azulejos cocidos y posibles modificaciones en el moldeo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una pasta acuosa de arcilla caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) la preparación de una suspensión de arcilla y agua mediante molienda en húmedo, con una relación de arcilla a agua en la suspensión comprendida entre 100:40 y 100:70;
 - b) la adición de ácido fosfórico a la suspensión de arcilla y agua obtenida en la etapa anterior, seguido de la molienda de la mezcla obtenida;
 - c) la adición posterior a la etapa (b) de al menos una base soluble en agua, seguido de la molienda de la mezcla obtenida; y
 - 10 d) la adición posterior a la etapa anterior (c) de silicato de sodio hidratado, seguido de la molienda de la mezcla obtenida.
2. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 1, donde la base soluble en agua consiste en hidróxido sódico.
3. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 2, donde el hidróxido sódico es empleado en escamas de sosa cáustica o en solución acuosa al 50%.
- 15 4. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el porcentaje de carbonatos en la arcilla es de al menos un 3% en peso.
5. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la etapa (a) se lleva a cabo adicionalmente la adición de al menos un defloculante.
6. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 5, donde el defloculante es tripolifosfato de sodio.
- 20 7. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en el silicato de sodio hidratado es de al menos 3.0 p/p.
8. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación de ácido fosfórico y silicato de sodio hidratado se encuentra comprendida entre 1:1 (p/p) y 1:5 (p/p).
9. Pasta acuosa de arcilla obtenible a partir de un procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 25 10. Pasta acuosa de arcilla, de acuerdo a la reivindicación 9, caracterizada porque presenta un pH superior a 8.
11. Uso de una pasta acuosa de arcilla, de acuerdo a la reivindicación 9 o 10, para la fabricación de al menos un producto cerámico.
- 30 12. Procedimiento para la fabricación de al menos un producto cerámico a partir de una pasta acuosa de arcilla obtenida según un procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde dicho procedimiento se caracteriza porque comprende las siguientes etapas:
 - a) el secado de la pasta acuosa de arcilla;
 - b) el moldeo y cocción de la pasta de arcilla obtenida en la etapa anterior.
- 35 13. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 12, donde el secado de la pasta acuosa de arcilla se lleva a cabo por atomización.
14. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 12 o 13, donde el moldeo se lleva a cabo por prensado o extrusión.
15. Producto cerámico obtenible a partir de un procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.
16. Uso de un producto cerámico, de acuerdo a la reivindicación 15, en la industria de la construcción.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201032018

②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.12.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B33/13** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2008017082 A1 (SREMAC SINISA et al.) 07.02.2008, reivindicación 1.	1-16
A	DE 10065075 A1 (ZEUG SEPP) 27.06.2002, reivindicación 1.	1-16

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
14.12.2011

Examinador
J. García Cernuda Gallardo

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.12.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-16	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 SINISA et al.)	07.02.2008
D02	DE 10065075 A1 (ZEUG SEPP)	27.06.2002

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 procedimiento para la fabricación de una pasta acuosa de arcilla que comprende las etapas de preparar una suspensión de arcilla y agua, adición de ácido fosfórico seguida de molienda, adición de al menos una base soluble en agua con molienda y adición de silicato de sodio hidratado con molienda (reiv. 1). También se reivindica la pasta acuosa de arcilla obtenida (reiv. 9), su uso para fabricar al menos un producto cerámico (reiv. 11), un procedimiento para la fabricación de la menos un producto cerámico mediante secado, moldeo y cocción (reiv. 12) y el uso del producto cerámico en la industria de la construcción (reiv. 16).

El documento D01 se refiere a la reducción del contenido de humedad en productos de arcilla con efecto plastificante. La reiv. 1 hace referencia a productos de arcilla que comprenden un material inerte seco al que se añade 1% de silicato de sodio y seguidamente 0,4% de ácido fosfórico. No se describe la formación de una suspensión acuosa previa de arcilla ni las posteriores operaciones de molienda en diferentes etapas.

El documento D02 se refiere a una mezcla usada en la producción de partes moldeadas que contiene vermiculita, aglutinante de fosfato, agua, un óxido metálico altamente dispersado, arcilla y una combinación de silicatos inorgánicos. Esta mezcla incluye componentes parcialmente coincidentes con la pasta de la solicitud.

Se considera que la solicitud cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva en sus reivindicaciones 1-16, según los art. 6.1 y 8.1 de la L.P.