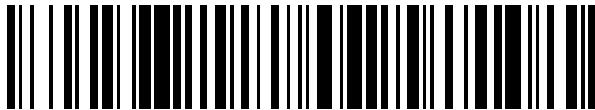


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 408 804**

(21) Número de solicitud: 201101347

(51) Int. Cl.:

C04B 33/132 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

16.12.2011

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

21.06.2013

(71) Solicitantes:

GRUPO CAMACHO RECICLADOS Y SERVICIOS S.L. (50.0%)
VIDRIO 1 POLIGONO INDUSTRIAL CANASTELL 03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES
y
AZULEJOS PLAZA, S.A. (50.0%)

(72) Inventor/es:

GOMEZ ESTEBAN, Fernando y ALLEPUZ ALBALAT , Sigfrido Odilon

(74) Agente/Representante:

MARTIN ÁLVAREZ, Juan Enrique

(54) Título: **UNA PASTA CERAMICA PARA SOPORTES DE BALDOSAS DE GRES PORCELANICO**

(57) Resumen:

Una pasta cerámica para soportes de baldosas de gres porcelánico.

Se describe una nueva composición para una pasta cerámica utilizable como soporte cerámico de baldosas de gres porcelánico que permite comparativamente con las pastas convencionales una reducción del consumo energético en los hornos de cocción para baldosas cerámicas de gres porcelánico y la reutilización y valorización del residuo de vidrio reciclado proveniente de la recogida selectiva, una vez procesado y clasificado, todo ello manteniendo las características y propiedades técnicas exigibles para los soportes habituales del gres porcelánico.

**"UNA PASTA CERÁMICA PARA SOPORTES DE BALDOSAS DE
GRES PORCELANICO"**

5

DESCRIPCIÓN

Objeto de la Invención

La presente invención se refiere a una pasta cerámica para soportes de baldosas de gres porcelánico que aporta 10 esenciales características de novedad y notables ventajas con respecto a los materiales utilizados para los mismos fines en el estado actual de la técnica, y con respecto a los soportes obtenidos con la utilización de tales materiales convencionales.

15

Más en particular, la invención propone el desarrollo de una pasta especialmente utilizable en la fabricación de soportes de baldosas de gres porcelánico, en la que se utiliza una composición equilibrada a base de residuos de vidrio reciclados, procesados y clasificados, que permite ser procesada mediante un procedimiento más que se desarrolla a una temperatura mucho más baja que los procedimientos convencionales, con la ventaja de ser más económico y beneficioso para el medio ambiente que estos 20 últimos. Por la naturaleza de materiales reciclados de los componentes que intervienen en la preparación de la pasta, la invención supone además un ahorro en el consumo de recursos naturales, además de la reutilización y valorización de un residuo inerte que en otro caso no 25 30 sería aprovechable.

El campo de aplicación de la invención se encuentra comprendido, obviamente, dentro del sector industrial dedicado a la fabricación de baldosas cerámicas de gres 35 porcelánico.

Antecedentes y Sumario de la Invención

Los soportes cerámicos que sirven de base para la fabricación de baldosas de gres porcelánico se caracterizan por unas propiedades exigibles: una baja porosidad abierta (poros que tienen comunicación con el exterior del soporte cerámico, que son los responsables de la hidrofильidad y de las características de aislamiento acústico); como consecuencia, una baja absorción de agua (inferior al 0,5%), una constancia dimensional (contracción lineal en cocido entre un 7 y un 8%), y una alta resistencia a la flexión (resistencia mecánica) superior a los 450 kilos/cm², todo ello normalizado en procedimientos y métodos especificados mediante normas UNE, etc.

La baja porosidad se consigue por medio de la formación de fase vítrea durante la cocción. Todo esto hace que las baldosas de gres porcelánico tengan aplicaciones en diversos ambientes, tanto en interiores como en exteriores. En la edificación, se trata del producto cerámico con mayores prestaciones técnicas dentro del campo de las baldosas cerámicas.

El proceso de la producción de baldosas cerámicas de gres porcelánico consiste, en primer lugar, en el mezclado y tratamiento de diferentes materias primas con el objetivo de conseguir un soporte base con dimensiones y formas exactas.

Los soportes cerámicos son preparados a partir de unos grupos de materias primas de los que cada uno aporta unas características físico-químicas imprescindibles para el resultado final que, posteriormente, después de la fase de conformado, secado y, en la mayoría de las ocasiones,

esmaltado y decorado, son sometidos al proceso de cocción por el cual se le confieren las propiedades deseadas al artículo.

5 El proceso cerámico para la producción de baldosas cerámicas de gres porcelánico consta de las fases que se definen a continuación:

Atomización:

10 El proceso de atomización consiste en la dosificación y mezcla de arcillas, materiales desgrasantes y otros aditivos que, después de molturados vía húmeda, son sometidos a un secado mediante pulverizado (spray-drying). Al final de este proceso quedan unos gránulos esferoidales 15 con una humedad mínima que tienen que cumplir con parte del proceso de producción. El producto resultante se conoce con la denominación de pasta cerámica atomizada.

20 También se puede preparar la pasta de gres porcelánico por el sistema de molturación vía seca y humectarla posteriormente hasta conseguir los granos esferoidales.

Conformación:

25 La conformación se puede llevar a cabo mediante los procesos de prensado en seco o de extrusionado. El proceso de prensado en seco consiste en la compactación uniaxial simultánea y la conformación de un polvo granulado con una humedad interna. Por su parte, el proceso de extrusionado 30 consiste en hacer pasar una columna de pasta, en estado plástico, a través de una matriz que forma una pieza constante que posteriormente es cortada según la medida requerida. Los equipos que se utilizan constan de tres partes principales: el sistema propulsor, la matriz y la

cortadora. El sistema propulsor más habitual es el sistema de hélice.

En el proceso de extrusión, la pasta cerámica también 5 se puede preparar, opcionalmente, sin utilizar el proceso de atomización.

Se puede utilizar un proceso de trituración en seco y el posterior mezclado de las materias primas con el 10 porcentaje de agua adecuado.

Secado:

En el proceso de secado se elimina la humedad que contiene la baldosa para evitar defectos posteriores 15 durante la operación de decoración (si la hay), y en la cocción.

Decorado:

Las baldosas de gres porcelánico pueden ser decoradas 20 o no dependiendo del destino final.

Cocción:

La cocción es la fase central del proceso, caracterizada por un conjunto bastante complejo de transformaciones físico-químicas y reacciones que ocurren 25 en el horno. El proceso de cocción está dividido en tres fases muy diferenciadas:

1) La pre-cocción, en la que ocurren las siguientes 30 transformaciones:

- pérdida del agua
- transformación del cuarzo
- perdida de CO₂ por calcinación de los carbonatos
- 35 - perdida de CO₂ por oxidación de la materia orgánica
- descomposición de los materiales arcillosos.

En esta parte las baldosas sufren expansiones y contracciones.

2) La cocción, donde se producen los siguientes 5 fenómenos:

- sinterización y formación de fases cárnicas que pasan rápidamente a fases cristalinas
- vitrificación de la baldosa cerámica
- 10 - contracción de la baldosa (influye mucho en la contracción lineal de la baldosa y en las posibles deformaciones piroplásticas).

3) El enfriamiento, donde se produce la 15 solidificación-contracción de todos los elementos.

Para el cumplimiento de las propiedades exigibles de las baldosas de gres porcelánico una vez cocidas, es determinante que, durante todo el proceso de su 20 producción, se cumplan, como mínimo, unos valores dentro de unos rangos en cada una de las fases anteriormente mencionadas:

Atomizado:

- 25 - El rechazo másico de la composición una vez molturada mezclada con agua (barbotina), no deberá ser superior al 1% (medido en un tamiz de 63 micrones);
- La humedad del polvo atomizado final con anterioridad al conformado por el sistema de prensado en 30 seco debe estar entre un 5 y un 7%. En el caso del proceso por extrusión estará entre un 15 y un 20%;
- El control granulométrico (curva granulométrica) del polvo atomizado. La distribución granulométrica deberá ser aproximadamente la siguiente:

630 micrones..... entre 5%-7%
500 micrones..... entre 15%-18%
400 micrones..... entre 25%-35%
300 micrones..... entre 25%-35%
5 200 micrones..... entre 10%-15%
100 micrones..... entre 5%-6%
75 micrones..... <1
<75 micrones..... <0,5
Plasticidad (método Pfefferkorn)

10

Prensado:

15

- La presión específica, para la conformación por prensado en seco, muestra que es importante prensar entre 350 Kg/cm² y 370 Kg/cm²;

- La compactación (densidad aparente) en verde de la baldosa producida por el sistema de prensado en seco debe tener unos valores entre 2,00 gr/cm³ y 2,10 gr/cm³.

20

Secado:

25

Después de secada la baldosa,

30

- La compactación (densidad aparente) en seco de la baldosa producida mediante el proceso de prensado en seco deberá tener unos valores entre 1,920 gr/cm³ y 2,000 gr/cm³;

35

- La contracción post-secado de la baldosa producida mediante el proceso de prensado en seco no deberá exceder del 0,3%;

40

- La resistencia mecánica en crudo de la baldosa producida, tanto con el proceso de prensado en seco como mediante el de extrusiónado, deberá de ser superior a 30 Kg/cm²

Cocción:

- La contracción lineal en cocido de la baldosa producida debe de estar entre un 7 y un 8%;
- La densidad aparente una vez realizado el cocido de la baldosa producida deberá de ser superior a $2,35 \text{ gr/cm}^3$;
- La absorción de agua (porosidad abierta) de la baldosa producida después de cocida deberá de ser inferior al 0,5%;
- La resistencia mecánica de la baldosa producida después de cocida deberá ser superior a 450 Kg/cm^2 .

La composición de una pasta cerámica para gres porcelánico habitual para una temperatura máxima de cocción de entre $1170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ suele ser:

15

Componente	Cantidad (%)
ARCILLA PLÁSTICA	20 - 35%
ARCILLA	10 - 20%
CAOLÍN	0 - 10%
FELDESPATOS	25 - 50%
ARENA SILÍCEA	0 - 15%

Según la función que desempeñan dentro de la composición, las materias primas se pueden integrar en diferentes grupos:

20

- Grupo de materias primas plásticas: se caracteriza por aportar la plasticidad necesaria para el conformado y manejabilidad del producto. Pertenecen a este grupo las arcillas plásticas (normalmente caoliníticas), y los materiales orgánicos plastificantes;
- Grupo de fundentes o vitrificantes: su función consiste en producir la fase vítrea en el interior

del soporte durante el ciclo de cocción, reducir la porosidad interna y, como consecuencia, reducir la porosidad externa. Pertenecen a este grupo los feldespatos (sódicos, potásicos, cálcicos y magnésicos). Los feldespatos son silicoaluminatos de elementos alcalinos o alcalinotérreos, y son productos que funden formando fase vítrea a partir de temperaturas de 1150 °C, que son habituales en el sector cerámico.

- 5 - Grupo intermedio: a este grupo pertenecen arcillas poco plásticas, caolines;
- 10 - Grupo de desgrasantes: su función es la dar equilibrio a la composición en el conformado y en la cocción. Pueden llegar a modificar el coeficiente de dilatación térmico del producto. A este grupo pertenecen las arenas silíceas y chamotas (tiesto cocido triturado);
- 15 - Grupo de aditivos: este grupo actúa sobre la reología del producto en el proceso de atomización cuando se molitura la mezcla de materias primas en medio acuoso. Está compuesto por fluidificantes, ligantes, floculantes, etc.

Como ya se comentó anteriormente los soportes cerámicos de gres porcelánico, en cualquiera de sus formas y presentación, son productos que tienen unas características después de cocidos que los diferencian del resto de baldosas cerámicas: una baja porosidad abierta, una constancia dimensional y una alta resistencia mecánica.

La porosidad tiene que ser siempre inferior a 0,5%, mientras que la resistencia mecánica o flexo-tracción tiene que ser superior a 450 kg/cm².

En el proceso de la producción de baldosas cerámicas de gres porcelánico, durante el conformado por medio del prensado en seco, la consecución de una conformación correcta que dé unos valores de densidad aparente en verde entre 2 y 2,10 gr/cm³ depende del equilibrio entre las materias primas plásticas y las desgrasantes. Si el desequilibrio viene dado por un aumento de los desgrasantes, no sería posible compactar a los valores deseados. La densidad aparente en verde es de suma importancia para el resultado final después de la cocción ya que tiene una influencia determinante en la contracción lineal y en la densidad aparente después de cocción, incluyendo esta última de forma definitiva sobre la porosidad abierta final. Una densidad aparente en verde inferior a 2 gr/cm³ producirá en la cocción una contracción lineal muy elevada, una densidad aparente después de cocción inferior a 2,35 gr/cm³ y, por lo tanto, una porosidad abierta incorrecta. La porosidad abierta de una baldosa cerámica se determina y expresa como la cantidad de agua absorbida por un artículo en función de su peso. Este procedimiento está normalizado por medio de métodos de ensayos por normas a la flexo-tracción UNE, ASTM, etc.

Teniendo en cuenta lo anterior, la presente invención se encuadra en el sector de la construcción, y en particular en el sector cerámico, destinado a la producción de baldosas cerámicas para revestimiento y pavimento de gres porcelánico, conformadas tanto mediante el proceso de prensado en seco como mediante el de extrusionado.

Más específicamente, la presente invención es de un gran interés económico y medioambiental, puesto que se consigue un soporte cerámico de gres porcelánico aplicando

una temperatura máxima de cocción bastante inferior a la habitual, con una composición equilibrada de residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados. Con esta incorporación se consigue un ahorro energético y un ahorro en el consumo de recursos naturales además de la reutilización y valorización de un residuo inerte que en algunos casos su destino podría ser el vertedero controlado.

En el desarrollo de la presente invención se ha observado que sustituyendo los feldespatos total o parcialmente por una cantidad inferior de una composición equilibrada de residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados de naturaleza sódico-cálcica y manteniendo la estructura química de la pasta cerámica de gres porcelánico original, se obtienen soportes cerámicos de gres porcelánico con una temperatura máxima de cocción muy inferior a la habitual, conservando las propiedades de la original. Esto supone la posibilidad de incorporar una materia prima nueva que, después de un proceso selectivo, actuará como sustituta del feldespato total o parcialmente a un precio razonable, eliminando la extracción de minerales y reciclando residuos procedentes de otro sector.

25

En la presente invención se utiliza una composición equilibrada de residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados de naturaleza sódico-cálcica. Estos residuos de vidrios que se han estudiado son los más abundantes en el mercado, por lo que se estima que no habría problemas de suministro.

Según se acaba de mencionar, en la composición original se sustituye todo o parte del feldespato por una pequeña cantidad de la composición equilibrada de residuos

de vidrios reciclados, procesados y clasificados, modificando los porcentajes del resto de materias primas según sea necesario para equilibrar la composición de forma que la nueva composición mantenga la estructura química de la original y la plasticidad adecuada para que pueda ser conformada y cumpla con los valores exigibles del proceso productivo, ya sea para el proceso de prensado en seco o ya sea para el de extrusionado. Así, esta invención permite obtener una nueva pasta cerámica de gres porcelánico que cumple con las mismas propiedades que la original (la cual necesita una temperatura máxima de cocción en torno a 1190 °C), aplicándole una temperatura de cocción máxima de alrededor de 1080 °C.

Hay que hacer constar que la composición equilibrada de residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados de naturaleza sódico-cálcica no es más económica que los feldespatos a los que sustituye, pero en cambio permite que se disminuya el consumo energético y su comportamiento químico es estable y constante. En este caso, el residuo de vidrio actúa como la materia prima principal vitrificante con un efecto más fundente que el feldespato ya que éste, a temperaturas inferiores a 1150 °C, no ayuda a la vitrificación.

También hay que destacar que como el residuo de vidrio que se necesita para conseguir el objetivo es muy inferior a la cantidad de feldespatos que se necesita para la composición original y la pasta final y los dos materiales son desgrasantes, será más fácil de conformar.

Después de todo el desarrollo realizado se ha llegado a la conclusión que el residuo de vidrio en proporciones mayores de un 25%, en la composición, impide conformar correctamente, tanto mediante el proceso de prensado en

seco como mediante el de extrusionado, para alcanzar la densidad aparente en verde objetivo y, por consiguiente, la densidad aparente después de la cocción (mínimo 2,35 gr/cm³) que va a marcar la porosidad abierta definitiva.

5 La posibilidad de la utilización y valorización del residuo de vidrio como materia prima fundente en una pasta cerámica puede suponer un ahorro energético muy importante, ya que por ejemplo, el vidrio de naturaleza sódico-cálcica presenta una temperatura de fusión, medida
10 a través un microscopio de calentamiento, de aproximadamente 1135 °C debido a su estado amorfo, mientras que los mismos componentes del vidrio pero introducidos como especies cristalinas, requieren temperaturas de fusión más altas, por encima de los 1500
15 °C. Por lo tanto, resulta evidente la reducción de temperatura que se consigue en el proceso de producción.

No obstante, con la temperatura de fusión medida a través de un microscopio de calentamiento, resulta ser más
20 importante la temperatura de sinterización y reblandecimiento que es, precisamente, donde se empiezan a formar las fases vítreas en realidad.

Así, de acuerdo con la exposición anterior, con todo
25 esto se consigue:

- 1 - Ahorro energético
- 2 - Ahorro de recursos naturales
- 3 - Reutilización y valorización de residuos ajenos al
30 sector cerámico
- 4 - Reducción de emisiones de CO₂

La cantidad de residuo de vidrio significa el aporte de óxido de sodio y óxido de calcio sin la necesidad de
35 utilizar materia prima como agentes precursores para

incorporar dichos óxidos, permitiendo así la reducción de las emisiones de CO₂. El proceso permite por tanto que se dejen de extraer recursos naturales y se sustituyan por materias primas secundarias (residuo de vidrio) de naturaleza sostenible.

Por todo ello, la recogida selectiva de vidrio y su tratamiento posterior en una planta especializada es de suma importancia para la presente invención en la que el residuo de vidrio es aplicado a la pasta cerámica de gres porcelánico, y para el que sigue el siguiente proceso:

- 1 - clasificación y control en origen del residuo de vidrio
- 15 2 - control de calidad en la recepción
- 3 - proceso de lavado (opcional)
- 4 - tratamiento y limpieza de impurezas
 - 4.1 - eliminación de metales
 - 4.2 - eliminación de materia orgánica
 - 20 4.3 - eliminación de ligeros
- 5 - trituración y acondicionamiento morfológico y granulométrico
- 6 - separación de colores y tamaños
- 7 - control de calidad
- 25 8 - envasado

Como se puede apreciar, la clasificación del residuo de vidrio procedente de la recogida selectiva empieza en origen. La recogida selectiva de vidrio se realiza de tres formas diferentes:

- Vidrio doméstico, mediante los contenedores ubicados en la vía pública;
- Vidrio industrial, procedente de los procesos de fabricación del mismo, y

- Vidrio doméstico/industrial procedente de las empresas dedicadas a la manipulación del mismo.

De las grandes cantidades que se obtienen con la recogida selectiva de vidrio, una gran parte la recuperan los propios vidrieros, pero hay una parte muy importante que con desarrollos apropiados de sus composiciones y procesando y adecuando los procesos, se puede valorizar como materia importante en una composición de una pasta de cerámica de gres porcelánico.

De hecho, en la industria cerámica hay empresas que ya están utilizando el vidrio reciclado como materia prima principal para la obtención de gresites (mosaico vitreo). Son piezas prensadas de vidrio en un molde refractario, con el vidrio adecuado morfológicamente. Posteriormente se funde y se consiguen piezas de pequeñas dimensiones. Un proceso de este tipo ha sido descrito en el documento de patente US-6.340.650. Se trata de piezas que están compuestas desde un 90 a un 100% de vidrio que sólo se pueden producir en formatos pequeños ya que las piezas de grandes dimensiones se deforman durante la cocción.

Se conocen otros tipos de gresites que se describen en las patentes US-9.895.511 y US-5.720.835. Éstos son productos limitados en cuanto a temperaturas de cocción, dimensiones, decoración, etc.

Otro ejemplo basado en vidrio ha sido descrito en el documento US-5.649.987, en el que se aprovecha la propiedad que tiene el vidrio de recristalizar (formación de fases cristalinas). Este vidrio se encuentra en forma de gránulos y se dispone en moldes resistentes a la temperatura. Se necesita un ciclo lento (a partir de 8 horas). Durante el proceso de cocción se provocan unas

cristalizaciones en la masa fundida que le confieren unas propiedades características.

El documento de Patente ES-2 247 954 B1 describe una pasta gresificable que utiliza residuo de vidrio destinado a vertedero con unos porcentajes de vidrio a partir de un 5 35% sin tener en cuenta la compactación (densidad aparente) en verde mínima para obtener una densidad aparente mínima después de la cocción de $2,35 \text{ g/cm}^3$ y garantizar una baja porosidad abierta una vez cocida la baldosa.
10

Los porcentajes elevados de vidrio dificultan el conformado, ya que es una materia prima desgrasante muy 15 energética y, por lo tanto, también la compactación en verde, fundamental para conseguir una baja porosidad abierta (absorción de agua), una vez cocida la baldosa.

También, unas grandes cantidades de vidrio en la 20 posición de una pasta de gres porcelánico aumentan excesivamente el coeficiente de dilatación térmico y, por consiguiente, la deformación de la baldosa.

Otro parámetro exigible es la contracción lineal en 25 cocido, el cual, a partir de un 25% de vidrio en la composición de una pasta es difícil de controlar en la cocción.

La presente invención está basada en la consideración 30 de una selección en origen de residuos de vidrio de naturaleza sódico-cálcica, el procesamiento de los mismos, y después, la preparación de una fórmula equilibrada para su utilización como principal componente de la composición de una pasta para baldosas de gres porcelánico que cumplan 35 una propiedades exigibles iguales a las habituales a una

temperatura máxima de cocción muy inferior a la de las convencionales.

Según se sabe, la temperatura máxima de cocción de la pasta de gres porcelánico habitual está comprendida en la gama de 1170 - 1220 °C, mientras que la temperatura máxima de cocción de la pasta preparada conforme a la invención está comprendida dentro de la gama de 1080 - 1100 °C.

Para que se cumplan las propiedades exigibles, la invención ha comprobado que el residuo de vidrio no puede exceder el 25% de la composición, ya que en otro caso resulta muy difícil llegar a los valores mínimos necesarios en la conformación, pudiendo causar deformaciones la contracción lineal en cocido y aumentando excesivamente el coeficiente de dilatación lineal.

Así, un primer objeto de la invención es la creación de una pasta cerámica de gres porcelánico cuyo componente diferencial respecto a las pastas convencionales es la composición equilibrada hecha a base de diferentes residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados de naturaleza sódico-cálcica y el resto de componentes materias primas plásticas, materias primas desgrasantes y aditivos (normalmente fluidificantes). Dicha pasta debe cumplir en su proceso productivo, en verde y después de pasar por el secadero, unos valores comprendidos dentro de unos rangos para obtener las propiedades técnicas exigibles después de la cocción, equivalentes a los mostrados por la pasta convencional carente de tal composición equilibrada de residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados de naturaleza sódico-cálcica. Los valores más determinantes consisten en respetar la densidad aparente en verde de la baldosa producida mediante el proceso de prensado en seco en 2,00 - 2,10

g/cm³, la contracción lineal en cocido de la baldosa producida en un 7 - 8%, la densidad aparente en cocido de la baldosa producida en un valor superior a 2,5 g/cm³, la absorción de agua de la baldosa producida por debajo del 5 0,5%, y la resistencia mecánica de la baldosa producida por encima de 450 kg/cm².

Otro objetivo de la invención consiste, según se ha dicho, en rebajar la temperatura máxima de cocción desde 10 el valor habitual de 1170 - 1220 °C hasta 1080 - 1100 °C, con el consiguiente descenso del consumo energético, menor desgaste del horno, utilización de rodillos más económicos (en hornos de rodillos), etc.

15 Un objetivo adicional consiste en acortar el ciclo de cocción puesto que a una temperatura máxima de cocción de 1080 - 1100 °C hay, respecto a los procesos convencionales a mayor temperatura, mayor cantidad de zona y tiempo en el horno para la desgasificación de la baldosa. Se logra así 20 pasar de unos ciclos de entre 50 y 120 minutos a unos ciclos de entre 35 y 50 minutos.

También se consigue mantener una estructura química de la pasta equivalente a la de la pasta convencional.

25 En términos generales, el proceso de elaboración de la nueva pasta es igual que el proceso de elaboración de la pasta tradicional.

30 **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN**

La presente invención se refiere a una composición para la preparación de una pasta cerámica de gres porcelánico en la que se utiliza como materia prima determinante residuos de vidrio de naturaleza sódico-cálcica procedentes de la recogida selectiva, después de 35

haber sido sometidos a procesado, clasificación y control en una planta autorizada.

La invención ha desarrollado una composición equilibrada de diversos residuos de vidrios de naturaleza sódico-cálcica que tienen diversas procedencias con el objetivo de asegurar una continuidad, constancia y estabilidad en el tiempo.

La composición de la nueva pasta cerámica de gres porcelánico conforme a la invención se desarrolla a partir de la pasta convencional descrita anteriormente, pero con la particularidad de que en la composición se sustituye el feldespato como fundente, manteniendo la estructura química, por la composición equilibrada de residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados de naturaleza sódico-cálcica, con el objetivo de no superar el 25% de vidrio para cumplir los valores productivos habituales y siendo el resto materia prima plástica, materia prima desgrasante y aditivos, manteniendo el comportamiento en el proceso de la pasta convencional.

Para el desarrollo de la invención se ha seguido el proceso clásico detallado anteriormente.

La pasta, una vez conformada, es sometida a tareas de trasiego, aplicación de esmaltes o cualquier tipo de decoración habitual en las baldosas de gres porcelánico. Los rangos de porcentajes de cada materia prima en la composición de la pasta de gres porcelánico estudiada, son los siguientes:

C.E.R.V.....	1-25%
MATERIA PRIMA PLÁSTICA....	30-70%
MATERIA PRIMA DESGRASANTE..	0-15%
ADITIVOS.....	0-2%

Con el término C.E.V.R. se alude a la composición equilibrada de residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados de naturaleza sódico-cálcica.

5 La pasta desarrollada en la invención, destinada a la fabricación de soportes de baldosas de gres porcelánico, cumple todos los valores y propiedades descritas en la norma ISO14400 grupo B1 (baldosas conformadas por prensado en seco con absorción de agua a 0,5%).

10 Para que la pasta de gres porcelánico de la invención pueda cumplir los valores dentro de los rangos necesarios y mantenga las mismas propiedades, una vez cocida a temperatura adecuada, se ha restringido la cantidad de
15 C.E.R.V. a un máximo de un 25% puesto que se ha comprobado que con mayores porcentajes no se pueden cumplir los valores objetivo de compactación de la pasta en la fase de conformado debido a que el residuo de vidrio reciclado tiene un poder desgrasante que rebaja la plasticidad de la
20 pasta.

25 También se ha podido comprobar que a temperaturas de 1080-1100 °C, con porcentajes superiores a un 25% de residuos de vidrios reciclados en la composición de la pasta, se producen deformaciones piroplásticas en el soporte.

30 El procedimiento seguido para la preparación de los soportes cerámicos utilizando la pasta de la presente invención sigue las mismas etapas o fases que el procedimiento seguido con la utilización de la pasta convencional. Las únicas diferencias significativas con respecto al proceso original son:

- 35 - Temperaturas de cocción en la gama de 1080-1100 °C,
- Ciclos de cocción entre 35-50 minutos.

Se ha comprobado que la composición equilibrada de diferentes residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados tiene la ventaja de tener una constancia en el tiempo, tanto químicamente como en cantidad, y se puede 5 comparar a cualquier materia prima en lo que a estabilidad se refiere, como por ejemplo en caso del feldespato.

En un ejemplo de realización se ha llevado a cabo un proceso con la composición siguiente:

10

C.E.R.V.	20%
ARCILLA PLÁSTICA A ...	30%
ARCILLA B	38%
ARENA SILÍCEA	12%

15

La composición anterior se molitura en molino de bolas de alúmina con un 40% de agua hasta que se obtiene un tamaño de partícula máximo deseado. Posteriormente se descarga del molino y se atomiza y después se hace pasar 20 los controles de calidad, control de humedad y control de distribución granulométrica.

25

La siguiente fase es la de conformado. En este caso, la prueba se realiza mediante prensado en seco, y a continuación se llevan también a cabo los controles de calidad siguientes y el control de la compactación en verde.

30

La siguiente fase es el secado de la pieza por medio de un secadero, a una temperatura máxima de unos 120 °C, y a continuación se comprueba la humedad y la compactación.

35

La siguiente etapa es la fase de cocción. En este caso se realiza a una temperatura máxima de 1090 °C y en un ciclo de tiempo de 45 minutos.

Todas las operaciones se han realizado en paralelo con la pasta habitual convencional, salvo lo que se refiere a la cocción que en el caso de la pasta convencional se ha realizado aplicando una temperatura de 5 1190 °C y un ciclo de 65 minutos.

La curva de gresificación de esta pasta una vez cocida es la siguiente:

Temperatura °C	1000	1020	1040	1080	1100	1120	1140
% C.L.C.	4,85	5,2	5,95	7,02	7,1	7,04	7,99
C. ap.	2,16	2,26	2,31	2,37	2,4	2,38	2,38
% A.a.	6,17	3,95	2,87	0,38	0,05	0	0

10

Donde:

% C.L.C. = contracción lineal después de cocida la pieza

D. ap. = densidad aparente después de la cocción

15

% A.a. = absorción de agua una vez cocida la pieza

20

La tabla que recoge los resultados de las pruebas realizadas entre una baldosa de gres porcelánico de tipo convencional y una baldosa de gres porcelánico conforme a la invención, han sido recogidas en la tabla que aparece a continuación:

	PORCELÁNICO TRADICIONAL	PORCELÁNICO NUEVO
Residuo del atomizado (63 µm)	0,96%	0,85%
Humedad de la pasta atomizada	6,56%	6,02%
Presión específica de prensado	360 kg/cm ²	360 kg/cm ²
Densidad aparente en verde	2,06 g/cm ³	2,07 g/cm ³
Resistencia mecánica en crudo	20 kg/cm ²	35 kg/cm ²
Densidad aparente en seco	1,93 g/cm ³	2,94 g/cm ³
Temperatura máxima de cocción	1185 °C	1080 °C

(continuación tabla)

Contracción lineal en cocido	7,52%	7,02%
Densidad aparente en cocido	2,37 g/cm ³	2,37 g/cm ³
Absorción de agua en cocido	0,28%	0,38%

Métodos utilizados para todos los controles realizados en todo el proceso

5

a) Determinación del residuo volumétrico de la barbotina

Se toma una probeta de 100 cc llena de la barbotina y ésta se pasa por un tamiz de 63 micrones en vía húmeda, con la adición de agua hasta que ésta sale clara. El rechazo que queda en el tamiz se recoge con la ayuda de agua en una probeta de 25 ml, y se deja que sedimente el rechazo y se expresa en cc.

10 15 **b) Determinación de la humedad en desecador de infrarrojos**
Se toma una porción de la muestra del atomizador, se homogeniza perfectamente y se pesan 10 gramos sobre un plato de metal previamente tarado en el desecador, y se pone este último en marcha a una temperatura de 160 °C y durante un tiempo de 6 m.

20 Se considera un nivel de humedad correcto cuando está comprendido entre un 5 y un 7%.

25 **c) Determinación de la distribución granulométrica**
Se realiza con una torre de tamices por el sistema de vibración, utilizando tamices de 630, 500, 400, 300, 200, 100, 75 micrones.

30 Se pesan 200 gr del material atomizado y se colocan sobre el tamiz superior de 630 micras manteniendo una vibración media durante 15-20 m. Los resultados se expresan en tanto por ciento.

La curva obtenida se considera correcta si se mantiene dentro de los valores siguientes:

	630 μm	entre	5%-7%
5	500 μm	entre	15%-18%
	400 μm	entre	25%-35%
	300 μm	entre	25%-35%
	200 μm	entre	10%-15%
	100 μm	entre	5%-6%
10	75 μm		<1%
	<75 μm		<0,5%

d) Determinación de la densidad aparente (compactación)

Se utiliza una balanza electrónica con una precisión de 0,01 gr. Sobre la balanza se encuentra situado un recipiente con mercurio y un mecanismo de sujeción e inmersión de probeta verticalmente en el seno del mercurio. La fórmula:

20 $D_{ap} = W_1 \cdot d / W_2$

donde:

W_1 = peso de la probeta en gramos

25 W_2 = peso de la muestra sumergida en mercurio en gramos, y

d = densidad del mercurio a temperatura de trabajo.

e) Determinación de la resistencia a la flexión

30 El aparato consta de dos apoyos y un mandrino de flexión cuya anchura es mayor que la de la probeta. Uno de los bordes de apoyo del mandrino de flexión ha de estar apoyado cilíndricamente para poder ser adaptado a la pieza cerámica.

La pieza se coloca sobre los apoyos y se carga en el centro mediante una fuerza única. La carga se aumenta hasta la rotura de la pieza y se anota la fuerza necesaria para ello.

5

La resistencia a la flexión se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$Rfl = 3.P.Ls / 2.b.a^2$$

10

donde:

Rfl = resistencia a la flexión (kg/cm^2)

P = fuerza de rotura que indica el aparato

15

Ls = distancia entre apoyos (cm)

b = anchura de la probeta (cm)

a = espesor de la probeta (cm)

f) Determinación del coeficiente de dilatación térmico

20

Se seca una muestra del material a probar y se humecta y se prensa a 294 kg de presión. La pieza obtenida una vez seca se cuece a 1000 °C.

25

Una vez que la pieza ha sido cocida, se corta en forma de barrita y se introduce en el horno dilatométrico realizando un calentamiento progresivo a razón de 5 °C/min hasta alcanzar 800 °C.

30

El coeficiente de dilatación térmico se determina mediante la pendiente de la línea representada y puede expresarse como se indica a continuación:

ALFA 30-300 °C

ALFA 300-500 °C

35

ALFA 500-650 °C

cuyas unidades son E-7/K.

g) Determinación de la contracción lineal en cocido

Para obtener la contracción lineal en cocido de la muestra a estudiar debemos prensar la probeta y luego a continuación secarla para cocerla a la temperatura adecuada.

En caso de que la conformación sea a través de prensado en seco, la densidad aparente deberá de ser de 2,10 gr/cm³. Se mide mediante la fórmula siguiente:

$$\% \text{ C.L.} = \frac{L_o - L_f}{L_o} \times 100$$

donde:

L_o = longitud de la probeta a la salida del secadero después de prensar, y

L_f = longitud de la probeta cocida.

h) Determinación de la absorción de agua

Para determinar la absorción de agua de una baldosa cerámica se necesita disponer de una balanza y un autoclave.

Para ello, se llena el autoclave de agua descalcificada y se calienta hasta la ebullición. En ese momento se introducen en el agua las piezas, previamente pesadas, de tal manera que presenten la mayor superficie libre posible y estén separadas unas de otras. Las piezas se mantienen en el agua hirviendo durante un tiempo de dos horas, de modo que una vez transcurrido este tiempo se interrumpe la calefacción y se deja enfriar el agua.

Cuando el agua está a una temperatura del orden de unos 35-40 °C, se extraen las piezas una a una, se seca la superficie de las mismas y se pesan.

- 5 El valor correspondiente de absorción de agua se obtiene aplicando la fórmula siguiente:

$$10 \quad \% \text{ A.a.} = \frac{\text{Pf} - \text{Po}}{\text{Po}} \times 100$$

donde:

- 15 % A.a. = absorción de agua
 Pf = peso final de la pieza después de ebullición
 Po = peso inicial de la pieza

REIVINDICACIONES

1.- Pasta cerámica para soportes de baldosas de gres
5 porcelánico **caracterizada** porque está compuesta por una combinación de tres componentes consistentes en:

- una composición equilibrada de residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados de naturaleza sódico-cálcica, como componente principal;
- 10 - materias primas plásticas, y
- materias primas desgrasantes y aditivos.

2.- Pasta cerámica según la reivindicación 1,
15 **caracterizada** porque las materias primas plásticas son arcillas.

3.- Pasta cerámica según la reivindicación 1,
20 **caracterizada** porque las materias primas desgrasantes se eligen entre arena silícea, chamota (tiesto cocido) o silicatos o aluminosilicatos.

4.- Pasta cerámica según la reivindicación 1,
25 **caracterizada** porque la composición equilibrada de residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados de naturaleza sódico-cálcica proceden de la recogida selectiva de vidrios con las tres procedencias siguientes:

- Vidrio doméstico a través de los contenedores ubicados en la vía pública;
- Vidrio industrial procedente de los procesos de fabricación del mismo, y
- 30 - Vidrio doméstico/industrial procedente de las empresas dedicadas a la manipulación del mismo, los cuales son tratados para conseguir una constancia de la composición en el tiempo.

- 5.- Pasta cerámica según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por una molturación en base acuosa previa al atomizado hasta que menos de un 1% de su residuo másico sea superior a 63 micrones.
- 5
- 6.- Pasta cerámica según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque una vez atomizada para el conformado mediante un proceso de prensado en seco, la humedad de la pasta está comprendida entre un 5% y un 7%.
- 10
- 7.- Pasta cerámica según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque una vez atomizada para el conformado mediante un proceso de extrusionado, la humedad de la pasta está comprendida entre un 15% y un 20%.
- 15
- 8.- Pasta cerámica según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque durante la fase de conformación por prensado en seco la pasta es prensada a una presión específica entre 350 y 370 Kg/cm².
- 20
- 9.- Pasta cerámica según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque la fase de conformación por prensado en seco admite una compactación a una densidad aparente de 2,10 gr/cm³, como mínimo.
- 25
- 10.- Una baldosa de gres porcelánico con soporte de pasta cerámica según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque la resistencia mecánica de la baldosa terminada y pasada por el secadero es superior a 30 Kg/cm².
- 30
- 11.- Una baldosa según la reivindicaciones 10, **caracterizada** porque la contracción lineal de la baldosa una vez cocida presenta está comprendida entre un 7% y un 8%.
- 35

- 12.- Una baldosa según las reivindicaciones 10 y 11,
caracterizada porque la densidad aparente de la baldosa
después de cocida es igual o superior a 2,35 gr/cm³.
5
- 13.- Una baldosa según las reivindicaciones 10 a 12,
caracterizada porque presenta una absorción de agua
(porosidad abierta) no superior al 0,5%.
- 10 14.- Una baldosa según las reivindicaciones 10 a 13,
caracterizada porque presenta una resistencia mecánica
después de cocida que es igual o superior a 450 Kg/cm².
- 15 15.- Una baldosa según las reivindicación 10 a 14,
caracterizada por una temperatura máxima de cocción
comprendida entre 1080 °C y 1100 °C.
- 16.- Una baldosa según las reivindicaciones 10 a 15,
caracterizada por un ciclo de cocción entre 35 y 50
20 minutos.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201101347

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 16.12.2011

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(5) Int. Cl.: C04B33/132 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	66	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, AN 1999-4738894, JP11199311 (CRYSTAL CLAY KK), 27.07.1999, resumen		1-3
X	BASE DE DATOS WPI EN EPOQUE, 1980-04851C, SU660960 (SLAV UKRSTROIKERAMI), 05.05.1979, resumen		1-3
A	US 5830251 A (SIMPSON JAMES C ET AL.) 03/11/1998, reivindicaciones 1, 6		1-16
A	GB 532781 A (NORBERT SAMUEL GARBISCH) 30/01/1941, 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 05.06.2012	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: 05.06.2012

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 4-16
Reivindicaciones 1-3

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 4-16
Reivindicaciones 1-3

SI
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	JP 11199311 A (INAX CORP et al.)	27.07.1999
D02	SU 660960_A1 (SLAVYANSKIJ KERAMICHESKIJ KOM)	05.05.1979
D03	US 5830251 A (SIMPSON JAMES C et al.)	03.11.1998
D04	GB 532781 A (NORBERT SAMUEL GARBISCH)	30.01.1941

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 una pasta cerámica para soportes de baldosas de gres porcelánica compuesta por una combinación de tres componentes: 1) residuos de vidrios reciclados, procesados y clasificados, de naturaleza sólido-cálcica, como componente principal, 2) materias primas plásticas y 3) materias primas desgrasantes y aditivos (reiv. 1). Las materias primas plásticas con arcillas (reiv. 2) y las materias primas desgrasantes pueden ser arenas silícea, chamota o silicatos o aluminosilicatos (reiv. 3). Los vidrios reciclados pueden ser de procedencia doméstica, industrial o deméstico/industrial (reiv. 4). Las reivs. 5-16 recogen diversas propiedades físicas de la pasta o la baldosa obtenida.

El documento D01 se refiere a productos cerámicos para baldosas moldeando una mezcla de talco, arcilla, residuos de vidrios y material silíceo. Este documento anticipa el contenido de las reivs. 1-3 de la solicitud.

El documento D02 se refiere a una mezcla cerámica para fabricar baldosas que contiene arcilla, arena, caolín, baldosa triturada y residuos de vidrio. Se anticipa el contenido de las reivs. 1-3 de la solicitud.

El documento D03 se refiere a la fabricación de baldosas cerámicas a partir de residuos industriales. En su reiv. 1 dice que los materiales residuales forman una materia fundida vítreo y que comprende un primer aditivo con un aglutinante seleccionado entre el grupo que consiste arcilla, o material orgánico, un material inorgánico y sus mezclas. La reiv. 6 dice que un segundo aditivo se selecciona entre arena, dolomita, piedra caliza, titania, circonia y sus mezclas. Este documento refleja el estado de la técnica sin anticipar lo reivindicado por la solicitud.

El documento D04 se refiere a mejoras relativas a un procedimiento y aparato para formar estructuras cerámicas. La reiv. 1 dice que las estructuras cerámicas comprenden una cantidad predeterminada de una mezcla de sílice y vidrio finalmente divididos.

Se considera que la solicitud no cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva en sus reivindicaciones 1-3. Las reivindicaciones 4-16 se consideran que cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva. Todo ello de conformidad con los arts. 6.1 y 8.1 de la L.P.