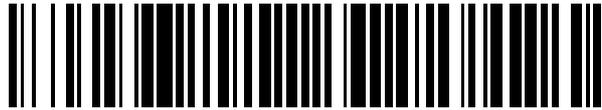


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 305**

51 Int. Cl.:

C04B 38/00 (2006.01)

C04B 38/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2008** **E 08786998 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013** **EP 2190799**

54 Título: **Cuerpos de cerámica porosa y proceso para su preparación**

30 Prioridad:

08.08.2007 EP 07113980

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

19.09.2013

73 Titular/es:

**IMERYS CERAMICS FRANCE (100.0%)
154 RUE DE L'UNIVERSITÉ
75007 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

MUELLER-ZELL, AXEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 423 305 T3

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

DESCRIPCIÓN

Cuerpos de cerámica porosa y proceso para su preparación

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con un proceso para preparar cerámicas porosas de bajo peso al utilizar porógenos recubiertos con un agente de recubrimiento; los cuerpos de cerámica porosa obtenidos después de descomposición del porógeno luego de cocción muestran una reducción de densidad ventajosa sin un deterioro significativo de la resistencia mecánica, una porosidad total más homogénea y porosidad cerrada mejorada.

Antecedentes de la invención

10 Se proporcionan habitualmente materiales de cerámica con una porosidad natural determinada por la composición y la estructura del grano de las materias primas, y por la conducción fuera del agua durante secado y cocción. Esta porosidad natural puede ser insuficiente para las situaciones de aplicación donde es importante asegurar un buen aislamiento térmico y eléctrico, además de las propiedades refractarias, y cuando se requiere un peso reducido.

15 Se han desarrollado diversos productos de cerámica con altos niveles de porosidad en la técnica; la incorporación de poros se obtiene habitualmente por medio de los denominados porógenos, es decir, materiales que forman poros tales como grafito, perlas de polímero o fibras, que se queman, evaporan o gasifican luego de calentamiento sin dejar residuos. Los porógenos se premezclan comúnmente con los precursores de cerámica y se volatizan durante la etapa de cocción, dejando de esta manera poros en el cuerpo de cerámica que corresponden al espacio originalmente ocupado por las partículas de porógeno. Las cerámicas porosas obtenidas, que tienen densidad y peso reducido, se utilizan comúnmente en un amplio rango de aplicaciones, tales como vajillas, materiales sanitarios, baldosas, aislantes, y diversos materiales de edificación y construcción.

20 Por ejemplo, el documento US 5,171,721 describe láminas de cerámica porosas, que se obtienen al mezclar un polvo de cerámica con hojuelas planas o alargadas, tales como grafito, almidón y azúcar, que desaparecen luego de aplicación de calor para proporcionar de manera general poros planos o alargados que corresponden a las hojuelas. Las láminas se utilizan con una capa protectora para los electrodos. El documento US 6,057,030 describe cuerpos de cerámica porosa caracterizados por una pluralidad de poros interconectados, obtenidos al mezclar un componente de cerámica en polvo, tal como alúmina, con perlas poliméricas que forman poros, tales como perlas de polimetilmetacrilato, comprimir la mezcla obtenida y finalmente calentarla hasta evaporar las perlas poliméricas.

25 La resistencia mecánica de la cerámica cocida usualmente se relaciona directamente con la densidad de la cerámica, es decir las cerámicas densas son de manera general más fuertes que las cerámicas porosas. De hecho, mientras que la introducción de vacíos en el material de cerámica tiene efectos muy positivos sobre las propiedades de aislamiento térmico y eléctrico del material y también permite un peso reducido, la presencia de vacíos también puede llevar a una reducción de resistencia desventajosa. Se puede experimentar reducción dramática del módulo de la ruptura cuando se introducen altos niveles de porosidad en la cerámica, y en particular porosidad abierta. La porosidad abierta no solo reduce la resistencia de fundido, sino también permite que el agua y la humedad penetren en el cuerpo de cerámica, que no se desea para muchas aplicaciones de cerámica tradicionales; de hecho, la porosidad abierta se determina por los poros que se conectan a la superficie de la cerámica y se vinculan entre sí.

30 Como se conoce en la técnica, la reducción en la resistencia mecánica se puede evitar parcialmente al controlar la homogeneidad de la distribución de poro. El Registro de Invención Estatutario Estadounidense H48 del 1 de abril, 1986 describe un artículo de cerámica poroso obtenido al utilizar perlas térmicamente degradables, tales como perlas de espuma de poliestireno, en la presencia de un aglutinante capaz de fraguar, tal como una resina epoxi; después de formar los artículos de cerámica deseados, se aplica calor para degradar y volatilizar las perlas y el aglutinante.

35 El documento US2006/0228247 describe el uso de agentes de homogenización, tales como alcoholes, solventes isoparafínicos o polietilenglicol, que mantiene una distribución uniforme de los agentes que forman poros dentro de una masa de metal de cerámica. Los agentes que forman poros son sales de metales que se eliminan mediante extracción con agua después de que se ha formado el artículo deseado, evitando así la vaporización a alta temperatura o de otras medidas severas que pueden alterar el carácter del artículo poroso final. No obstante, las cerámicas porosas obtenidas todavía son insatisfactorias en cuanto a la resistencia mecánica.

40 Problemas adicionales asociados con el uso de altas cantidades de porógenos son provocados por la descomposición y combustión rápida de los porógenos luego del calentamiento, lo que puede llevar al craqueo en un cuerpo moldeado. Un intento para resolver este problema se describe en el documento US2005/0161849, en donde el material que forma poros se compone de partículas inorgánicas contenidas en partículas de polímero orgánicas huecas, tales como micro-globos de polímero; las partículas inorgánicas se transfieren en las partículas de polímero

mediante desgasificación. La presencia de partículas inorgánicas en el material que forma poros reduce la cantidad relativa de material orgánico, evitando así la aparición de choques térmicos locales durante la etapa de calentamiento.

- 5 Por lo tanto, subsiste la necesidad de desarrollar materiales porosos cerámicos que tengan peso reducido y excelentes propiedades de aislamiento térmico y eléctrico, mientras que al mismo tiempo se mantiene buena resistencia mecánica.

Resumen de la invención

10 El Solicitante ha encontrado de forma sorprendente que se pueden resolver los problemas al utilizar un porógeno recubierto con un agente de recubrimiento que, luego de cocción, se deposita en la superficie interna de los poros de cerámica; al utilizar porógenos recubiertos específicos, es posible obtener cerámicas porosas que tienen peso reducido y porosidad mejorada mientras que se mantiene al mismo tiempo buena resistencia mecánica. La presente invención se define en y por las reivindicaciones adjuntas. En un primer aspecto, la presente invención proporciona un proceso para producir un cuerpo de cerámica porosa, que comprende:

- 15 a) mezclar por lo menos un porógeno recubierto con por lo menos un silicato o precursor de cerámica de óxido, en donde el porógeno se puede descomponer en productos de descomposición gaseosos y opcionalmente productos sólidos luego de calentamiento, y se recubre con un agente de recubrimiento;

b) formar un cuerpo verde a partir de la mezcla obtenida en la etapa (a); y

- 20 c) cocer el cuerpo verde obtenido en la etapa (b) para obtener el cuerpo de cerámica, por lo cual el porógeno se descompone para formar poros dentro del cuerpo de cerámica y el agente de recubrimiento se deposita en la superficie interna de los poros; en donde dicho agente de recubrimiento es una cerámica seleccionada del grupo que consiste de cuarzo, sílice, caolín, chamota, mullita, alúmina, zirconia, óxido de itrio, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario y mezclas de los mismos o en donde dicho agente de recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de hidróxido de aluminio, hidrato de óxido de aluminio, nitruro de aluminio, nitruro de silicio, haluros de aluminio, haluros de itrio, haluros de zirconio, haluros de silicio, carbonato de zirconio, sales de metales alcalino y metales alcalinotérreos, y mezclas de los mismos y en donde el agente de recubrimiento es diferente del precursor de cerámica.
- 25

30 En otro aspecto, la invención proporciona un cuerpo verde que comprende una mezcla de por lo menos un porógeno recubierto intermezclado con por lo menos un silicato o precursor de cerámica de óxido de acuerdo con el primer aspecto de la creación, en donde el porógeno se puede descomponer en productos de descomposición gaseosos y opcionalmente productos sólidos luego de calentamiento, y se recubre con un agente de recubrimiento.

35 La invención permite que un cuerpo de cerámica porosa tenga porosidad total de por lo menos 10%, porosidad abierta menor de 1.5% y porosidad cerrada de por lo menos 8.5%, en donde la superficie interna de los poros se cubre por el producto de termólisis de un porógeno recubierto con un agente de recubrimiento; el cuerpo de cerámica porosa se puede obtener al calentar una mezcla de por lo menos un porógeno recubierto con un precursor de cerámica, por lo cual el porógeno se descompone para formar poros dentro del cuerpo de cerámica y el agente de recubrimiento se deposita en la superficie interna de los poros.

Descripción detallada de la invención

40 El proceso de la presente invención comprende mezclar por lo menos un porógeno recubierto con un precursor de cerámica. El porógeno utilizado en el proceso de la invención debe ser capaz de descomponerse en productos de descomposición gaseosos y opcionalmente sólidos luego de calentamiento, dejando así los poros de cerámica después que se quema el material. Por ejemplo, el porógeno se puede descomponer térmicamente mediante quemado y/o evaporación.

45 De acuerdo con una realización, el porógeno es un carbono o un compuesto orgánico, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste de grafito, celulosa, almidón, polímeros orgánicos y mezclas de los mismos. Los polímeros orgánicos adecuados comprenden homo y copolímeros de ácido acrílico y metacrílico y ésteres, estireno, etileno, propileno y cloruro de vinilo, así como también poliamidas y poliésteres.

50 El porógeno puede ser una partícula esférica de una fibra. En algunas realizaciones, el porógeno puede incluir partículas esféricas de carbono u orgánicas, fibras o mezclas de los mismos; las partículas esféricas pueden tener un diámetro mayor de 5 μm , preferiblemente que varía de 10 a 500 μm , y más preferiblemente de 10 a 100 μm ; las fibras de carbono u orgánicas pueden tener una longitud promedio que varía de 100 a 1000 μm , y un ancho promedio que varía de 15 a 40 μm , con una relación ancho/longitud de aproximadamente 1:5 a 1:50.

5 El porógeno se recubre con un agente de recubrimiento que puede ser un componente de sinterización o de reacción. El agente de recubrimiento puede ser una cerámica de silicato o una cerámica de óxido que actúa como un componente de sinterización, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste de cuarzo, sílice, caolín, chamota, mullita, alúmina, zirconia, óxido de itrio, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario y mezclas de los mismos. Incluso más preferiblemente, el agente de recubrimiento es alúmina de tamaño nano, sílice de tamaño nano o mezclas de los mismos, que aumentan altamente la resistencia del producto final después de cocción.

10 Cuando el agente de recubrimiento es un componente de reacción, se puede seleccionar del grupo que consiste de hidróxido de aluminio, hidrato de óxido de aluminio, nitruro de aluminio, nitruro de silicio, haluros de aluminio, itrio, zirconio y silicio (preferiblemente cloruros de los mismos, tal como tricloruro de aluminio, tetracloruro de itrio, tetracloruro de zirconio, tetracloruro de silicio), carbonato de zirconio, sales de metales alcalino y metales alcalinotérreos (como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidrógeno carbonato de calcio, hidrógeno fosfato de calcio, bis- hidrógeno fosfato de calcio) y mezclas de los mismos. Incluso más preferiblemente, el agente de recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de hidróxido de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidrógeno fosfato de calcio y mezclas de los mismos.

15 Por ejemplo, en el caso de hidrógeno fosfato de calcio, el componente de reacción puede reaccionar luego de calentamiento para formar $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, es decir ceniza de hueso artificial. En contraste, el CaCO_3 puede reaccionar luego de calentamiento para formar CaO y CO_2 , el último contribuye adicionalmente con la creación de poros.

20 Se puede obtener el porógeno recubierto, de acuerdo con un método ventajoso, al agregar el agente de recubrimiento (tal como carbonato de calcio o tiza) a un líquido, tal como un alcohol o agua, que contiene el porógeno (tal como partículas y/o fibras de carbono u orgánicas) y opcionalmente un sistema aglutinante; la suspensión obtenida luego se mezcla de acuerdo con métodos convencionales conocidos en la técnica.

25 En caso de que se agregue agente de recubrimiento a un alcohol, el sistema aglutinante (tal como poliacrilato) es preferiblemente soluble en dicho alcohol pero insoluble en el medio formar la pasta de precursor de cerámica (por ejemplo agua). Alternativamente, si se agrega el agente de recubrimiento a agua, se prefiere utilizar un sistema aglutinante, tal como alcohol polivinílico de cadena larga, que es solo soluble a altas temperaturas (por ejemplo mayor de 90°C) pero insoluble a temperatura ambiente al formar la pasta de precursor de cerámica.

30 Se seca la suspensión obtenida del agente de recubrimiento, porógeno y opcionalmente el sistema aglutinante, de tal manera que el agente de recubrimiento forma una capa de recubrimiento sobre el porógeno. El porógeno recubierto obtenido está listo para ser agregado a un precursor de cerámica, preferiblemente en la forma de una pasta, por ejemplo en agua; en razón a que el sistema aglutinante no es soluble en agua a temperatura ambiente, no se alterará el porógeno recubierto. La pasta obtenida se puede secar de acuerdo con procedimientos comunes, por ejemplo secado por rociado.

35 De acuerdo con un método alternativo, el porógeno se puede agregar a una solución de hidróxido de calcio, obtenida al hacer reaccionar caliza en agua; después de mezclar la suspensión obtenida, se agrega CO_2 bajo condiciones de calentamiento y agitación controladas, a una temperatura preferiblemente no mayor de 80°C , precipitando así el carbonato de calcio, que se depositará sobre las partículas de porógeno. Los componentes de cerámica tales como caolín, feldespato, cuarzo y opcionalmente un aglutinante luego se pueden agregar a la mezcla obtenida; la pasta obtenida se puede secar de acuerdo con procedimientos estándar, por ejemplo secado por rociado.

40 De acuerdo con una realización, la cantidad de agente de recubrimiento que recubre el porógeno puede variar de 1 a 40% en peso con base en el peso del porógeno recubierto, preferiblemente de 3 a 20% en peso.

45 La cantidad de porógeno recubierto en la mezcla obtenida a partir de la etapa (a) puede tener por lo menos 5% en peso., con base en el peso de la mezcla, preferiblemente de 10 a 40% en peso., más preferiblemente de 20 a 30% en peso.

El precursor de cerámica de silicato o de óxido utilizado en el proceso de la invención puede ser cualesquier precursores de cerámica de silicato y de óxido conocidos en la técnica, y se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste de cuarzo, sílice, feldespato, caolín, chamota, mullita, alúmina, zirconia, óxido de itrio, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario y mezclas de los mismos.

50 El precursor de cerámica puede estar en la forma de polvos, filamentos, plaquetas u otras formas comúnmente disponibles en la técnica.

El precursor de cerámica y el agente de recubrimiento son diferentes.

Cuando se desea un producto de cerámica denso, un auxiliar de sinterización se puede agregar a la mezcla de partida. Los auxiliares de sinterización útiles son aquellos conocidos en el estado de la técnica, y se puede seleccionar dependiendo del precursor de cerámica empleado; por ejemplo, el CaO, MgO y SiO₂ son auxiliares de sinterización adecuados cuando se utilizan con alúmina como precursor de cerámica.

- 5 En la etapa (a) del proceso de la invención, el porógeno recubierto y el precursor de cerámica se mezclan de acuerdo con métodos convencionales conocidos en la técnica; la mezcla puede contener opcionalmente un dispersante y/o un sistema aglutinante, conocido en el estado de la técnica.

10 El porógeno recubierto y el precursor de cerámica se puede dispersan en agua y mezclar, obteniendo de esta manera una mezcla que contiene preferiblemente 40 a 60% en peso de agua. Dispersantes adecuados se pueden agregar a la mezcla de agua, tales como silicato de sodio o hidróxido de sodio, para dar un pH de aproximadamente 8-10; el dispersante preferiblemente está contenido en una cantidad que varía de 0.05 a 0.5% en peso con base en el peso total de la mezcla.

15 Los sistemas aglutinantes adecuados pueden ser alcohol polivinílico, polietilenglicol, acetato de polivinilo, silanos y mezclas de los mismos, y otros aglutinantes comúnmente utilizados en la técnica; el aglutinante está contenido preferiblemente en una cantidad que varía de 0.5 a 2% en peso con base en el peso total de la mezcla.

La etapa (b) del proceso de la invención comprende formar un cuerpo verde a partir de la mezcla obtenida en la etapa (a); el cuerpo verde se puede formar mediante fundición, fundición a presión, torneado externo, extrusión o procesamiento de prensa, todos los métodos conocidos en el estado de la técnica, y preferiblemente mediante fundición a presión o procesamiento de prensa.

20 El cuerpo verde se forma preferiblemente a una presión que varía de 200 a 3000 bars, a una temperatura que varía de 15 a 40° C, más preferiblemente a 20-25° C. El fundido se puede llevar a cabo a presión atmosférica, mientras que la fundición a presión se puede llevar a cabo a 20 a 40 bars; el procesamiento de prensa se puede llevar a cabo a 200 a 350 bars con cerámicas de silicato, mientras que una presión de 300 a 3000 bars se puede aplicar cuando la prensa procesa cerámicas de óxido.

25 Cuando se utiliza fundición o fundición a presión para formar el cuerpo verde, se puede utilizar directamente una mezcla de agua obtenida en la etapa (a); de modo diferente, cuando se forma el cuerpo verde mediante torneado externo o extrusión, la mezcla de agua obtenida en la etapa (a) preferiblemente primero se deshidrata para obtener un contenido de agua de aproximadamente 18 a 25% en peso antes de torneado externo o extrusión. Finalmente, cuando se forma el cuerpo verde mediante procesamiento de prensa, la mezcla de agua obtenida en la etapa (a)
30 preferiblemente se deshidrata a un contenido de agua de 3 a 10% en peso antes de procesamiento de prensa.

El cuerpo verde finalmente se puede secar, a un contenido de agua menor de 1% en peso de agua, con base en el peso total del cuerpo verde.

35 La etapa (c) del proceso de la invención comprende cocción el cuerpo verde para formar un cuerpo de cerámica, por lo cual el porógeno se descompone para formar poros dentro del cuerpo de cerámica; el agente de recubrimiento se descompone a componentes sólidos y opcionalmente componentes volátiles luego de cocción, y los componentes sólidos se depositan en la superficie interna de los poros.

40 En general, el término "cocción" se refiere a un tratamiento con calor a alta temperatura; en el proceso de la invención, la etapa de cocción se puede llevar a cabo en una forma convencional y conocida, preferiblemente a una temperatura que varía de 150 a 1800° C, durante un tiempo que varía de 0.5 a 70 horas, más preferiblemente de 1 a 18 horas.

45 De acuerdo con una realización, la etapa de cocción de cerámicas de silicato se lleva a cabo en dos fases diferentes. La primera fase de cocción se lleva a cabo bajo condiciones de oxidación, a una temperatura que varía de 200 a 1200° C, preferiblemente de 600 a 960° C, durante un tiempo comprendido entre 4 y 18 horas, y preferiblemente entre 8 y 12 horas; la segunda fase de cocción se lleva a cabo bajo condiciones de oxidación y reducción, a una temperatura mayor de 1000° C, preferiblemente de 1200 a 1400° C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 12 horas, preferiblemente entre 4 y 6 horas.

50 De acuerdo con otra realización, la etapa de cocción de cerámicas de óxido se lleva a cabo bajo condiciones de oxidación, a una temperatura que varía de 150 a 1200° C durante un tiempo hasta de 50 horas, y luego a una temperatura mayor de 1200° C, preferiblemente de 1600 a 1800° C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 18 horas, preferiblemente entre 4 y 12 horas.

Se puede llevar a cabo la etapa de cocción bajo atmósfera de oxidación o reducción, al agregar agentes de oxidación o reducción u otras sustancias químicas con el fin de ejercer una activación física/química combinada.

- 5 Cuando se logra la cocción bajo condiciones de oxidación, las atmósferas de oxidación adecuadas pueden ser oxígeno puro, mezclas de oxígeno/gases nobles y aire, entre los cuales se utiliza preferiblemente aire por razones económicas. Luego de cocción bajo atmósfera de oxidación, el porógeno se descompondrá en productos de descomposición gaseosos creando así vacíos, mientras que el agente de recubrimiento que recubre el porógeno cubrirá por lo menos parte de la superficie interna de los vacíos. El agente de recubrimiento también tiene una función de homogenizar los porógenos recubiertos dentro del precursor de cerámica, evitando así la migración y separación del porógeno recubierto de la pasta de cerámica.
- 10 Cuando se logra la cocción bajo atmósfera de reducción, los porógenos recubiertos se descompondrán a productos gaseosos y sólidos; por ejemplo, fibras o partículas de celulosa pirolizarán las fibras o partículas de grafito.
- 15 El cuerpo de cerámica obtenido se puede glasear de acuerdo con metodologías estándar conocidas en la técnica.
- El proceso de la invención permite obtener cerámicas porosas de bajo peso de alta calidad, que tiene porosidad mejorada, en particular porosidad cerrada, adsorción de agua reducida, y aislamiento térmico y eléctrico mejorado, al mismo tiempo que mantiene buenas propiedades de resistencia mecánica, como es evidente a partir de los valores de resistencia a la flexión. De hecho, los porógenos recubiertos descritos anteriormente pueden ayudar a obtener un tamaño de poro más uniforme y controlado y distribución de poro en el material de cerámica.
- 20 Más aún, sin desear estar unido por la teoría, se considera que el agente de recubrimiento que recubre el porógeno se deposita en la superficie interna de los poros de cerámica luego de cocción, dando así una superficie de poro interior lisa y regular; la regularidad de superficie de poros reduce altamente la aparición de defectos y grietas. De hecho, las irregularidades de la superficie de poros en materiales de cerámica porosos pueden dar lugar a una distribución no homogénea de las tensiones aplicadas, provocando así una disminución de la resistencia mecánica y la aparición asociada de grietas y fallas.
- 25 Adicionalmente al suavizar la superficie de poro interno, el agente de recubrimiento depositado en la superficie del poro puede reaccionar in situ, cerrando así los poros. De hecho, el proceso de la invención permite obtener cerámicas porosas que tienen porosidad cerrada incrementada; la porosidad cerrada incrementada no solo se asocia con una más alta resistencia mecánica, sino que también conduce a la reducción de niveles de absorción de agua. Se desea la absorción de agua y comúnmente no se acepta para muchas aplicaciones de cerámica tradicionales.
- 30 En otro aspecto, la presente invención proporciona un cuerpo verde que comprende una mezcla de por lo menos un porógeno recubierto intermezclado con por lo menos un precursor de cerámica de silicato u óxido de acuerdo con el primer aspecto de la invención, en donde el porógeno se puede descomponer en productos de descomposición gaseosos y opcionalmente productos de descomposición sólidos luego de calentamiento, y se recubre con un agente de recubrimiento.
- 35 El cuerpo verde preferiblemente comprende más de 5% en peso de porógeno recubierto, preferiblemente de 10 a 40% en peso., y más preferiblemente de 20 a 30% en peso. La cantidad de agente de recubrimiento que recubre el porógeno puede variar de 1 a 40% en peso., con base en el peso del porógeno recubierto.
- 40 La presente invención permite que un cuerpo de cerámica porosa tenga porosidad total de por lo menos 10%, porosidad abierta menor de 1.5%, y porosidad cerrada de por lo menos 8.5%, en donde la superficie interna de los poros se cubre por el producto de termólisis de un porógeno recubierto con un agente de recubrimiento; la superficie interna de los poros también se puede recubrir por el producto de la reacción del agente de recubrimiento con el precursor de cerámica. El cuerpo de cerámica porosa se puede obtener al descomponerse luego de calentamiento de un porógeno recubierto con un agente de recubrimiento, como se indicó anteriormente.
- El cuerpo de cerámica porosa tiene una porosidad total preferiblemente que varía de 15 a 30%, y incluso más preferiblemente de 20 a 25%.
- 45 La porosidad abierta es menor de 1.5%, y preferiblemente de 0.01 a 1.0%.
- La porosidad cerrada es por lo menos 8.5%, y preferiblemente de 19 a 24%.
- La porosidad total corresponde a la suma de la porosidad abierta y la porosidad cerrada. La porosidad abierta se refiere a poros expuestos a la superficie externa del cuerpo de cerámica, y parcialmente se vinculan entre sí, normalmente dando permeabilidad al gas y a la humedad. La porosidad cerrada comprende poros cerrados, no conectados con la superficie.
- 50 El diámetro de poro promedio preferiblemente varía de 10 a 500 μm , y más preferiblemente de 10 a 100 μm , medido mediante microscopio.

5 La densidad volumétrica del cuerpo de cerámica porosa es preferiblemente menor de 2.4 g/cm³, y más preferiblemente varía de 1.6 a 2.3 g/cm³. Los cuerpos de cerámica porosa obtenibles por el proceso de la invención pueden tener una reducción de la densidad volumétrica de por lo menos 8% con respecto a la densidad volumétrica de un cuerpo de cerámica obtenido a partir de los mismos ingredientes y bajo las mismas condiciones de proceso y bajo las mismas condiciones de proceso, pero sin utilizar porógenos; la reducción de la densidad volumétrica es preferiblemente de 12 a 22%.

Debido a la naturaleza de la los porosidad y relaciones, como se indicó anteriormente, los cuerpos de cerámica porosa pueden mostrar niveles de absorción de agua menores de 2% en peso., y preferiblemente que varían de 0.02 a 1.0% en peso.

10 En el cuerpo verde y en el cuerpo de cerámica porosa de la invención, el porógeno puede ser un carbono o compuesto orgánico como se indicó anteriormente, y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de grafito, celulosa, almidón, polímeros orgánicos y mezclas de los mismos.

15 El agente de recubrimiento puede ser como se indicó anteriormente, y es preferiblemente una cerámica seleccionada del grupo que consiste de cuarzo, sílice, caolín, chamota, mullita, alúmina, zirconia, óxido de itrio, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario y mezclas de los mismos. De acuerdo con otra realización, el agente de recubrimiento se puede seleccionar del grupo que consiste de hidróxido de aluminio, hidrato de óxido de aluminio, nitruro de aluminio, nitruro de silicio, haluros de aluminio, haluros de itrio, haluros de zirconio, haluros de silicio, carbonato de zirconio, sales de metales alcalino y metales alcalinotérreos, y mezclas de los mismos. El agente de recubrimiento se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de hidróxido de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidrógeno fosfato de calcio y mezclas de los mismos. La cantidad de agente de recubrimiento que recubre el porógeno puede variar de 1 a 40% en peso., con base en el peso del porógeno recubierto.

25 El precursor de cerámica de silicato o de óxido del cuerpo verde y del cuerpo de cerámica porosa de la invención se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de cuarzo, sílice, feldespato, caolín, chamota, mullita, alúmina, zirconia, óxido de itrio, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario y mezclas de los mismos.

Los cuerpos de cerámica porosa muestran porosidad mejorada, adsorción de agua reducida, aislamiento térmico y eléctrico mejorado, y buena resistencia mecánica con respecto a la resistencia de un cuerpo de cerámica obtenido a partir de los ingredientes y las mismas condiciones de proceso, pero sin utilizar porógenos.

El precursor de cerámica es diferente del agente de recubrimiento.

30 Los cuerpos de la invención son par ventajosos para producir vajillas, materiales sanitarios, baldosas, ladrillos, aislantes, materiales para edificaciones y construcción, así como también cerámicas de silicato de grado técnico.

Los siguientes métodos analíticos se han utilizado para determinar las propiedades reportadas en la descripción detallada y en los ejemplos.

Propiedad	Método
Humedad	contenido agua (%) $w_c = [(peso_{hum} - peso_{seco}) / peso_{hum}] \times 100$
Módulo de Ruptura (MOR)	resistencia a la flexión de 3 puntos con base en DIN 51030, en instrumento Instron® (DIN 51223)
Resistencia a la Flexión	DIN EN 843-1 (resistencia a la flexión de 3 puntos), en instrumento Instron® (DIN 51223)
Densidad Real (ρ_t)	DIN EN 993/2 (Picnómetro, en agua a 22° C y 0.3 bar)
Porosidad abierta (π_a)	DIN EN 993/1+2 (en agua, a 22° C y 0.3 bar, con un secador plástico de 25 cm diámetro y 13 cm de altura)

35 En donde:

$$\pi_2 = [(m_3 - m_1) / (m_3 - m_2)] \times 100$$

se determinan los siguientes parámetros de acuerdo con EN 993-1:

$m_1(g)$ = masa de muestra seca

$m_2(g)$ = masa de muestra aparente en líquido e infiltrado con ese líquido

$m_3(g)$ masa de muestra infiltrada líquida en aire

Densidad volumétrica (ρ_b) DIN EN 993/1+2 (por flotación, en agua a 22° C y 0.3 bar), en donde: $\rho_b = [m_1 / (m_3 - m_2)] \times \rho_{líquido}$

Porosidad total (π_t) DIN EN 993/1+2 (en agua, a 22° C y 0.3 bar), en donde: $\pi_t = [(\rho_t - \rho_b) / \rho_t] \times 100$

Porosidad cerrada (π_f) DIN EN 993/1+2 (en agua, a 22° C y 0.3 bar), en donde: $\pi_f = \pi_t - \pi_a$

Absorción de agua DIN EN 1217 (agua, at 22° C)

Blancura DIN 6174

5 EJEMPLOS

Se proporcionan los siguientes ejemplos para propósitos ilustrativos y no limitantes.

Se utilizan los siguientes productos comerciales en la preparación de los porógenos recubiertos del proceso de la invención y en los ejemplos comparativos:

10 JRS101: fibras de celulosa, que tienen una longitud de 100 μm y diámetro medio de 20 μm , comercializado por Rettenmeyer.

JRS200: partículas esféricas de celulosa, que tienen diámetro de 200 μm , comercializadas por Rettenmeyer.

JRS FIC500P: fibras de celulosa, que tienen una longitud de 500 μm y diámetro medio de 30 μm , comercializadas por Rettenmeyer.

CaCO₃: Calcit, Tipo K6/L II comercializado por Franz Mandt GmbH, tamaño de partícula D50 de 5,6 μm .

15 Los porógenos recubiertos utilizados en el proceso de la invención se obtienen como sigue.

Porógeno 1

20 En una botella redonda de 3 cuellos, 1.8 g de alcohol polivinílico (Polivirol®, comercializado por Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG) se agrega a 100 ml agua, y la mezcla se calienta a aproximadamente 95° C bajo agitación durante 4 horas, utilizando un baño de aceite con dispositivo de calentamiento controlado, disolviendo así el alcohol. A la solución obtenida, se agregan 23 g de JRS101 bajo agitación, seguido por 2 g de carbonato de calcio, manteniendo la mezcla bajo agitación. La mezcla obtenida se seca al calentar hasta 100° C y destilar el agua al utilizar un dispositivo de destilación, provocando así que el carbonato de calcio y alcohol polivinílico se depositen en el porógeno.

Porógeno 2

25 El porógeno recubierto se prepara de acuerdo con el procedimiento reportado anteriormente para el porógeno 1, con la excepción que se agregan 5 g de carbonato de calcio.

Porógeno 3

30 En una botella redonda de 3 cuellos, se agrega 1.8 g de poliacrilato (SokalanR PA 40, comercializado por BASF) a 100 ml de alcohol isopropílico y se disuelve bajo agitación durante 2 horas a 30° C. A la solución obtenida, 23 g de JRS101, con base en el peso de la solución, se agrega bajo agitación, seguido por 20% en peso de carbonato de calcio (con base en el peso de las fibras), manteniendo la mezcla bajo agitación. La mezcla obtenida se seca al calentar hasta 85° C y se destila el i-PrOH al utilizar un dispositivo de destilación, provocando así que el carbonato de calcio y poliacrilato para depositar el porógeno.

Porógeno 4

El porógeno recubierto se prepara de acuerdo con el procedimiento reportado anteriormente para el porógeno 1, con la excepción que se utilizan JRS 200 y 5 g de carbonato de calcio d.

Porógeno 5

- 5 El porógeno recubierto se prepara de acuerdo con el procedimiento reportado anteriormente para el porógeno 3, con la excepción que se utiliza JRS200.

Porógeno 6

- 10 En una botella redonda de 3 cuellos, se agregan 5.6 g de caliza a través de un embudo a 500 ml de agua, mantenida bajo agitación a 40° C por medio de un baño de aceite con dispositivo de calentamiento controlado; el óxido de calcio reacciona con hidróxido de calcio. A la solución obtenida, se agregan 46.0 g de JRS FIC500P a través de un embudo, y se agrega CO₂ bajo mezclado por medio de una botella de gas con válvula de reducción (2-3 burbujas por segundo), obteniendo de esta manera una suspensión. La temperatura se incrementa a 15° C/hora hasta una temperatura de 80° C, y la mezcla se mantiene a dicha temperatura bajo agitación durante 3 horas, precipitando así 9.2 g de carbonato de calcio, que se deposita sobre las fibras. La mezcla obtenida se enfría a temperatura ambiente y se aísla el porógeno recubierto.

Ejemplos 1-6

- 20 La mezcla estándar para porcelana PP910B, comercializada por Imerys Tableware Deutschland GmbH (que comprende 57% en peso de una mezcla de caolines, 42% en peso de pegmatita y 1% en peso de alcohol polivinílico) se utiliza como precursor de cerámica; la mezcla de porcelana del Ejemplo 6 es la misma pero contiene aproximadamente 2% en peso de alcohol polivinílico (Polyviol[®], comercializado por Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG).

50 g de dicha mezcla (154 g en el Ejemplo 6) se agregan bajo agitación a 70 ml de agua (300 ml en el Ejemplo 6) formando así una pasta; los porógenos reportados en la Tabla 1, en las cantidades aquí, se agregan a la pasta, y la mezcla resultante se homogeniza mediante mezclado.

- 25 100 g de la pasta de cerámica se secan con cautela a 60° C, manteniendo la mezcla homogénea bajo agitación. La torta de cerámica seca, que tiene un contenido de humedad de aproximadamente 7-8% en peso., se aplasta en partículas pequeñas (diámetro medio inferior a 300 µm) y se tamizan en una tamiz de 500 µm. El polvo listo para comprimir así obtenido se prensa en un molde en forma de barras verdes (30 bares, que tiene un tamaño de 100x20x7 mm), al aplicar una presión de 300 bars.

- 30 La humedad y el Módulo de Ruptura (MOR) de las barras verdes obtenidas se determinan para cada ejemplo, como se reporta en la Tabla 1.

Las barras verdes luego se secan a 110° C y se someten a cocción a 950° C bajo atmósfera de oxidación, durante 12 horas. Las barras se someten a cocción a temperatura creciente hasta 1100° C, en 2 horas, bajo atmósfera de oxidación, y luego bajo atmósfera de reducción a temperaturas mayores de 1100° C hasta 1400° C, durante 4 horas.

- 35 La densidad volumétrica y real, porosidad total, porosidad abierta, porosidad cerrada, resistencia a la flexión, adsorción de agua y blancura de los cuerpos de cerámica porosa obtenidos se caracterizan para cada ejemplo, como se reporta en la Tabla 2.

Ejemplos Comparativos 1-5

- 40 El procedimiento del Ejemplo 1 se repite al utilizar, en lugar de los porógenos recubiertos del proceso de la invención, los productos indicados en la Tabla 1, en las cantidades reportadas allí.

Los datos reportados en la Tabla 2 muestran que los cuerpos de cerámica porosa de la invención alcanzan una reducción relevante en la densidad, al mismo tiempo que mantiene buenos niveles de resistencia a la flexión y los niveles deseados de adsorción de agua.

- 45 Más específicamente, los cuerpos de cerámica de la invención muestran una reducción de densidad deseable en comparación con los cuerpos de cerámica obtenidos en ausencia de porógeno recubierto (Ej. Comp. 1) o con CaCO₃ (Ej. Comp. 2); más aún, el proceso de la invención lleva a que los cuerpos de cerámica mantengan buenos niveles de resistencia a la flexión, mientras que el uso de porógenos sin recubrimiento tiene efectos muy negativos sobre la

ES 2 423 305 T3

resistencia mecánica y los niveles de absorción de agua (Ej. Comp. 3-5). Aunque sólo las realizaciones preferidas de la invención se describen y ejemplifican específicamente anteriormente, se apreciará que muchas modificaciones y variaciones de la presente invención son posibles a la luz de las enseñanzas, dentro del alcance de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas

5 Tabla 1

Ejemplo	Porógeno	Cantidad de agente de recubrimiento (% en peso)	Cantidad de Porógeno (% en peso)	Humedad (% en peso)	MOR (MPa)
Ejemplo 1	Porógeno 1	2.0	23	7.2	1.01
Ejemplo 2	Porógeno 2	4.8	23	6.9	1.02
Ejemplo 3	Porógeno 3	20.0	23	7.4	0.91
Ejemplo 4	Porógeno 4	4.8	23	7.5	0.91
Ejemplo 5	Porógeno 5	20.0	23	10.8	0.78
Ejemplo 6	Porógeno 6	20.0	23	6.2	0.46
Ej. Comp. 1	--	0	0	6.3	0.90
Ej. Comp. 2	CaCO ₃	0	4.8	7.7	0.85
Ej. Comp. 3	JRS101	0	23	7.7	0.90
Ej. Comp. 4	JRS 200	0	23	9.6	0.74
Ej. Comp. 5	JRS FIC500P	20.0	23	7.6	0.87

Tabla 2

Ejemplo	Densidad Real (g/cm ³)	Densidad Volumétrica (g/cm ³)	Reducción de Densidad (%)	Porosidad Total (%)	Porosidad Abierta (%)	Porosidad Cerrada (%)	Resistencia a la flexión (MPa)	Adsorción de agua (% en peso)	Blancura
Ejemplo 1	2.48	2.17	12	12.5	1.0	11.5	50	0.44	72.4
Ejemplo 2	2.48	2.17	12	12.5	0.2	12.3	48	0.08	72.6
Ejemplo 3	2.49	2.23	10	10.4	0.2	10.3	49	0.08	73.5
Ejemplo 4	2.47	1.93	22	21.9	1.0	20.8	34	0.55	72.5
Ejemplo 5	2.49	2.23	10	10.4	0.1	10.3	50	0.06	73.5
Ejemplo 6	2.49	2.29	8	10.0	0.3	9.7	51	0.14	72.2
Ej. Comp. 1	2.50	2.47	--	2.4	0.1	2.0	62	0.04	69.0
Ej. Comp. 2	2.47	2.30	7	6.9	0.1	6.8	54	0.04	72.9
Ej. Comp. 3	2.47	1.92	22	22.3	19	3.2	31	9.90	72.0
Ej. Comp. 4	2.47	1.77	28	28.3	22.5	5.8	24	12.7	70.4
Ej. Comp. 5	2.48	1.61	24	35.6	17.1	18.5	34	11.5	72.4

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un cuerpo de cerámica porosa, que comprende:
 - a) mezclar por lo menos un porógeno recubierto con por lo menos un precursor de cerámica de silicato u óxido, en donde el porógeno se puede descomponer en productos de descomposición gaseosos y opcionalmente productos sólidos luego de calentamiento, y se recubre con un agente de recubrimiento;
 - b) formar un cuerpo verde a partir de la mezcla obtenida en la etapa (a); y
 - c) cocer el cuerpo verde obtenido en la etapa (b) para obtener el cuerpo de cerámica, por lo cual el porógeno se descompone para formar poros dentro del cuerpo de cerámica y el agente de recubrimiento se deposita en la superficie interna de los poros; en donde dicho agente de recubrimiento es una cerámica seleccionada del grupo que consiste de cuarzo, sílice, caolín, chamota, mullita, alúmina, zirconia, óxido de itrio, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario y mezclas de los mismos o en donde dicho agente de recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de hidróxido de aluminio, hidrato de óxido de aluminio, nitruro de aluminio, nitruro de silicio, haluros de aluminio, haluros de itrio, haluros de zirconio, haluros de silicio, carbonato de zirconio, sales de metales alcalino y metales alcalinotérreos, y mezclas de los mismos y en donde el agente de recubrimiento es diferente del precursor de cerámica.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho porógeno es un carbono o compuesto orgánico.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde dicho porógeno es una partícula esférica o una fibra.
4. El proceso de la reivindicación 2 o 3, en donde dicho porógeno se selecciona del grupo que consiste de grafito, celulosa, almidón, polímeros orgánicos y mezclas de los mismos.
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho agente de recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de hidróxido de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidrógeno fosfato de calcio y mezclas de los mismos.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la cantidad de agente de recubrimiento que recubre el porógeno varía de 1 a 40% en peso., con base en el peso del porógeno recubierto.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la cantidad de porógeno recubierto en la mezcla de la etapa (a) es por lo menos 5% en peso., con base en el peso de la mezcla.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde en la etapa (b) el cuerpo verde se forma mediante procesamiento de fundición, fundición a presión, torneado externo, extrusión o de prensa.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde en la etapa (c) la cocción se lleva a cabo a una temperatura que varía de 150 a 1800° C, durante un tiempo que varía de 0.5 a 70 horas.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el cuerpo de cerámica obtenido en la etapa (c) tiene porosidad total de por lo menos 10%, porosidad abierta menor de 1.5% y porosidad cerrada de por lo menos 8.5%.
11. Un cuerpo verde que comprende una mezcla de por lo menos un porógeno recubierto intermezclado con por lo menos un precursor de cerámica de silicato u óxido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el porógeno se puede descomponer en productos de descomposición gaseosos y opcionalmente sólidos luego de calentamiento, y se recubre con un agente de recubrimiento.
12. El cuerpo verde de la reivindicación 11, que comprende desde 10 hasta 40% en peso de porógeno recubierto.