

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 656**

51 Int. Cl.:

**C03C 3/087** (2006.01)

**C04B 41/86** (2006.01)

**C03C 8/02** (2006.01)

**C03C 8/14** (2006.01)

**C03C 8/22** (2006.01)

**C03C 10/00** (2006.01)

**C04B 41/00** (2006.01)

**C04B 41/50** (2006.01)

**C03C 10/06** (2006.01)

**C03C 10/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2015 E 15382162 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 3075714**

54 Título: **Material vitrocerámico de albita y/o anortita que presenta calidez**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.12.2017**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (50.0%)  
C/ Serrano 117  
28006 Madrid, ES y  
CENTRO TECNOLÓGICO VIDRES S.L. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ENRIQUEZ PÉREZ, ESTHER;  
FERNÁNDEZ LOZANO, JOSÉ FRANCISCO;  
GARCÍA GARCÍA-TUÑÓN, MIGUEL ÁNGEL;  
CABRERA IBÁÑEZ, MARÍA JOSÉ;  
SEORES GOTERRIS, JAIME;  
VILLAR CASTAÑO, FRANCISCO JAVIER y  
FONT DE MORA GOZALBO, JOAQUÍN JOSÉ**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**Observaciones :**

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

**ES 2 645 656 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

Material vitrocerámico de albita y/o anortita que presenta calidez

- 5 La presente invención se refiere a un material vitrocerámico de albita y/o anortita que exhibe sensación de calidez térmica y su procedimiento de obtención. Además, la presente invención se refiere al uso de este material vitrocerámico para la fabricación de productos cerámicos industriales, estructurales y ornamentales.

Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de la industria cerámica.

10

### ESTADO DE LA TÉCNICA

- 15 Un producto cerámico esmaltado consiste en un producto cerámico con un recubrimiento en forma de capa vitrificada o esmalte. En el ámbito de la tecnología el esmalte es el resultado de la fusión de la capa de recubrimiento en forma de polvo con un sustrato cerámico o metálico a través de un proceso de cocción. El polvo se funde y endureciéndose forma una cobertura suave y vidriada muy duradera que proporciona muchas aplicaciones funcionales.

- 20 En la preparación de esmaltes se dosifican los componentes de forma individual y se homogenizan generalmente mediante un proceso de molturación con agua en molinos de bolas, obteniendo suspensiones acuosas de dichos componentes. A la suspensión que resulta se le denomina barbotina. También pueden molturarse en seco y utilizarse en una suspensión de agua y/o en seco para aplicaciones especiales. Actualmente los procesos de decoración digital mediante tecnología "chorro de tinta" han requerido de suspensiones en medios no acuosos y tamaños de partícula submicrónicos. Existen diversas tipologías de esmaltes en función de su estado físico y forma de envasado. En su mayoría están compuestos por fritas, materias primas no fritadas, aditivos y colores cerámicos. Los aditivos son sustancias que se añaden con el fin de que el esmalte, una vez molturado, tenga la estabilidad y propiedades adecuadas a la aplicación a que se destine. Un producto cerámico esmaltado, como por ejemplo un azulejo cerámico, adquiere con el esmalte una capa impermeable, protectora y decorativa, que proporciona al producto cerámico cualidades estéticas y características técnicas específicas, como la impermeabilidad, la dureza y la resistencia al rayado, a los ácidos, a la abrasión y los detergentes, puede mantener colores brillantes durante mucho tiempo y no es combustible.

Entre sus desventajas destacan dos aspectos relacionados con:

- 35 - su tendencia a romperse cuando se somete a deformaciones o esfuerzos o a impacto, y  
- su facilidad para absorber con facilidad el calor dando una sensación fría al tacto.

- 40 La sensación de frío o calor que se percibe al tocar un cuerpo es consecuencia de la transmisión de calor que se produce entre ambos cuerpos al entrar en contacto. En el caso de sólidos en contacto directo esta transferencia de calor se produce por conducción térmica. La distribución de temperaturas que se alcanza en equilibrio depende de las propiedades de ambos cuerpos como son su conductividad térmica, densidad y calor específico. Estas propiedades vienen determinadas por la composición del material y su microestructura.

- 45 En los materiales cerámicos aislantes la conducción del calor se produce mediante fonones, oscilaciones de los átomos de la red cristalina que se propagan por el material. En general la conductividad térmica de los productos cerámicos oscila entre valores de 2 a  $50 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . El vidrio y las cerámicas amorfas presentan valores de conductividad térmica menores, puesto que la dispersión de fonones es mucho más efectiva cuando la estructura cristalina es altamente desordenada e irregular. La presencia de fase vítrea es habitual en los productos cerámicos esmaltados. Es el caso de productos cerámicos tipo porcelana que por definición poseen más de un 8 % de fase vítrea, siendo muy habitual que el porcentaje de fase vítrea de una porcelana alcance valores de hasta el 60 %. En un esmalte cerámico la proporción de fase vítrea puede incluso superar esos valores y estar cercana al 100 %. Sin embargo, los valores de conductividad térmica de los materiales de vidrio y porcelanas oscilan entre  $1,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  para vidrios de borosilicato a  $0,8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  para baldosas cerámicas esmaltadas. Estos valores son inferiores a los correspondientes a otros materiales empleados como pavimentos y revestimientos en construcción como son el granito y el mármol con valores de conductividad térmica de 3 y  $4,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  respectivamente y que están considerados como materiales fríos desde el punto de vista de calidez térmica.

- 60 La porosidad de los materiales cerámicos puede tener una drástica influencia sobre la conductividad térmica. Los poros contienen aire cuya conductividad térmica es muy baja,  $0,02 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , y proporciona a la estructura porosa una disminución de la conductividad térmica respecto al material de mayor densidad. El aumento en la fracción de

volumen de poros conduce generalmente a una reducción de la conductividad térmica. Ejemplos característicos de materiales con alta porosidad lo constituyen las maderas que con valores de densidad entre 0,55 - 0,85 Kg<sup>m</sup><sup>-3</sup> poseen valores de conductividad térmica tan bajos como 0,10 - 0,35 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Los valores de conductividad térmica de los polímeros son en general también muy bajos, del orden de 0,3 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, si se comparan con los productos cerámicos. En estos materiales la transferencia de calor se realiza por vibración, traslación y rotación de las moléculas. El empleo de materiales de madera o de materiales poliméricos como pavimentos está muy extendido en construcción y se considera un referente en pavimentos de calidez térmica a pesar de sus problemas de durabilidad, mala resistencia al ataque químico y al fuego. Con el objetivo de proporcionar sensación de calidez térmica al tocar un producto cerámico una de las soluciones del estado de la técnica es la incorporación de porosidad en los mismos. La adición de partículas huecas se emplea con el objetivo de disminuir la conductividad térmica: cuando se incorporan en la superficie de la capa de esmaltes (JP2005041741); o cuando se incorporan tanto en el interior de la capa de esmalte como en la capa de soporte (JP2005133337); o mediante la incorporación de una capa intermedia con estructura porosa (JP2005139797); o mediante la incorporación de una capa intermedia con estructura de esponja (JP2005139796). En estas soluciones la mejora en la sensación de calidez térmica se realiza sin disminuir las propiedades de resistencia a las manchas de las superficies cerámicas esmaltadas. Sin embargo, la incorporación de porosidad representa un claro empeoramiento de la respuesta mecánica de los materiales cerámicos esmaltados además de introducir una mayor complejidad y coste en el procesado de los materiales.

Otras soluciones propuestas para proporcionar sensación de calidez térmica al tocar un producto cerámico están basadas en la incorporación de un recubrimiento de naturaleza orgánica (WO2013095308), o en la generación de un producto compuesto inorgánico-orgánico (WO2008122677). En su conjunto, los materiales compuestos combinando materiales orgánicos y materiales inorgánicos se alejan del estado de la técnica referente a productos cerámicos esmaltados ya que representan un empeoramiento de las propiedades de durabilidad y resistencia de los productos cerámicos esmaltados.

La conductividad térmica del cuerpo humano es aproximadamente 0,6 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, sin embargo la conductividad promedio de la piel humana es 0,34 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Por lo tanto, una limitación en el estado de la técnica consiste en la falta de productos cerámicos esmaltados con conductividades térmicas próximas a los valores de la piel humana, pero manteniendo el resto de propiedades funcionales características de los productos cerámicos esmaltados.

Una forma de reducir la conductividad térmica de los productos cerámicos requiere dificultar la propagación de los fonones. La reducción del tamaño de grano supone una disminución de la conductividad térmica ya que aparecen más fronteras de grano que suponen una barrera para la transmisión del calor. En el estado de la técnica se han descrito, en materiales cerámicos de BaTiO<sub>3</sub>, una reducción en valores de conductividad térmica desde 100 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> hasta 1,2 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> al disminuir el tamaño de grano hasta tamaños de 30 nm (A. Jeżowski al, Influence of crystallite size on the thermal conductivity in BaTiO<sub>3</sub> nanoceramics, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 114104). Igualmente esta descrito que los productos cerámicos con diferentes fases también muestran una reducción de la conductividad térmica efectiva, ya que las relaciones de dispersión de los fonones son características de cada material y al pasar de un material a otro deben cambiar sus propiedades (W Pabst, E Gregorová, The sigmoidal average – a powerful tool for predicting the thermal conductivity of composite ceramics, J. Phys. Conf. Ser. 395 (2012) 012021).

Si bien se pueden modular las propiedades térmicas de un material cerámico mediante el diseño de su microestructura, no se encuentran descritos en el estado de la técnica productos cerámicos que presenten valores de conductividad térmica que sean comparables a los valores de conductividad térmica de la piel humana.

Un esmalte cerámico está caracterizado por poseer una microestructura que combina una matriz vítrea en la que se localizan diferentes fases cristalinas. Las fases cristalinas más comunes que se encuentran en un esmalte cerámico son cuarzo, cristobalita, mullita, alúmina, circón, circonia, celsiana, leucita, wollastonita, cordierita, dióxido, albita, anortita o ganhita. La presencia de fase vítrea es así mismo común en un esmalte cerámico debido a su composición. Los esmaltes cristalinos son generalmente multifásicos y desarrollar de forma mayoritaria una única fase cristalina requiere procesos complejos y alejados de los procesos industriales.

Una estrategia para la obtención de esmaltes cerámicos con múltiples interfases se corresponde con los esmaltes vitrocerámicos.

Un vitrocerámico es un sólido policristalino que contiene una fase vítrea residual y que se obtiene por fusión y solidificación de composiciones vítreas inorgánicas susceptibles a la cristalización controlada. El proceso de cristalización controlada es la separación de una fase cristalina del vidrio precursor en forma de cristales de dimensiones reducidas, donde el número de cristales, velocidad de crecimiento y tamaño final son consecuencia del ciclo térmico llevado a cabo. Para obtener un material vitrocerámico es necesario un número elevado de núcleos

5 cristalinos distribuidos homogéneamente en todo el volumen y que alcancen tamaños de grano entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$  con el aumento de la temperatura hasta que la fase cristalina represente >50 % del volumen original del vidrio. Los vitrococerámicos que dan lugar a las mejores propiedades son aquellos que consiguen una cristalización superior al 90 % de la masa vítrea con tamaños de cristal entre 0,5 y 1  $\mu\text{m}$ . La separación de fases para conseguir la producción de materiales vitrococerámicos a partir de vidrios de silicatos se produce cuando existen nucleantes en forma de cationes cuyo número de coordinación varía con la temperatura como el Ti y el Zr o cationes que posean carga distinta a la del silicio como  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{P}^{5+}$  y/o aniones con carga diferente a la del oxígeno como  $\text{F}^-$  o cationes con elevada intensidad de campo tales como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$  o  $\text{Mg}^{2+}$ . Los nucleantes empleados en el estado de la técnica producen vitrococerámicos traslúcidos y mayoritariamente coloreados dado que la mayoría de los agentes nucleantes actúan así mismo como agentes cromóforos.

15 La obtención de vitrococerámicos con estructura cristalinas de  $\beta$ -espodumeno en el sistema  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$  se encuentra definida en el estado de la técnica (US3445252). La formación de los cristales requiere tratamientos térmicos posteriores del producto fundido y solidificado mediante procesos con dos etapas a temperaturas entre 800  $^\circ\text{C}$  a 900  $^\circ\text{C}$  y tiempos de permanencia adecuados para favorecer los procesos de nucleación y cristalización respectivamente. Los cristales se desarrollan con velocidades de calentamiento no superiores a 5  $^\circ\text{Cmin}^{-1}$  de forma gradual y constante. Tanto las temperaturas de nucleación y crecimiento como las velocidades de calentamiento son muy limitantes. Los vitrococerámicos traslúcidos con estructura cristalina de  $\beta$ -cuarzo o  $\beta$ -eucryptita (US5017519) poseen así mismo buena resistencia mecánica. Los coeficientes de dilatación térmica de vitrococerámicos con estructura cristalina de  $\beta$ -espodumeno, de  $\beta$ -cuarzo o  $\beta$ -eucryptita con valores cercanos a 0  $^\circ\text{C}^{-1}$  son muy bajos para poder ser aplicados como esmaltes en la mayoría de los productos cerámicos. Otra limitación de estos materiales para ser empleados como esmaltes para proporcionar calidez térmica es que sus valores de conductividad térmica están en el rango de 0,9 - 1,7  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

25 Los vitrococerámicos traslúcidos adecuados para ser empleados como esmaltes cerámicos en productos cerámicos se han desarrollado basados en composiciones que dan lugar a cristalizaciones con estructura cristalina de feldespatos como anortita y albita. En general los vitrococerámicos con estructura de feldespato son de gran interés dado que dichas cristalizaciones tienen un efecto positivo sobre la mejora en las propiedades mecánicas de los esmaltes.

30 La obtención de esmaltes con cristalizaciones de anortita es conocida (A.Tunali et al. Production and characterisation of granulated frit to achieve anorthite based glass-ceramic glaze. J. Eur. Ceram. Soc. 35,1089-1095,2015) donde mediante tratamientos térmicos adecuados y ajustes de composición se modifica el tamaño de los cristales de anortita con el objetivo de obtener vidriados cerámicos de aspecto mate transparente donde la transparencia está proporcionada por la fase vítrea en la que se encuentran las cristalizaciones de anortita.

35 La producción de esmaltes con cristalizaciones de albita es conocida en el estado de la técnica (ES2444740) y los esmaltes desarrollados están caracterizados por su transparencia al estar basadas en contenidos de fase vítrea >70 %, siendo en la práctica esmaltes vítreos con un porcentaje limitado de cristalizaciones. La cristalización de albita es extremadamente difícil de lograr y las composiciones de albita se evitan en la producción de vitrococerámicos. Para la obtención de vitrococerámicos con fase mayoritaria de albita se emplean procesos químicos complejos de sol-gel requiriendo necesariamente la adición de semillas en forma de cristales de anortita (C. Liu et al. Crystallization of Anorthite-Seeded Albite Glass by Solid-State Epitaxy, J. Am. Soc. 75, 10. 26675-80.1992). El documento EP-A-2759524 describe esmaltes cerámicos bactericidas que incluyen albita y anortita como fases cristalinas. Hasta la fecha, la sensación de calidez térmica de las cerámicas se ha tratado exclusivamente desde el punto de vista de la conductividad térmica efectiva. La aproximación más común ha sido generar materiales porosos y apenas se han explorado las propiedades de las intercaras. El aspecto dinámico de la transmisión del calor apenas se ha tenido en cuenta cuando se aborda el problema de la sensación de calidez térmica. En general, el estado de equilibrio depende fundamentalmente de una efectiva conductividad térmica. Sin embargo, la sensación de frío o calor no depende sólo de la temperatura que se alcanza en el equilibrio entre dos cuerpos, sino también del ritmo al que se llega a dicho equilibrio. Una limitación del estado de la técnica es la falta de definición de un factor que permita cuantificar la sensación de calidez térmica.

55 Por tanto es necesario el desarrollo de nuevos materiales cerámicos que exhiban calidez térmica, particularmente para poder emplear este tipo de materiales en países de climas fríos.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

60 La presente invención presenta las siguientes ventajas respecto a los productos vitrococerámicos que se encuentran en el estado de la técnica:

- el material vitrocerámico presenta una fase vítrea en una proporción menor del 18 % con respecto al peso total del material vitrocerámico;  
 - los valores de conductividad térmica de los materiales vitrocerámicos son inferiores a  $0,50 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , de entre 0,25 a  $0,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;

- 5 - las composiciones que se emplean están basadas en minerales que son muy abundantes en la naturaleza;  
 - presentan un blancura elevada con valores de la coordenada L superiores a 86, alcanzando valores de blancura de hasta 96,5 que permite aplicaciones de decoración por cuatricromía mediante decoración digital;  
 - el material vitrocerámico desarrollado es compatible con los productos cerámicos basados en silicatos y sus procesos industriales de obtención;
- 10 - el material vitrocerámico de la invención ha alcanzado una resistencia mecánica a la flexión superior a 110 MPa;  
 - el material vitrocerámico de la invención presenta un factor de calidez térmico FCT negativo;

El proceso de sinterización de este material vitrocerámico se lleva a cabo por sinterización rápida en tratamientos de duración menor de 120 minutos a temperaturas entre 980 °C y 1280 °C

- 15 Por el término "vitrocerámico" se entiende en la presente invención como un material cerámico policristalino generalmente formado a través de una desvitrificación controlada de un precursor en fase vítrea. Se trata de un material duro, vitrificado en toda su masa y muy compacto, que presenta como característica esencial una porosidad baja y cerrada, propiedades mecánicas como resistencia a la rotura y resistencia al desgaste, resistente al ataque  
 20 químico y prácticamente impermeable. En esta invención el término esmalte vitrocerámico se refiere a un esmalte que es de naturaleza vitrocerámica.

- Por el término "calidez térmica" se entiende en la presente invención a la ausencia de sensación de frío que experimenta una persona al tocar un cuerpo externo. La sensación de frío aun siendo subjetiva, se encuentra  
 25 regulada por los termorreceptores que son un conjunto de canales de iones que se activan por diferentes temperaturas fisiológicas.

- En la presente invención se define un parámetro denominado Factor de Calidez Térmico (FCT), como un parámetro adimensional que define el grado de transferencia de calor desde una zona a cuerpo caliente a un cuerpo de menor  
 30 temperatura en los tiempos iniciales de contacto.

- Para la determinación del FCT se ha establecido la variación dinámica de la temperatura que experimenta el cuerpo caliente al entrar en contacto con un cuerpo con una temperatura inferior en 30 °C, siendo la temperatura del cuerpo  
 35 caliente de 40 °C ya que es una temperatura ligeramente superior a la que corresponde al cuerpo humano, pero similar. El cuerpo a menor temperatura se mantiene a 10 °C. El valor de FCT se determina en un material respecto al gradiente de temperatura que experimentan dos materiales de referencia tras un tiempo determinado. Los materiales de referencia se han seleccionado entre materiales empleados como materiales estándar en los equipos de calibración de conductividad térmica por el método de flujo de calor. Los materiales empleados como referencia son un polímero Vespel con un valor de conductividad térmica de  $0,37 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , y un material de acero con un valor de  
 40 conductividad térmica elevado de  $14,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . El valor de FCT se obtiene para diferentes tiempos, como por ejemplo 2 s, 30 s, 50 s o 300 s, aunque no limitado a estos ejemplos.

- El valor de FCT se normaliza respecto de una escala correspondiente el valor de FCT = 2 con el valor de FCT del polímero Vespel, y el valor de FCT = 12 con el valor de FCT del acero.

- 45 Por tanto, el valor de FCT se determina siguiendo la siguiente fórmula:

$$FCT = \frac{\Delta T - \Delta T_{vespel}}{\Delta T_{acero} - \Delta T_{vespel}} \cdot 10 + C$$

- 50 Siendo  $\Delta T$  el diferencial de temperatura de la muestra a medir para un tiempo t respecto a la temperatura inicial, en este caso 40 °C, y  $\Delta T_{vespel}$  y  $\Delta T_{acero}$  los diferenciales de temperatura para las muestras de referencia para un tiempo t respecto a la temperatura inicial, en este caso 40 °C. C es una constante experimental que tiene un valor aproximado a 2.

- 55 De esta manera, si el FCT del material a estudiar se aproxima a 2, tendrá un comportamiento similar al del polímero, y por tanto tendremos un material "confort" o "que presenta calidez térmica". Y si se aproxima a 12 tendremos un material muy conductor térmico, comparable con el acero. Un valor de FCT menor de 2 significa un material de

prestaciones en confort térmico o calidez térmica superiores a las del polímero Vespel.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material vitrocerámico como se define en la reivindicación 1 (denominado "material vitrocerámico de la invención") que muestra una sensación de calidez térmica, caracterizado por que tiene una conductividad térmica de entre 0,25 a 0,5 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> y porque comprende microcristales y nanocristales de albita NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> y, opcionalmente, microcristales de anortita CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y fase vítrea, donde los microcristales están separados por una región formada por los nanocristales y la fase vítrea, donde dicha fase vítrea está en una proporción menor del 18 % con respecto al peso total del material vitrocerámico.

10 En la presente invención, los microcristales que forman el material vitrocerámico de la invención se encuentran aislados entre sí, en los casos excepcionales que se encuentran conectados su grado de percolación es muy bajo. La región que separa los microcristales formada por nanocristales y fase vítrea es un continuo. La fase vítrea es minoritaria y su grado de percolación es así mismo bajo, esto es, no forma en sí misma una única fase continua en el material vitrocerámico de la invención.

15 El material vitrocerámico de la invención se obtiene por desvitrificación de la mezcla formada por la frita obtenida y el caolín. La frita posee una estructura mayoritariamente amorfa resultado del proceso de enfriamiento súbito desde su estado fundido y puede contener una proporción en peso de fases cristalinas de restos de materias primas < 10 % que resultan como infundidos durante el proceso de fritado. Las partículas de frita presentan un proceso de desvitrificación radial desde la superficie. Sin embargo esta desvitrificación no es completa. Durante el proceso de obtención del material vitrocerámico de la invención se aumenta el tamaño de la superficie de las partículas de frita por mouluración de modo que se produce una disminución del tamaño de los cristales. La desvitrificación es más efectiva cuando en la superficie de las partículas de frita se encuentran partículas laminares de caolín. El caolín empleado está caracterizado por presentar un contenido expresado en términos de óxido equivalente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

20 mayor del 30 % en peso y un contenido conjunto de cationes divalentes y monovalentes expresados en términos de óxidos equivalentes XO, donde X = Mg, Sr, Ba, Ca, Pb o Zn, y X'<sub>2</sub>O, donde X' = Na, K o Li, inferior al 5 % en peso. La partículas de caolín secuestran cationes formadores de red vítrea y este proceso reduce el porcentaje de fase vítrea en la microestructura del esmalte vitrocerámico. La proporción de frita y caolín produce un alto grado de desvitrificación cuando la relación está comprendida entre 24 partes de frita por 1 parte de caolín y 4 partes de frita

25 por 1 partes de caolín. Así, los materiales vitrocerámicos de la presente invención presentan una ventaja frente a aquellos que se encuentran en el estado de la técnica debido a que no se establecen caminos preferenciales de transmisión de calor mediante fonones a través de la red de microcristales. La manera en que se dispersan los fonones a través del material de la invención reduce la conductividad térmica y favorece la sensación de calidez térmica.

35 El material vitrocerámico de la invención comprende una relación  $\alpha$  definida como

$$\alpha = \frac{\%Al_2O_3}{\Sigma \%XO + \Sigma \%X'_2O}$$

40 que se corresponde a la relación en tanto por ciento del óxido equivalente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente a la suma en tanto por ciento expresada en términos de los óxidos equivalentes de cationes formadores de red vítrea, fundamentalmente cationes divalentes y monovalentes de óxidos XO, donde X = Mg, Sr, Ba, Ca, Pb o Zn, y X'<sub>2</sub>O, donde X' = Na, K o Li. La relación  $\alpha$  determina la solubilidad de la alúmina en la fase vítrea. Si el valor de es superior a 1,2 se produce la desvitrificación de fases cristalinas de alta conductividad térmica en el material.

45 El material vitrocerámico de la presente invención está caracterizado por presentar valores de inferiores a 1,1, incluso inferiores a 0,9. De esta forma las composiciones de material vitrocerámico de la presente invención resultan ventajosas por mostrar ausencia de fases cristalinas de alta conductividad térmica en su microestructura.

50 El material vitrocerámico de la presente invención está caracterizado por presentar mayoritariamente una estructura de tipo feldespatos con fórmula general AB<sub>4</sub>O<sub>8</sub> donde el catión A es catión de gran tamaño y baja carga como Mg, Sr, Ba, Ca, Pb Zn, Na, K o Li y B es un catión que comprende Si y Al. La fase anortita de fórmula general CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y la fase albita de fórmula general NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> pertenecen al grupo de minerales de estructura de feldespatos. Cada catión B se encuentra rodeado tetraédricamente por 4 oxígenos. La presencia de cationes con diferente carga en

55 posiciones B implica que para mantener la electroneutralidad de la celda cristalina se produzca así mismo presencia de cationes A con naturaleza divalente y monovalente. Entre los cationes A, la presencia de Sr supone una ventaja pues su radio iónico es suficientemente grande como para prevenir el colapso de la estructura de tetraedros, pero lo



suficientemente pequeño para favorecer estructuras altamente desordenadas en las fases cristalinas de los materiales vitrocerámicos que resultan adecuados para impedir la transmisión de los fonones de la red.

En la presente invención los microcristales se denominan “puramente de albita” cuando la proporción de albita es mayor del 90 % y la proporción de anortita es menor del 10 %.

En la presente invención los microcristales se denominan “puramente de anortita” cuando la proporción de anortita es mayor del 90 % y donde la proporción de albita es menor del 10 %.

10 Con el término “microcristales de albita y anortita” la presente invención también contempla mezclas de otras proporciones distintas a las puramente de albita o puramente de anortita, siempre que la suma de los porcentajes sea del 100 %, cualquier proporción estaría contemplada en la definición de mezcla. En la presente invención el término “microcristales de albita y anortita” se refiere no solo a las fases cristalinas sino también a sus soluciones sólidas.

15

El coeficiente de expansión térmica en el rango de temperaturas de entre 50 °C y 300 °C es inferior a  $55 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para microcristales puramente de albita y es inferior a  $66 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para microcristales puramente de anortita. El material vitrocerámico de la invención comprende microcristales y nanocristales de anortita  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . El material vitrocerámico de la invención exhibe sensación de calidez térmica y está caracterizado porque tiene una

20 conductividad térmica de entre 0,25 a 0,5  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  y está caracterizado porque comprende microcristales y nanocristales de albita  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  y de anortita  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , donde los microcristales están separados por una región formada por los nanocristales y la fase vítrea, donde dicha la fase vítrea está en una proporción menor del 18 % con respecto al peso total del material vitrocerámico. En otra realización preferida los microcristales de albita que forman el material vitrocerámico de la invención presentan morfologías elongadas con diámetro menor de entre 300

25 nm y 1500 nm y diámetro mayor de entre 1,5  $\mu\text{m}$  y 8  $\mu\text{m}$ . Los microcristales de anortita que forman el material vitrocerámico de la invención presentan morfologías elongadas con diámetro menor de entre 200 nm y 500 nm y diámetro mayor de entre 5  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$ .

El material vitrocerámico de la invención contiene al menos un porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de los siguientes óxidos equivalentes:

30

entre un 45 % y un 68 % de  $\text{SiO}_2$ ,  
entre un 15 % y un 27 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
entre un 4,5 % y un 13 % de  $\text{CaO}$ ,

35 entre un 0 % y un 9 % de  $\text{SrO}$ ,  
entre un 1 % y un 5,5 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
entre un 1 % y un 5 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  
entre un 0 % y un 2 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  
entre un 0 % y un 14 % de  $\text{ZrO}_2$ ,

40 y entre un 0 % y un 5 % de  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$  y  $\text{ZnO}$ .

Preferiblemente, el porcentaje en peso con respecto al material final de  $\text{SiO}_2$  es de entre un 45 % y un 68 %. Más preferiblemente, el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxidos equivalentes de  $\text{SiO}_2$  es de entre un 49 % y un 60 %.

45

Preferiblemente, el porcentaje en peso con respecto al material final de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de entre un 17 % y un 25 %. Más preferiblemente, el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxidos equivalentes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de entre un 19 % y un 23 %.

50 Preferiblemente, el porcentaje en peso con respecto al material final de  $\text{CaO}$  es de entre un 6 % y un 12 %. Más preferiblemente, el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxidos equivalentes de  $\text{CaO}$  es de entre un 7,5 % y un 11 %.

Preferiblemente, el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxidos equivalentes de  $\text{SrO}$  es de entre un 0 % y un 9 %.

55

Preferiblemente, el porcentaje en peso con respecto al material final en óxidos equivalentes de  $\text{Na}_2\text{O}$  es de entre un 1,5 % y un 4 %. Más preferiblemente, el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxidos equivalentes de  $\text{Na}_2\text{O}$  es de entre un 2 % y un 3,5 %.

60

Preferiblemente, el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxidos equivalentes de  $K_2O$  es de entre un 1.5 % y un 4 %. Más preferiblemente, el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxidos equivalentes de  $K_2O$  está entre un 2 % y un 3 %.

- 5 En otra realización preferida, el material vitrocerámico de la invención además comprende cristales de circonia  $ZrO_2$  o cristales de silicato de circonio  $ZrSiO_4$ , donde dichos cristales distribuidos a lo largo de la región de nanocristales y fase vítrea que separan los microcristales del material vitrocerámico, y está caracterizado porque el material muestra una conductividad térmica de entre 0,31 a  $0,45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .
- 10 La adición de cristales de circonia  $ZrO_2$  o cristales de silicato de circonio  $ZrSiO_4$  aumenta el porcentaje de fase cristalina del material vitrocerámico de la invención y además aporta blancura y dureza. La blancura es una propiedad muy buscada por el sector para aplicaciones de decoración, por ejemplo para potenciar el rendimiento de la cuatricromía mediante decoración digital.
- 15 En una realización preferida, los cristales de circonia  $ZrO_2$  pueden estar en forma de fase cristalina cúbica, tetragonal o monoclinica.

En otra realización preferida, los cristales de circonia  $ZrO_2$  tienen un tamaño medio de entre 50 y 200 nm. En otra realización preferida, los cristales de silicato de circonio  $ZrSiO_4$  tienen un tamaño medio de entre 200 nm y 500 nm.

- 20 Preferiblemente, el porcentaje en peso en óxidos equivalentes de los cristales de circonia  $ZrO_2$  o de los cristales de silicato de circonio  $ZrSiO_4$  con respecto al peso total del material vitrocerámico es de entre 2 % y 14 %. Más preferiblemente, de entre 2 % y 8 %.

- El material vitrocerámico de la invención puede además comprender cristales de cuarzo, cristobalita, alúmina, dióxido, wollastonita, espinela, granate, cordieritas, willemita o rutilo. La inclusión de estos cristales como parte del material vitrocerámico de la invención tiene como finalidad proporcionar transparencia, color, fundencia o coeficiente de dilatación al mismo.
- 25

- Un segundo aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención del material vitrocerámico de la invención como se define en la reivindicación que comprende las siguientes etapas:
- 30

- a) fundir al menos un compuesto seleccionado de la lista que comprende sassolita  $H_3BO_3$ , cuarzo  $SiO_2$ , dolomía  $CaMg(CO_3)_2$ , carbonato cálcico  $CaCO_3$ , cincita  $ZnO$ , caolín  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , estroncianita  $SrCO_3$ , alúmina  $Al_2O_3$ , fosfato de calcio  $Ca_3(PO_4)_2$ , un compuesto de circonio seleccionado de entre circonia  $ZrO_2$  o silicato de circonio  $ZrSiO_4$  y un feldespato alcalino seleccionado de entre albita  $NaAlSi_3O_8$  y anortita  $CaAl_2Si_2O_8$ , o cualquier combinación de los mismos, a una temperatura de entre 1400 °C y 1550 °C y fritar;
- 35 b) molturar la frita obtenida en la etapa a) con caolín;
- c) conformar el producto obtenido en b);
- d) sinterizar el producto conformado en c) a temperaturas de entre 980 °C y 1280 °C.
- 40

La composición final del material expresada en términos de óxidos equivalentes es la siguiente:

- entre un 45 % y un 68 % de  $SiO_2$ ,
- entre un 15 % y un 27 % de  $Al_2O_3$ ,
- 45 entre un 4,5 % y un 13 % de  $CaO$ ,
- entre un 0 % y un 9 % de  $SrO$ ,
- entre un 1 % y un 5,5 % de  $Na_2O$ ,
- entre un 1 % y un 5 % de  $K_2O$ ,
- entre un 0 % y un 2 % de  $B_2O_3$ ,
- 50 entre un 0 % y un 14 % de  $ZrO_2$ ,
- y entre un 0% y un 5 % de  $MgO$ ,  $BaO$  y  $ZnO$ .

En una realización preferida, el porcentaje de la frita obtenida en la etapa a) es de entre 70 % y 96 % en peso en la etapa b).

55

En otra realización preferida, el porcentaje de caolín es de entre 4 % y 15 % en peso en la etapa b).

El producto obtenido en la etapa b) se puede secar por atomización o combinando procesos de filtro prensa y secadero.

60



La etapa c) de conformado del producto obtenido en la etapa b) se puede llevar a cabo por prensado uniaxial, prensado isoestático, extrudido de cuerpos cerámicos.

Preferiblemente, la etapa c) de conformado del producto obtenido en b) se lleva a cabo para obtener el material vitrocerámico de la invención en forma de baldosa o en forma de esmalte.

Cuando se quiere conformar el producto obtenido en la etapa b) en forma de esmalte recubriendo un producto cerámico, el material vitrocerámico de la invención se puede depositar directamente sobre un producto cerámico como es un gres porcelánico o un gres porcelánico recubierto por un engobe.

10

Cualquier técnica conocida por un experto en la materia serviría para depositar el esmalte constituido por el material vitrocerámico de la invención, preferiblemente se utilizan técnicas estándar de pulverizado en spray o por deposición de esmalte con forma de campana.

15 La etapa d) de sinterización del producto conformado en la etapa c) se puede llevar a cabo en un horno continuo o discontinuo, preferiblemente se lleva a cabo en un horno de rodillos monocanal rápido.

Preferiblemente la etapa d) de sinterización del producto conformado en la etapa c) se lleva a cabo a temperaturas de entre 1100 °C y 1220 °C.

20

La etapa d) de sinterización se puede llevar a cabo mediante ciclos rápidos de sinterización a velocidades de calentamiento o enfriamiento de entre 30 y 55 °C/min proporcionando un importante ahorro energético. Los ciclos de sinterización rápidos representan una ventaja sobre los ciclos de sinterización convencionales de los materiales vitrocerámicos con velocidades de calentamiento inferiores a 5 °C/min y periodos isoterms a temperaturas intermedias para favorecer la cristalización, como por ejemplo mantener a 900 °C 4 horas durante la rampa de calentamiento. En una realización preferida, el procedimiento de la invención está caracterizado porque comprende una etapa adicional e), tras la etapa d) de sinterización, de rectificado y pulido con abrasivos. Preferiblemente, los abrasivos se seleccionan de la lista que comprende diamante, carburo de silicio o magnesita. Mediante esta etapa e) se obtienen superficies del material vitrocerámico de la invención con reflejo especular de interés para la decoración.

30

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de los materiales vitrocerámicos de la invención para la fabricación de productos cerámicos industriales, estructurales u ornamentales como se define en la reivindicación 21. En la presente invención, la expresión "productos cerámicos industriales, estructurales u ornamentales" se entiende como una pieza cerámica que permite formar o recubrir una superficie, ya sea horizontal o vertical, interior o exterior, recta o curva que se emplea como elemento que forma parte de una estructura o que se emplea como motivo decorativo y en su producción se emplean medios industriales. En una realización preferida, se refiere al uso del material vitrocerámico de la invención para la fabricación de baldosas o esmaltes de baldosas con aplicaciones en suelos, paredes y fachadas.

40 Los materiales vitrocerámicos conformados en forma de baldosas presentan una densidad de entre 2,4 y 2,8 Kgm<sup>-3</sup> y porosidad cerrada.

En la presente invención se entiende como "porosidad cerrada" la porosidad que es impermeable al agua en ebullición. Se trata de porosidad que está en el interior de un cuerpo cerámico.

45

La disminución del porcentaje de porosidad del material vitrocerámico de la presente invención se logra mediante la adición de un fundente en forma de minerales de feldespato o de una frita de mayor fundencia en porcentajes de hasta un 30 % en peso. La disminución de la porosidad da una mejora de la resistencia a las manchas que se producen en la superficie del material vitrocerámico de la invención llegándose a comportar como un material vitrocerámico con superficie esmaltada.

50

El esmalte vitrocerámico se conforma sobre un "substrato o soporte" cerámico que opcionalmente puede estar previamente recubierto con una capa de engobe. Los espesores de los esmaltes vitrocerámicos se encuentran entre 50 y 1000 µm.

55

En otra realización preferida, se refiere al uso del material vitrocerámico de la invención para la fabricación de azulejos para pavimentos y revestimientos y tejas.

En otra realización preferida, se refiere al uso del material vitrocerámico de la invención para la fabricación de piezas cerámicas de electrodomésticos.

60

En otra realización preferida, se refiere al uso del material vitrocerámico de la invención para la fabricación de piezas cerámicas para bisutería y joyería.

- 5 En otra realización preferida, se refiere al uso del material vitrocerámico de la invención para la fabricación de sanitarios y mobiliario.

En otra realización preferida, se refiere al uso del material vitrocerámico de la invención para la fabricación de vajillas.

10

El último aspecto de la invención se refiere al uso del material vitrocerámico de la invención como aislante térmico como se define en la reivindicación 23. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 20 FIG. 1 Difractograma de polvo de rayos X de la muestra del ejemplo 1 sinterizada a 1100 °C. A1: Albita; S: Sílice tetragonal, Zt: Circonia tetragonal.  
 FIG. 2. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente con HF de la muestra del ejemplo 1 sinterizada a 1100 °C, donde se muestran las microcristalizaciones de albita (1) y una región con nanopartículas (2).
- 25 FIG. 3. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente con HF de la muestra del ejemplo 1 sinterizada a 1100 °C, donde se muestran las microcristalizaciones de albita (1) y una región con  
 FIG. 4. Figura esquemática de las cristalizaciones presentes en las micrografías de la muestra del ejemplo 1 sinterizada a 1100 °C donde se diferencian los microcristales de albita (1) y la región con nanopartículas que los  
 30 separa (2). FIG. 5. Difractograma de polvo de rayos X de las muestras del ejemplo 2. A1: Albita; Zc: Circonia (cúbico); Zo: Circonia (ortorrómbico); Zm: Circonia (monoclínico); ZSt: Circón tetragonal; S: Sílice tetragonal.  
 FIG. 6. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente con HF de las muestras del ejemplo 1 sinterizadas a 1220 °C con 4 % (figura 6a) y 10 % de Circón (figura 6b), donde se muestran las microcristalizaciones de albita (1) y la región con nanopartículas (2), de circonia (3) y de circón (4).
- 35 FIG. 7: Figuras esquemáticas de las cristalizaciones observadas en las micrografías del ejemplo 2 sinterizadas a 1220 °C con el 4 % de Zr y el 10 % Zr (figura 7a y 7b respectivamente). En la figura 7a se muestran los microcristales de albita (1), la región con nanopartículas que separa los cristales (2) y los cristales de circón (4) y circonia (3). En la figura 7b se muestra la zona  
 4 que es la que corresponde a las zonas 1 y 2 de la figura 7a, los cristales de circón (4) y/o circonia (3) y los poros  
 40 (5). FIG. 8. Difractograma de polvo de rayos X de la muestra del ejemplo 3. A1: Albita; A2: Anortita; Zt: Circonia (tetragonal); Zm: Circonia (monoclínico); ZSt: Circón tetragonal;  
 FIG. 9. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente con HF de la muestra del ejemplo 3, que muestra las cristalizaciones de anortita (7) y la región con nanopartículas (8),  
 cristalizaciones de circonia (3) y de circón (4).
- 45 FIG. 10: Figura esquemática de las cristalizaciones presentes en las micrografías de la muestra del ejemplo 3 donde se diferencian los microcristales de anortita (7), la región con nanopartículas (8) y las cristalizaciones circón (4) y circonia (3).  
 FIG. 11: Difractograma de rayos X de las muestras del ejemplo 4. A1: Albita; A2: Anortita; S: Sílice tetragonal; Zt: Circonia tetragonal; Zm: Circonia monoclínico.
- 50 FIG. 12. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente con HF de las mezclas sinterizadas del ejemplo 4 con un 90 % - 10 % (mezcla 1, figura 12a), un 50 % - 50 % (mezcla 2, figura 12b) y 10 % - 90 % (mezcla 3, figura 12c) de las fritas obtenidas en el ejemplo 1 y 3 respectivamente. Asimismo, se observan las figuras esquemáticas que muestran cada tipo de cristalización presente en la microestructura de las  
 55 mezclas sinterizadas del ejemplo 4 para la mezcla 1 (figura 12d), mezcla 2 (figura 12e) y mezcla 3 (figura 12f), donde los números representan: (6) fase 1 y 2 del ejemplo 1; (9) fase 7 y 8 del ejemplo 3; (4) circón; (5) poro; (10) cuarzo.  
 FIG. 13: Difractograma de rayos X de las muestras del ejemplo 5. M: Mullita; A1: Albita; S: Sílice tetragonal; A3: Alúmina. FIG. 14. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente con HF de las muestras del ejemplo 5 que muestran las cristalizaciones de mullita (11) y nanocristalizaciones (12),  
 60 cristalizaciones

de albita (1) y de circonia (3) y de circón (4), y la fase vítrea (13).

FIG. 15: Difractograma de rayos X del esmalte mate convencional comparativo del ejemplo 7. A1: Albita; A2: Anortita; Q: Cuarzo; ZSt: Circón tetragonal.

FIG. 16: Micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente con HF de las muestras del esmalte mate convencional comparativo sobre soporte del ejemplo 7, donde se muestran las cristalizaciones

de anortita (7) y fase vítrea (13), cristalizaciones de circonia (3) y de circón (4), de cuarzo (10) y poros (5).

FIG. 17: Fotografías realizadas con la termocámara (imagen real (a y b) y de infrarrojos (c, d y e) que muestran el experimento de test ciego realizado con las baldosas convencional (14) y de anortita (15). Los puntos 16 y 17 muestran la temperatura inicial a la que está cada baldosa que es 12 °C en ambos casos. Los puntos 18 y 19 muestran

la temperatura a la que se encuentra cada pie en el momento de pisar las baldosas, que es 28,3 °C en ambos pies. Los puntos 21 y 22 muestran las temperaturas de las huellas dejadas por los pies en las baldosas convencional (14) y de anortita (15) tras pisarlas durante 5 segundos, y que son 15,8 °C y 13,8 °C respectivamente.

FIG. 18: Fotografías realizadas con la termocámara (imagen real (a y b) y de infrarrojos (c, d y e) que muestran el experimento de test ciego realizado con las baldosas convencional (14) y de albita (22). Los puntos 23 y 24 muestran la temperatura inicial a la que está cada baldosa que es 11 °C y 12 °C respectivamente. Los puntos 25 y 26 muestran la temperatura a la que se encuentra cada pie en el momento de pisar las baldosas, que es 28,3 °C en ambos pies. Los puntos 27 y 28 muestran las temperaturas de las huellas dejadas por los pies en las baldosas convencional (14) y de anortita (15) tras pisarlas durante 5 segundos, y que son 14,6 °C y 13,1 °C respectivamente.

## EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores.

### Ejemplo 1. Material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase albita.

Se empleó la siguiente formulación expresada en porcentaje en peso de óxidos equivalentes respecto al total para obtener el material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase albita recogida en la Tabla 1.

Tabla 1: Porcentajes en peso expresados en términos de óxidos equivalentes de la composición de material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase albita.

Óxidos equivalentes	% en peso
SiO <sub>2</sub>	54,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,63
CaO	7,73
SrO	7,20
Na <sub>2</sub> O	2,14
K <sub>2</sub> O	1,44
ZrO <sub>2</sub>	1,24
Otros*	2,96

\*Otros: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, BaO, ZnO, siendo el porcentaje en peso de cada uno de ellos inferior al 1 %.

En una primera etapa se realizó la fusión de las materias primas homogeneizadas con la siguiente composición descrita en % en peso en la Tabla 2 y en % en peso expresado en término de óxidos equivalentes en la Tabla 3.

Tabla 2: Materias primas en % en peso empleadas para la obtención en la etapa a) de una frita para un material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase albita.

Materias primas	% en peso
Feldespató potásico	6,96
Cuarzo	19,12
Dolomita	3,63
Carbonato Cálcico	10,98
Caolín	6,86
Feldespató sódico	28,04
Alúmina calcinada	9,32
Carbonato de estroncio	10,69
Harina de circonio	1,96

Otros**	2,45
**Otros: Ácido bórico, ZnO, Fosfato bicálcico, siendo el porcentaje en peso de cada uno de ellos inferior al 1 %.	

Tabla 3: Porcentaje en peso expresado en términos de óxidos equivalentes de la frita obtenida en la etapa a) para un material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase albita.

Óxidos equivalentes	% en peso
SiO <sub>2</sub>	54,54
ZrO <sub>2</sub>	1,43
SrO	8,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,56
CaO	8,90
Na <sub>2</sub> O	2,47
K <sub>2</sub> O	1,46
Otros***	3,32
***Otros: B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, BaO, ZnO, siendo el porcentaje en peso de cada uno de ellos inferior al 1 %.	

5 La fusión se llevó a cabo en un horno de fusión industrial a temperaturas comprendidas entre 1450 °C y 1500 °C. Una vez realizada la fusión se procedió al enfriamiento del vidrio fundido empleando agua mediante un proceso de enfriamiento súbito para obtener la frita. Por el término "frita" se entiende un material vítreo obtenido a partir de la fusión a temperaturas elevadas, generalmente más de 1400 °C, y un enfriamiento rápido generalmente sobre agua, o con aire.

10

A continuación, se molturó la frita en suspensión acuosa junto con una arcilla caolinítica en la etapa b). El caolín empleado posee la composición expresada en la Tabla 4. La mezcla molturada presentaba una relación de 90 % en peso de la frita y 10 % en peso de caolín. La suspensión acuosa estaba formada por un 63 % en peso de la mezcla obtenida con un 37 % en peso de agua. Se añadieron dos aditivos carboximetilcelulosa y tripolifosfato sódico, sobre la suspensión acuosa en un exceso respecto del contenido en sólidos del 0,2 % en peso cada uno. La molturación se realizó en un molino rápido de bolas de alúmina durante 20 minutos hasta obtener una barbotina caracterizada por presentar un rechazo inferior al 6 % en una malla de 63 µm, obteniendo el material final en forma de barbotina acuosa.

20 Tabla 4: Composición expresada en términos de óxidos equivalentes de la arcilla caolín empleada en la etapa b) para preparar un material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase albita.

Óxidos equivalentes	% en peso
SiO <sub>2</sub>	48,60
TiO <sub>2</sub>	0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,02
K <sub>2</sub> O	1,06
Perdidas de peso en ignición	8,0
<b>Otros****</b>	<b>4,42</b>
****Otros: B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, BaO, ZnO siendo el porcentaje en peso de cada uno de ellos inferior al 1 %.	

El material resultante de la molturación se secó en estufa a 60 °C durante 8 horas hasta obtener un polvo apto para ser sometido a un proceso de conformado mediante prensado en forma de discos con unas dimensiones de 6 cm de diámetro y 12 mm de espesor. La presión de prensado empleada en la etapa de conformado fue de 400 Kg·cm<sup>-2</sup>. Los discos obtenidos en la etapa de conformado se sometieron a una cocción en un horno de rodillos monocanal en un ciclo de 90 minutos y manteniendo la temperatura máxima de 1100 °C durante 6 min.

En la FIG. 1, se muestran los difractogramas de polvo de rayos X del material vitrocerámico sinterizado a 1100 °C descrito en este ejemplo donde se identificaron los picos correspondientes a las siguientes cristalizaciones: A1: Albita; S: Sílice tetragonal.

A partir de este espectro se obtuvo el porcentaje de fase vítrea del material vitrocerámico. La relación α es para esta composición de 0,886 siendo muy favorable para obtener una alta cristalización de fase albita y estar libre de fases cristalinas de mayor conductividad.

35

La FIG. 2 muestra las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y

tacada químicamente con HF al 5 % en volumen del material descrito en este ejemplo 1 sinterizada a 1100 °C con una velocidad de calentamiento de 30 °C/min y un tiempo de permanencia a la máxima temperatura de 6 minutos.

En estas micrografías se observan cristales micrométricos de albita (1) con morfologías elongadas y tamaños entre 5 300 nm y 1500 nm para el diámetro menor y entre 3 y 8 µm para el diámetro mayor. Estos microcristales se encuentran separados entre sí por regiones con nanocristales (2) de diámetros comprendidos entre 40 y 80 nm y fase vítrea señalada como los huecos que quedan entre los nanocristales.

La FIG. 3 se presentan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente con HF al 5 % vol del material descrito en el ejemplo 1 sinterizada a 1220°C con una 10 velocidad de calentamiento de 30 °C/min y un tiempo de permanencia a la máxima temperatura de 6 minutos. Se observa la misma microestructura, donde los cristales de albita (1) han reducido ligeramente su tamaño de diámetro mayor respecto al material vitrocerámico sinterizada a 1100 °C, debido al aumento de temperatura, y también se encuentran separados por una región con nanocristales de tamaño entre 40 y 80 nm (2) y restos de fase vítrea. Esta 15 microestructura mantiene los valores de conductividad térmica y aumenta los valores de módulo de resistencia mecánica.

En la FIG. 4 se muestra un esquema de las diferentes estructuras observadas en las micrografías de la FIG 2, donde se distinguen los microcristales de albita (1) y la región con nanocristales que los separa (2). 20

Como resultado de la etapa de sinterización se obtuvo un material vitrocerámico con las siguientes propiedades recogidas en la Tabla 5. El material vitrocerámico presenta una conductividad térmica comparable a la de la piel humana y en el rango de materiales como la madera. Estas propiedades representan una ventaja para la obtención de productos cerámicos con valores de factor de calidad térmico similares a los correspondientes a la piel humana. 25

Tabla 5: Principales propiedades para el material vitrocerámico conformado como recubrimiento sinterizado a diferentes temperaturas.

Temperatura máxima de sinterización (°C)	1100	1220
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	2,63	2,64
Coefficiente de dilatación térmica (°C <sup>-1</sup> )	53,32	53,32
Módulo de resistencia mecánica a la flexión (MPas)	52	71
Coefficiente de blancura (L*)	87,7	91,1
Conductividad térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,31	0,29
Factor de calidez térmica (FCT)	0,45	0,47
Porcentaje de fase vítrea (%)	7,2	6,8

La densidad del material se calculó mediante el método de Arquímedes. 30

El coeficiente de dilatación térmica se midió en el intervalo de temperaturas de 30 a 500 °C usando un dilatómetro DIL 801L de Bahr.

El módulo de resistencia mecánica a la flexión (MOR) se obtuvo mediante la configuración de tres puntos de flexión 35 usando un equipo Instron 4411 Testing machine (Series IX, Boston, MA), equipado con 2 kN.

El coeficiente de blancura (L\*) se midió con un colorímetro Coloreye XTH.

La conductividad térmica se midió mediante un dispositivo DTC-25 de TA Instrument utilizando el método de flujo de calor controlado. 40

El Factor de Calidez Térmica se calculó a partir de la fórmula descrita anteriormente tomando el valor obtenido en la curva de enfriamiento a 50 s, y los valores de los materiales de calibración (Vespel y Acero STM) a los mismos segundos. 45

El porcentaje de fase vítrea se obtiene a partir del espectro de difracción de rayos X, mediante la sustracción de la fase cristalina al espectro total, en el intervalo de  $2\theta = 10 - 70$ , a partir del cálculo de áreas.

El material vitrocerámico obtenido presenta un valor de conductividad térmica similar (incluso inferior) al promedio de la piel humana. 50

El material obtenido presenta un elevado valor de blancura para un porcentaje de circón en la composición final de

tan sólo 1,46 % en peso que se corresponde con un 2 % en peso de circón añadido en la frita.

El material vitrocerámico presenta un módulo de rotura a la flexión elevado, por encima del valor de un material de gres porcelánico empleado como baldosa cerámica (resistencia a la rotura en flexión superior a 25 MPas).

5

**Ejemplo 2: Material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase albita y cristales con diferentes porcentajes de ZrSiO<sub>4</sub> en la frita.**

La formulación descrita en la Tabla 6 expresada en porcentaje en peso expresado en términos de óxidos equivalentes respecto al total del material vitrocerámico se empleó para obtener el material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase albita y diferentes porcentajes en peso de ZrSiO<sub>4</sub> añadido en la frita.

Tabla 6: Composiciones en % en peso expresadas en términos de óxidos equivalentes respecto al total del material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase albita y diferentes % en peso de ZrSiO<sub>4</sub> añadido en la frita.

% de ZrSiO <sub>4</sub> añadido en la frita	0	2	4	6	8	10
% de óxidos equivalentes						
SiO <sub>2</sub>	54,90	54,62	54,15	53,78	53,40	53,05
ZrO <sub>2</sub>	0	1,30	2,55	3,75	4,90	6,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,10	21,59	21,35	20,98	20,63	20,29
CaO	9,10	8,13	7,94	7,77	7,62	7,46
SrO	8,50	7,57	7,40	7,25	7,10	6,95
Na <sub>2</sub> O	2,50	2,25	2,18	2,13	2,09	2,04
K <sub>2</sub> O	1,50	1,45	1,41	1,38	1,36	1,34
Otros*	3,33	3,08	3,01	2,98	2,91	2,86

Otros\*: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, BaO, ZnO, siendo el porcentaje en peso de cada uno de ellos inferior al 1 %.

15

De forma similar al ejemplo 1 se llevó a cabo la fusión de las materias primas, esta vez en un horno de crisolera.

En función del % en peso de ZrSiO<sub>4</sub> añadido en la frita y para muestras sinterizadas a 1220 °C se obtienen los valores de coeficiente de blancura, conductividad térmica y proporción de fase vítrea recogidos en la Tabla 7.

20

Tabla 7: Valores de coeficiente de blancura, conductividad térmica y proporción de fase vítrea en el material vitrocerámicos con fase principal de albita con diferentes % en peso de ZrSiO<sub>4</sub> añadido en la frita.

% ZrSiO <sub>4</sub> añadido en la frita	Coeficiente de blancura (L*)	Conductividad térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Fase vítrea (%)
0	86,3	0,55	84,90
2	87,9	0,31	93,15
4	90,1	0,44	82,90
6	91,4	0,45	82,48
8	91,5	0,33	83,07
10	92,3	0,35	88,04

En la FIG. 5 se observan los difractogramas de polvo de rayos X de materiales vitrocerámicos descritos en este ejemplo que han sido identificados con las siguientes fases cristalinas. A1: Albita; Zc: Circonia (cúbico); Zo: Circonia (ortorrómbico); Zm: Circonia (monoclínico); ZSt: Circón tetragonal; S: Sílice tetragonal. Se observó que a medida que aumentaba la proporción de Circonio en la formulación de la frita, las fases cristalinas de circón tetragonal (ZSt) aumentaron seguramente debido a la saturación del catión Zr<sup>4+</sup> en la fase vítrea que produce la desvitrificación de la misma.

30

La FIG. 6 muestra las micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente con HF 5 % vol. de los materiales vitrocerámicos descritos en este ejemplo con contenidos de Circonio del 4 % (FIG. 6a) y 10 % (FIG.6b)). Como se puede observar, para bajas cantidades de zirconio las cristalizaciones son de menor tamaño (3) y se distribuyen homogéneamente a lo largo de la micro-nanoestructura (2), preferentemente en las interfases de los cristales. Sin embargo, para concentraciones de Circón más altas, se produjeron cristalizaciones en forma Circón (4), que tiene tamaños de 200 – 500 nm, formándose aglomeraciones en algunas regiones.

35

La FIG. 7 muestra las imágenes esquemáticas de las cristalizaciones observadas en las micrografías con adición de ZrSiO<sub>4</sub> en la frita del 4 % en peso (FIG. 7a) y el 10 % (FIG. 7b)). En la figura 7a) se muestran los microcristales de

40



albita (1), separados entre sí por una región de nanopartículas (2) y los cristales de ZrO<sub>2</sub> (3) y Circón (4). En la figura 7b) se muestra una zona (6) que corresponde a microestructura mostrada esquemáticamente en la figura 7a) considerada como un conjunto para poder definir los cristales de circón (4) y de circonia (3) y los poros formados (5).

5 Por tanto, la adición de un porcentaje ZrSiO<sub>4</sub> en la frita del 2 % en peso, resulta ventajosa por favorecer los procesos de cristalización de las fases cristalinas de feldespato tipo albita que resulta en una disminución de la conductividad térmica. A medida que se añade más circón en la composición, aumenta la cantidad de cristales de circón, que en cantidades altas también disminuye la conductividad térmica de los materiales vitrocerámicos.

**10 Ejemplo 3: Material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase anortita.**

Para obtener el material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase anortita se empleó la siguiente formulación descrita en la Tabla 8 expresada en porcentaje en peso de óxidos equivalentes respecto al total del material vitrocerámico:

15

Tabla 8: Porcentaje en peso expresado en términos de óxidos equivalentes de la composición de material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase anortita.

Óxidos equivalentes	% en peso
SiO <sub>2</sub>	47,99
ZrO <sub>2</sub>	7,31
SrO	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,42
CaO	11,82
Na <sub>2</sub> O	4,58
K <sub>2</sub> O	1,65
ZnO	4,30
Otros*	0,94

\*Otros: TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, PbO siendo el porcentaje en peso de cada uno de ellos inferior al 1 %.

Se siguió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 para desarrollar los materiales vitrocerámicos sinterizados a 1220 °C con las propiedades recopiladas en la Tabla 9:

20

Tabla 9: Principales parámetros determinados para el material vitrocerámico con cristalizaciones principales de fase anortita.

Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	2,63
Coefficiente de dilatación térmica (°C <sup>-1</sup> )	65,3
Módulo de resistencia mecánica a la flexión (MPas)	84
Coefficiente de blancura (L*)	91,7
Conductividad térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,35
Factor de calidez térmica (FCT)	-4,8
Porcentaje de fase vítrea (%)	9,1

25 En la FIG. 8 se observa el difractograma de polvo de rayos X de la muestra descrita en este ejemplo donde se identificaron los picos correspondientes a las siguientes cristalizaciones: A1: Albita; A2: Anortita; Zt: Circonia tetragonal; Zm: Circonia monoclínica; ZSt: Circón tetragonal. De este difractograma se extrajo el porcentaje de cristalización de la muestra, que como se observa en la Tabla 9 es muy elevado. La relación α es para esta composición de 0,946 siendo muy favorable para obtener una alta cristalización de fase anortita y estar libre de fases cristalinas de mayor conductividad.

30

La FIG. 9 muestra las micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente con HF. En estas micrografías se observaron los cristales de anortita (7), además de una región con nanocristales (8) que se encuentra separando los cristales de mayor tamaño. Los microcristales de anortita que forman el material vitrocerámico de la invención presentan morfologías elongadas con diámetro menor de entre 200 nm y 500 nm y diámetro mayor de entre 5 μm y 30 μm. Asimismo, se observaron cristalizaciones de circonia (3) menores a 100 nm y de Circón (4) de tamaño entre 200 y 500 nm, colocados especialmente en las aristas de los cristales. La fase vítrea ha sido eliminada con el ataque químico, y como se observó es minoritaria, aunque mayor que la fase vítrea correspondiente al ejemplo 1, encontrándose únicamente en las interfases entre cristalizaciones.

40

La FIG. 10 muestra un esquema de las cristalizaciones presentes en las micrografías del material donde se

diferencian los microcristales de anortita (7), la región con nanocristales (8) y las cristalizaciones Circón (4) o circonia (3). El material vitrocerámico obtenido posee una blancura muy elevada. Asimismo, presenta valores de resistencia mecánica a la flexión muy elevados.

**5 Ejemplo 4: Materiales vitrocerámicos obtenidos por mezcla de fritas.**

Para obtener materiales vitrocerámicos con mezcla de fases anortita y albita se mezclaron las fritas de los ejemplos 1 y 3. La Tabla 10 representa los porcentajes en peso de las fritas de los ejemplos 1 y 3 utilizadas para preparar las mezclas 1 a 3. La Tabla 11 recoge las propiedades de los materiales sinterizados a 1100 °C.

10

Tabla 10: Composiciones en % en peso para el material vitrocerámico con mezclas de fases anortita y albita

Material de mezcla	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3
% en peso frita ejemplo 1	90	50	10
% en peso frita ejemplo 3	10	50	90

Tabla 11: Principales propiedades determinadas para el material vitrocerámico con mezclas de fases anortita y albita.

	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3
Coefficiente de dilatación térmica (°C <sup>-1</sup> )	53,95	57,71	61,96
Coefficiente de blancura (L*)	87,0	88,6	91,2
Conductividad térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,31	0,30	0,46
Porcentaje de fase vítrea (%)	9,0	4,7	12,1
Módulo de resistencia mecánica a la flexión (MPas)	52	110	84

15

En la FIG. 11 se observa el difractograma de rayos X de los materiales donde se identificaron las siguientes fases cristalinas: A1: Albita; A2: Anortita; S: Sílice tetragonal; Zt: Circonia tetragonal; Zm: Circonia monoclinica. Se observó que en el material de la mezcla 1 el espectro mayoritario es de cristales de albita con pequeña contribución de la fase de anortita. También se observó la presencia de sílice tetragonal y circonia tetragonal. A medida que aumentó la concentración de la frita del ejemplo 3 apareció una mayor contribución de la fase de anortita desapareciendo la circonia tetragonal y apareciendo la fase monoclinica. Esto es más pronunciado en la mezcla 3. En cuanto a la fase vítrea, se observó que aumenta cuando aumenta la cristalización de anortita, de acuerdo con los valores de conductividad que también aumenta para el caso de la mezcla 3.

20

25 En la FIG. 12 se observan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido donde se observan las diferentes mezclas: mezcla 3 (FIG. 12 a)), mezcla 2 (FIG. 12 b)) y mezcla 1(FIG. 12c)). Asimismo, se observan las figuras esquemáticas de los diferentes tipos de estructuras presentadas en las micrografías en las figuras 12 d), 12 e) y 12 f), respectivamente. En la FIG. 12 se observó a) una fase cristalina de albita (1) rodeada de una región de nanopartículas (2) de forma mayoritaria, que se define como la zona 6, y en algunas zonas aisladas aparecen regiones con cristales de fase cristalina anortita (7) con su región con nanopartículas (8) que se define como la zona 9, y se atribuye a que en las mezclas no se produce reacción entre las diferentes partículas de frita durante la sinterización.

30

La distribución de las microestructuras de la mezcla 3 se aprecia claramente en el esquema de la FIG 12 d). La relación entre las fases anortita y albita fue del 10 y el 90 % respectivamente en área. Asimismo se observan cristales de circón (4) y de circonia (3), de cuarzo (10) y poros de tamaños entre 1 - 20 µm (5).

35

La FIG. 12 e) muestra el esquema de la distribución de microestructuras correspondientes a una relación entre las fases anortita y albita del 45 y el 55 % respectivamente en área.

40

La FIG. 12 f) muestra el esquema de la distribución de microestructuras correspondientes a una relación entre las fases anortita y albita del 80 y 20 % respectivamente en área.

La preparación de mezclas permite el control de las propiedades finales deseadas, se pueden preparar mezclas con propiedades intermedias en algunos parámetros como son por ejemplo los coeficientes de dilatación térmica y blancura, mientras que en otras mezclas se producen mejoras en los valores de conductividad térmica y porcentajes de cristalización. Desde el punto de vista productivo obtener materiales vitrocerámicos con calidez térmica mediante la preparación de mezclas permite compensar desviaciones de composición durante su producción y ajustar parámetros en función de su aplicación.

45

50

**Ejemplo 5: Ejemplo comparativo de material vitrocerámico convencional con fase mullita.**

Como ejemplo comparativo se procedió a analizar las propiedades de un material vitrocerámico comparativo con fase mullita cuya composición se recoge en Tabla 12.

5

Tabla 12: Porcentaje en peso expresado en términos de óxidos equivalentes de la composición de material vitrocerámico convencional con mullita.

Óxidos equivalentes	% en peso
SiO <sub>2</sub>	43,70
B <sub>2</sub> O	3,50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,20
CaO	2,98
MgO	2,63
BaO	3,12
SrO	3,28
ZnO	2,14
Na <sub>2</sub> O	1,50
K <sub>2</sub> O	1,59
Otros*	0,21

\*Otros: ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> siendo el porcentaje en peso de cada uno de ellos inferior al 1 %.

Las materias primas utilizadas para la obtención de la fritada de este material con fase mullita, expresadas en porcentajes en peso, son las que se recogen en la Tabla 13. Las propiedades del material sinterizado se recopilan en la Tabla 14.

10

Tabla 13: Porcentaje en peso de materias primas empleadas para la composición de la fritada empleada es de obtención de material vitrocerámico convencional con fase mullita.

Materias primas	% en peso
Bórax pentahidratado	6,0
Ácido bórico	1,3
Cuarzo	39,3
Nitrato potásico	2,8
Óxido de cinc	1,8
Fosfato dicálcico	5,3
Alúmina	30,0
Carbonato de Bario	3,5
Carbonato de estroncio	4,6
Magnesita	5,4

15

Tabla 14: Principales propiedades determinadas para el material vitrocerámico convencional con fase mullita.

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2,70
Conductividad térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,77
Coefficiente de dilatación térmica (°C <sup>-1</sup> )	41,58
Factor de calidez térmica (FCT)	4,9
Porcentaje de fase vítrea (%)	35,0

En la FIG. 13 se observa el difractograma de polvo de rayos X de la muestra descrita en el ejemplo 5 donde se identificaron los picos correspondientes a las siguientes cristalizaciones: M: Mullita; A1: Albita; S: Sílice tetragonal; A3: Alúmina. De este difractograma se determinó el porcentaje de cristalización del material con fase mullita. Este porcentaje es claramente inferior a los observados en los materiales de los ejemplos 1, 2, 3 y 4. La relación  $\alpha$  es para esta composición de 1,870 siendo muy favorable para obtener una cristalización de fase mullita. La conductividad térmica de la fase mullita es 6 WK<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> y por tanto, no es deseable.

25

La FIG. 14 muestra las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido del material con fase mullita donde se distinguen diferentes cristalizaciones de microcristales: de mullita (11) y de albita (1) y una proporción importante de fase vítrea (13) interconectada que se encuentra rodeando las cristalizaciones y regiones aisladas de

nanocristales (12). No se observó la presencia de una región con nanocristales como frontera entre los microcristales.

Por tanto, el material con fase mullita presentado en este ejemplo no muestra calidez térmica y sus propiedades se alejan del producto de la invención.

**Ejemplo 6: Material vitrocerámico conformado como recubrimiento en forma de esmalte de un gres porcelánico.**

10 El material vitrocerámico obtenido en el ejemplo 1 se procesa en forma de esmalte cerámico sobre un gres porcelánico mediante la aplicación de esmalte en campana en una línea de esmaltado sobre un soporte compactado de gres porcelánico con una capa de engobe previamente depositada usando el mismo método de aplicación de esmalte en forma de campana.

15 Posteriormente, sobre la superficie de esmalte en verde se aplicó una paleta de tintas de impresión digitales con configuración de colores CMYBK con la ayuda de una maquina Kerajet. Seguidamente se sometió a una cocción estándar en un horno industrial a 1200 °C con un ciclo de frío a frío de 60 minutos.

Se prepararon recubrimientos en forma de esmaltes con diferentes espesores variando la velocidad de paso del soporte engobado por el flujo de la aplicación de esmalte en campana. En el sector de los azulejos se suelen identificar los esmaltes por el gramaje expresado como gramos de esmalte por m<sup>2</sup> de soporte. En la siguiente Tabla 15 se presentan los datos de conductividad térmica y FCT y rugosidad de los esmaltes sobre gres porcelánico con gramajes de 750 gm<sup>-2</sup> y 2500 gm<sup>-2</sup>.

25 Tabla 15: Valores de conductividad térmica, Factor de calidez térmica y rugosidad para el material vitrocerámico conformado como recubrimiento en forma de esmalte de un gres porcelánico con diferentes gramajes.

Gramaje (g.m <sup>-2</sup> )	750	2500
Conductividad térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,46	0,44
Factor de calidez térmica (FCT)	0,62	0,34
Rugosidad (µm)	8,9	8,4

Como se observa, al aplicar el material vitrocerámico sobre el gres porcelánico en forma de recubrimiento de esmalte, la conductividad térmica aumenta desde un valor obtenido en el ejemplo 1 de 0,31 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> hasta valores de 0,44 - 0,46 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. La conductividad térmica del soporte de gres porcelánico sin el esmalte se determinó como 0,7 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, por lo que al añadir un recubrimiento en forma de esmalte formado por el material vitrocerámico del ejemplo 1 se obtiene una reducción importante de la conductividad térmica de la baldosa cerámica que resulta ventajosa para su empleo como baldosas de revestimiento con calidez térmica.

35 Asimismo, el material vitrocerámico aplicado sobre gres porcelánico se sometió a diferentes temperaturas de sinterización. En la Tabla 16 se observan los datos de conductividad térmica y factor de calidez térmica FCT de los esmaltes sobre gres porcelánico sinterizadas a diferentes temperaturas en muflas de laboratorio.

40 Tabla 16: Valores de conductividad térmica y de Factor de calidez térmica para el material vitrocerámico conformado como recubrimiento en forma de esmalte de un gres porcelánico a diferentes temperaturas de sinterización.

Temperatura de sinterización (°C)	Conductividad térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Factor de calidez térmica (FCT)
1200	0,46	-0,9
1210	0,48	0,95
1220	0,46	0,45
1240	0,40	0,51
1250	0,38	0,66

**EJEMPLO 7: Ejemplo comparativo de un esmalte mate convencional aplicado sobre gres porcelánico.**

Un esmalte cerámico mate convencional presenta cristalizaciones de anortita en una proporción mucho menor que en el esmalte vitrocerámico de la presente invención debido a que presenta una fase vítrea superior al 20 %. Un esmalte mate convencional se obtiene a partir de una frita que cristaliza parcialmente en anortita y que se ha mezclado en una etapa con diferentes minerales como caolín, arcilla, nefelina, dolomita, circón, cuarzo y α-alúmina.

Las propiedades de este esmalte convencional como ejemplo comparativo sinterizada en un horno rápido industrial

de rodillos monocanal a 1200 °C con ciclo frío a frío de 60 minutos, se recopilan en la Tabla 17.

Tabla 17: Valores de conductividad térmica y porcentaje de fase vítrea de un esmalte mate convencional aplicado sobre gres porcelánico.

Conductividad térmica ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )	0,77
Porcentaje de fase vítrea (%)	26,3

5

En la FIG. 15 se muestra el difractograma de Rayos X del esmalte cerámico mate convencional, donde se distinguen las siguientes cristalizaciones: A1: Albita; A2: Anortita; Q: Cuarzo; ZSt: Circón tetragonal. A diferencia del material vitrocerámico de la invención el esmalte cerámico mate convencional presenta también una fase cristalina de cuarzo. El porcentaje de fase vítrea del 26,3 % se extrajo del difractograma, observándose que aumenta la fase vítrea respecto al material vitrocerámico obtenido en los ejemplos de material vitrocerámico de la presente invención, ejemplo 1, 2, 3, y 4.

10

La FIG. 16 muestra las micrografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie pulida y atacada químicamente con HF del esmalte mate convencional donde se observa que su microestructura está caracterizada por una percolación de la fase vítrea (13) que forma un continuo. También se observan las cristalizaciones de anortita (7) separada por la fase vítrea (13), y cristales de cuarzo (10), de circón (4) y poros (5). No se observan regiones con nanopartículas. La fase vítrea es notablemente mayor al 18 % y además se encuentra percolada, siendo de esta forma responsable del aumento de la conductividad térmica, por lo que no es un material adecuado para la aplicación de calidez térmica.

20

#### **EJEMPLO 8: EXPERIMENTO CIEGO.**

Se realizó un experimento ciego, en el que se evaluó la sensación de calidez experimentada por 10 personas elegidas al azar (5 mujeres y 5 hombres) de mediana edad. Se colocaron 3 piezas de baldosas con el mismo acabado final de producto en una habitación aclimatada a temperatura ambiente (valores entre 21,5 y 23 °C). El suelo de la habitación era de madera. Se enfriaron las piezas de baldosas a 10 °C y se colocaron sobre el suelo de madera. La determinación de la temperatura se realizó por medios termográficos.

25

Las tres piezas de las baldosas se describen a continuación:

30

1. Convencional (14): Esta baldosa se preparó con el esmalte mate convencional comparativo descrito en el ejemplo 7. El soporte utilizado fue un gres porcelánico de 1 cm de espesor.

2. Baldosa con fase cristalina principal de anortita (15): Esta baldosa se preparó como recubrimiento en forma de esmalte utilizando el material vitrocerámico del ejemplo 3. El soporte utilizado fue un gres porcelánico de 1 cm de espesor.

35

3. Baldosa con fase cristalina principal de albita (22): Esta baldosa se preparó como recubrimiento en forma de esmalte utilizando el material descrito en el ejemplo 1. El soporte utilizado fue un gres porcelánico de 1 cm de espesor.

El experimento consistió en hacer que cada individuo por separado se descalzase y pisara el suelo de madera durante 15 segundos, posteriormente debía pisar la baldosa 14 (convencional) que se encuentra a 10 °C durante 5 segundos y volver a pisar la madera durante otros 15 segundos. Este procedimiento se repitió con cada una de las baldosas (15 y 22) utilizando el mismo pie. Finalmente el individuo debía establecer cuál de las 3 baldosas le proporcionaba mayor sensación de calidez al contacto con el pie.

40

En un 100 % de los casos, los individuos contestaron que la baldosa que les proporcionaba mayor sensación de frío era la 14 (convencional). En un 80 % los individuos determinaron que la baldosa que mayor sensación de calidez térmica aportaba era la baldosa 22 (albita), y el 20 % restante determinó que era la 15 (anortita).

También se tomaron fotografías con una cámara de infrarrojo o termocámara, que toma imágenes reales y sus equivalentes con termografía de infrarrojos, durante el procedimiento, pisando simultáneamente ambas baldosas, con un pie la baldosa 14 y con el otro la baldosa 15 en primer lugar, y a continuación se procedió a hacer lo mismo con las baldosas 14 y 22 cambiadas de orden para evitar condicionamiento. De esta manera, las diferencias en sensación de calidez térmica entre baldosas se compararon con datos térmicos.

50

En la FIG. 17 y la FIG. 18 se observan de forma representativa las imágenes reales a) y b) y las fotografías tomadas con la termocámara c), d) y e) de los experimentos ciegos realizados a uno de los individuos.

La FIG. 17 muestra las diferencias entre la baldosa 14 y la baldosa 15, que inicialmente se encuentran a 11,8 y 12,4 °C (16 y 17) respectivamente. Ambos pies se encuentran a la misma temperatura, 28,2 y 28,4 °C (18 y 19). Tras los 5 segundos de pisar las dos baldosas con los dos pies se realizó la fotografía real y con infrarrojos donde se observa que la baldosa convencional (14) presenta una huella del pie con un mayor gradiente (20) de temperatura, 15,8 °C, que en el caso de la baldosa 15 (anortita), 13,8 °C (21). Esto significa que la baldosa 14 ha absorbido más calor del pie, debido a que su conductividad térmica es mayor, y por tanto hay mayor transmisión de calor, lo que se traduce en una mayor sensación de frío en el pie. Sin embargo, en la baldosa 15, el gradiente de temperatura ha sido menor (2 °C menor) (21), con lo cual la transmisión de calor del pie a la baldosa ha sido menor en esos 5 segundos, razón por la cual la sensación de calidez es mayor en esta baldosa.

10

Cuando se comparan la baldosa 14 y la baldosa 22 (FIG. 18), ocurre lo mismo. En este caso, la baldosa 22 está a una temperatura inicial de 11 °C (23), y la baldosa 14 de 12 °C (24). Los pies se encuentran a una temperatura de 31,6 y 31,8 °C (25 y 26) y el gradiente de temperatura al pisar la baldosa convencional 1 es 14,6 °C (27), 1,5 °C mayor que al pisar la baldosa 22, 13,1°C (28), por lo que también se produce una sensación de calidez mayor al pisar la baldosa 22 que la baldosa 14.

15

Como resultado y mediante el experimento ciego, se demuestra de forma estadística que los materiales diseñados con baja conductividad térmica, proporcionan una sensación subjetiva de calidez térmica mayor para los materiales de la presente invención.

20



## REIVINDICACIONES

1. Material vitrocerámico que muestra una sensación de calidez térmica, **caracterizado por que** tiene una conductividad térmica de entre 0,25 a 0,5  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  y que comprende
- 5
- microcristales y nanocristales de albita  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,
  - microcristales y nanocristales de anortita  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ;
  - y fase vítrea,
- 10 donde los microcristales están separados por una región formada por los nanocristales y la fase vítrea, donde dicha fase vítrea está en una proporción menor del 18 % con respecto al peso total del material vitrocerámico, donde los microcristales de albita tienen morfologías elongadas con un diámetro menor de entre 0,3  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$ , y un diámetro mayor de entre 1,5  $\mu\text{m}$  y 8  $\mu\text{m}$ ,
- 15 donde los microcristales de anortita presentan morfologías elongadas con un diámetro menor de entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 0,5  $\mu\text{m}$  y un diámetro mayor de entre 5  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$ ,
- y donde dicho material contiene al menos un porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de los siguientes óxidos equivalentes:
- 20 entre un 45 % y un 68 % de  $\text{SiO}_2$ ,  
entre un 15 % y un 27 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
entre un 4,5 % y un 13 % de  $\text{CaO}$ ,  
entre un 0 % y un 9 % de  $\text{SrO}$ ,  
entre un 1 % y un 5,5 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- 25 entre un 1 % y un 5 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  
entre un 0 % y un 2% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  
entre un 0 % y un 14 % de  $\text{ZrO}_2$ ,  
y entre un 0 % y un 5 % de  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$  y  $\text{ZnO}$ .
- 30 2. Material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxido equivalente de  $\text{SiO}_2$  es de entre un 49 % y un 60 %.
3. Material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el porcentaje en peso con respecto al material final expresada en términos de óxido equivalente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de entre
- 35 un 17 % y un 25 %.
4. Material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxido equivalente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de entre un 19 % y un 23 %.
- 40 5. Material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 1, donde el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxido equivalente de  $\text{CaO}$  es de entre un 6 % y un 12 %.
6. Material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxido equivalente de  $\text{CaO}$  es de entre un 7,5 % y un 11 %.
- 45 7. Material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 1, donde el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxido equivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$  es de entre un 1,5 % y un 4 %.
8. Material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxido equivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$  es de entre un 2 % y un 3,5 %.
- 50 9. Material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 1, donde el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxido equivalente de  $\text{K}_2\text{O}$  es de entre un 1,5 % y un 4 %.
- 55 10. Material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el porcentaje en peso con respecto al material final expresado en términos de óxido equivalente de  $\text{K}_2$  es de entre un 2 % y un 3 %.
11. Material vitrocerámico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde
- 60

## ES 2 645 656 T3

• comprende además cristales de circonia  $ZrO_2$  o cristales de silicato de circonio  $ZrSiO_4$ , donde dichos cristales están distribuidos a lo largo de la región de nanocristales y fase vítrea que separan los microcristales del material vitrocerámico,

5 y donde el material muestra una conductividad térmica de entre  $0,31$  a  $0,45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

12. Material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación anterior, donde los cristales de circonia  $ZrO_2$  pueden estar en forma cúbica, tetragonal o monoclinica.

10 13. Material vitrocerámico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, donde los cristales de circonia  $ZrO_2$  tienen un tamaño medio de entre  $50$  y  $200 \text{ nm}$ .

14. Material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 13, donde los cristales de silicato de circonio  $ZrSiO_4$  tienen un tamaño medio de entre  $200 \text{ nm}$  y  $500 \text{ nm}$ .

15

15. Material vitrocerámico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, donde el porcentaje en peso de los cristales de circonia  $ZrO_2$  o de los cristales de silicato de circonio  $ZrSiO_4$  expresado en términos en óxido equivalente con respecto al peso total del material vitrocerámico es de entre  $2 \%$  y  $14 \%$ .

20 16. Material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el porcentaje en peso de los cristales de circonia  $ZrO_2$  o de los cristales de silicato de circonio  $ZrSiO_4$  expresado en términos en óxido equivalente con respecto al peso total del material vitrocerámico es de entre  $2 \%$  y  $8 \%$ .

25 17. Procedimiento de producción del material vitrocerámico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que comprende las siguientes etapas:

a) fundir

30 • al menos un compuesto seleccionado de la lista que comprende sassolita  $H_3BO_3$ , cuarzo  $SiO_2$ , dolomía  $CaMg(CO_3)_2$ , carbonato cálcico  $CaCO_3$ , cincita  $ZnO$ , caolín  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , estroncianita  $SrCO_3$ , alúmina  $Al_2O_3$ , fosfato de calcio  $Ca_3(PO_4)_2$ , un compuesto de circonio seleccionado de entre circonia  $ZrO_2$  o silicato de circonio  $ZrSiO_4$ , un feldespato alcalino seleccionado de entre albita  $NaAlSi_3O_8$  y anortita  $CaAl_2Si_2O_8$ , o cualquier combinación de los mismos,

35

a una temperatura de entre  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ , y fritar;

a) molturar la frita obtenida en la etapa a) con el  $4 \%$  y el  $15 \%$  en peso de caolín;

b) formar el producto obtenido en b);

c) sinterizar el producto conformado en c) que tarda menos de  $120$  minutos a temperaturas de entre  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1280$

40  $^\circ\text{C}$ .

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior donde el porcentaje de la frita usada en la mezcla de molituración de la etapa b) está entre el  $70 \%$  y el  $96 \%$  en peso.

45 19. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18, donde la etapa d) de sinterización se lleva a cabo a temperaturas de entre  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ .

20. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, que comprende una etapa adicional e), tras la etapa de sinterización d), de rectificado y pulido con abrasivos.

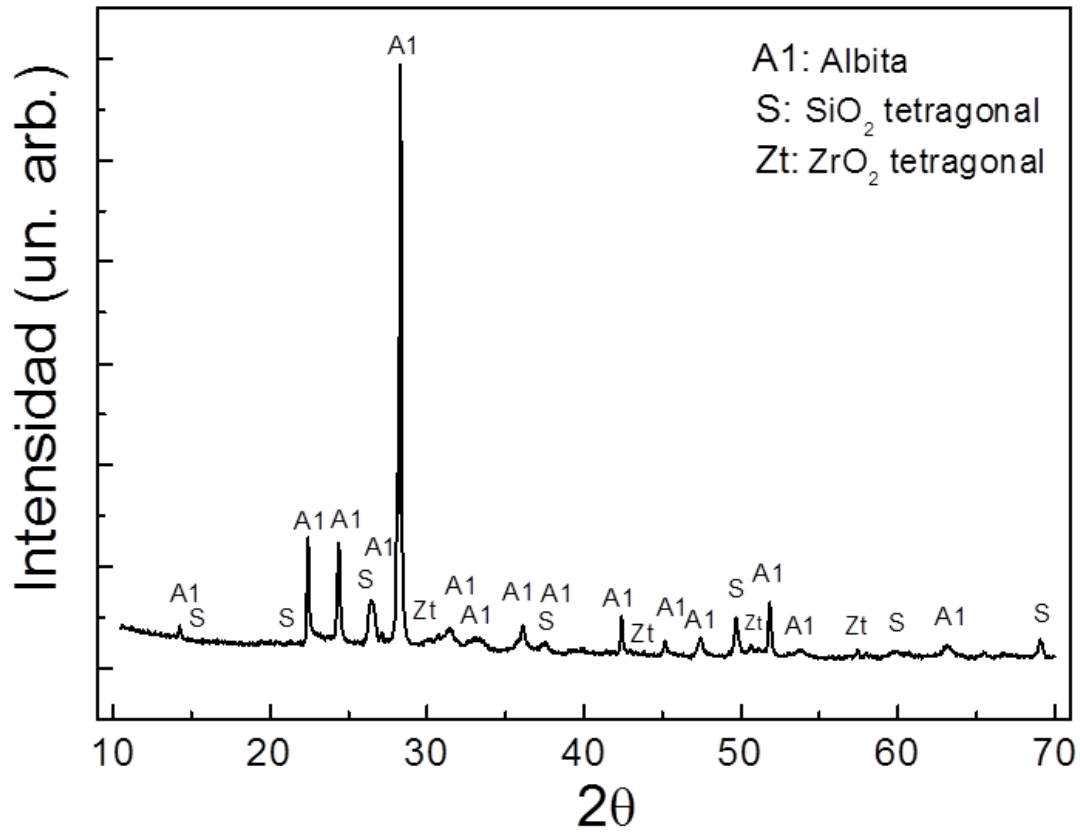
50

21. Uso del material vitrocerámico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, para la fabricación de productos cerámicos industriales, estructurales u ornamentales.

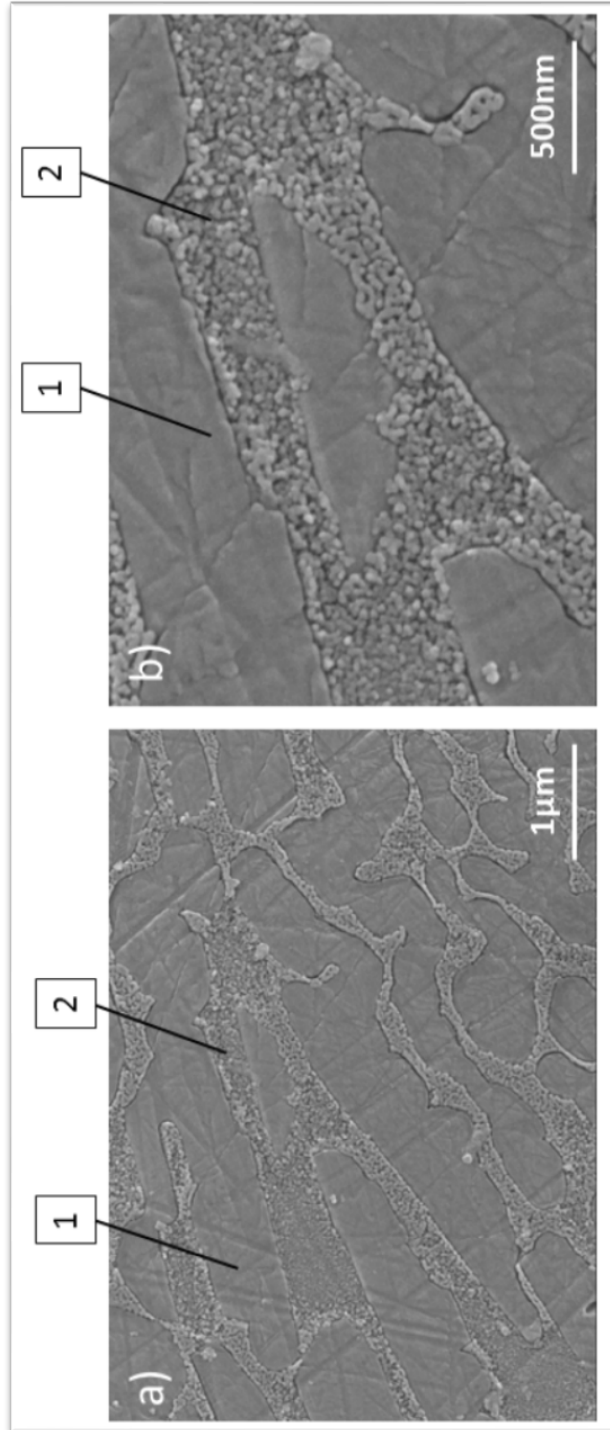
22. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, para la fabricación de baldosas o esmaltes de baldosas.

55

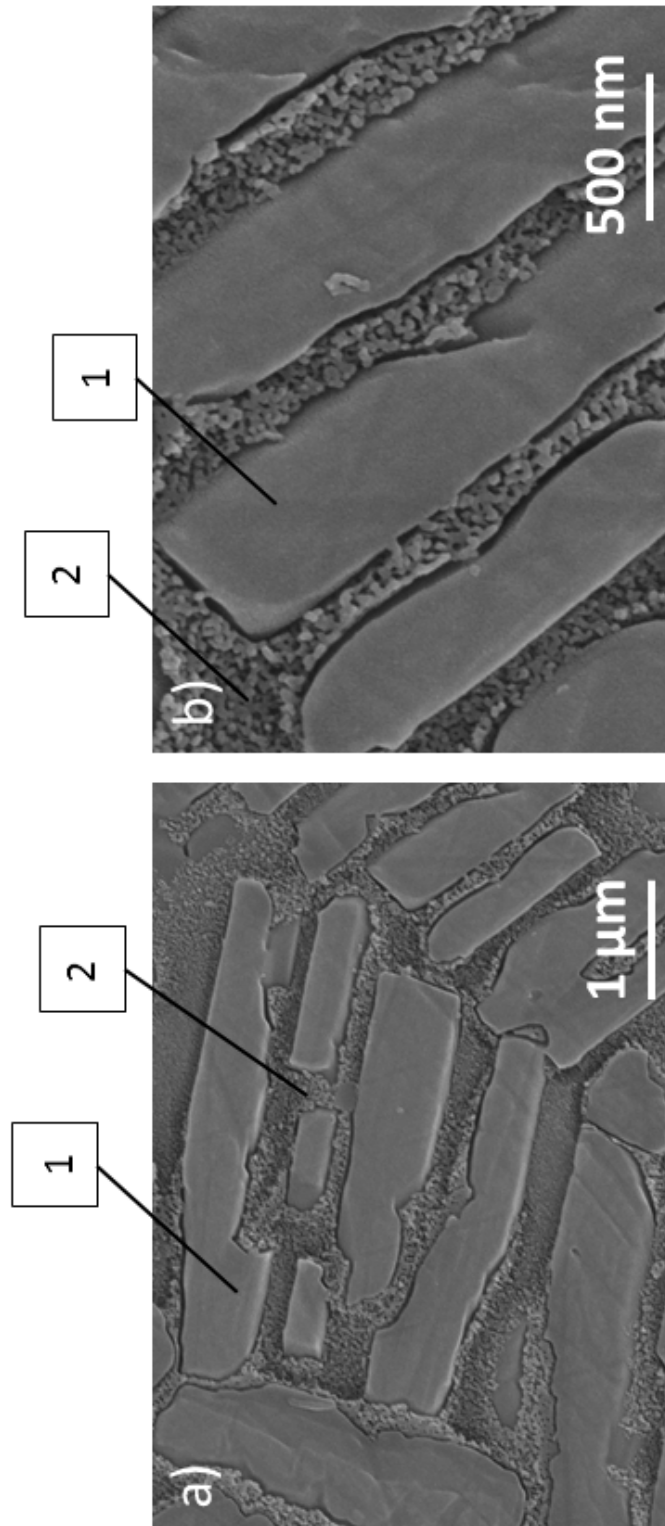
23. Uso del material vitrocerámico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 como aislante térmico.



**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**

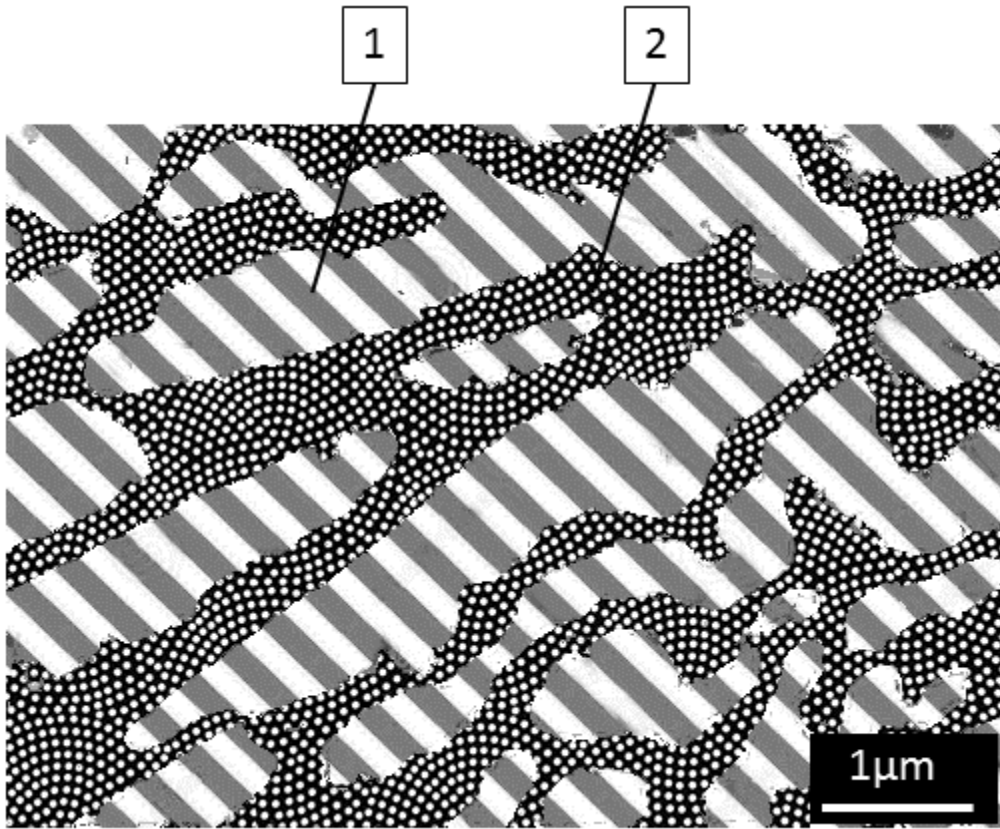


FIG. 4



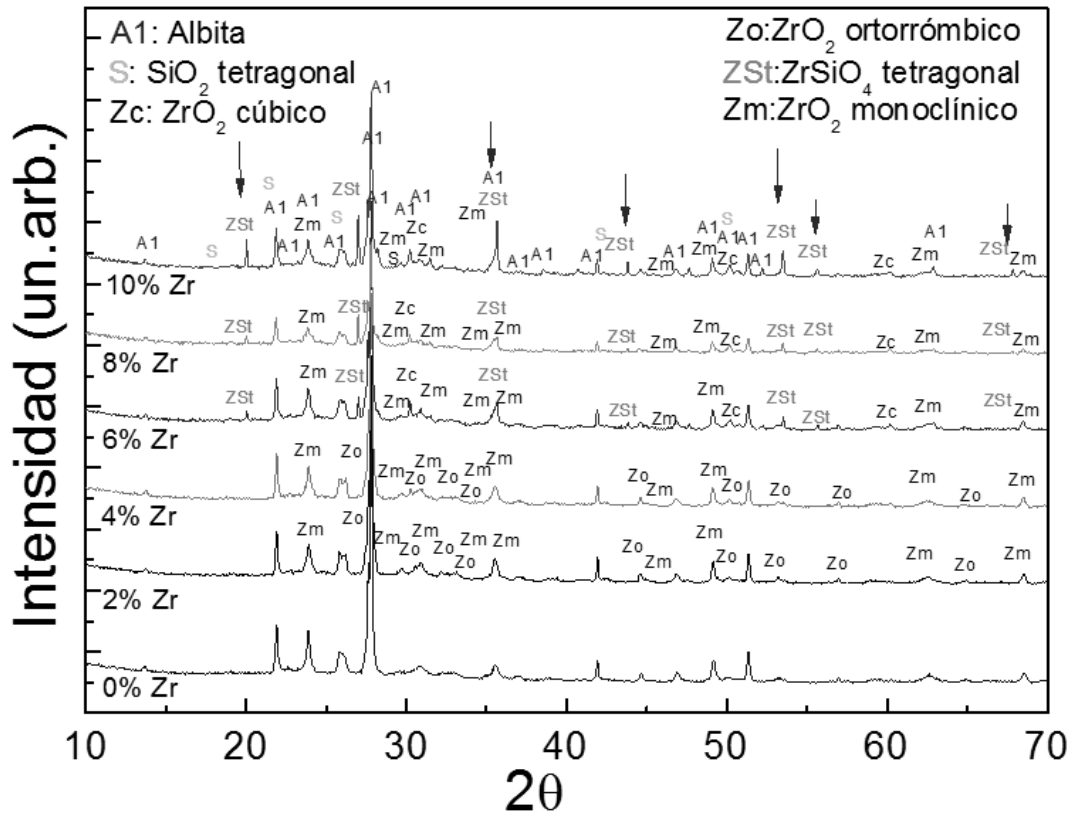
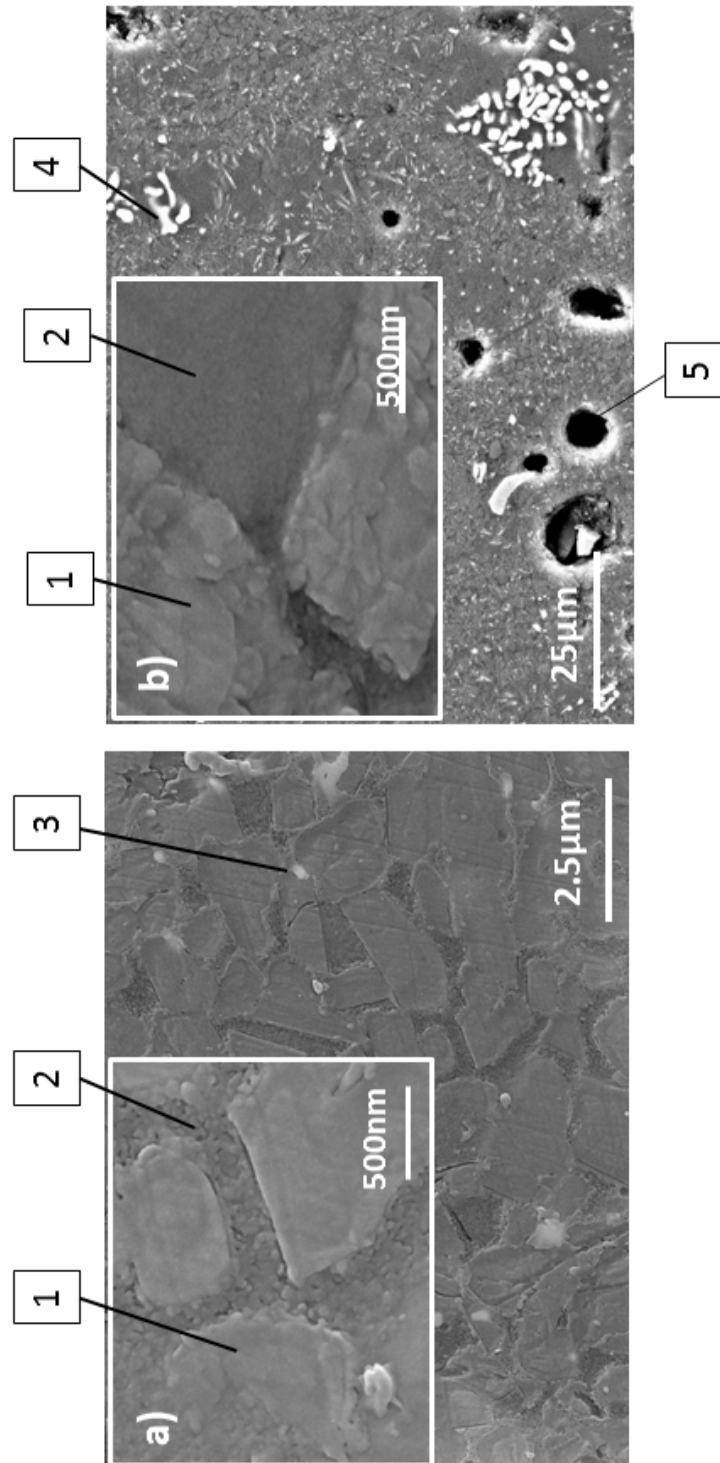
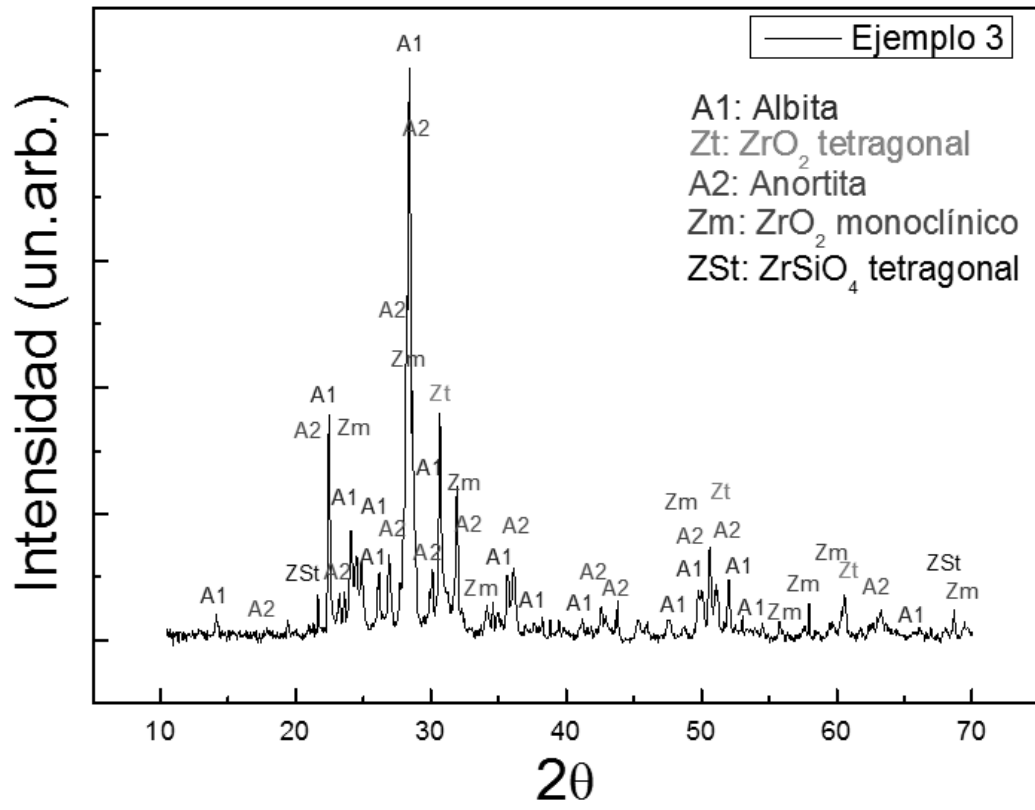


FIG. 5



**FIG. 6**



**FIG. 7**

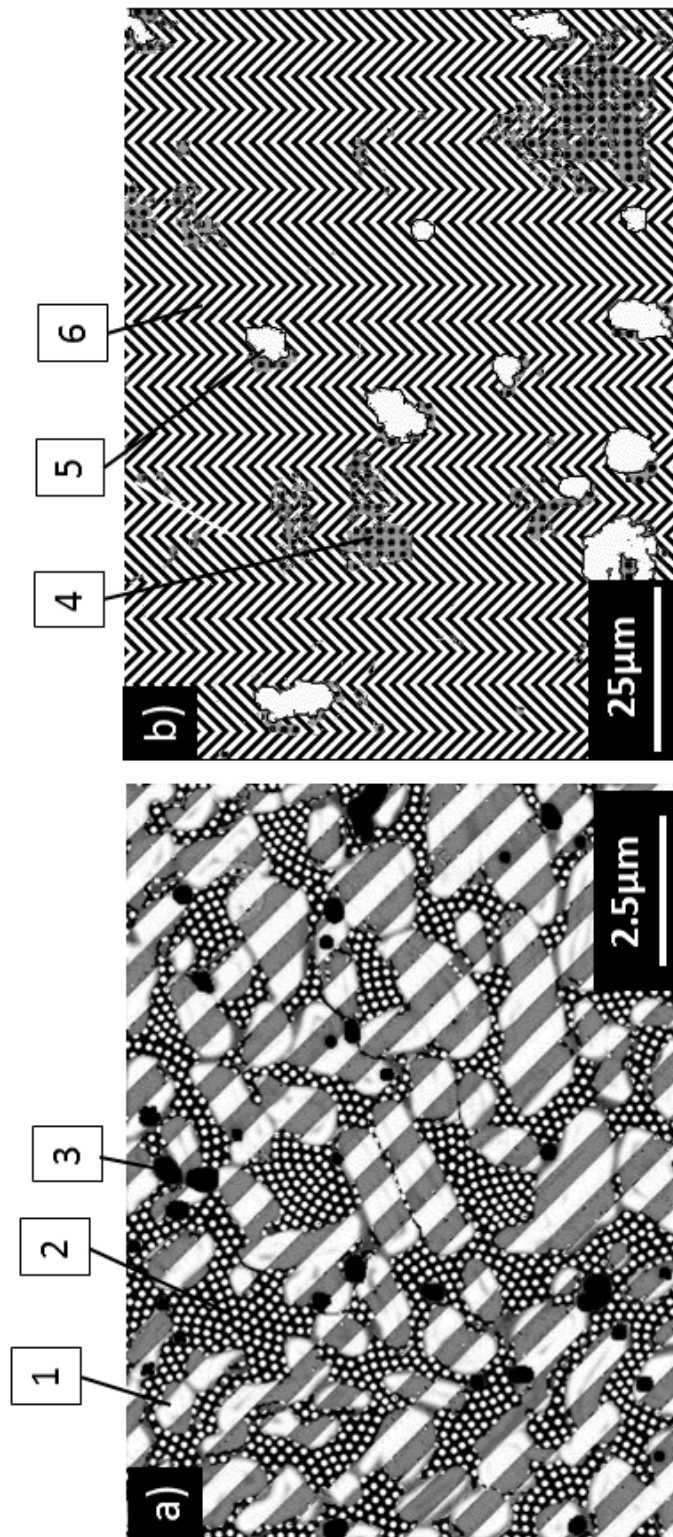
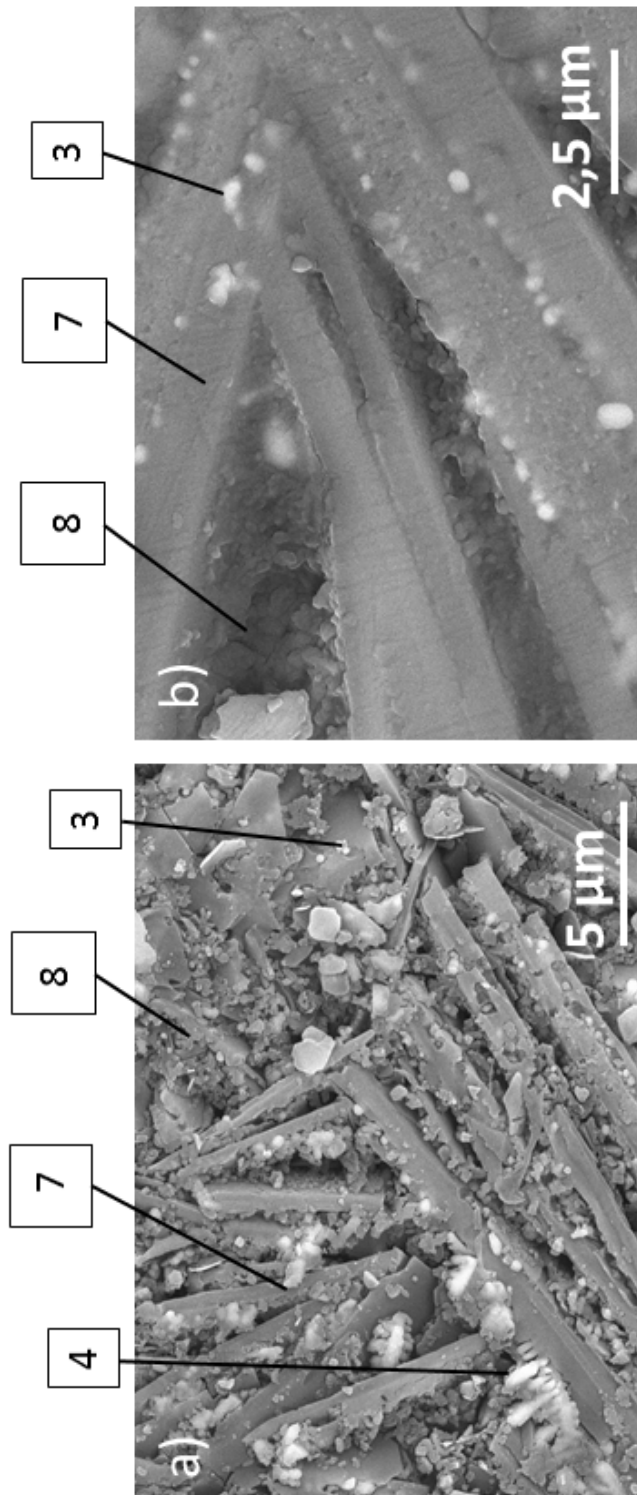
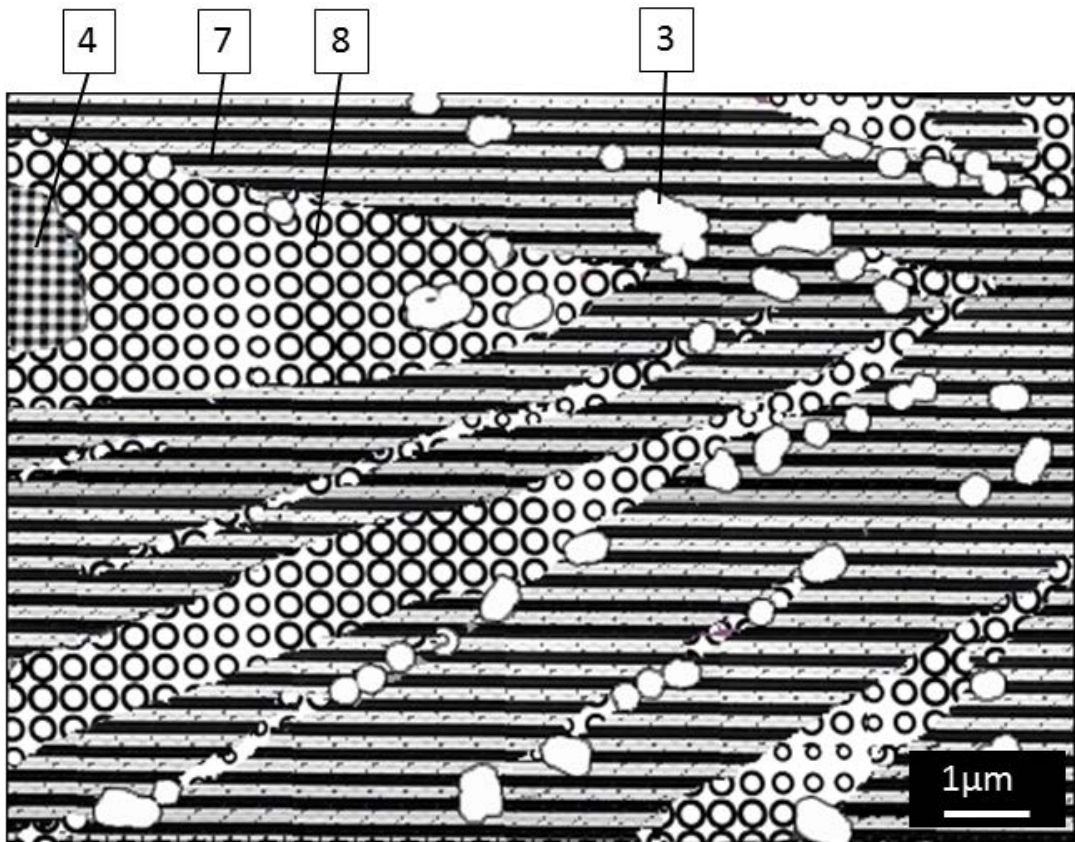


FIG. 8



**FIG. 9**



**FIG. 10**

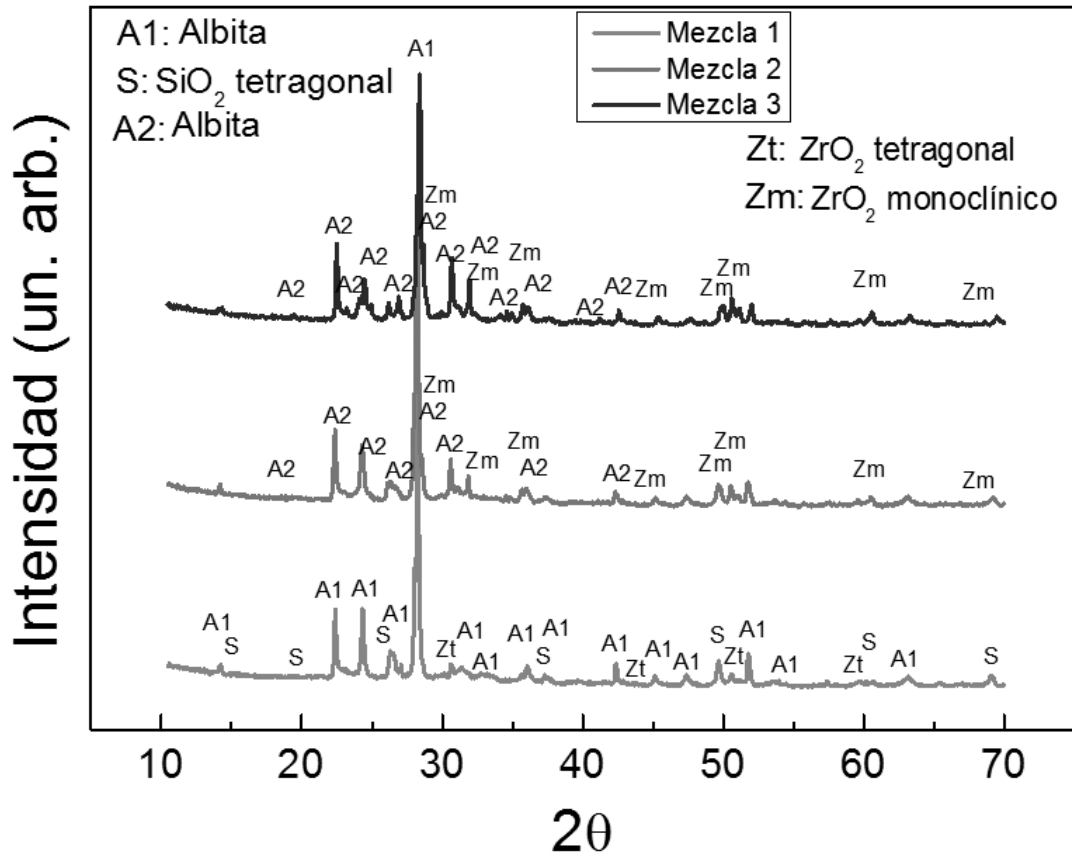
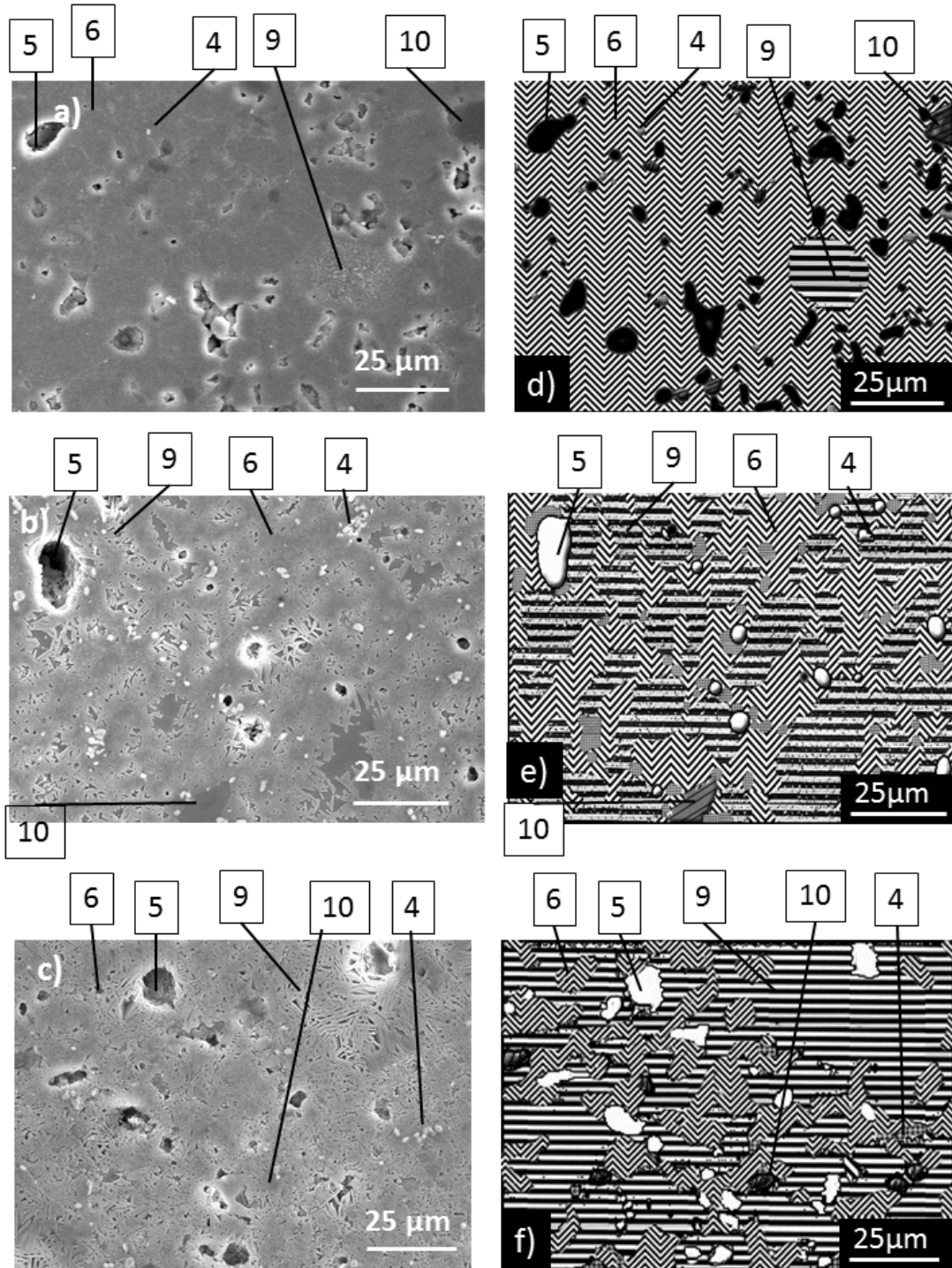


FIG. 11





**FIG. 12**

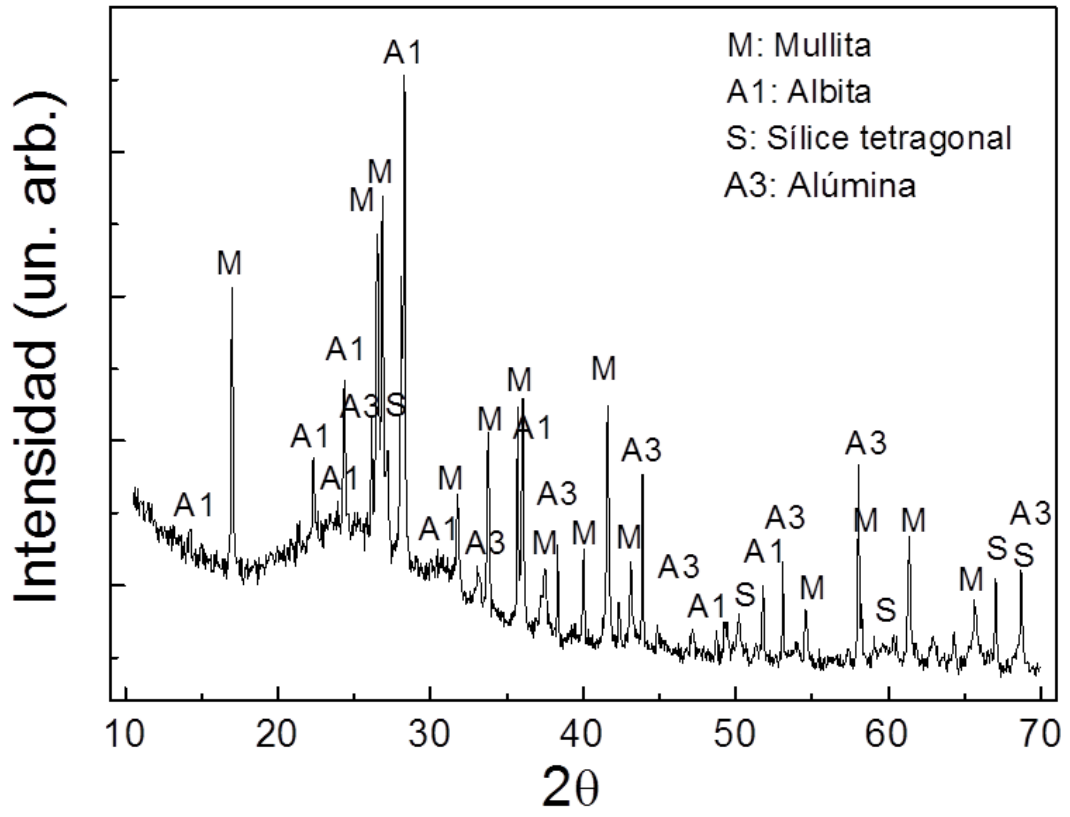
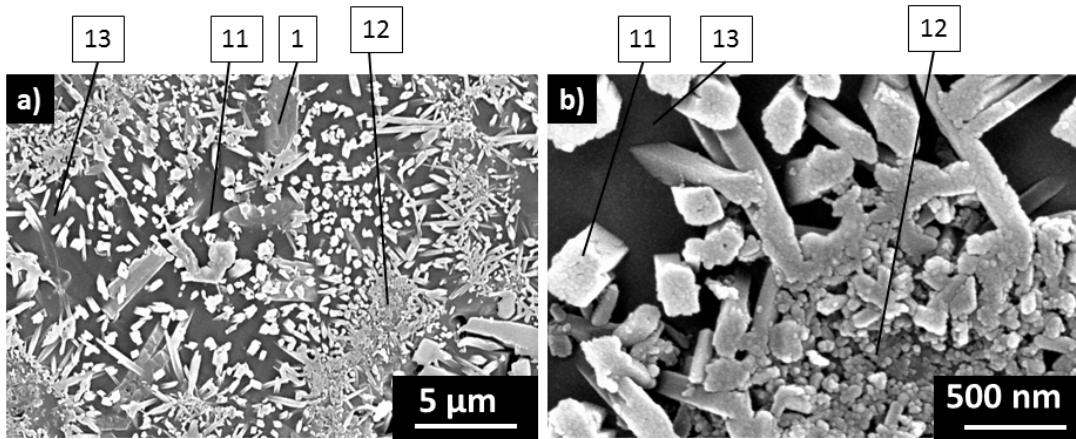


FIG. 13



**FIG. 14**

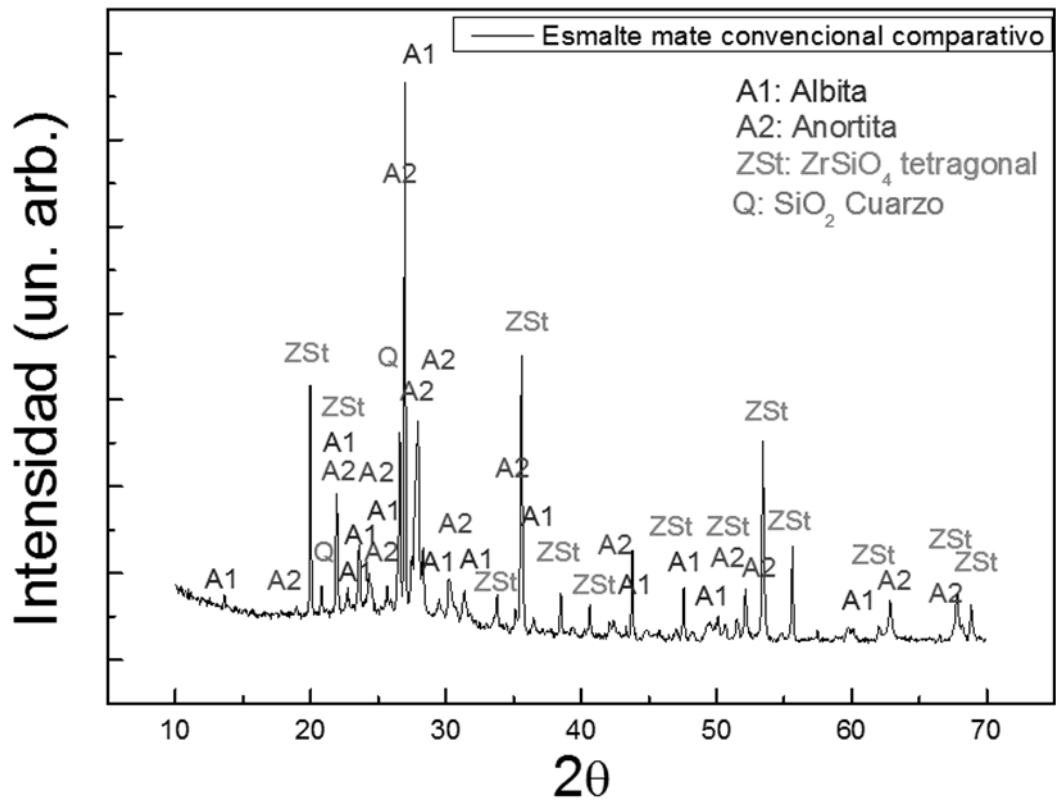
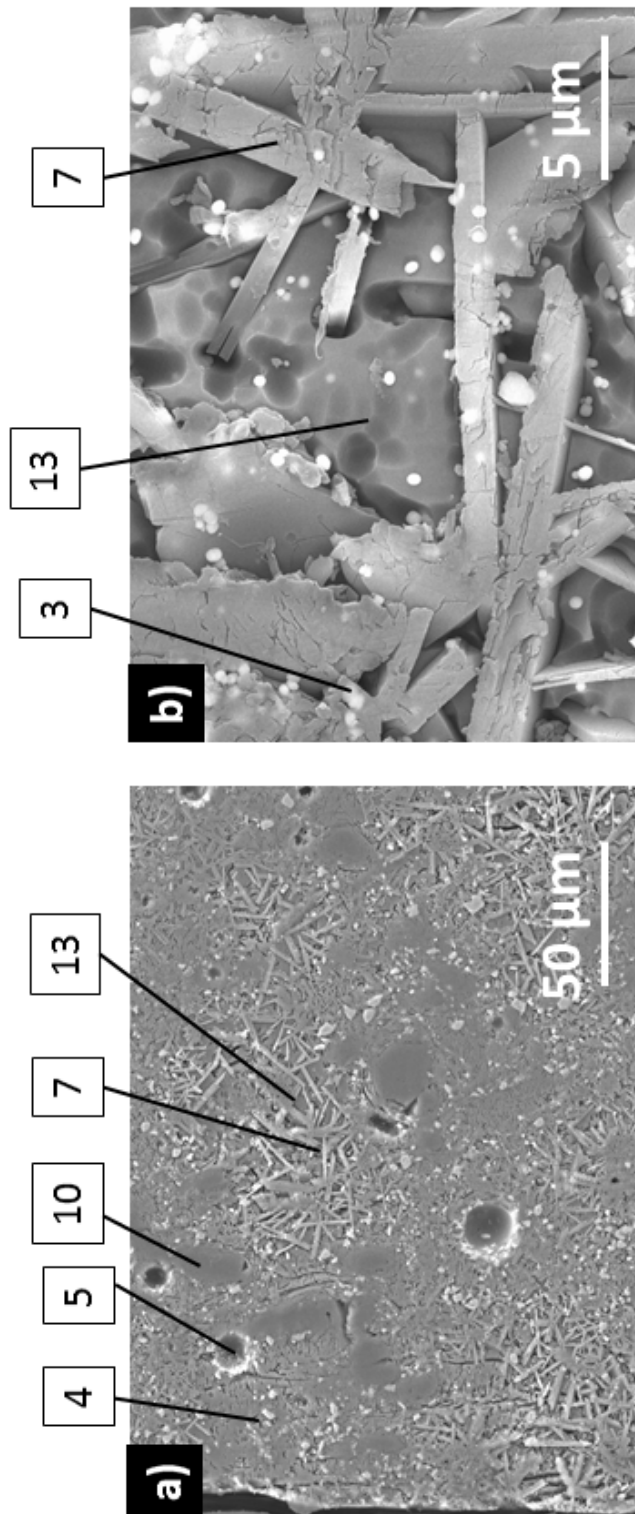


FIG. 15



**FIG. 16**

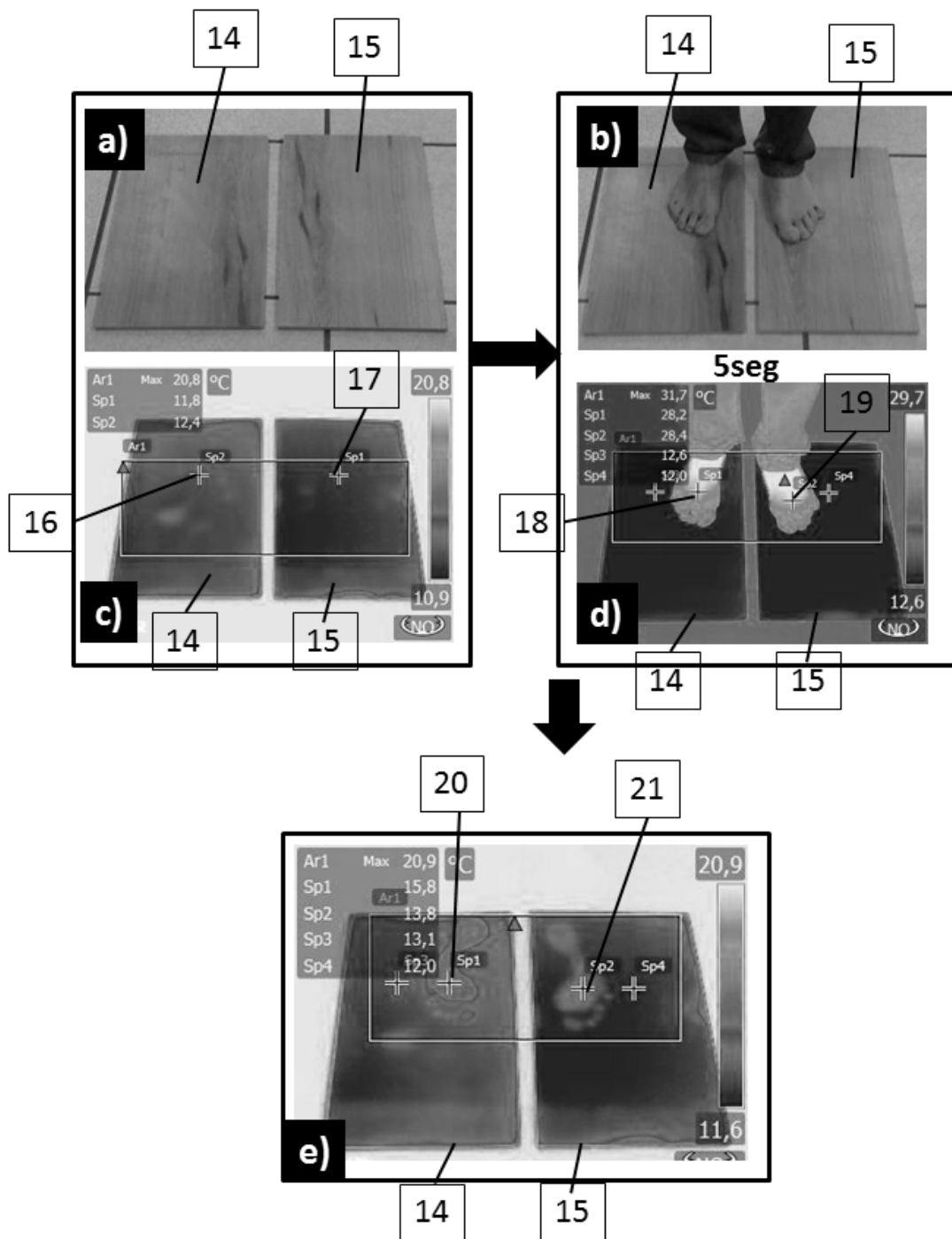


FIG. 17

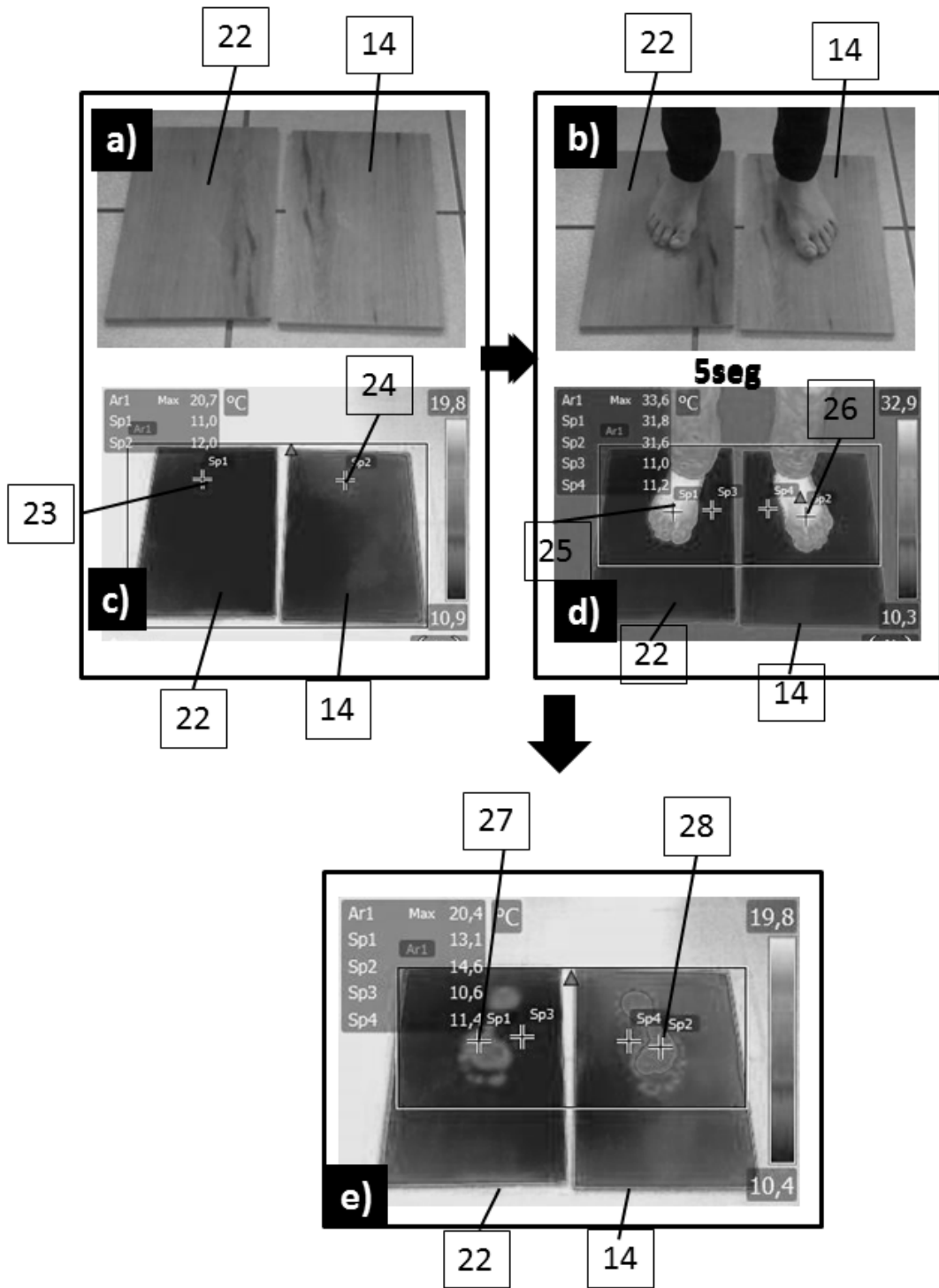


FIG. 18