

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 131**

21 Número de solicitud: 201530143

51 Int. Cl.:

C03C 8/14

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

05.02.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.08.2016

71 Solicitantes:

**KERAFRIT, S.A. (100.0%)
Ctra. Valencia-Barcelona, km 44,1
12520 Nules (Castellón) ES**

72 Inventor/es:

**LUCAS MARTÍN, Fernando;
FLORS ROGLA, M^a Rosario;
GUAITA DELGADO, Vicente Luis;
MESTRE BELTRÁN, Sergio y
BOIX PALOMERO, Juan**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **Pasta cerámica atenuante de la radiación**

57 Resumen:

Pasta cerámica atenuante de la radiación.

La presente invención se refiere a una pasta cerámica que comprende al menos una frita con un elemento atenuante de la radiación seleccionada de entre frita de plomo, bario, bismuto o mezclas de las mismas, al uso de la misma para la preparación de piezas cerámicas atenuantes de la radiación, al procedimiento de obtención de la pasta cerámica y la pieza cerámica obtenida.

ES 2 579 131 A1

DESCRIPCIÓN**PASTA CERÁMICA ATENUANTE DE LA RADIACIÓN****Campo de la invención**

La presente invención se encuadra en el campo general de los productos cerámicos y en particular, se refiere a una pasta cerámica que comprende al menos una frita con un
5 elemento atenuante de la radiación y a la pieza cerámica que comprende dicha frita.

Estado de la técnica

Radiaciones ionizantes son aquellas radiaciones con energía suficiente para ionizar la materia, extrayendo los electrones de sus estados ligados al átomo. Existen otros procesos de emisión de energía, como por ejemplo el debido a una lámpara, un
10 calentador (llamado radiador precisamente por radiar calor o radiación infrarroja), o la emisión de radio ondas en radiodifusión, que reciben el nombre genérico de radiaciones.

Las radiaciones ionizantes pueden provenir de sustancias radiactivas, que emiten dichas radiaciones de forma espontánea, o de generadores artificiales, tales como los generadores de Rayos X y los aceleradores de partículas.

15 Se ha demostrado que la exposición a dosis muy bajas o moderadas, de radiaciones ionizantes aumenta la probabilidad de contraer cáncer, y que esta probabilidad aumenta con la dosis recibida (Modelo lineal sin umbral). La exposición a altas dosis de radiación ionizante puede causar quemaduras de la piel, caída del cabello, náuseas, enfermedades y la muerte. Los efectos dependerán de la cantidad de radiación ionizante recibida y de la
20 duración de la irradiación, y de factores personales tales como el sexo, edad a la que se expuso, y del estado de salud y nutrición. Aumentar la dosis produce efectos más graves.

El personal médico o de rayos X, los investigadores, o los que trabajan en una instalación radiactiva o nuclear son los que mayor riesgo sufren al estar más expuesto a dichas radiaciones. Es necesario que dichas instalaciones tengan unas medidas de seguridad de
25 tal forma que se reduzca la exposición a las radiaciones de los empleados y del público en general a niveles tolerables según la legislación vigente.

Una de las medidas de seguridad para reducir las radiaciones de dichas salas consiste en blindar las mismas, para ello, los componentes del blindaje deben cubrir: paredes
30 interiores, puertas, ventanas y suelos.

Con el fin de lograr la atenuación tanto de la radiación primaria como de la secundaria se suelen emplear los siguientes materiales o combinación de los mismos: Plomo (láminas, composite, vinilo), ladrillos, yeso o mortero de barita, bloques de cemento y vidrio o material acrílico plomado.

- 5 Para las paredes, aunque existen diversas posibilidades, habitualmente se emplean soluciones basadas en yeso y planchas de plomo en distintos espesores. Las planchas son pegadas entre dos placas de yeso las cuales son atornilladas luego para soportarlas a alguna estructura. Está demostrado que los tornillos metálicos compensan el agujero que podría suponer alguna fuga. Si bien, debe procurarse especial cuidado en las uniones entre placas.

Otras soluciones para paredes son los ladrillos, aunque su uso no es muy habitual puesto que atenúan los rayos X de un modo muy variable. Normalmente se combinan ladrillos, láminas de plomo y acabados en yeso.

- 15 Para las ventanas se utiliza vidrio o perspex plomados. La atenuación de la radiación en vidrio normal es variable e impredecible, por ello el vidrio normal (sin plomo en cantidad especificada) no es aceptable como material de blindaje.

- 20 El hormigón, también se emplea (dependiendo del tipo de instalación) como elemento de blindaje en paredes, suelos y techos. Se utiliza para estos casos el hormigón barítico de alta o muy alta densidad (superior a 2.800 o 3.200 Kg/m³ respectivamente), cuando un hormigón normal cuenta con una densidad de 2.200 a 2.300 Kg/m³ y un hormigón liviano tiene una densidad por debajo de los 1.800 Kg/m³.

- 25 En los últimos años, se ha desarrollado una serie de compuestos cerámicos comprendiendo plomo para el revestimiento de paredes. Sin embargo, estos productos para que puedan ejercer la función de contenedores de las radiaciones, necesitan incorporar una cantidad de plomo muy alta de tal forma que dan lugar a compuestos altamente dañinos para el medio ambiente y peligrosos para la salud de las personas.

- 30 Existe pues la necesidad de proporcionar un compuesto para el recubrimiento de superficies tales como paredes, suelos y techos que sea capaz de proteger las estancias o recintos de las radiaciones ionizantes que comprenda una cantidad suficiente de compuesto apantallador sin que sea un producto contaminante para el medio ambiente o dañino para la salud de las personas.

Descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas mencionados en el estado de la técnica, ya que se refiere a una pasta cerámica que comprende al menos una frita que contiene un elemento atenuante de las radiaciones iónicas y al uso de dicha pasta cerámica en productos cerámicos, tales como baldosas, azulejos etc y a la utilización de dichos productos cerámicos en aquellas instalaciones que requieran unas condiciones especiales de contención radiactiva.

El producto de la presente invención, a pesar de contener plomo, presenta la ventaja de ser tratado como residuo inerte según la Norma UNE- EN 12457.2003, puesto que no lixivia plomo, de tal forma que no supone un elemento contaminante para el medio ambiente, ni dañino para las personas.

El producto de la presente invención, además proporciona un material de recubrimiento de superficies de gran durabilidad, altamente higiénico y que presenta una gran resistencia al ataque ácido, al rayado y al fuego.

Por otro lado, el uso de los elementos atenuantes en forma de frita permite la incorporación de más de un elemento atenuante a la vez, de tal forma que hace que la pieza tenga una mayor respuesta a las diferentes energías de radiación, proporcionando un compuesto que apantalla o contiene tanto radiaciones de baja energía, como radiaciones de alta energía.

Al tratarse de una pieza cerámica, el producto puede instalarse directamente en una pared ya existente, evitando la construcción de paredes nuevas.

Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una pasta cerámica (de aquí en adelante pasta de la presente invención) que comprende al menos una frita con un elemento atenuante de la radiación seleccionada de entre frita de plomo, frita de bario, frita de bismuto o mezclas de las mismas.

En la presente invención el término “frita” se refiere a una composición cerámica que ha sido fundida y solidificada para formar un vidrio.

En una realización en particular, la pasta cerámica de la presente invención comprende una frita que contiene al menos un 30% en peso de óxido de plomo, preferentemente un 50% en peso de óxido de plomo, sílice y alúmina. En otra realización en particular, la pasta cerámica de la presente invención comprende una frita que contiene al menos un

30% en peso de óxido de bismuto, preferentemente un 50% en peso de óxido de bismuto, sílice y alúmina. En otra realización en particular la pasta cerámica de la presente invención comprende una frita que contiene al menos un 30% en peso de carbonato de bario, preferentemente un 40% en peso de carbonato de bario, sílice y alúmina.

En otra realización en particular, la pasta cerámica de la presente invención comprende mezclas de las fritas de plomo, bismuto y/o bario.

En una realización en particular, la pasta cerámica de la presente invención comprende entre 30-70 % en peso de fritas, entre 0 y 20% en peso de caolín y entre 20-40 % en peso de arcilla.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la pasta cerámica de la presente invención para la preparación de piezas cerámicas atenuantes de la radiación.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una pieza cerámica que comprende la pasta cerámica de la presente invención. En una realización en particular, la pieza de cerámica es una baldosa, en otra realización en particular, la pieza de cerámica es un azulejo o cualquier tipo de pavimento o alicatado cerámico.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento (procedimiento de la presente invención) para la fabricación de pasta cerámica de la presente invención, que comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de la frita mediante la mezcla de los componentes de misma, fusión de la frita y enfriamiento en agua,
- b) adición de la frita a composición con caolín y arcilla,
- c) molturación y atomización de la pasta cerámica,
- d) presado y secado,

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de la pieza cerámica de la presente invención que comprende la fabricación de una pasta cerámica según el procedimiento de la presente invención y una etapa adicional después de la etapa d) de presado y secado, consistente en una etapa de cocción.

En una realización particular, el procedimiento para la fabricación de la pieza cerámica de la presente invención comprende una etapa opcional antes de la cocción consistente en el esmaltado y decoración de la pieza cerámica.

En una realización en particular, la frita obtenida en la etapa a) es usada para la
5 fabricación de cemento para juntas.

Descripción detallada de la invención

Ejemplo 1: Preparación de la frita cerámica (describir al menos tres composiciones diferentes; únicamente con Pb, con Pb y Bi y con Pb, Bi y Ba.

En primer lugar, se prepararon las fritas, en el caso de la frita de plomo, se mezcló óxido
10 de Pb en una proporción de al menos un 50% en peso, con el resto de los componentes de la frita tales como sílice y alúmina. Una vez mezclados se procedió a la fusión de los mismo en un horno de fusión de frita a una Tª comprendida entre 1200-1500 °C, a continuación la frita se enfrió rápidamente en agua.

Para preparar la frita de bismuto se siguió el mismo procedimiento utilizado para la frita
15 de Pb, pero añadiendo óxido de Bi en una proporción del 50% en peso.

En el caso de la frita de bario, el procedimiento fue el mismo que para las fritas de plomo y bismuto pero se añadió carbonato de bario en una proporción de 40% en peso.

Ejemplo 2: Preparación de la pasta y piezas cerámicas

	Pasta 1 (%en peso)	Pasta 2 (%en peso)	Pasta 3 (%en peso)	Pasta 4 (%en peso)	Pasta 5 (%en peso)
Frita de Pb	69			35	30
Frita de Ba		65		20	20
Frita de Bi			64		10
Caolín	10	5		9	5
Arcilla	20	30	35	35	35
Otros	1		1	1	

Tabla 1: componentes de las distintas pastas de la invención

Se prepararon distintas pastas mezclando los componentes de la pasta según se indica en la tabla 1, utilizando para ello las fritas obtenidas en el ejemplo 1. Una vez mezclados los componentes se procedió a la molturación vía húmeda en un molino de bolas hasta llegar a un residuo menor al 10% en un tamiz de 63 micras y posterior atomización con una humedad residual de entre 3-9%.

Una vez obtenida la pasta cerámica, se procedió con el prensado de la masa con una presión específica de entre 150- 300 g/cm³ y con una densidad aparente en crudo de entre 2.4-2.7 g/cm³. Posteriormente se llevó a secado en secadero hasta alcanzar una humedad menor al 1%.

Una vez obtenidas las piezas cerámicas pueden ser esmaltadas y decoradas mediante procedimientos estándar.

Las piezas cerámicas desarrolladas fueron destinadas al recubrimiento de paredes y/o de suelos.

Una vez preparada la pasta cerámica se midieron los siguientes parámetros de proceso que fueron los siguientes:

Índice de plasticidad: 20-40

Defloculación: Contenido en sólidos >65% / Defloculante <1%

Dap en seco (g/cm³) para P=300 kg/cm² y H=5,5% : >1,85

Baja Expansión Post-Prensado: <0,6%

Baja contracción de secado: <0,2%

Alta resistencia mecánica en seco: >30 kg/cm²

Baja contracción por cocción: < 1,5%

Baja expansión por humedad: <0,06%

Temp. de Cocción: 1050 - 1150 °C

Materia Orgánica < 0,3%

Sulfatos solubles < 0,2%

Además se comprobó el efecto de apantallamiento de las piezas cerámicas obtenidas medidas para una energía de radiación de 80KeV, dando los siguientes resultados:

ES 2 579 131 A1

- coeficiente de atenuación másica de $0.1573 \text{ m}^2/\text{kg}$
- factor de equivalencia a espesor de plomo: 0.148
- espesor equivalente de plomo para una pieza de 10 mm de espesor: 1.48 mm.

REIVINDICACIONES

1. Pasta cerámica que comprende al menos una frita con un elemento atenuante de la radiación seleccionada de entre frita de plomo, bario, bismuto o mezclas de las mismas.
2. Pasta cerámica según la reivindicación 1, caracterizado por que la frita comprende al menos un 30% en peso de elemento atenuante de la radiación.
3. Pasta cerámica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada por que comprende entre 30-70 % en peso de fritas.
4. Pasta cerámica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende caolín y arcilla plástica.
5. Uso de una pasta cerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, para la preparación de piezas cerámicas atenuantes de la radiación.
6. Pieza cerámica que comprende una pasta cerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1-4.
7. Pieza cerámica según la reivindicación 6, caracterizada por que es una baldosa, o azulejo.
8. Procedimiento para la fabricación de pasta cerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - a) preparación de la frita mediante la mezcla de los componentes de misma, fusión de la frita y enfriamiento en agua
 - b) adición de la frita a composición con caolín y arcilla
 - c) molturación y atomización de la pasta cerámica
 - d) presado y secado
9. Procedimiento para la fabricación de una pieza cerámica según cualquiera de las reivindicaciones 6-7 que comprende el procedimiento según la reivindicación 8 y una etapa adicional después de la etapa d) consistente en una etapa de cocción.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, que comprende una etapa adicional entre la etapa d) de presado y secado y antes de la etapa de cocción consistente en esmaltado y decoración.
11. Uso de la frita obtenida en la etapa a) para la fabricación de cemento para juntas.



- ②① N.º solicitud: 201530143
②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.02.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C03C8/14** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2009029057 A1 (BROWN TERRY J et al.) 29.01.2009, párrafo [11].	1-11
A	US 2014154436 A1 (COOPER DAVID J et al.) 05.06.2014, reivindicaciones 5,9.	1-11
A	ES 2127602 T3 (CERDEC AG) 16.04.1999, columna 5, líneas 50-65.	1-11

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
11.05.2016

Examinador
J. García Cernuda Gallardo

Página
1/4

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

C03C

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.05.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2009029057 A1 (BROWN TERRY J et al.)	29.01.2009
D02	US 2014154436 A1 (COOPER DAVID J et al.)	05.06.2014
D03	ES 2127602 T3 (CERDEC AG)	16.04.1999

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, que comprende al menos una frita de un elemento atenuante de la radiación seleccionada entre frita de plomo, bario, bismuto o mezclas de las mismas (reiv. 1). Comprende al menos un 30% en peso de elemento atenuante de la radiación (reiv. 2). Comprende entre 30-70% de fritas (reiv. 3). Comprende caolín y arcilla plástica (reiv. 4). También una pieza cerámica (reiv. 7) y un procedimiento de fabricación de la pasta cerámica con fases de preparación de la frita mediante mezcla de sus componente, fusión y enfriamiento, adición de la frita a composición con caolín y arcilla, molturación y atomización de la pasta cerámica, prensado y secado (reiv. 8).

El documento D01 se refiere a un revestimiento de plata de emisión ultra-baja. En la composición se define una frita con óxidos de plomo y bismuto, pero no de bario (párrafo 11).

El documento D02 se refiere a una pasta de suspensión de frita de base acuosa no tóxica que es capaz de absorber radiación infrarrojos (reiv. 5). Contiene bismuto pero está exenta de plomo (reiv. 9). No se menciona contenido de bario.

El documento D03 se refiere a una composición de esmalte cerámico parcialmente cristalizante que contiene silicato de bismuto. La invención utilizar una frita con una composición que incluye óxidos de bismuto (col. 5 lín. 50-65). No incluye plomo o bario en su contenido.

Se considera que la solicitud cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva en sus reivindicaciones 1-5, según los art. 6.1 y 8.1 de la L.P.