

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 025**

51 Int. Cl.:

**C04B 33/02** (2006.01)

**C04B 33/04** (2006.01)

**C04B 35/632** (2006.01)

**C04B 41/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2015 PCT/EP2015/057297**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015 WO15155110**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2015 E 15718151 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3129335**

54 Título: **Procedimiento para fabricar baldosas**

30 Prioridad:

**07.04.2014 IT VA20140013**

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

**16.05.2018**

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)  
Ufficio Brevetti via Piave 18  
21041 Albizzate (VA), IT**

72 Inventor/es:

**CRESPI, STEFANO;  
RICCO', DAVIDE;  
PRAMPOLINI, PAOLO;  
FLORIDI, GIOVANNI y  
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia**

ES 2 668 025 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

**Procedimiento para fabricar baldosas**

5

CAMPO TÉCNICO

10 La presente descripción hace referencia a un procedimiento para fabricar baldosas cerámicas caracterizado por añadir a las materias primas cerámicas una suspensión acuosa que comprende una arcilla hinchable de la familia de la esmectita, un aglutinante y una sal soluble en agua de un monovalente.

15 ESTADO DE LA TÉCNICA

La producción de baldosas cerámicas generalmente implica las siguientes etapas:

- 20 I) mezclado de las materias primas cerámicas;  
 II) molienda en húmedo de las materias primas cerámicas;  
 II) secado por pulverización de la barbotina cerámica así obtenida;  
 IV) formado de baldosas no sinterizadas presionando el producto intermedio pulverizado;  
 V) secado de las baldosas no sinterizadas;  
 25 VI) esmaltado de la superficie superior de las baldosas no sinterizadas ya secas;  
 VII) cocido de las baldosas no sinterizadas esmaltadas.

30 Las materias primas cerámicas útiles para la preparación de barbotinas cerámicas son las materias primas cerámicas habituales y son de dos tipos básicos:

- materiales arcillosos (habitualmente caolines y arcillas rojas vitrificables);
- materiales complementarios (normalmente feldespatos, feldespatoides, arenas feldespáticas, cuarzos, pegmatitas, etc.) que tienen características de fusión y / o inertes.

35

El propósito de la molienda es efectuar la reducción de tamaño de las materias primas cerámicas y homogeneizarlas hasta que se haya alcanzado una distribución del tamaño de partícula constante final; en términos generales el residuo después de la molienda es de aproximadamente 0,5 a 10% en peso en un tamiz de 63 micras (malla 230), dependiendo de la naturaleza de los materiales cerámicos.

40

La molienda húmeda proporciona materias primas cerámicas molidas en húmedo, también llamadas barbotinas cerámicas, que contienen aproximadamente 30 a 40% en peso de agua.

45

La siguiente etapa es el secado por pulverización de la barbotina cerámica. El propósito del secado por pulverización es conseguir una evaporación parcial del agua contenida en la barbotina (reducción del contenido de agua a 4 a 7% en peso) junto con la formación de partículas esféricas.

50

La distribución habitual del tamaño de partícula de los polvos secados por pulverización para baldosas vitrificadas en una sola cocción es 70 a 80% en peso de partículas en el intervalo de 425 a 180 micras.

55

El propósito de formar el cuerpo de la baldosa mediante presión es obtener la máxima densificación posible de los polvos en las baldosas no sinterizadas, compatiblemente con los problemas de desgasificación o núcleo negro, que pueden ocurrir durante la cocción; en términos generales, la presión de formación específica para los cuerpos es de alrededor de 200 a 450 kg/cm<sup>2</sup>.

60

El secado es la fase de procesamiento que elimina la humedad de prensado residual en las baldosas recién formadas; los cuerpos de baldosas que salen de las prensas se recogen mediante líneas de rodillos y se envían a los secadores, provistos con canales interiores que dispensan aire caliente a la zona de secado.

65

La aplicación de esmalte se puede realizar utilizando técnicas usuales de aplicación en seco o en húmedo.

La cocción se realiza cabo en un horno para cerámica utilizando ciclos de cocción predefinidos; los ciclos y las temperaturas de cocción generalmente caen respectivamente dentro del intervalo de 20 a 60' y 1100 a 1250°C, dependiendo de la naturaleza de las masas cerámicas que se van a cocer y del tamaño propio de las baldosas.

La formación y el secado de los cuerpos cerámicos de las baldosas no sinterizadas representan las

operaciones críticas en la fabricación de los artículos. Comúnmente se añaden aditivos en las etapas anteriores para disminuir los defectos generados durante el prensado y el secado. Los aditivos comunes son aglutinantes y plastificantes.

- 5 Los aglutinantes se añaden con el propósito específico de unir juntas las materias primas en polvo e incrementar la resistencia mecánica de las baldosas secas no sinterizadas. A menudo son de naturaleza orgánica (tal como melazas, ligninsulfonatos, almidones y sus derivados); también se conocen y utilizan aglutinantes inorgánicos (arcillas aglutinantes).
- 10 Los plastificantes se añaden con el propósito específico de aumentar la capacidad de las barbotinas para cambiar permanentemente de tamaño y forma durante la formación de las baldosas. Los plastificantes orgánicos conocidos son los glicoles, tales como los polietilenglicoles, los alcoholes de polivinilo y los poliacrilatos.
- 15 Desafortunadamente, la adición de una gran cantidad de aditivos orgánicos aumenta el contenido de materia orgánica en los cuerpos cerámicos y la experiencia ha mostrado que los cuerpos de baldosas prensados que emplean demasiada materia orgánica están realmente sujetos a problemas de formación de núcleos negros.
- 20 También son conocidos plastificantes inorgánicos. Ejemplos de plastificantes inorgánicos son las arcillas específicas, tales como las arcillas esféricas o las arcillas que pertenecen al grupo de las arcillas de ilito-clorita y / o ilita-caolinita, pero su uso está limitado por su relativo alto costo y escasez periódica.

25 Se sabe que las arcillas hinchables de la familia de la esmectita, tales como las bentonitas, exhiben propiedades de plasticidad y de unión y que su adición a las materias primas cerámicas, en la fabricación de baldosas, aumentara tanto la resistencia en bruto como la resistencia en seco. Por estas razones, las bentonitas ocasionalmente se combinan en pequeñas cantidades en forma de polvo con la materia prima cerámica antes de la molienda. Sin embargo, existe una amplia variación en la química de las bentonitas y, antes de su adición a los barbotinas, deben probarse en el laboratorio y controlarse cuidadosamente en la

30 planta ya que su fuerte efecto sobre la viscosidad y las características reológicas de las mezclas cerámicas puede producir resultados dramáticos en el procedimiento de molienda. Además, las bentonitas se contraen más durante el secado y por lo tanto potencialmente se agrietan más, de modo que solo se puede añadir una cantidad limitada.

35 Se ha encontrado ahora que una arcilla hinchable de la familia de la esmectita, una sal soluble en agua de un catión monovalente y aglutinantes orgánicos específicos pueden formularse en forma líquida, como una suspensión acuosa particular que se puede verter, y que se puede añadir sin dificultad a las materias primas cerámicas. La suspensión acuosa de la invención actúa como un plastificante y como un aglutinante, no causa los problemas de formación de núcleos negros, tiene un comportamiento predecible y, debido a

40 que tiene un pequeño efecto sobre la viscosidad de las mezclas de materias primas cerámicas o de los barbotinas cerámicos, no requiere ningún ensayo preliminar de laboratorio y aumenta la resistencia tanto de los cuerpos de baldosas no sinterizados como de los secos.

45 Además, la suspensión, al ser un líquido fácilmente vertible, se puede añadir no solo durante el mezclado de las materias primas sino también durante la fase de descenso después de la etapa de molienda sin causar la formación de geles o residuos que requerirían una etapa de filtración más larga y difícil.

Se conocen suspensiones de arcillas hinchables que son utilizadas, por ejemplo, en el sector de la

50 fabricación de papel.

El documento US 5,0153,34 describe una composición que comprende un material silíceo coloidal dispersable en agua, tal como una arcilla hinchable, en íntima asociación con un polímero orgánico de bajo peso molecular, soluble en agua, de alta densidad de carga, tal como un ácido poliacrílico o una poliamina. La concentración del polímero va desde 0,5 hasta 25% en peso seco del material silíceo.

55

El documento US 5,266,538 proporciona una suspensión acuosa de sólidos elevados de una arcilla de esmectita, por ejemplo, hasta 50% en peso de sólidos, que contiene una concentración efectiva de una sal monovalente. La sal monovalente es preferiblemente cloruro de sodio.

60

El documento US2007131372 proporciona suspensiones acuosas de un material que contiene filosilicatos y un agente de encolado, que tiene una viscosidad final aparente Hércules inferior a 100 cps. Estas suspensiones pueden tener un contenido de 20 hasta 55% en peso de material de filosilicato sólido. Los ejemplos de agentes de encolado incluyen varias formas de colofonia, sola o en combinación con otros

65 materiales, tales como los ligninsulfonatos, ácidos grasos de aceite de tall, compuestos de estireno, fluorocarbonos, emulsiones acrílicas y acrilatos de estireno, estearatos y ácido esteárico.

5 El documento EP1329484 describe una suspensión de arcilla que comprende una arcilla de la familia de la esmectita, un aditivo de fosfonato definido y agua, que es particularmente útil como un aditivo antiexudación para el hormigón. La suspensión de arcilla de esmectita contiene al menos 2% en peso de arcilla y aproximadamente de 0,5 a 15% en peso, basado en el peso de la arcilla de esmectita, de uno o más fosfonatos.

Por lo que el solicitante sabe, ninguno ha descrito el uso de las suspensiones de la presente descripción en la producción de baldosas cerámicas ni su formulación específica.

10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

15 Un objeto fundamental de la presente invención es una suspensión acuosa que comprende:

- 20 a) de 5 a 30% en peso de una arcilla hinchable de la familia de la esmectita;
- b) de 10 a 30% en peso de un aglutinante elegido entre ligninsulfonatos, sales de condensación de naftaleno sulfonato formaldehído, monosacáridos y oligosacáridos, almidones solubles en agua, derivados de celulosa solubles en agua, y sus mezclas;
- c) de 0,1 a 10% en peso de una sal soluble en agua de un catión monovalente.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para fabricar baldosas cerámicas que comprende las siguientes etapas:

- 25 I) mezclar las materias primas cerámicas;
- II) moler en húmedo las materias primas cerámicas;
- III) secar por pulverización la barbotina cerámica así obtenida

30 caracterizado por la adición durante la etapa I) o después de la etapa II) y antes de la etapa III) de 0,2 a 3% en peso, preferiblemente de 0,4 a 2% en peso, de la suspensión acuosa.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

35 Preferiblemente, la suspensión acuosa comprende:

- 40 a) de 10 a 20% en peso de una arcilla hinchable de la familia de la esmectita;
- b) de 15 a 25% en peso del aglutinante;
- c) de 0,5 hasta 5% en peso de la sal de un catión monovalente.

Habitualmente, la suspensión acuosa de la invención comprende de 35 a 84,5% en peso de agua.

45 Las arcillas hinchables de la familia de la esmectita pertenecen a una familia bien conocida de minerales de arcilla de tres capas que contienen una capa central de alúmina u octaedros de magnesia intercalados entre dos capas de tetraedros de sílice y tienen una fórmula idealizada basada en la de la pirofillita que ha sido modificada por el reemplazo de algunos de los  $Al^{+3}$ ,  $Si^{+4}$ , o  $Mg^{+2}$  por cationes de valencia más baja para dar una carga reticular aniónica global.

50 Las arcillas hinchables de la familia de la esmectita incluyen la montmorillonita, que incluye bentonita, beidelita, nontronita, saponita y hectorita. Las arcillas hinchables usualmente tienen una capacidad de intercambio de cationes de desde 80 hasta 150 meq/100 g de mineral seco y se pueden dispersar en agua con relativa facilidad.

55 Para el uso de acuerdo con la presente invención, la arcilla hinchable de la familia de la esmectita preferiblemente se encuentra en forma de sodio o litio, que puede existir de forma natural, pero se obtiene más frecuentemente por el intercambio catiónico de arcillas alcalinotérricas de origen natural, o en forma de hidrógeno que se puede obtener por el tratamiento con ácidos minerales de las arcillas de metales alcalinos o metales alcalinotérricos. Estas arcillas en forma de sodio, litio o hidrógeno generalmente tienen la propiedad de aumentar su espaciamiento basal cuando se hidratan, favoreciendo el fenómeno conocido como hinchamiento.

60 Para la realización de la presente invención, la bentonita es la arcilla hinchable preferida de la familia de la esmectita, prefiriéndose particularmente la bentonita sódica.

65 Los aglutinantes b) adecuados para la realización de la presente invención son ligninsulfonato, sales condensadas de naftaleno sulfonato formaldehído, monosacáridos y oligosacáridos, almidones solubles en

agua, derivados de celulosa solubles en agua, tales como carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, y sus mezclas. Ejemplos de los monosacáridos y oligosacáridos son los azúcares, tales como glucosa y sacarosa; alcoholes de azúcar, tales como sorbitol; dextrinas y maltodextrinas. Estos aglutinantes se utilizan comúnmente en la industria campo y son bien conocidos por los expertos en la materia.

5

Los aglutinantes particularmente preferidos para la realización de la invención son ligninsulfonatos de sodio o de potasio.

10

Los ligninsulfonatos son un subproducto de la producción de la pulpa de madera. Como la molécula de lignina orgánica se combina con grupos de ácido sulfónico fuertemente polares durante la fabricación de pasta al sulfito, los ligninsulfonatos son fácilmente solubles en agua en la forma de sus sales de sodio, calcio o amonio. Los ligninsulfonatos están disponibles como polvos amarillentos que tienen composiciones variables y también dimensiones moleculares variables. Un peso molecular medio en peso habitual de los ligninsulfonatos es de aproximadamente 30.000 dalton (Da) y su peso molecular numérico habitual medio es de aproximadamente 3.000 Dalton.

15

Las sales de condensación de naftaleno sulfonato formaldehído, también llamadas NSF, se conocen desde hace algún tiempo y han sido también completamente descritas como agentes dispersantes en diferentes sectores.

20

En general, estos materiales se preparan mediante la condensación de naftaleno fundido con ácido sulfúrico fumante para formar derivados de ácido naftaleno sulfónico que tienen isómeros de posición variable.

25

El derivado de ácido sulfónico se condensa entonces con agua y formaldehído a temperaturas de aproximadamente 90°C y posteriormente se convierte a una sal mediante la adición de hidróxidos o carbonatos de metal alcalino o de amonio. El peso molecular promedio en peso de las sales de condensación de naftaleno sulfonato formaldehído, adecuado para la realización de la presente invención, es preferiblemente alrededor de 10.000 Da.

30

La carboximetilcelulosa adecuada para la realización de la presente invención se puede elegir entre aquellas comúnmente utilizadas en el campo de la cerámica y conocidas por los expertos en la materia. La carboximetilcelulosa preferida para la realización de la presente invención tiene un grado de sustitución comprendido entre 0,5 y 1,5 más preferiblemente entre 0,6 y 1,2. Preferiblemente su viscosidad Brookfield® LVT, al 2% en peso en agua, 60 rpm y 20 °C, es desde 5 a 300 mPa\*s, más preferiblemente de 5 a 50 mPa\*s.

35

Los aglutinantes preferidos son los ligninsulfonatos, las sales de condensación de naftaleno sulfonato formaldehído, los azúcares, los alcoholes de azúcar, la carboximetilcelulosa, y sus mezclas.

40

La suspensión acuosa también comprende una sal soluble en agua de un catión monovalente c), que reduce la capacidad de hinchamiento de la arcilla de esmectita y disminuye la viscosidad de la suspensión y subsiguientemente de las barbotinas cerámicas.

45

La sal que contiene cationes de valencia divalentes o superiores (por ejemplo, calcio) puede usarse en algunos casos, pero estos iones divalentes tienden a intercambiarse con los iones monovalentes que están presentes en la arcilla hinchable inicialmente y esto puede inhibir el posterior hinchamiento de la arcilla.

50

Generalmente se prefiere por tanto que el catión de la sal sea monovalente, por ejemplo amonio o metal alcalino. Los ejemplos de las sales útiles son sales de amonio (en particular, las sales de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil amonio y tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquénil amonio, en las que uno o más de los grupos alquilo o alquénilo están sustituidos por un grupo -OH) o sales de metales alcalinos de cloruro, bromuro, fosfato (fosfato monobásico, dibásico y tribásico) y sus mezclas.

55

Los ejemplos específicos son cloruro de sodio o de potasio, bromuro de sodio o de potasio, fosfato monobásico de sodio o de potasio, fosfato dibásico de sodio o de potasio, cloruro de tetraalquil amonio, cloruro de colina y sus mezclas.

60

Preferiblemente, el catión monovalente es sodio, potasio o colina.

La sal es preferiblemente cloruro de sodio, cloruro de potasio y cloruro de colina, más preferiblemente cloruro de potasio.

65

En una realización preferente, la suspensión acuosa de la invención también comprende de 0,5 a 5% en peso, preferiblemente de 1 a 3% en peso, de un dispersante, elegido entre aquellos comúnmente utilizados en la industria. Los ejemplos del dispersante son polímeros de ácido (met)acrílico, usualmente proporcionados como sal de sodio; fosfatos y polifosfatos, tales como tripolifosfato de sodio; metasilicato de

## ES 2 668 025 T3

sodio; disilicato de sodio; silicato de sodio líquido; y sus mezclas. Los dispersantes particularmente preferidos son los polímeros de ácido (met)acrílico con un peso molecular promedio en peso por debajo de 20,000 Da, y preferiblemente por debajo de 10,000 Da, por ejemplo de 1,000 a 6,000 Da.

- 5 Los aditivos cerámicos comunes también pueden estar presentes en la suspensión acuosa de la invención. Ejemplos de los aditivos son los antiespumantes, perfumes, conservantes, colorantes y similares.

La suspensión acuosa se prepara primero disolviendo en agua la sal c), el aglutinante b) y los aditivos opcionales y posteriormente dispersando en la solución la arcilla hinchable de la familia de la esmectita a).  
10 La mezcla de arcilla y aglutinante se agita con una cizalladura mínima, preferiblemente a medida que se añade la arcilla. Se ha encontrado que cuanto menor sea el esfuerzo al corte (cizalladura) de la mezcla, mayor será el contenido de sólidos que se puede alcanzar. Se puede emplear cualquier dispositivo de mezcla capaz de producir una mezcla con baja cizalladura.

15 Usualmente, la suspensión acuosa final tiene una viscosidad Brookfield (25°C, 20 rpm) de por debajo de 3.000 mPa\*s, preferiblemente de 500 a 1.500 mPa\*s.

Es importante observar que las suspensiones de la presente invención tienen una baja viscosidad y un alto contenido de sólidos. También son estables y se caracterizan por una prolongada vida útil.

20 Las suspensiones acuosas anteriormente descritas se pueden utilizar para fabricar baldosas cerámicas de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. Como ya se ha mencionado, las suspensiones se pueden añadir en la etapa I).

25 Según esta realización, la combinación de las materias primas cerámicas y la suspensión acuosa habitualmente se realiza mezclando cuidadosamente las materias primas cerámicas y los otros aditivos tales como los desfloculantes con la suspensión para formar una mezcla homogénea.

30 La mezcla de las materias primas cerámicas posteriormente se somete a una molienda en húmedo. Esta etapa se puede realizar utilizando ya sea el procedimiento continuo o el discontinuo.

Al final de la molienda, los barbotinas se tamizan y se envían a cubas de almacenamiento, desde donde se bombean a un atomizador. Las suspensiones acuosas de la invención también se pueden añadir a las barbotinas en cualquier momento entre la molienda y el secado por pulverización, incluso directamente en la línea de transferencia entre los recipientes de almacenamiento y el atomizador.

35 En el etapa III), las barbotinas se secan a medida que se calientan en el atomizador mediante una columna de aire caliente ascendente, formando pequeños gránulos de libre flujo que dan como resultado un polvo adecuado para la formación.

40 El procedimiento para la producción de baldosas cerámicas comprende además las siguientes etapas: presionar el producto intermedio en polvo para formar baldosas no sinterizadas, secar las baldosas no sinterizadas, esmaltar la superficie superior de las baldosas no sinterizadas secas y finalmente cocer los cuerpos de baldosas esmaltadas. Estas etapas subsiguientes para la preparación de las baldosas  
45 cerámicas se pueden realizar mediante técnicas y procedimientos convencionales.

El procedimiento de fabricación de baldosas de la invención tiene varias ventajas en comparación con los procedimientos de la técnica anterior para hacer baldosas cerámicas utilizando directamente una arcilla hinchable de la familia de la esmectita. En particular, el desempeño es superior al que se puede obtener utilizando la correspondiente esmectita en polvo y sin el inconveniente de tener que manipular polvo.

50 El procedimiento de la invención es adecuado para la producción de cualquier tipo de baldosa cerámica, tales como azulejos para pared, baldosas para el suelo, cerámica, gres porcelánico, gres rustico, baldosas de barro, baldosas de mosaico, que pueden ser tanto de una o de doble cocción.

55 Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran los ejemplos de suspensiones acuosas y el procedimiento que utiliza las suspensiones de conformidad con la presente invención.

### 60 EJEMPLOS

#### *Ejemplos 1 a 3*

65 Se prepararon tres suspensiones acuosas de acuerdo con la invención con los componentes comercialmente disponibles indicados en la tabla 1.

**Tabla 1**

<b>Componente % peso/peso</b>	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>	<b>Ejemplo 3</b>
KCl	0,4	0,4	1,5
Ligninsulfonato de sodio	25	-	15
NSF	-	20	
Bentonita	20	30	20
Reotan HS	-	-	5,0
Biocida	0,1	0,1	0,1
Perfume	0,3	-	0,2
Tinte	0,1	0,1	0,1
Antiespumante	-	-	0,1
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100

5

Las suspensiones se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento:

10

- disolver la sal en agua;
- añadir el aglutinante;
- disolver bajo agitación, posteriormente añadir el dispersante y los otros aditivos (si los hay);
- verter, después de 5 minutos, gradualmente bajo agitación la bentonita en la mezcla;
- tamizar, después de 10 minutos de homogeneización, la suspensión en un tamiz de 100 micras.

15

#### *Ensayo de disolución*

20

El efecto de las suspensiones sobre unas mezclas de materias primas cerámicas se evaluó antes de la molienda. Las mezclas se prepararon con las materias primas cerámicas comercialmente disponibles tal como se indican en la tabla 2 para la baldosa 4.

25

El efecto de las suspensiones se evaluó determinando la viscosidad Ford (Método D1200-10 del estándar del ASTM) en una mezcla preparada sin ningún aditivo (en blanco), en una mezcla preparada con 1% en peso de la suspensión del Ejemplo 3 (ejemplo 3A) y en una mezcla preparada con 0,2% en peso del mismo polvo de bentonita del ejemplo 3 (ejemplo 8, con la misma cantidad de bentonita de la suspensión del ejemplo 3A). Las mezclas se homogeneizaron por medio de un agitador mecánico de alta velocidad equipado con un impulsor de ocho palas, trabajando a 320 rpm durante 10 minutos.

30

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	<b>En blanco*</b>	<b>Ejemplo 3A</b>	<b>Ejemplo B*</b>
<b>Viscosidad Ford 27 (sec)</b>	27	28	>60
*Comparativo			

35

Los resultados muestran la excelente estabilidad de la viscosidad de la mezcla de las materias primas cerámicas que comprenden la suspensión del ejemplo 3.

40

El uso de las suspensiones de acuerdo con la invención permite evitar las altas viscosidades y los problemas que estas crearían, tales como las dificultades en la molienda y en el movimiento de los barbotinas a través de las diversas etapas del procedimiento. Se realizó un ensayo similar sobre las barbotinas cerámicas obtenidas mediante la molienda de las materias primas cerámicas descritas en la tabla 2 para la baldosa 1.

5 El ensayo se realizó sobre una barbotina sin aditivo (en blanco), una barbotina con un 1% en peso de la suspensión del ejemplo 3 (ejemplo 3B) y una barbotina con 0,2% en peso del mismo polvo de bentonita del ejemplo 3 (ejemplo C, con la misma cantidad de bentonita de la suspensión del ejemplo 3B). Las mezclas se homogeneizaron por media de un agitador mecánico de alta velocidad equipado con un impulsor de ocho palas, trabajando a 320 rpm durante 10 minutos.

10 Después de la homogeneización, se tamizaron 250 g de cada barbotina en un tamiz ASTM de 63 micras de tarado (malla 100) y la cantidad de material no disuelto (residuo) se determinó por la diferencia de peso después de secado en el horno a 105°C durante 2 horas.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	En blanco*	Ejemplo 3B	Ejemplo C*
<b>Residuo (% peso)</b>	0,4	0,4	1
*Comparativo			

15

Los resultados muestran que la mezcla de materias primas cerámicas que contienen la suspensión del ejemplo 3 tiene un menor contenido de residuo.

20 La presencia de altas concentraciones de residuos crea problemas en las etapas posteriores de proceso y obliga al usuario a filtrar la barbotina una segunda vez antes del secado por pulverización.

*Ensayo de resistencia*

25

Los rendimientos de las suspensiones de la invención se determinaron en cuerpos de baldosas preparados con las materias primas cerámicas comercialmente disponibles según se muestra en la tabla 2, en donde (partes) significa (partes en peso) y (% en peso) significa el porcentaje en peso de la suspensión de los ejemplos basada en las materias primas cerámicas mostradas anteriormente.

30

**Tabla 2**

<b>Materias primas</b>	<b>Baldosa 1</b>	<b>Baldosa 2</b>	<b>Baldosa 3</b>	<b>Baldosa 4</b>	<b>Baldosa 5</b>	<b>Baldosa 6</b>	<b>Baldosa 7</b>
Arcilla alemana (partes)	40	40	40	23	23	23	23
Cuarzo (partes)	60	60	60	-	-	-	-
Arcilla caolinítica alemana (partes)	-			8,0	8,0	8,0	8,0
Arcilla italiana (partes)				7,4	7,4	7,4	7,4
Feldespatos (partes)				28	28	28	28
Aplita (partes)				12,5	12,5	12,5	12,5
Arena (partes)				12,5	12,5	12,5	12,5
Ejemplo 1 (% en peso)				0,3	0,6	-	-
Ejemplo 2 (% en peso)				-	-	0,3	0,6
Ejemplo 3 (% en peso)	0,3	0,6	0,9				

35

Las suspensiones de los ejemplos 1 a 3 se añadieron a las barbotinas cerámicas obtenidas mediante molienda de las materias primas cerámicas y se homogeneizaron cuidadosamente utilizando un agitador



## ES 2 668 025 T3

mecánico.

Después de la homogeneización, las barbotinas se acondicionaron a 75 a 80°C en el horno durante una noche y se molieron nuevamente para obtener partículas con un tamaño por debajo de 0,75 mm.

5

Al final del procedimiento de molienda, el contenido de agua de las barbotinas cerámicas se llevó a aproximadamente 6% en peso.

10

Se prepararon cuerpos de baldosas no sinterizadas (5 cm x 10 cm, por 0,5 cm de espesor) por medio de una prensa hidráulica de laboratorio (Nannetti, Mod. Mignon SS/EA) aplicando una presión de aproximadamente 300 kg/cm<sup>2</sup> para los cuerpos de las baldosas (azulejos) para pared (baldosa 1 a 3) y aproximadamente 400 kg/cm<sup>2</sup> para los cuerpos de baldosas de gres estándar (baldosa 4 a 7).

15

Las baldosas no sinterizadas comparativas se prepararon con el mismo procedimiento y con las únicas materias primas cerámicas.

20

El módulo de ruptura (MOR, por sus siglas en inglés de *modulus of rupture*) de los cuerpos de baldosas no sinterizadas se determinó de acuerdo con el Procedimiento de Prueba de Ensayo según el Estándar Internacional ISO 10545-4, utilizando un flexímetro de laboratorio (Nannetti, Mod. FM96).

25

El MOR de los cuerpos de baldosas secas se determinó en los cuerpos de baldosas restantes después de secado en el horno durante una noche a 110°C.

El módulo de ruptura es un índice de la resistencia de los cuerpos de baldosas. Los resultados expresados como % de aumento de la resistencia de los cuerpos de baldosas preparadas de acuerdo con la invención en comparación con la resistencia de los cuerpos de baldosas comparativas se presentan en la tabla 3.

30

**Tabla 3**

	<b>Baldosa 1</b>	<b>Baldosa 2</b>	<b>Baldosa 3</b>	<b>Baldosa 4</b>	<b>Baldosa 5</b>	<b>Baldosa 6</b>	<b>Baldosa 7</b>
% de resistencia no sinterizadas	+14,1	+35,3	+70,6	+11,1	+13,1	+5,0	+6,0
% de resistencia en secas	+41,8	+49,1	+75,3	+19,4	+43,5	+11,4	+16,8

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para fabricar baldosas cerámicas que comprende las siguientes etapas:
- I) mezclar las materias primas cerámicas;
  - II) moler en húmedo las materias primas cerámicas;
  - III) secar por pulverización la barbotina así obtenida
- 10 caracterizado por la adición en la etapa I) o después de la etapa II) y antes de la etapa III) de 0,2 a 3% en peso de una suspensión acuosa que comprende:
- a) de 5 a 30 % en peso de una arcilla hinchable de la familia de la esmectita;
  - 15 b) de 10 a 30 % en peso de un aglutinante elegido entre ligninsulfonatos, sales de condensación de naftaleno sulfonato formaldehído, monosacáridos y oligosacáridos, almidones solubles en agua, derivados de celulosa solubles en agua y sus mezclas;
  - c) de 0,1 a 10% en peso de una sal soluble en agua de un catión monovalente.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque se le añade de 0,4 a 2% en peso de la suspensión acuosa.
3. Suspensión acuosa que comprende:
- a) de 5 a 30% en peso de una arcilla hinchable de la familia de la esmectita;
  - 25 b) de 10 a 30% en peso de un aglutinante elegido entre ligninsulfonatos, sales de condensación de naftaleno sulfonato formaldehído, monosacáridos y oligosacáridos, derivados de celulosa solubles en agua y sus mezclas;
  - c) de 0,1 a 10% en peso de una sal soluble en agua de un catión monovalente.
- 30 4. La suspensión acuosa de la reivindicación 3, que comprende:
- a) de 10 a 20% en peso de una arcilla hinchable de la familia de la esmectita;
  - b) de 15 a 25% en peso del aglutinante;
  - 35 c) de 0,5 a 5% en peso de la sal de un catión monovalente.
5. La suspensión acuosa de la reivindicación 3, en la que la suspensión acuosa comprende además de 0,5 a 5% en peso de un dispersante elegido entre polímero de ácido (met)acrílico, fosfatos y polifosfatos, metasilicato de sodio, disilicato de sodio, silicato de sodio líquido y sus mezclas.
- 40 6. La suspensión acuosa de la reivindicación 5, en la que el dispersante es un polímero de ácido (met)acrílico con un peso molecular promedio en peso por debajo de 20.000 Da.
7. La suspensión acuosa de la reivindicación 3, en la que la sal de un catión monovalente c) se elige entre cloruro, bromuro o fosfato de sales de amonio o de metales alcalinos, o sus mezclas.
- 45 8. La suspensión acuosa de las reivindicaciones 3 a 7, en la que la arcilla hinchable de la familia de la esmectita a) es una bentonita.