

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 838**

51 Int. Cl.:

B28B 13/02 (2006.01)

B28B 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2003** **E 03782563 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013** **EP 1575745**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un artículo de cerámica por colado bajo presión**

30 Prioridad:

15.11.2002 FR 0214305

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2013

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (100.0%)
3, RUE MICHEL ANGE
75016 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**CHARTIER, THIERRY;
COMTE-GAUTRON, MARIE-PIERRE y
GASGNIER, GILLES**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 431 838 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

Procedimiento de fabricación de un artículo de cerámica por colado bajo presión.

5 La invención se refiere a la fabricación de artículos de cerámica.

El colado bajo presión (CSP) de una barbotina (suspensión acuosa de las diferentes materias minerales que constituyen la "fórmula" de la cerámica) es una técnica extendida en los sectores de las cerámicas tradicionales como son los menajes de mesa y la fabricación de productos sanitarios. La técnica se deriva del tradicional colado en molde de yeso, que es el método ancestral utilizado para producir piezas de forma compleja. Este modo de fabricación adolece no obstante de un cierto número de inconvenientes que el colado bajo presión resuelve en parte:

- fraguado lento (formación de las piezas),
- desmoldeo diferido (necesidad de esperar al endurecimiento de las piezas en el molde antes del desmoldeo),
- 15 - secado necesario de los moldes después de algunas utilizaciones,
- corto tiempo de vida de los moldes (menos de 150 ciclos),
- volumen considerable (almacenamiento de los moldes).

Diversos documentos han intentado resolver estos inconvenientes en el marco del colado tradicional.

20 El documento CA 2124863 presenta un dispositivo que permite la mezcla de dos barbotinas de composiciones distintas antes de la inyección en el molde, así como un procedimiento de fabricación de un artículo de cerámica que comprende la etapa que consiste en colar una barbotina bajo presión en un molde para formar un depósito.

25 El documento US nº 5.948.335 presenta un procedimiento de inyección en el que se modifica la composición de la barbotina mediante la adición de polímeros en dicha barbotina antes de la inyección.

El colado bajo presión consiste en dar forma a los artículos a partir de una barbotina idéntica a la utilizada en el caso del colado en molde de yeso. Esta vez, el molde es de resina porosa y la barbotina se inyecta bajo una presión que puede ir de 8 a $40 \cdot 10^5$ Pa aproximadamente. Este depósito se realiza por filtración bajo presión a través del molde de la mayor parte del agua que se ha utilizado para poner inicialmente en suspensión los diferentes componentes de la cerámica. Así, se acelera la formación de la pieza y cuando ésta está formada, el molde se puede abrir para proceder al desmoldeo. En cuanto termina esta operación, el molde se puede volver a cerrar para un nuevo ciclo de colado. El molde no necesita secado, su tiempo de vida medio es de 20.000 ciclos y no es necesario tener más de uno o dos moldes por tipo de pieza, lo cual reduce considerablemente el volumen ocupado en el taller.

Los ciclos de colado bajo presión dependen en gran parte de las características reológicas de la barbotina. Estas características se pueden ajustar por medio de aditivos denominados desfloculantes, cuya acción puede ser puramente electrostática, puramente estérica o electroestérica. Las características de la barbotina deben permitir un ciclo de colado tan rápido como sea posible preservando al mismo tiempo un buen comportamiento mecánico de la pieza al final del colado. Esto significa que la pieza recientemente formada debe ser suficientemente resistente para sufrir las diversas manipulaciones necesarias para el desmoldeo y el acabado. Estas restricciones conducen la mayor parte del tiempo a ajustar las barbotinas de manera idéntica para el CSP y para el colado clásico, aunque el CSP permitiría unos rendimientos aún mejores si las barbotinas estuviesen sub-desfloculadas. Desafortunadamente, el empleo de barbotinas de este tipo, aunque permite una velocidad de formación de las piezas más rápida, conduce a un mal endurecimiento de la cerámica en el molde y a una deformación irremediable de las piezas durante el desmoldeo.

Se debe precisar en esta etapa que la estructura y la velocidad de formación del depósito durante el colado bajo presión son los resultados de dos tipos de mecanismos según el grado de desfloculación de la barbotina en suspensión.

En las suspensiones desfloculadas, las fuerzas de repulsión entre las partículas minerales son elevadas y las partículas se pueden desplazar independientemente unas de otras. Por lo tanto, se podrán depositar individualmente y reorganizar en un depósito más denso (fuerte densidad relativa, baja porosidad), incompresible y homogéneo. Pero, debido al grado elevado de compacidad del depósito, las velocidades de colado son bajas.

En las suspensiones floculadas, las fuerzas de atracciones son fuertes y las partículas se desplazarán y se depositarán en aglomerados. El depósito así formado será menos denso (fuerte porosidad), compresible (reorganización de las partículas bajo la acción de la presión) y heterogéneo. Por el contrario, las velocidades de colado serán en este caso más elevadas debido a una porosidad más fuerte.

Por otra parte, todas las barbotinas no tienen el mismo comportamiento ante el colado. La naturaleza mineralógica de los constituyentes desempeña un papel muy importante frente a las características reológicas. Para simplificar, las barbotinas realizadas a partir de caolinas (tales como las porcelanas o los vidrios) se "cuelan bien" en el sentido del colado clásico, lo cual significa que su desfloculación es fácil y que las velocidades de fraguado obtenidas son

elevadas. Sin embargo, las barbotinas a base de arcillas (tales como la loza o el gres) no se cuegan bien, lo cual significa que son difíciles de desflocular y que las velocidades de fraguado obtenidas son malas. Esta es la razón por la que la gran mayoría de los productos realizados en el sector de las cerámicas tradicionales por colado bajo presión son porcelanas y vidrios. Los productos de loza y de gres no pueden acceder generalmente a esta tecnología debido a las mediocres características reológicas intrínsecas de sus suspensiones.

El objetivo del usuario es acelerar la velocidad de formación del depósito con el fin de aumentar la rentabilidad de la máquina. Ahora bien, esta aceleración está limitada por la capacidad del depósito para eliminar el agua residual y permitir así el agarre del artículo durante la apertura del molde. Esto significa que si se "ajusta" la barbotina de tal manera que la velocidad de formación del depósito sea lo más rápida posible, el artículo no podrá ser desmoldado sin sufrir deformación, ya que se comporta como un sólido tixotrópico.

Un objetivo de la invención es acelerar la fabricación por colado bajo presión sin amenazar la resistencia mecánica de la pieza a partir del desmoldeo. Otro objetivo de la invención podrá ser permitir la fabricación de artículos de cerámicas tradicionales por colado bajo presión.

Para ello, se prevé según la invención un procedimiento de fabricación de un artículo de cerámica, que comprende las etapas que consisten en:

- colar una barbotina bajo presión en un molde para formar un depósito; y
- filtrar en el depósito una solución que contiene un desfloculante.

Así, la etapa de filtrado permite compactar el depósito relativamente poco denso formado en la etapa anterior. Este post-tratamiento consiste en hacer pasar a través del depósito una solución que contiene el desfloculante. Se puede suponer que durante este proceso de post-filtración, las moléculas del desfloculante se podrán adsorber en la superficie de las partículas y aumentarán así las fuerzas de repulsión. Las partículas podrán entonces "desplazarse" y reorganizarse en un depósito más denso con la ayuda de la presión (tensión mecánica más elevada de la pieza cruda). La pieza tiene entonces unas características mecánicas convenientes para asegurar su desmoldeo y su acabado.

El procedimiento según la invención podrá presentar además por lo menos cualquiera de las características siguientes:

- la barbotina está floculada,
- la barbotina comprende caolín,
- la barbotina comprende arcilla,
- la barbotina comprende cuarzo,
- el desfloculante representa como máximo el 3% en masa del artículo,
- el desfloculante representa como máximo el 5% en masa de la solución,
- el desfloculante representa entre el 0,20% y el 3% en masa de la solución.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán durante la descripción siguiente, que presenta en particular un modo preferido de realización a título de ejemplo no limitativo. En los dibujos adjuntos:

- la figura 1 es una vista esquemática de un modo de realización del dispositivo de la invención,
- las figuras 2 y 3 son dos vistas esquemáticas de la estructura del artículo a escala microscópica al final respectivamente de la primera etapa y de la segunda etapa del procedimiento de la invención,
- la figura 4 presenta unas curvas que ilustran, para diferentes composiciones de la solución de filtrado, la evolución de la masa del filtrado en función del tiempo,
- la figura 5 es una curva que ilustra la resistencia específica del producto intermedio en función de su concentración en desfloculante,
- la figura 6 es una vista en sección del artículo obtenido por medio de la invención, y
- la figura 7 es una vista en sección más precisa del molde de la figura 1.

El dispositivo 2 de fabricación se ilustra esquemáticamente en la figura 1.

Comprende dos depósitos 4 y 6. El depósito 4 es apto para recibir una barbotina 8, mientras que el depósito 6 es apto para recibir una solución de filtración 10 que contiene un desfloculante.

El dispositivo comprende un molde 12 de colado bajo presión de tipo clásico que podrá tener un plano de junta horizontal o vertical. Comprende también unos medios 14 aptos para inyectar bajo presión en el molde 12 por turnos

la barbotina 8 y la solución 10. Estos medios podrán estar formados por dos inyectores independientes destinados respectivamente a la inyección de la barbotina 8 y de la solución 10, según dos circuitos separados aguas arriba.

5 El dispositivo comprende unos medios 16 de purga o de limpieza del circuito aguas abajo que unen los medios de inyección de la solución al molde 12.

10 Se ha ilustrado más precisamente en la figura 7 el molde 12 de la figura 1. El molde 12 comprende dos partes extremas alta 13 y baja 15. Cada una de las partes alta y baja presenta una cámara interna en la que desemboca un conducto de suministro que procede del exterior del molde y que forma los medios de inyección 14. La parte alta 13 presenta una cavidad 33 y la parte baja presenta un resalte 25 adecuado para penetrar en la cavidad 33 cuando las dos partes de molde están ensambladas según un ensamblado macho-hembra. En esta posición ilustrada en la figura 7, el resalte 25 ocupa solamente una parte de la cavidad 33 de manera que el resto de la cavidad 33 forma el recinto de moldeo para la formación de la pieza 30 a moldear.

15 Las porciones de las partes alta y baja contiguas al recinto están realizadas en material poroso. Varios conductos 29 están dispuestos en cada una de las partes alta y baja. Los conductos 29 son rectilíneos, paralelos entre sí y están separados unos de otros por unos intervalos idénticos. Se extienden según la dirección 37 según la cual las dos partes alta y baja son móviles una con respecto a la otra para permitir extraer del molde la pieza formada. En las dos partes alta y baja, los conductos 29 se extienden a nivel de la cavidad 33, sin por ello alcanzar ésta, por lo que son ciegos. Los conductos de la parte baja 15 penetran en el resalte 25. En cada una de las partes alta y baja, los conductos 29 unen el conducto de suministro principal con el núcleo del material poroso. El molde 12 comprende además un conducto lateral 39 que se extiende en una de las dos partes alta y baja, por ejemplo la parte alta 13, desde el exterior de ésta, desembocando directamente en la cámara 33.

20 En el presente modo de realización de la invención, se inyecta la barbotina 8 bajo presión en el molde 12 para formar un depósito 20, y después se inyecta en el molde la solución 10.

25 En la primera etapa, el colado se efectúa bajo una presión de $20 \cdot 10^5$ Pa. La barbotina 8 comprende un polvo en suspensión en una solución acuosa. El polvo está constituido en este caso por el 50% de caolín y por el 50% de cuarzo. Presenta un diámetro medio de granos tal que $d_{50}^G = 7 \mu\text{m}$ y un área específica BET tal que $a_{\text{BET}} = 6,9 \text{ m}^2/\text{g}$. La fase sólida representa en masa el 70% de la barbotina. La barbotina tiene una densidad de 1,77. La solución acuosa comprende, en cantidad muy pequeña, el desfloculante comercializado por la compañía Zschimmer y Schwartz bajo la denominación PC 67, de manera que la suspensión está considerada como sub-desfloculada. En este caso, el floculante representa en masa el 0,06% de la barbotina.

30 Se inyecta la barbotina en este caso mediante el conducto lateral 39, evacuándose el agua a través del material poroso y después, de los conductos 29.

35 La inyección de esta barbotina permite obtener un depósito 20 relativamente poco denso después de la evacuación de una parte del agua a través de la pared del molde.

40 En la segunda etapa, la inyección tiene también lugar bajo una presión de $20 \cdot 10^5$ Pa. La solución 10 es una solución acuosa de desfloculante PC 67 que representa en masa entre el 0,10 y el 4,70% de la solución (por ejemplo hasta el 1% en masa del artículo final 30). Se inyecta la solución 10 en este caso a partir del canal lateral 39. Durante esta segunda etapa, la solución atraviesa el depósito 20 y el agua se escapa a través de la pared del molde y después, de los conductos verticales 29.

45 Al final de un periodo adecuado, se abre el molde y se inyecta agua y aire comprimido para despegar la pieza realizada con respecto a las dos partes de molde. Esta inyección tiene lugar a través de los conductos 29. El producto intermedio 20 se retira para su acabado de una manera conocida en sí (cocción, etc.) para obtener el artículo 30 de la figura 6.

50 Se han ensayado diferentes concentraciones máxicas (masa de desfloculante/masa total de la solución 10), comprendidas entre el 0 y el 4,70% (es decir del 0 al 1% con respecto a la masa de sólido). Para cada ensayo, se ha caracterizado la cinética de filtración (medición de la masa de filtrado recogido durante el tiempo, cálculo de la resistencia específica, es decir de la resistencia al paso del agua) así como la estructura del depósito obtenido (porosidad, diámetro de los poros, resistencia mecánica).

55 La figura 4 presenta la cinética de filtración de las soluciones 10 de desfloculante, cuya concentración varía del 0 al 4,70% a través del depósito 20. Se pueden observar dos comportamientos.

En ausencia de desfloculante, el filtrado pasa a través del depósito muy rápidamente. No hay tiempo muerto antes del comienzo del flujo del filtrado.

60 En presencia de desfloculante, el flujo del filtrado a través de todo el depósito es efectivo sólo al cabo de 114, 169, 222 y 128 s para unas concentraciones en desfloculante en masa del 0,10, 0,45, 0,65 y 4,70% respectivamente.

Este tiempo muerto aumenta por lo tanto con la concentración en desfloclante, salvo para la concentración más elevada.

5 Se ha estudiado asimismo la variación de la velocidad de flujo del filtrado durante la filtración de las soluciones de desfloclante, cuya concentración varía del 0 al 4,70% a través del depósito. Para tiempos superiores al tiempo muerto, el caudal de flujo del filtrado es independiente del tiempo pero varía ligeramente con la concentración en desfloclante.

10 La figura 5 presenta la resistencia específica de los depósitos después y antes del tratamiento. Parece claramente que la resistencia de los depósitos después del tratamiento (curva en línea continua) es 2 veces superior a la obtenida por simple colado (curva en línea discontinua). Este resultado pone en evidencia que se ha modificado la estructura porosa del depósito (reorganización de las partículas en una estructura más densa).

15 Se han realizado también unos ensayos de resistencia mecánica en flexión sobre los depósitos después del tratamiento y del secado. Los resultados se presentan en la tabla siguiente. C_D indica la concentración en desfloclante en porcentaje en masa en la solución y σ es la tensión a la ruptura de flexión 3 puntos, en MPa.

Muestra	1	2	3
C_D (%m)	0	0,65	4,70
σ (MPa)	0,6	0,7	1,3

20 Parece que el depósito obtenido después de la filtración de una solución que contiene el 4,70% de desfloclante tiene una resistencia mecánica 2 veces superior a la obtenida para los otros depósitos. Esta variación importante de resistencia mecánica muestra que la estructura del depósito ha sido modificada.

Los ensayos de post-filtración ponen en evidencia los puntos siguientes:

25 El flujo de la solución 10 que contiene el desfloclante es efectivo sólo al cabo de 100 a 200 s, al contrario que el agua para la cual el flujo se realiza sin tiempo muerto. Este resultado muestra que en presencia de desfloclante, el paso de la solución provoca unas modificaciones de la estructura porosa antes de que pueda fluir a través de todo el grosor del depósito. Con el agua sola, el flujo a través del grosor del depósito no provoca ninguna modificación de la estructura ya que su flujo se realiza sin tiempo muerto.

30 Después del tratamiento, la resistencia específica del depósito ha aumentado, así como su resistencia mecánica. Este aumento muestra que el flujo de una solución de desfloclante a través de un depósito poco denso permite la reorganización de las partículas en una estructura más compacta (más resistente mecánicamente y más homogénea).

35 Este método de post-filtración permite por lo tanto obtener un depósito más denso gracias a la reorganización de las partículas durante este proceso.

40 El mecanismo de compactación del depósito puede ser el siguiente. La figura 2 ilustra el depósito 20 después del colado de la suspensión floculada 8. Las partículas gruesas de cuarzo 22, cuyo punto de carga nulo se encuentra alrededor de un pH de 2, están cargadas negativamente en la suspensión en la que el pH está alrededor de 7-8. Estas partículas se repelerán por lo tanto por repulsión electrostática. Por el contrario, las partículas pequeñas de caolín 24 tienen un punto de carga nulo alrededor de 8-9. Estas partículas no cargadas en la suspensión se aglomerarán por lo tanto entre sí y alrededor de las partículas de cuarzo 22 debido a unas fuerzas de atracción de Van der Waals y electrostáticas respectivamente. El depósito obtenido a partir del colado de esta suspensión estará por lo tanto formado por bloques de partículas de cuarzo rodeadas de caolín con una amplia porosidad que permite un flujo rápido de la fase líquida.

50 La figura 3 ilustra el depósito después de la inyección de la solución 10. El desfloclante contenido en la solución podrá absorberse sobre las partículas de caolín 24 y cargarlas negativamente. El desfloclante está cargado negativamente (grupo COO^- en el caso de un poliacrilato). Estas partículas podrán entonces repelerse por las fuerzas de repulsión (electrostáticas) y por lo tanto reorganizarse individualmente en un depósito más denso (porosidad más baja y resistencia mecánica más elevada).

55 En estas dos figuras, las flechas 26 representan el flujo del filtrado.

El colado bajo presión de una barbotina, preferentemente floculada, seguido de un post-tratamiento que pretende reorganizar el depósito de partículas con el fin de hacerlo apto para sufrir el resto del procedimiento de fabricación, abre ciertas perspectivas en materia de CSP.

60 En efecto, mejora el rendimiento de fabricación de los productos realizados con barbotinas "que se cuelan bien" (porcelanas, vidrios). Se puede así disminuir de manera sustancial la duración del ciclo de colado inyectando una

barbotina floculada y después procediendo a la desfloculación *in situ* por post-tratamiento.

5 Una segunda aplicación de la invención consiste en aplicar el principio a las barbotinas "que no se cuelan bien" tales como la loza y el gres, o cualquier otra barbotina que contenga una fuerte proporción de arcilla. El procedimiento descrito en este caso permite en efecto la aplicación de unas barbotinas de este tipo en CSP, aunque no era el caso anteriormente en la concepción del procedimiento y de las máquinas.

La aplicación de la invención a las máquinas anteriores de colado bajo presión es relativamente sencilla:

10 El sistema 14 de bombeo y de distribución bajo presión deberá preferentemente ser capaz de transportar unas suspensiones de viscosidad superior a las viscosidades utilizadas habitualmente en la técnica anterior.

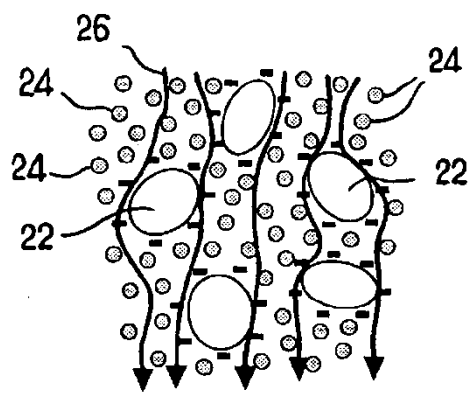
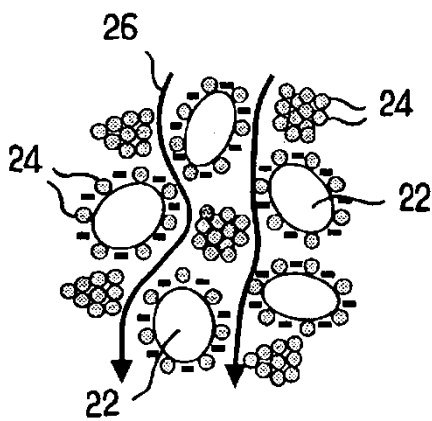
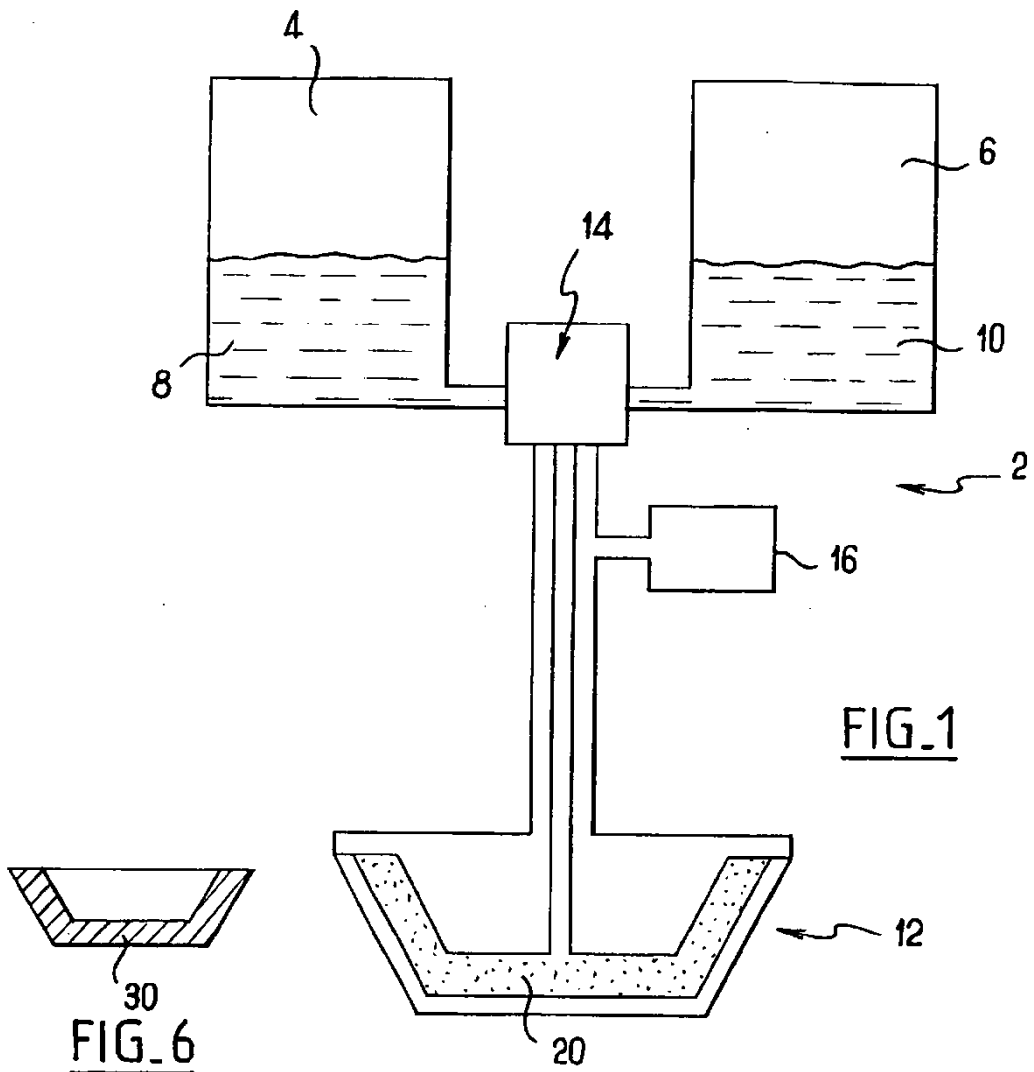
15 La purga del sistema que transporta la solución de desfloculante deberá ser completa antes de la nueva inyección de barbotina con el fin de no producir una desfloculación involuntaria de esta última. Así, después de la inyección de la solución 10 en post-tratamiento, se activan los medios de purga 16 para limpiar la porción de circuito que debe ser tomada por la solución 8 durante el ciclo siguiente.

20 Evidentemente, se podrá aportar a la invención numerosas modificaciones sin apartarse por ello del ámbito de la misma.

25 La invención es aplicable a cualquier tipo de cerámica. Será aplicable así a las cerámicas tradicionales arcillosas utilizadas para los menajes de mesa o los sanitarios. Es aplicable asimismo a las cerámicas técnicas (tales como aquellas a base de nitruro de silicio o de carburo de silicio) por ejemplo para la fabricación de soportes de componentes electrónicos o de materiales refractarios.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un artículo (30) de cerámica, que comprende las etapas que consisten en:
 - 5 - colar una barbotina (8) bajo presión en un molde (12) para formar un depósito (20); y
 - filtrar sobre el depósito (20) una solución (10) que contiene un desfloculante.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la barbotina (10) está floculada.
- 10 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la barbotina (10) comprende caolín.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la barbotina comprende arcilla.
- 15 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la barbotina (10) comprende cuarzo.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el desfloculante representa como máximo el 3% en masa del artículo (30).
- 20 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el desfloculante representa como máximo el 5% en masa de la solución (10).
- 25 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el desfloculante representa entre el 0,20% y el 3% en masa de la solución (10).



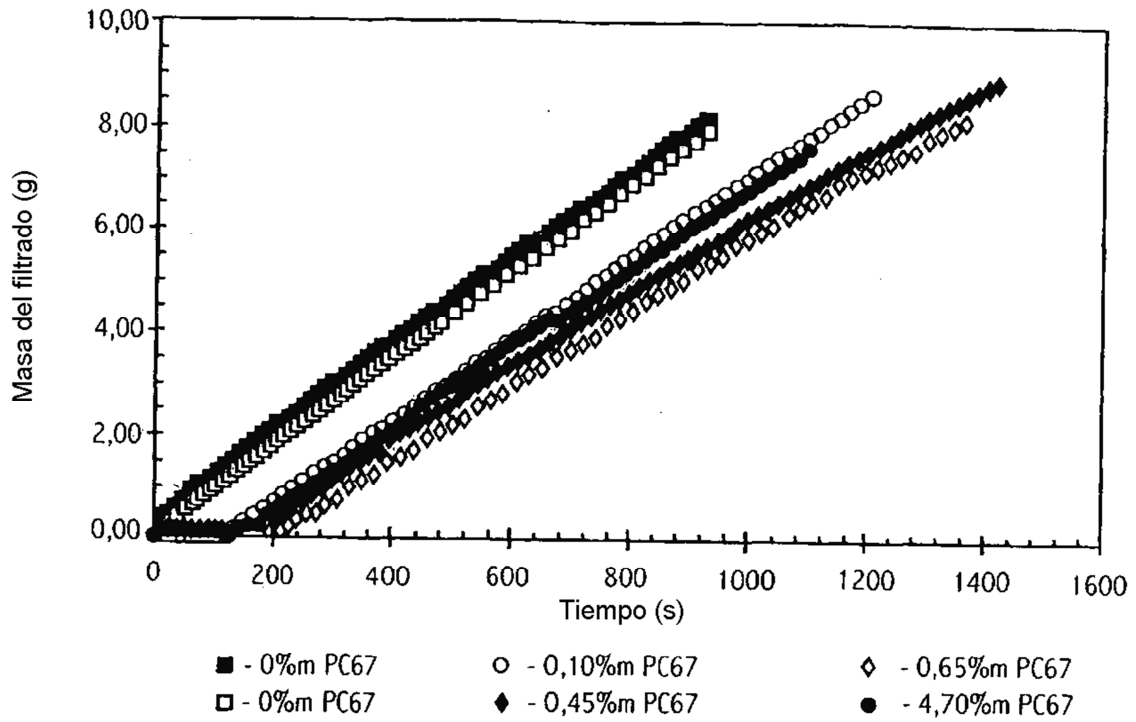


FIG. 4

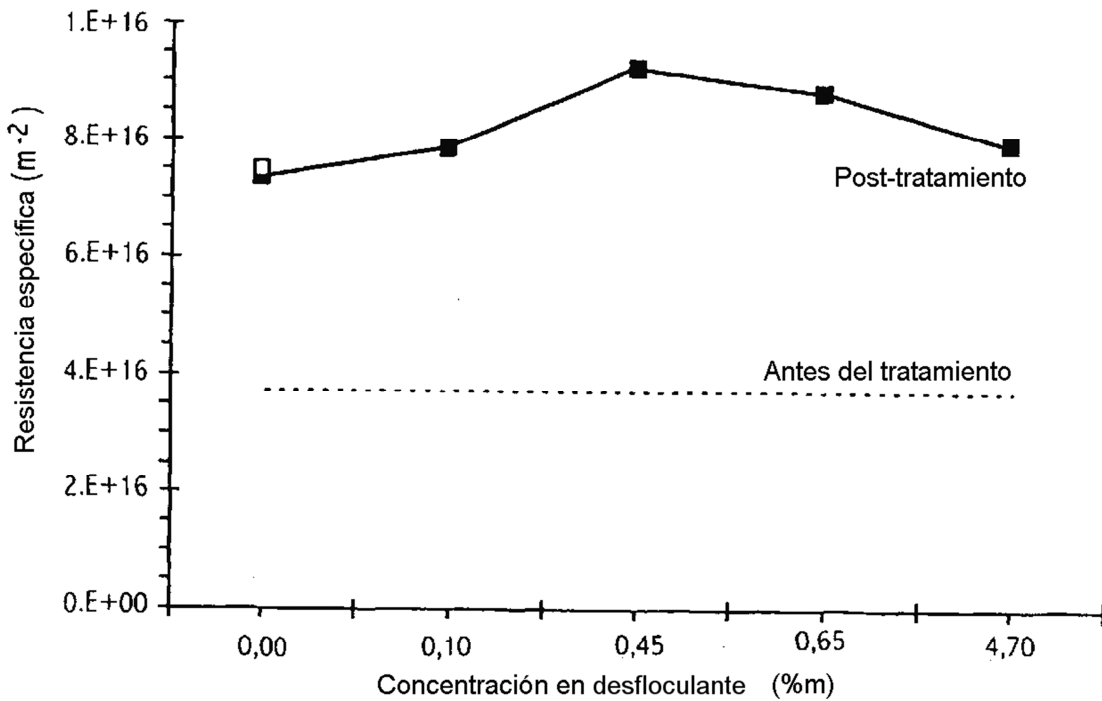


FIG. 5 : Variación de la resistencia específica antes y después del tratamiento

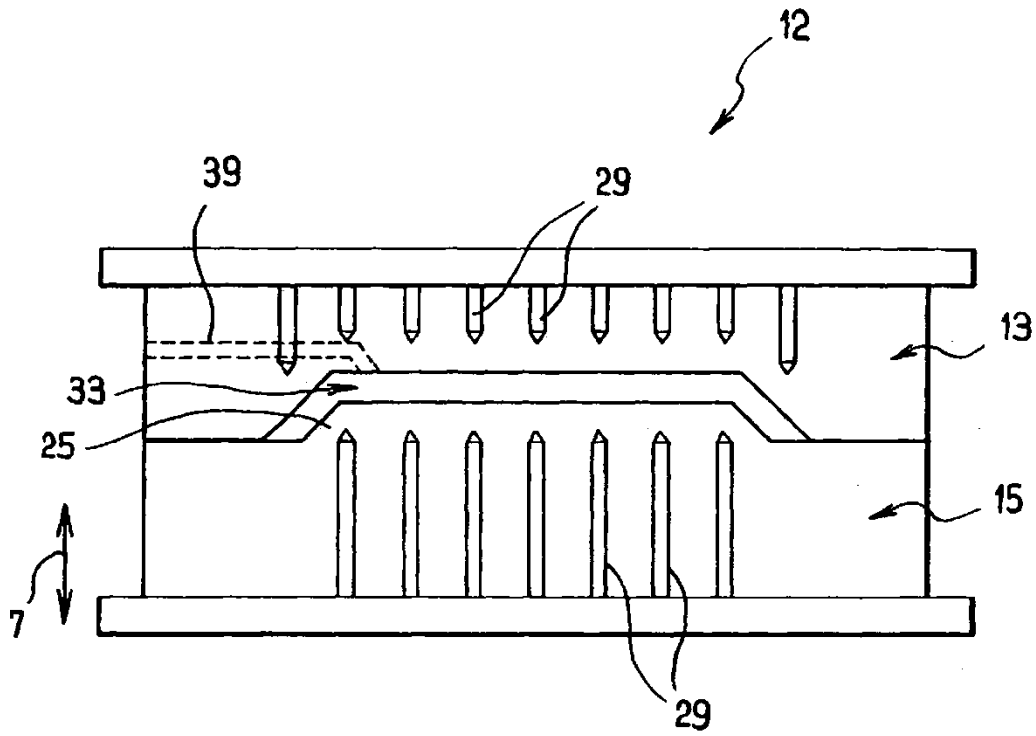


FIG. 7