

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 087**

51 Int. Cl.:

C04B 28/00 (2006.01)

C04B 20/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2012 E 12007436 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2727894**

54 Título: **Conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2017

73 Titular/es:

**SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-
ARAGONESA (100.0%)
P° Independencia, 21 - 3°
50001 Zaragoza, ES**

72 Inventor/es:

**CABALLERO LÒPEZ, MIGUEL ANGEL;
EJARQUE ESTEVE, SARA;
ESPELLETA CASINOS, VICTOR;
FERRANDO MOLINOS, FIDEL;
GARCIA TEN, JAVIER;
VICENT CABEDO, MÓNICA;
AMORÓS ALBARO, JOSÉ LUÍS y
TOLOSA CORTÉS, JOSÉ IGNACIO**

74 Agente/Representante:

AZAGRA SAEZ, María Pilar

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 627 087 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).

Conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos

Descripción

- 5 La presente memoria descriptiva se refiere, como su título indica, a un conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos, por activación alcalina de arcillas tratadas térmicamente, y a una posterior fase de extrusión de la mezcla.
- 10 Estado de la Técnica
- 15 La invención trata de la fabricación de productos cerámicos a partir de geopolímeros, mediante la activación alcalina de metarcillas.
- 20 Para ayudar a comprender este procedimiento es útil definir previamente una serie de términos utilizados en la descripción:
- Geopolímeros: Son polímeros sintéticos inorgánicos de aluminosilicatos que proceden de la reacción química que se produce bajo condiciones altamente alcalinas entre un polvo de aluminosilicato y una disolución activadora (basada en una mezcla de hidróxido sódico ó potásico y una solución alcalina de silicato sódico o potásico respectivamente) a condiciones ambientales. A nivel de laboratorio se suele usar metacaolín como material de partida para la síntesis de geopolímeros, siendo este generado por el tratamiento térmico de caolinita entre 550°C y 950°C.
- 25 Activación alcalina: Es un proceso químico en el cual un material pulverulento de naturaleza silicoaluminosa se mezcla con un activador alcalino para generar una pasta con capacidad de fraguar y endurecer en un corto período de tiempo. El principal producto de reacción en este proceso es un gel de silicoaluminato alcalino (gel N-A-S-H), amorfo a la DRX, que presenta estructura tridimensional. Estos materiales, a los que genéricamente se les denomina polímeros inorgánicos alcalinos, y también geopolímeros, geocementos, zeocerámicas, etc., pueden presentar una amplia variedad de propiedades y características (elevada resistencia mecánica inicial, resistencia al fuego, a los ácidos, etc. dependiendo de las condiciones en las que se desarrolla el proceso (tipo de activador, temperatura, tiempo, etc.).
- 30 Material silicoaluminoso: En general es todo aquel material que contiene silicio y aluminio. En este ámbito concreto se refiere a materiales que son capaces de reaccionar a temperatura ambiente con el activador alcalino. De forma típica se refiere a productos puzolánicos tales como cenizas volantes, metarcillas y perlita.
- 35 Metarcillas: Son arcillas tratadas a una temperatura elevada pero no lo suficiente para hacer que la estructura colapse. La más conocida es el metacaolín que se obtiene por tratamiento de caolín en el rango de 550-950° C para producir la deshidroxilación de la caolinita y reorganizar su estructura, si bien existen referencias para metarcillas basadas en esmectitas e ilitas. Caolín, esmectitas e ilitas son típicas arcillas silicoaluminosas. Como siempre estas arcillas pueden llevar en su composición multitud de componentes minoritarios como arenas, feldespatos, carbonatos, ópalo, cuarzo, etc.
- 40 Arcillas: Mineralógicamente se denomina arcillas a un grupo concreto de filosilicatos. La estructura de estos filosilicatos se basa en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos de SiO_4^{4-} se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando una estructura de planos infinitos y la fórmula $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. El silicio tetraédrico puede estar en parte sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos apicales no compartidos por los tetraedros SiO_4^{4-} y por los grupos OH^- de la capa octaédrica.
- 45 Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados bien por dos capas, tetraédrica más octaédrica, denominándose entonces filosilicatos 1:1, bien por tres capas, una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose entonces filosilicatos 2:1. La unidad formada por la unión de estas dos o tres capas, se denomina lámina. Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica. Si sólo están ocupadas dos tercios de dichas posiciones y el resto está vacante, se denomina dioctaédrica.
- 50 Como filosilicatos 1:1 encontramos el grupo de las canditas y de las serpentinatas. Al primero de ellos pertenecen minerales tales como caolinita, nacrita, dickita y halloisita. Como filosilicatos 2:1 se engloban los grupos talco-pirofilita, esmectitas, vermiculitas, ilitas, micas y clorita.
- 55 También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con otros filosilicatos. Estructuralmente éstos formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia de otros filosilicatos, que son laminares, éstos son fibrosos, ya que la capa basal de oxígenos es
- 60
- 65

continua, aunque los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua.

5 Asociados a la presencia de arcillas pueden encontrarse minerales como feldespato sódico, feldespato potásico, plagioclasas, cuarzo, carbonatos (calcita, dolomita y siderita etc.), cloritas, pirita, óxidos de hierro (hematites, goetita), gibsita, sericita, vermiculita, etc. La industria ha desarrollado métodos mecánicos, físicos y químicos bien conocidos para el beneficio y purificación de las arcillas.

10 Activador alcalino: Se refiere a una disolución de MOH (M= Na, K, Rb, Cs), con una concentración típica de 8-10 M. Puede usarse sola o en combinación con silicato sódico o potásico, bien ya preparado o partiendo de sus componentes. Aporta la cantidad de metal alcalino necesario para la reacción e incrementa la cantidad de silicio reactivo (a través del silicato). La concentración típica de silicato en la disolución de MOH es del 15%, si bien puede usarse cualquier cantidad menor o superior.

15 Silicato sódico/silicato potásico: Los silicatos solubles pueden presentarse en muy distintas formas y composiciones. En función de la naturaleza del ión alcalino se distinguen los silicatos de sodio $n\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ y los silicatos potásicos $n\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$.

20 Relleno o filler: Materiales que no forman parte de la reacción pero mejoran sus propiedades (sílices, arenas, cuarzo, feldespatos, arenas feldespáticas, otras arcillas, fibras, etc...)

25 Extrusión: El conformado por extrusión constituye una innovación del método tradicional de encofrado o compresión. Con el método de extrusión con cámara de desaireación y tornillo de Arquímedes, se obtiene un producto lineal, de forma continua, con una sección transversal controlada, y que puede cortarse a la longitud requerida. Este método efectivo y eficiente consta de una primera sección de molino mezclador, que tiene dos filas de palas montadas sobre dos ejes que giran en sentidos opuestos, lo que proporciona una elevada acción cortante que mezcla de forma eficiente el material, siendo este extruido entre las palas.

30 La alimentación al molino mezclador es la premezcla de arcilla y activador. El molino mezclador amasa la premezcla proporcionando homogeneidad, maximizando la plasticidad y eliminando aire por el empujado de la pasta. A continuación, mediante un tornillo de Arquímedes para el transporte de la mezcla, esta pasa a través de una placa perforada, en la cámara de vacío. El material en forma de pelets es desaireado de una manera uniforme mediante la aplicación de vacío para eliminar tanto aire como sea posible.

35 Finalmente la mezcla es empujada a la cámara de compactación, donde otro tornillo de Arquímedes transporta el material y lo precompacta para eliminar la porosidad antes que pase por la matriz o boquilla rígida. El producto resultante, de sección trasversal constante y de longitud variable, es soportado en bandejas y cortado a la longitud deseada mediante un sistema de corte.

40 Este tipo de extrusora de hélice tiene la ventaja de que en ella tiene lugar, de forma continua, el mezclado, el desaireado, la consolidación y la geometría final de la pieza a fabricar. Así mismo los factores de presión, ángulo de la hélice, y su relación nominal respecto al área de fricción de una boquilla con sección constante hacen del producto final una pieza innovadora y de alta calidad técnica.

45 Curado - En este ámbito se refiere al tratamiento de la muestra en condiciones de baja temperatura (20 a 90° C) y elevada humedad relativa (40 a 100%), por un tiempo de entre una hora y siete días, preferentemente entre cinco y 24 horas, y más preferentemente entre 20 y 24 horas.

50 Resistencia mecánica - La norma EN 14411 para baldosas cerámicas, contempla dos magnitudes para evaluar la resistencia mecánica:

- La fuerza de rotura, en relación directa con la carga aplicada sobre la pieza, con un coeficiente corrector que relaciona la distancia entre apoyos y la anchura de la probeta, expresada en newtons (N). El resultado del ensayo es función del grosor de la pieza para un mismo tipo de material.
- El modulo de rotura, también denominado resistencia a la flexión, que se deduce de la magnitud fuerza de rotura a través de una fórmula matemática (fuerza de rotura dividida por el cuadrado del grosor mínimo de la sección de rotura). El resultado del ensayo, expresado en newtons por milímetro cuadrado (N/mm^2 ; $1 \text{ N}/\text{mm}^2 = 1 \text{ MPa}$), nos aproxima a la resistencia mecánica de las piezas cerámicas independientemente de su grosor.

60 Por lo tanto se entiende que el modulo de rotura es una característica intrínseca del material; es decir, que dos piezas cerámicas fabricadas bajo el mismo proceso que se diferencien únicamente en el grosor tendrán el mismo módulo de rotura, aunque la fuerza necesaria para romperlas sea mucho mayor en la pieza con mayor espesor.

65

Antecedentes de la invención

Existen varias patentes y documentos científicos publicados, relacionados con aplicaciones de los geopolímeros.

5 La primera referencia a este tipo de compuestos proviene de mediados del siglo XX (V. D. Glukhovskiy: "Soil silicates", 1959, Kiev, GosstroyizdatUkrainy Publishing), si bien es en los últimos años cuando parece existir un mayor interés. Se conocen algunos documentos generales sobre geopolímeros:

- 10 - H. Xu. Ph D. Thesis. "Geopolymerisation of aluminosilicate minerals". University of Melbourne, Department of Chemical Engineering, 2002
 - J. Davidovits. "Geopolymer". Chemistry & Applications. 2008
 - J. Davidovits: "30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs", Proc. Int. Conf. Geopolymer 2002, Melbourne, Australia, October 2002.
 15 - Behzad Majidi. "Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review". Materials Technology 2009, 24, 2, 79-87
 - Khale, R. Chaudhary. "Mechanism of geopolymerization and factor influencing its development: a review". J. Mater Sci. (2007), 42, 729-746.
 - "Alkali-activated geopolymers: A literature review". Julio 2010. Air Force Research Laboratory. Materials and Manufacturing Directorate.
 20 - Miladin Radovic et al. Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers. J. Am. Ceram. Soc., 1–9 (2012)

Hasta prácticamente excluir otras opciones, se han estudiado como alternativa ecológica al cemento, siendo un tema ya bien conocido. Podemos encontrar gran número de referencias, como por ejemplo las patentes:

- 25 - US2012156381A1 "Geopolymer mortar and method"
 - US2012152153A1 "Geopolymer composite for ultra high performance concrete"
 - US2012037043A1 "Construction materials and method of production",

30 Estos documentos presentan sus características principales como proceso que no genera CO₂ y que posee propiedades mejoradas en cuanto a resistencia mecánica, durabilidad, resistencia a los agentes atmosféricos y al fuego y aislamiento térmico y acústico. Igualmente han sido propuestos como alternativas a las estructuras prefabricadas, con diversas geometrías.

35 Otras aplicaciones conocidas indican que estos productos químicamente son similares a las zeolitas y sugieren que sean utilizados como absorbentes y/o inertizantes de residuos, en particular residuos radiactivos, como catalizadores del cracking para el refinamiento del petróleo, y como retardantes del fuego, tal como aparece detallado en las Patentes:

- 40 - FR2651270 "Fireproof structure, in particular for a door, window or the like"
 - GB2482732 "Building component with fire retardant foam"
 - DE102004051712 "Production of a body having a ceramic base body used in chimney construction comprises arranging a molding tool in the region of an opening of the base body, pouring a geopolymer mortar into the tool, hardening and removing the tool"

45 Finalmente también se han descrito algunas aplicaciones de cerámicas técnicas avanzadas, especialmente aplicadas a la aeronáutica, la Formula 1, etc., tal y como se describe en las Patentes:

- 50 - WO2005019130A1 "Geopolymers and methods for their production".
 - MX2008001086A1 "Geopolímero fotoluminoscente".
 - US7846250B2 "Geopolymer and CO₂ storage"
 - US2011132230A1 "Geopolymer precursor dry mixture, package, processes and methods".

55 Asimismo, los antecedentes demuestran que la activación alcalina de metarcillas ya es conocida. Las publicaciones siguientes tratan de la obtención de materiales cerámicos a través de estas reacciones químicas:

- WO2006121823A2 Geopolymer composites and structures formed therefrom
 - WO8303093A1 Método para la fabricación de cerámicas decoradas con geopolímeros de aluminosilicatos
 - US4888311A Ceramic-ceramic composite material and production method
 - US2007221100A1 Process for the preparation of self-glazed geopolymer tile from fly-ash and blast furnace slag.
 60 - Activación alcalina de metacaolín. Efecto de la adición de silicato soluble y de la temperatura de curado. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 47, 1, 35-43 (2008)
 - Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers. Part I: Cs-Based Geopolymer. J. Am. Ceram. Soc., 92 [1] 1–8 (2009)
 - Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers. Part II: K-Based Geopolymer. J. Am. Ceram. Soc.,
 65 92 [3] 607–615 (2009)

Sin embargo, en todos los casos anteriores el material se ha conformado por encofrado o por compresión, métodos bien conocidos, pero no se plantea la opción que ofrece la extrusión.

5 Se conocen asimismo algunas publicaciones donde se usa la extrusión en geopolímeros, pero no para la obtención de materiales cerámicos:

- WO2011110834A1 "Window or door frame"

- EP2209963B1 "Extruded geopolymer frame profiles for windows or doors"

10 - Zongjin Li et al, Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion. Journal of Materials in Civil Engineering. November/ December 2005, 624-631.

- Zhang Yunsheng et al, Impact properties of geopolymer based extrudates incorporated with fly ash and PVA short fiber. Construction and Building Materials 22 (2008) 370-383.

15 No obstante, estas publicaciones únicamente se refieren a la fabricación de perfiles para ventanas o puertas, sin incluir ningún proceso específico de tratamiento de los materiales.

20 En la patente EP 2 502 890 A1 se describe una composición de hormigón activada mediante álcalis y el uso de la composición en elementos de hormigón prefabricados. La composición de hormigón activada mediante álcalis comprende un aglutinante y un activador alcalino en el que el contenido de escorias de alto horno en el aglutinante es de 48-54 % en peso y el aglutinante contiene una combinación de cenizas volantes en una proporción de 0,4-1,0 en peso.

25 En la patente EP 0 431 503 A2 se describen composiciones hidráulicas y materiales compuestos de alta resistencia. La composición hidráulica comprende polvo de escorias de alto horno, un polímero soluble en agua y una sustancia alcalina. El material compuesto de alta resistencia se produce mediante amasado y moldeado de una composición que comprende polvo de escorias de alto horno, un polímero soluble en agua, un sustrato alcalino y agua, sometándose a curado en húmedo la composición moldeada. El material compuesto de alta resistencia posee resistencia a la flexión y una excelente resistencia al agua mediante la utilización del poco costoso polvo de escorias de alto horno.

35 En la patente JP 2008-254939 A se describe una pasta de alta resistencia, endurecida mediante geopolímeros mezclada con caolín cocido como relleno o filler activado y un método para producir la misma. La pasta de alta resistencia endurecida mediante geopolímeros se obtiene de mezclar un relleno o filler preparado mezclando caolín cocido a 850-950°C como relleno o filler activado, un geopolímero y agua, que se conforma y envejece a temperatura elevada.

Descripción de la invención

40 Para solventar la problemática existente en la fabricación de productos cerámicos, mejorando la técnica conocida se ha ideado el conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos objeto de la presente invención, el cual utiliza la activación alcalina de material silicoaluminoso, y una posterior fase de extrusión de la mezcla.

45 El material silicoaluminoso comprende metarcillas. Las metarcillas se obtienen como resultado de una fase previa de tratamiento térmico de arcillas, que preferentemente contienen al menos un 40% de caolinita, realizado a una temperatura comprendida entre 550° y 850° C, durante un tiempo de tratamiento comprendido entre cinco minutos y 24 horas, por un método elegido del grupo formado por horno rotatorio, lecho fluidizado y calcinadores flash.

50 Una arcilla elegida del grupo formado por aluminosilicatos que no han sido tratadas térmicamente, silicatos de magnesio y otras arcillas que cuando se tratan térmicamente no producen metarcillas, o cualquier combinación de ellas se añade en una proporción comprendida entre un 5% y un 40%, preferentemente entre un 20% y un 30% en peso, y más preferentemente entre un 20% y un 25% en peso en relación a la arcilla tratada térmicamente.

55 La mezcla de arcilla tratada térmicamente y arcilla se mezcla con los componentes de la disolución activadora, que de forma preferente se presenta en forma de una disolución de MOH (M=Na, K) con una concentración entre 2 y 12 M, conteniendo silicato sódico o potásico en un porcentaje de entre el 0 y el 20 %, preferentemente un 15%.

60 La fase de mezclado se puede realizar por cualquiera de los métodos bien conocidos en el sector, aunque preferentemente se mezcla el material silicoaluminoso en polvo, en general cuanto más fino mejor, con la disolución activadora líquida, con una relación entre la disolución activadora y los materiales en polvo (líquido/sólido) comprendida entre 0,25 y 0,85, preferentemente entre 0,40 y 0,60.

5 Opcionalmente se puede llevar a cabo un mezclado del material silicoaluminoso con los componentes de la disolución activadora (hidróxido sódico o potásico, silicato sódico o potásico) en forma de sólidos en polvo, con la posterior adición de agua antes de empezar la siguiente fase. La mezcla se puede hacer por métodos de mezclado, molido, atomizado, secado flash, etc. habituales en el sector.

Una vez mezclados los componentes se lleva a cabo el proceso de extrusión por cualquiera de los métodos habituales en cerámica (extrusoras de hélice y pistón principalmente, en cualquiera de sus variantes)

10 Una vez obtenidas las piezas conformadas se someten a un proceso de curado en condiciones de baja temperatura (20°C a 90°C) y alta humedad relativa (40% a 100%), por un tiempo de entre una hora y 7 días, preferentemente entre cinco y 24 horas, y más preferentemente entre 20 y 24 horas.

15 Finalmente se somete a las piezas a un secado bien a temperatura ambiente o a una temperatura de hasta 100° C.

Ventajas de la invención

20 Este procedimiento de conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos que se presenta aporta múltiples ventajas sobre los sistemas disponibles en la actualidad, siendo la más importante que los productos cerámicos obtenidos presentan propiedades mecánicas muy superiores a los materiales geopoliméricos descritos hasta ahora en la literatura científica.

25 Otra importante ventaja es que, al utilizar extrusión, es un procedimiento compatible con equipamiento existente para la fabricación de productos cerámicos.

30 Es también destacable que los productos cerámicos obtenidos, a pesar de sus superiores cualidades cerámicas, siguen siendo compatibles con los procesos de acabado comunes de la industria cerámica, como por ejemplo tratamiento térmico a altas temperaturas, colorantes, pigmentos, aditivos orgánicos varios (siliconas, silanos, bactericidas), procesos de decoración, etc...

35 Otra destacable ventaja es que con este procedimiento se mejora la resistencia mecánica respecto a los otros dos métodos conocidos de conformado de geopolímeros, como son el moldeado y la compresión. Obviamente esas resistencias se pueden obtener con procedimientos cerámicos conocidos con arcillas a alta temperatura, pero el procedimiento descrito aquí supone un ahorro energético muy importante, ya que evita el proceso de cocción a alta temperatura (de forma típica entre 900 y 1300° C) que se requiere en los procesos convencionales, sustituyéndolo por un curado a baja temperatura, mucho menos costoso energéticamente.

40 Interesa asimismo destacar que puede añadirse arcilla para mejorar la consistencia y las propiedades mecánicas finales. Con esa arcilla, la mezcla mejora en plasticidad para tener una mejor extrusión, y se incrementa la resistencia mecánica de una forma considerable. Finalmente, la literatura muestra cómo los geopolímeros tienen mejores propiedades en resistencia al fuego, aislamiento térmico, acústico y durabilidad frente a agente externos (hielo, ambientes salinos, humedad, etc.), lo cual nos permite obtener productos cerámicos con estas excelentes características.

45 Realización preferente de la invención

El procedimiento de conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos objeto de la presente invención comprende:

50 - una fase de mezclado de material silicoaluminoso que comprende metarcillas con una disolución activadora que comprende un activador alcalino, caracterizada porque el activador alcalino comprende una disolución de MOH, opcionalmente en combinación con silicato sódico o potásico, caracterizada porque M se elige del grupo formado por Na, K, Rb y Cs,

55 - una fase de conformado por extrusión de la mezcla resultante,

60 - una fase de curado en condiciones de baja temperatura, comprendida entre 20°C y 90° C, y alta humedad relativa, comprendida entre un 40% y un 100%, por un tiempo comprendido entre una hora y siete días, y,

65 - una fase de secado a una temperatura entre 20° C y 100° C, y

comprendiendo la fase de mezclado, la adición de una arcilla elegida del grupo formado por aluminosilicatos que no han sido tratados térmicamente, silicatos de magnesio y otras arcillas que cuando se tratan térmicamente no producen metarcillas, o cualquier combinación de ellos, en una proporción comprendida entre un 5% y un 40%

- en peso en relación con las metarcillas, donde las metarcillas se obtienen como resultado de una fase previa de tratamiento térmico de arcillas realizado a una temperatura comprendida entre 550° y 850° C, durante un tiempo de tratamiento comprendido entre cinco minutos y 24 horas, por un método elegido del grupo formado por horno rotatorio, lecho fluidizado y calcinadores flash.
- 5 Las metarcillas se obtienen como resultado de una fase previa de tratamiento térmico de arcillas, que preferentemente contienen al menos un 40% de caolinita, realizado a una temperatura comprendida entre 550°C y 850°C durante un tiempo de tratamiento comprendido entre cinco minutos y 24 horas, por un método elegido del grupo formado por horno rotatorio, lecho fluidizado y calcinadores flash.
- 10 La disolución activadora que se mezcla con las arcillas tratadas térmicamente se presenta en forma de una disolución de MOH (M=Na, K) con una concentración entre 2 y 12 M, que opcionalmente puede contener silicato sódico o potásico en un porcentaje comprendido entre el 0 y el 20 %, preferentemente en un 15%.
- 15 En la fase de mezclado se añade arcilla para mejorar la consistencia y las propiedades mecánicas finales, en una proporción comprendida entre un 5% y un 40%, preferentemente entre un 20% y un 30%, y más preferentemente todavía entre un 20% y un 25% en peso en relación a la arcilla tratada térmicamente. Esta arcilla se elige del grupo formado por aluminosilicatos no tratados térmicamente, silicatos de magnesio (esmectitas magnésicas, sepiolita), otras arcillas que tratadas térmicamente no dan metarcillas o cualquier combinación de ellos.
- 20 La fase de mezclado se realiza por cualquiera de los métodos bien conocidos en el sector, aunque preferentemente se mezcla el material silicoaluminoso en polvo, en general cuanto más fino mejor, con la disolución activadora líquida, con una relación entre la disolución activadora y los materiales en polvo (líquido/sólido) comprendida entre 0,25 y 0,85, preferentemente entre 0,40 y 0,60.
- 25 Opcionalmente se puede llevar a cabo una fase de mezclado del material silicoaluminoso con los componentes de la disolución activadora (hidróxido sódico o potásico, silicato sódico o potásico) en forma de sólidos en polvo, con la posterior adición de agua antes de empezar la siguiente fase. La mezcla se puede hacer por métodos de mezclado, molido, atomizado, secado flash, etc., habituales en el sector.
- 30 En la fase de mezclado está previsto que, opcionalmente, puedan incorporarse asimismo aditivos de relleno, o fillers, elegidos del grupo formado por sílices, arenas, cuarzos, feldespatos, arenas feldespáticas, otras arcillas, fibras, o cualquier combinación de ellos.
- 35 También esta prevista en la fase de mezclado la opcional adición de aditivos plastificantes, elegidos del grupo formado por alcohol polivinílico, celulosa, almidón (maíz, trigo y patata), cola de pez, lignosulfonato, etilenglicol, polietilenglicol, superplastificantes de los habitualmente usados en la industria del cemento o cualquier combinación de ellos.
- 40 La fase de conformado por extrusión se realiza mediante extrusoras de hélice ó pistón, en cualquiera de sus variantes.
- 45 La fase de curado se realiza en condiciones de baja temperatura, comprendida entre 20°C y 90° C, y alta humedad relativa, comprendida entre un 40% y un 100%, por un tiempo comprendido entre una hora y siete días, preferentemente entre cinco y 24 horas, y más preferentemente todavía entre 20 y 24 horas.
- La fase de secado se realiza a una temperatura entre 20°C y 100° C.
- 50 Los productos cerámicos así obtenidos pueden complementarse con posteriores tratamientos, comunes y conocidos en la industria cerámica, entre los que podemos destacar: tratamiento térmico a altas temperaturas, colorantes, pigmentos, aditivos orgánicos varios (siliconas, silanos, bactericidas), procesos de decoración conocidos o por conocer, etc.
- 55 Esta realización preferente se ha refrendado con las siguientes pruebas experimentales:
- AC1 es una arcilla que contiene caolinita, illita y montmorillonita, todas ellas arcillas silicoalumimosas, tratada a 850° C durante 2 horas y molida a una granulometría tal que el residuo a 63 µm es menor del 25%.
- 60 A-1 es una arcilla con un contenido en caolinita de más del 40%, pero puede utilizarse cualquier tipo de arcilla que sea lo suficientemente plástica para su uso.

Ejemplo 1 (100% AC1 Encofrado)

300 g de AC1 fueron mezclados con 204 g de NaOH 10M y 36 g de silicato sódico en solución (composición en peso de 25,5-28,5% SiO₂, 7,5-8,5% Na₂O y densidad de 1,296-1,396 g/cm³ a 20°C) durante 10 minutos.

5 Para obtener probetas conformadas por encofrado, se rellenó un molde de 80 mm de longitud, 20 mm de anchura y aproximadamente 7 mm de espesor, y se enrasó con una espátula. A continuación, se vibró el conjunto en un vibrotamiz con objeto de que se eliminasen las posibles burbujas de aire retenidas en el interior de la masa.

10 Una vez fratasada la superficie de cada una de las probetas, se sometieron al proceso de curado:

- Tiempo: 20 h
- Temperatura: 85° C
- Humedad relativa: 100%

15 Posteriormente a la etapa de curado, las muestras se mantuvieron en condiciones ambientales durante 24 horas.

Las probetas resultantes presentaban:

- Resistencia mecánica a flexotracción: 6,4 ± 0,9 MPa
- Densidad aparente en verde: 1,512 ± 0,010 g/cm³

20 Este ejemplo sirve de referencia ya que es lo que habitualmente se ha hecho hasta ahora, correspondiendo a la técnica conocida en el estado del arte.

Ejemplo 2 (100% AC1 Extrusión)

25 300 g de AC1 fueron mezclados con 165,75 g de NaOH 10M y 29,25 g de silicato sódico en solución (composición en peso de 25,5-28,5% SiO₂, 7,5-8,5% Na₂O y densidad de 1,296-1,396 g/cm³ a 20°C) durante 38 minutos.

30 Para obtener probetas conformadas por extrusión, se utilizó una máquina universal de ensayos, en la cual se acopló un cilindro rígido que se ensambló a una boquilla de extrusión con orificio de 5 mm de diámetro. Una barra rígida, adherida a una célula de carga, se desplazó por el interior del cilindro a una velocidad de 240 mm/min.

35 Como resultado, se conformaron probetas cilíndricas por extrusión de 5 mm de diámetro aproximadamente y 250 mm de longitud.

Una vez obtenidas las probetas cilíndricas, se sometieron al proceso de curado:

- Tiempo: 20 h
- Temperatura: 85° C
- Humedad relativa: 100%

45 Posteriormente a la etapa de curado, se cortaron las probetas a 80 mm de longitud y las muestras se mantuvieron en condiciones ambientales durante 24 horas. Las probetas resultantes presentaban:

- Resistencia mecánica a flexotracción: 19,8 ± 1,5 MPa
- Densidad aparente en verde: 1,523 ± 0,032 g/cm³

50 Al usar la extrusión hemos conseguido aumentar la resistencia mecánica a flexotracción de 6,4 a 19,8 MPa.

Este ejemplo no entra dentro del ámbito de la presente invención.

Ejemplo 3 (80% AC1 + 20% A-1 Extrusión)

55 240 g de AC1 y 60 g de A-1 fueron mezclados con 140,25 g de NaOH 10M y 24,75 g de silicato sódico en solución (composición en peso de 25,5-28,5% SiO₂, 7,5-8,5% Na₂O y densidad de 1,296-1,396 g/cm³ a 20°C) durante 38 minutos.

60 Para obtener probetas conformadas por extrusión, se utilizó una máquina universal de ensayos, en la cual se acopló un cilindro rígido que se ensambló a una boquilla de extrusión con orificio de 5 mm de diámetro. Una barra rígida, adherida a una célula de carga, se desplazó por el interior del cilindro a una velocidad de 120 mm/min.

Como resultado, se conformaron probetas cilíndricas por extrusión de 5 mm de diámetro aproximadamente y 250 mm de longitud.

Una vez obtenidas las probetas cilíndricas, se sometieron al proceso de curado:

5

- Tiempo: 20 h
- Temperatura: 85° C
- Humedad relativa: 100%

10 Posteriormente a la etapa de curado, se cortaron las probetas a 80 mm de longitud y las muestras se mantuvieron en condiciones ambientales durante 24 horas. Las probetas resultantes presentaban:

- Resistencia mecánica a flexotracción: $23,2 \pm 1,5$ MPa
- Densidad aparente en verde: $1,610 \pm 0,071$ g/cm³

15

La adición de la arcilla A-1 nos permite subir de 19,8 a 23,2 MPa.

Ejemplo 4 (80% AC1 + 20% A-1 Extrusión)

20 240 g de AC1 y 60 g de A-1 fueron mezclados con 133,875 g de NaOH 10M y 23,625 g de silicato sódico en solución (composición en peso de 25,5-28,5% SiO₂, 7,5-8,5% Na₂O y densidad de 1,296-1,396 g/cm³ a 20°C) durante 38 minutos.

25 Para obtener probetas conformadas por extrusión, se utilizó una máquina universal de ensayos, en la cual se acopló un cilindro rígido que se ensambló a una boquilla de extrusión con orificio de 5 mm de diámetro. Una barra rígida, adherida a una célula de carga, se desplazó por el interior del cilindro a una velocidad de 15 mm/min.

30 Como resultado, se conformaron probetas cilíndricas por extrusión de 5 mm de diámetro aproximadamente y 250 mm de longitud.

Una vez obtenidas las probetas cilíndricas, se sometieron al proceso de curado:

35

- Tiempo: 20 h
- Temperatura: 85° C
- Humedad relativa: 100%

40 Posteriormente a la etapa de curado, se cortaron las probetas a 80 mm de longitud y las muestras se mantuvieron en condiciones ambientales durante 24 horas. Las probetas resultantes presentaban:

- Resistencia mecánica a flexotracción: $28,3 \pm 3,1$ MPa
- Densidad aparente en verde: $1,659 \pm 0,040$ g/cm³

45

La disminución de la relación líquido/sólido (activador/arcillas) nos permite subir de 23,2 a 28,3 MPa.

Al medir la flexión de las piezas resultantes por los sistemas de encofrado y de extrusión, esta última tiene resistencias más altas (28 MPa frente a 7 MPa), consecuencia del proceso generado por el método de la extrusión.

50

Por lo tanto, con la extrusión se mejoran los resultados hasta ahora obtenidos por otros métodos de conformado. La adición de una arcilla no tratada y una adecuada selección de condiciones de reacción permiten incrementar los valores y rompe la idea preconcebida de que con la activación alcalina y un secado a temperatura ambiente solo se podían obtener materiales cerámicos de bajas resistencias mecánicas.

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1 – Procedimiento de conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos, caracterizado porque comprende:
- 10 una fase de mezclado de un material silcoaluminoso que comprende metarcillas con una disolución activadora que comprende un activador alcalino, caracterizada porque el activador alcalino comprende una disolución de MOH, opcionalmente en combinación con silicato sódico o potásico, caracterizada porque M se elige del grupo formado por Na, K, Rb y Cs,
- 15 una fase de conformado por extrusión de la mezcla resultante, una fase de curado realizada
- a bajas temperaturas, comprendidas entre 20°C y 90°C, y
- 20 a alta humedad relativa, comprendida entre un 40% y un 100%, por un tiempo comprendido entre una hora y siete días, y
- una fase de secado a una temperatura entre 20°C y 100° C, y
- 25 comprendiendo la fase de mezclado, la adición de una arcilla elegida del grupo formado por aluminosilicatos no tratados térmicamente, silicatos de magnesio y otras arcillas que tratadas térmicamente no dan metarcillas, o cualquier combinación de ellos, en una proporción comprendida entre un 5% y un 40% en peso en relación a las metarcillas, caracterizado porque las metarcillas se obtienen como resultado de una fase previa de tratamiento térmico de arcillas, realizada a una temperatura comprendida entre 550°C y 850°C, durante un tiempo de tratamiento comprendido entre cinco minutos y 24 horas, por un método elegido del grupo formado por horno rotatorio, lecho fluidizado y calcinadores flash.
- 30 2 – Procedimiento de conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fase previa de tratamiento térmico de arcillas se realiza a una temperatura comprendida entre 750°C y 850°C.
- 35 3 - Procedimiento de conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la disolución activadora contiene silicato sódico o potásico en un porcentaje comprendido entre el 0% y el 20% en peso.
- 40 4 – Procedimiento de conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la disolución activadora se presenta en forma de una disolución de MOH con M=Na, K y con una concentración entre 2 y 12 M y contiene silicato sódico o potásico en un porcentaje del 15% en peso.
- 45 5 – Procedimiento de conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fase de mezclado comprende la adición de arcilla en una proporción comprendida entre un 20% y un 25% en peso en relación a las metarcillas.
- 50 6 – Procedimiento de conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fase de mezclado se realiza utilizando el material silcoaluminoso en polvo, en general cuanto más fino mejor, con la disolución activadora líquida, con una relación entre la disolución activadora y los materiales en polvo (líquido/sólido) comprendida entre 0,25 y 0,85 o entre 0,4 y 0,6 en peso.
- 55 7 – Procedimiento de conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fase de mezclado se realiza con todos los componentes en forma de sólidos en polvo, con la posterior adición de agua antes de la siguiente fase.
- 8 – Procedimiento de conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fase de curado se realiza por un tiempo comprendido entre 5 y 24 horas.
- 60 9 – Procedimiento de conformado de materiales cerámicos producidos con polímeros inorgánicos, según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la fase de curado se realiza por un tiempo comprendido entre 20 y 24 horas.