

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 505**

51 Int. Cl.:

C04B 33/14 (2006.01)

C04B 35/10 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2013 PCT/FR2013/051090**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13175111**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2013 E 13729986 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2852564**

54 Título: **Utilización de alúmina como agente opacificante en la fabricación de productos cerámicos, y en particular de baldosas**

30 Prioridad:
21.05.2012 FR 1254584

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2019

73 Titular/es:
**ALTEO GARDANNE (100.0%)
Route de Biver
13120 Gardanne, FR**

72 Inventor/es:
**MARTINEZ, NATHALIE y
PAPIN, ERIC**

74 Agente/Representante:
CURELL SUÑOL, S.L.P.

Observaciones:

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

ES 2 734 505 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

Utilización de alúmina como agente opacificante en la fabricación de productos cerámicos, y en particular de baldosas.

5

La presente invención se refiere al campo de las cerámicas, y en particular de las baldosas. Más precisamente, la invención tiene por objeto la utilización de una alúmina específica para obtener un efecto opacificante satisfactorio en el diseño de productos cerámicos.

10

En numerosos productos cerámicos, es decir productos obtenidos por tratamiento térmico de diferentes mezclas de óxido y especialmente de óxido metálico y/o de sílice, es necesario utilizar unas materias opacificantes por varias razones. Es especialmente el caso para el diseño de porcelanas, esmaltes sanitarios y baldosas, y especialmente baldosas tales como los gres (en inglés "stoneware"), gres porcelánicos (en inglés "porcelain stonware") y porcelanato que encuentran principalmente aplicaciones en las baldosas de suelo y murales.

15

Una baldosa está, generalmente, constituida por tres partes: una masa, que tiene el papel de azulejo de soporte, un engobe depositado sobre la masa y un esmalte depositado sobre el engobe. El engobe tiene una doble función: opacificar para ocultar el color del azulejo de soporte, y hacer la baldosa impermeable para evitar que el agua suba a la superficie de la baldosa. El engobe constituye también una capa intermedia que permite evitar que se produzcan interacciones químicas entre el esmalte y la masa.

20

El esmalte tiene a su vez como cometido esencial aportar la decoración. El esmalte que constituye la superficie superior de la baldosa, además de aportar decoración, debe también ser particularmente resistente a las manchas, la abrasión, así como a los choques mecánicos.

25

Algunas baldosas están constituidas sólo por una masa. En este caso, la masa debe también ser particularmente resistente a las manchas, la abrasión y los choques mecánicos.

30

En todos los casos, se utiliza un agente opacificante en todas las partes constitutivas de la baldosa.

En las baldosas constituidas únicamente por una masa, el agente opacificante tiene también como función dar blancura a la baldosa. En el engobe, el agente opacificante tiene como cometido esencial opacificar. En el esmalte, el agente opacificante tiene como cometido esencial opacificar y dar blancura.

35

El principal agente opacificante utilizado en la actualidad en los productos cerámicos tales como las baldosas es el zircón $ZrSiO_4$. El índice de refracción muy elevado (1,92) del zircón hace de él un agente opacificante muy bueno. Las baldosas de tipo gres tienen unas composiciones a base de arcilla, feldespato y cuarzo. El uso de un agente opacificante tal como el zircón es, ante todo, necesario para los gres blancos, que contienen también frecuentemente caolín, que aporta en sí mismo blancura. A título de ejemplo, las baldosas denominadas ultra blancas ("ultrawhite") contienen entre el 5 y el 8% de zircón, las superblancas ("superwhite") entre el 3 y el 5%, las blancas ("white") entre el 1 y el 3% de zircón. En los engobes y esmaltes, las composiciones pueden contener típicamente entre el 8 y el 15% de zircón.

40

La utilización de opacificante de tipo zircón es también necesaria en los esmaltes de las cerámicas para sanitarios y cerámicas de mesa.

45

Sin embargo, en la actualidad se replantea altamente la utilización del zircón, debido a su precio, que se ha vuelto muy elevado bajo el efecto del desequilibrio entre la oferta y la demanda. A título de ilustración, este precio se ha multiplicado por tres en cuatro años y representa una fuerte coacción para los fabricantes de productos cerámicos. Existe por lo tanto un gran interés para encontrar una solución de sustitución.

50

Otro óxido que podría haberse considerado como agente opacificante, debido a su índice de refracción, es el dióxido de titanio. Sin embargo, también existe escasez en el mercado del dióxido de titanio y su coste es muy elevado.

55

En lo que se refiere a la utilización de la alúmina en composiciones cerámicas, conviene citar la solicitud de patente WO 2011/030366, que describe un procedimiento para reciclar el vidrio de los tubos catódicos, en el que se incorpora este vidrio en una composición de cerámica. Al tener como consecuencia la adición de vidrio el aumento de la fusibilidad de la composición, y de su transparencia, se recomienda utilizar alúmina como agente opacificante para compensar estos dos fenómenos. En estas composiciones particulares, que contienen entre el 10 y el 50% másico de vidrio procedente de tubo catódico, la tasa de agente opacificante preferida está comprendida entre el 15 y el 25% másico. Esta solicitud de patente no describe de ninguna manera la alúmina utilizada, y no precisa las características preferidas que debería presentar para obtener el efecto opacificante deseado.

60

La alúmina se utiliza como agente opacificante en el documento US 2474636 para la fabricación de un esmalte para una porcelana.

65

La alúmina se ha utilizado también, no para servir de agente opacificante, sino como pigmento. Es especialmente el caso en los documentos GB 1286003 y en las publicaciones de Journal of the European Ceramic Society, vol. 22, nº 5, 2002, páginas 631-633 y de Dyes and Pigments, vol. 76, nº 1, 2007, páginas 179-186.

En el ámbito de la invención, los inventores se interesaron por la utilización de la alúmina Al_2O_3 como agente opacificante, en el diseño de productos cerámicos tales como baldosas.

El índice de refracción de la alúmina, que es de 1,7, no hace de la alúmina un buen candidato para tener el papel de agente opacificante, pero los inventores han puesto en evidencia que seleccionando una alúmina particular era posible mejorar su poder opacificante e incluso, en algunos casos, obtener un efecto opacificante comparable al del zircón.

En este contexto, la presente invención se refiere a la utilización en una composición sometida a una operación de sinterizado para la fabricación de un producto cerámico, de partículas de alúmina Al_2O_3 , para obtener un efecto opacificante en dicho producto cerámico, presentando dichas partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas un % másico en alúmina alfa inferior al 96% y una superficie específica medida bajo nitrógeno por la técnica Brunauer, Emmett y Teller (BET) superior o igual a $1\text{ m}^2/\text{g}$.

La utilización de la alúmina como agente opacificante, considerada en el ámbito de la invención, debe distinguirse de la utilización de un compuesto como pigmento.

En efecto, un pigmento colorea una cerámica mientras que, en el ámbito de la invención, la alúmina se utiliza para opacificar el producto cerámico, por lo tanto para hacerlo opaco, es decir que permitirá crear una oposición al paso de la luz.

Las alúminas que pueden utilizarse en el ámbito de la invención pueden, ventajosamente, prepararse gracias a un procedimiento que utiliza las etapas principales siguientes y que se denomina procedimiento Bayer, por el nombre de su inventor:

- ataque químico con sosa a la temperatura y presión de la bauxita para disolver la alúmina contenida en la bauxita,
- separación de la alúmina disuelta en la solución de sosa de los otros constituyentes,
- precipitación de la alúmina hidratada a partir de la alúmina disuelta en la solución de sosa,
- calcinación del hidrato de alúmina obtenido a temperatura más o menos alta. En esta etapa de calcinación, la alúmina se deshidrata, la tasa de sosa residual disminuye y la alúmina cristaliza según diferentes fases cristalográficas en función de la temperatura y del tiempo de calcinación utilizado,
- trituración, si es necesario, para reducir el tamaño de los granos.

Para más detalles sobre tal procedimiento, se puede hacer referencia, por ejemplo, a "Alumina Chemicals, Science & Technology Handbook", L.D. Hart Editor, marzo de 2006 y B. Castel, "Les alumines et leurs applications", Aluminium Pechiney, Techno Nathan, 1990.

La alúmina alfa es la fase cristalográfica de la alúmina más estable. La alúmina alfa corresponde a la fase última de la descomposición térmica de los hidróxidos de aluminio, sean cuales sean, en puro óxido Al_2O_3 cristalino. Se define por su estructura cristalográfica en la que los átomos de oxígeno se ordenan en un apilamiento hexagonal compacto, y se caracteriza fácilmente por difracción de rayos X. En particular, la alúmina alfa se caracteriza en difracción de los rayos X (DRX) por la presencia de picos, de los cuales los principales corresponden a unos valores de 2θ iguales a $29,8^\circ$ ($d=3,48\text{ \AA}$), $41,0^\circ$ ($d=2,55\text{ \AA}$), $50,8^\circ$ ($d=2,09\text{ \AA}$), $67,9^\circ$ ($d=1,60\text{ \AA}$). Estos valores de 2θ se dan de hecho en la ficha ASTM 10-173 de la alúmina alfa, a la cual se podrá hacer referencia para más detalles. La tasa de alúmina alfa depende esencialmente de la temperatura de calcinación. Puede también depender en una medida menor de aditivos de calcinación habitualmente utilizados, tal como el flúor.

En particular, las alúminas que presentan la tasa de alúmina alfa deseada y una superficie específica elevada pueden obtenerse efectuando una calcinación en una gama de temperaturas comprendida entre 900°C y 1300°C aproximadamente, durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 2 horas. Las alúminas calcinadas a temperaturas superiores a 1300°C , en particular, durante un tiempo superior a 30 minutos, presentan una tasa de alúmina alfa superior.

La alúmina utilizada en el ámbito de la invención presenta una tasa importante de alúmina alfa, estando el resto constituido por alúmina también de fórmula Al_2O_3 , pero en forma amorfa o en forma denominada de transición que presenta otra estructura cristalina o débilmente cristalizada. En el ámbito de la invención, de manera ventajosa, la

alúmina utilizada contiene entre el 20 y el 96% másico de alúmina Al_2O_3 alfa, preferentemente entre el 50 y el 90% másico, dándose estos porcentajes másicos con respecto a la masa total de la alúmina utilizada. Con tales tasas de alúmina alfa, el aspecto opaco obtenido para el producto cerámico fabricado es muy satisfactorio.

5 El % másico en alúmina alfa se puede determinar por difracción de los rayos X. Este último se puede obtener a partir del área de los picos para el plano reticular (002) de la alúmina alfa en los ángulos $2\theta = 29,8^\circ$ y $2\theta = 67,9^\circ$. En particular, se puede utilizar el procedimiento detallado en los ejemplos.

10 El efecto opacificante obtenido sobre el producto cerámico se puede evaluar a partir de las coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) medidas con la ayuda de un espectrofotómetro. Tales coordenadas cromáticas se definen en particular en la norma CIELAB (Commission Internationale de l'Eclairage, 1976) que define un modelo de representación de los colores por las coordenadas L^* , a^* , b^* . El efecto opacificante se considerará satisfactorio, por ejemplo, si el valor de L^* es superior a 76 para el producto cerámico obtenido.

15 De manera preferida, las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas presentan una superficie específica, medida bajo nitrógeno mediante la técnica BET, comprendida entre 1 y 80 m^2/g , preferentemente entre 3 y 15 m^2/g . Con tal superficie específica para la alúmina utilizada, los granos de alúmina se dividen finamente y se dispersan en la composición, lo que favorece su eficacia como agente opacificante, además, la composición sometida a la operación de sinterización es más fácil de realizar. La técnica de referencia para la medición de la superficie específica es la descrita en la norma NF X 11621.

20 En el ámbito de la invención, puede también ser ventajoso que la alúmina pueda sustituirse por zircón, en las composiciones existentes conocidas de la técnica anterior y sometidas a una operación de sinterización para la fabricación de productos cerámicos, sin modificación de la temperatura de sinterización en particular. Esto es en particular posible cuando el D90 de las partículas de alúmina utilizadas, obtenido a partir de la distribución granulométrica en volumen de las partículas por difracción láser con utilización de la teoría de Mie, es inferior a 45 μm . El D50 es, por su parte, preferentemente, inferior a 10 μm . La distribución granulométrica se puede obtener a partir de una suspensión en agua destilada que contiene un 1% en volumen de un agente dispersante tal como un copolímero acrílico (por ejemplo el Coatex GX) y una cantidad de alúmina que permita obtener una tasa de oscurecimiento comprendida entre el 5 y el 15%, sometiéndose la solución a un tratamiento con ultrasonidos para obtener una dispersión satisfactoria. Pueden aplicarse los índices de refracción siguientes: un índice de refracción para el medio dispersante de 1,33, para la alúmina de 1,760 y un índice imaginario de 0,1. Se podrá, por ejemplo, utilizar un aparato Malvern Mastersizer S, equipado con un láser He-Ne a 632.8 nm. Para más detalles, se podrá hacer referencia a la técnica detallada en los ejemplos.

35 De manera preferida, se utilizará un polvo de alúmina cuyo D90 es inferior a 25 μm . El D50 es, por su parte, preferentemente, inferior a 5 μm .

40 Para obtener tales tamaños de partículas, la alúmina utilizada en el ámbito de la invención podrá obtenerse mediante operaciones de trituración y tamizado, según cualquier técnica conocida por el experto en la técnica.

45 La invención encuentra en particular aplicación para la fabricación de baldosas, elementos sanitarios de tipo lavabo, bañera, inodoro, o cerámicas de mesa, de tipo vajilla, platos, etc. En particular, la invención está particularmente adaptada a baldosas seleccionadas de entre los gres, los gres porcelánicos y los porcelanatos. La utilización de la alúmina descrita en el ámbito de la invención es adecuada, especialmente, para las baldosas de suelo y de aplicación mural.

50 Las partículas de alúmina Al_2O_3 pueden utilizarse para obtener un efecto opacificante en la masa de las baldosas. En este caso, las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas están, generalmente, en mezcla en la composición sometida a una operación de sinterización para la fabricación de la masa de baldosas, con arcilla, feldespato y cuarzo. Dado que el efecto opacificante se busca muy frecuentemente para baldosas claras o blancas, además de la arcilla, el feldespato y el cuarzo, la composición sometida a una operación de sinterización para la fabricación de la masa de baldosas puede también contener caolín.

55 Típicamente, tales composiciones comprenden entre el 30 y el 40% de arcilla, entre el 45 y el 60% de feldespato, entre el 3 y el 15% de cuarzo y entre el 5 y el 20% de caolín, en % másico expresados con respecto a la masa total de la composición.

60 En el ámbito de la invención, las partículas de alúmina Al_2O_3 pueden utilizarse también para obtener un efecto opacificante en el engobe de baldosas y/o en el esmalte de baldosas. En este caso, las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas están en mezcla en la composición sometida a una operación de sinterización, para la fabricación del engobe de baldosas y/o en el esmalte de baldosas, con arcilla, feldespato, sinterizado de vidrio y caolín. El sinterizado de vidrio contiene típicamente una mezcla de SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO, MgO, ZnO y ZrO_2 .

65 De manera ventajosa en el ámbito de la invención, las partículas de alúmina utilizadas para obtener un efecto opacificante representan más del 5% en masa de la composición sometida a una operación de sinterización,

típicamente entre el 5 y el 15% en masa de la composición. A título comparativo, en las baldosas de la técnica anterior, se utiliza clásicamente en las composiciones sometidas a la sinterización, un agente opacificante (que está muy frecuentemente constituido exclusivamente por zircón) a razón del 3 al 15% en masa.

5 Se ha constatado también que era preferible que la composición sometida a una operación de sinterización contenga una masa de partículas de alúmina superior en por lo menos un 50% a la masa de zircón utilizada en las técnicas anteriores, en el caso de la fabricación de baldosas y, en particular, de las masas de baldosas.

10 Las soluciones más económicas utilizan una composición que se someterá a una operación de sinterización para la fabricación del producto cerámico, que contiene menos del 0,5% en masa de zircón $ZrSiO_4$, en % másico expresado con respecto a la masa total de la composición y, preferentemente, que no contiene zircón en absoluto.

15 Según una variante de realización de la invención, las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas para obtener un efecto opacificante se mezclan con un pigmento blanco seleccionado de entre TiO_2 , ZnO , zircón ($ZrSiO_4$) y ZrO_2 , previamente a su incorporación en la composición sometida a una operación de sinterización cuando tiene lugar la fabricación del producto cerámico. Para ello, la alúmina y el pigmento blanco pueden someterse a una etapa de cotrituración, que permite obtener una mezcla íntima. Tal variante se adapta particularmente cuando se utilizan las partículas de alúmina Al_2O_3 , para obtener un efecto opacificante, en el engobe de baldosas y/o en el esmalte de baldosas o de otros esmaltes cerámicos. De manera ventajosa, las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas para obtener un efecto opacificante se mezclan con TiO_2 con una tasa másica TiO_2 /alúmina comprendida entre el 0,05 y el 5%, previamente a su incorporación en la composición sometida a una operación de sinterización durante la fabricación del producto cerámico.

25 Según otra variante de realización de la invención que puede combinarse con las anteriores, las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas para obtener un efecto opacificante están en mezcla, en la composición sometida a la operación de sinterización, con un agente dispersante orgánico, por ejemplo seleccionado de entre los poliácridicos, los poliácridatos y polimetacrilatos de amonio o de sodio, los oleatos de glicerol, las polietileniminas, los ésteres fosfóricos, los aceites de pescado, los tripolifosfatos y metasilicatos de amonio o de sodio. Preferentemente, se utilizan unos tripolifosfatos de sodio y/o unos metasilicatos de sodio. Las partículas de alúmina pueden mezclarse con tal agente dispersante previamente a su incorporación en la composición sometida a una operación de sinterización cuando tiene lugar la fabricación del producto cerámico.

30 En el caso de la fabricación de baldosas, se puede utilizar la aplicación de partículas de alúmina descrita en el ámbito de la invención, para obtener un efecto opacificante, únicamente en la masa, o únicamente en el engobe y/o el esmalte de baldosas o al mismo tiempo en la masa, en el esmalte y en el engobe de dichas baldosas.

35 En general, la composición que contiene la alúmina descrita en el ámbito de la invención se somete a una operación de sinterización realizada a una temperatura que corresponde al intervalo comprendido entre 950 y 1250°C. De manera clásica, tal operación se efectúa después del aumento progresivo de temperatura por tratamiento térmico bajo aire a una temperatura de sinterización seleccionada, en particular durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 2 horas, dependiendo la duración en particular del grosor del producto cerámico consolidado.

40 La composición se puede preparar en forma de una suspensión acuosa, que podrá atomizarse y compactarse en el caso de la fabricación de productos másicos de tipo baldosa, o extenderse sobre un soporte en el caso de la fabricación de engobes o de esmaltes, antes de la operación de sinterización.

Los siguientes ejemplos permiten ilustrar la invención pero no tienen ningún carácter limitativo.

50 Procedimientos de caracterización

I. Medición de la tasa de fase alfa por difracción de los rayos X

Principio: medición de la intensidad neta integrada del haz de rayos X, difractada por el plano reticular (002) de la alúmina alfa en los ángulos $2\theta = 29,8^\circ$ y $2\theta = 67,9^\circ$.

55 En el procedimiento seleccionado, la tasa de fase alfa se determina con respecto a una curva de calibrado sobre 6 puntos. Se ha elegido construir una curva de calibrado con unas mezclas de alúmina al 100% alfa con hidrato de alúmina a diferentes cantidades. Las cantidades en fase alfa se expresan en % en masa, y se dan mediante la fórmula:

$$60 \text{ Nivel alfa} = a \times S_n + b$$

en la que S_n es el área del pico de difracción, en el intervalo $2\theta = 29,36-30,18$ et $2\theta = 67,32 - 68,55$.

a es la pendiente de la curva de calibrado

65 b es la ordenada en el origen

El contenido en fase alfa corresponde a la media de los dos cálculos.

Equipo: difractómetro de rayos X Philips, modelo X' Pert MPD equipado con un tubo de rayos X, que posee un anticátodo de cobalto que emite una radiación de longitud de onda $K\alpha = 1,7889 \text{ \AA}$.

5

II. Medición de la superficie específica mediante el procedimiento BET

Principio general: procedimiento BET (Brunaure, Emmett, Teller). Norma de referencia: NF X 11621.

10 Las muestras se desgasifican bajo presión reducida a 200°C. La duración de desgasificación de la muestra se fija hasta que la presión reducida medida sea inferior o igual a 50 mTorr.

15 El aparato utilizado es un MICROMERITICS TRISTAR 3000, totalmente automático. El reactivo utilizado es el nitrógeno. La cantidad de polvo introducida es de aproximadamente 2 g, y se mide con la ayuda de una balanza de precisión.

III. Medición de la distribución granulométrica por difracción láser

20 Equipo: Malvern Mastersizer S, equipado con un láser He-Ne a 632.8 nm

Parámetros de utilización:

- vía húmeda (agua destilada)
- 25 - velocidad de bomba y velocidad de agitación: fijadas al 70% de la escala
- ayuda a la dispersión: adición de dispersante Coatex Gx (copolímero acrílico) al 1% en volumen en agua destilada + ultrasonidos (100% de la potencia, duración de 30 segundos)
- 30 - tiempo de medición: 30000 barridos
- oscurecimiento del 5 al 15%
- 35 - modelo óptico: modelo matemático integrado en el aparato, según la teoría de Mie, con un índice de refracción del medio dispersante de 1,33, para la alúmina de 1,760, índice imaginario 0,1.

Expresión de los resultados: los % son unos % en volumen

- 40 D10<X μm : indica que el 10% de las partículas tienen un diámetro inferior a X μm
- D50<Y μm : indica que el 50% de las partículas tienen un diámetro inferior a Y μm
- D90<Z μm : indica que el 90% de las partículas tienen un diámetro inferior a Z μm

IV. Mediciones cromáticas

45 Estas mediciones se realizan con la ayuda de un espectrofotómetro, de marca Minolta CM 3610D.

Productos utilizados

- 50 Alúmina A: comercializada por la compañía Rio Tinto Alcan bajo la referencia AC 34
- Alúmina B: comercializada por la compañía Rio Tinto Alcan bajo la referencia AC 44
- Alúmina C: sintetizada por calcinación de hidrato de alúmina a 1150°C, nivel de 30 minutos, sin aditivo
- Alúmina D: comercializada por la compañía Rio Tinto Alcan bajo la referencia AR 75

- 55 Arcilla "arcilla de Ucrania" proporcionada por la compañía Imerys
- Feldespatos "feldespatos flotados turcos" proporcionados por la compañía Esan
- Caolín proporcionado por la compañía Imerys
- Zircón (para los ensayos comparativos) proporcionado por la compañía Endeka

Masa/azulejo:

60

Ejemplos de realización 1:

Se ensayan diferentes alúminas que han sufrido diferentes calcinaciones.

65 Sus características se presentan en la tabla 1 siguiente.

ES 2 734 505 T3

Alúmina	Grado de calcinación	Tasa de Al ₂ O ₃ alfa (%)	Superficie específica (m ² /g)	D50 (µm)
A	Muy elevado	≥ 96	0,6	75
B	Muy elevado	≥ 96	0,6	45
C	Bajo	80	8	45
D	Muy bajo	25	75	75

Composición en % másico de la masa del azulejo utilizado:

- 5 Arcilla: 30%
 Feldespato: 50%
 Caolín: 15%
 Agente opacificante (alúmina o zircón para los ensayos comparativos): 5%

Procedimiento de fabricación:

10 Las materias primas arcilla y caolín se mezclan en un triturador de bola planetario hasta que la mezcla pase a través de un tamiz de 1 mm de malla.

15 Después, todas las materias primas, salvo el agente opacificante, así como los dispersantes, se mezclan en las proporciones correctas, en agua destilada (un 50% de materia seca) en un recipiente giratorio que contiene perlas de alúmina, hasta alcanzar un rechazo máximo del 1% en el tamiz de 40 µm. Un minuto antes del final de la trituración, se añade el agente opacificante (alúmina o zircón). El dispersante es una mezcla con un 25% en masa de sodio tripolifosfato y un 75% en masa de sodio metasilicato preparado en agua con un 70% de materia seca, introducido al 0,3% másico con respecto al total de materia mineral. En esta fase, se mide la viscosidad de la suspensión. La viscosidad se mide con la ayuda de un viscosímetro Gallenkamp. Se trazan unas curvas de defloculación por medición de viscosidad introduciendo diferentes tasas de una mezcla de dispersante (un 25% de tripolifosfato de sodio y un 75% de metasilicato de sodio).

25 Se seca la suspensión. El polvo se prensa después con el fin de alcanzar una densidad en crudo de aproximadamente 1,9 g/cm³.

30 Después, los azulejos se sinterizan en un horno estático eléctrico a una velocidad aumento de temperatura de 25°C/min, a una temperatura de sinterización diferente en cada caso y mantenida durante 6 minutos. La temperatura de sinterización óptima corresponde a la densidad máxima. Un barrido de temperatura acoplado a mediciones de densidad da las temperaturas óptimas siguientes, presentadas en la tabla 2:

Tabla 2:

Polvo	A	B	C	D	Zircón
Temperatura (°C)	1219	1219	1222	1226	1215

35 Se realizan mediciones de coordenadas cromáticas sobre los azulejos elaborados en estas condiciones.

La eficacia del opacificante se determina por las coordenadas cromáticas (L*, a*, b*) medidas con la ayuda de un espectrofotómetro, sobre el azulejo terminado.

40 Resultados:

- las alúminas A y B de tipo muy calcinadas no aportan efecto opacificante suficiente para competir con el zircón.
- 45 - la alúmina D es satisfactoria por su aportación opacificante pero presenta dificultades de realización, siendo el comportamiento reológico de la suspensión muy diferente y problemático. Plantea también problemas de prensado. Esto está relacionado probablemente con su superficie específica muy fuerte.
- 50 - la alúmina C aporta un efecto opacificante comparable al zircón, teniendo al mismo tiempo unos comportamientos de utilización similares, corresponde por lo tanto a una elección óptima. Su efecto opacificante elevado se debe probablemente a una buena dispersión de partículas finas.

Efectos secundarios identificados:

55 La sustitución del zircón por la alúmina conlleva una modificación de la temperatura de cocción que es más elevada, debiéndose este fenómeno a la mayor refractariedad de la alúmina. En el ejemplo 2, se ha llevado a cabo un estudio para intentar evitar tal modificación, ya que una modificación de la temperatura de cocción para un fabricante de producto cerámico puede generar modificaciones de características de los azulejos, del engobe y del

esmalte, y puede también provocar problemas de compatibilidad. Por ejemplo, puede ser difícil controlar la planicidad de los azulejos si se cambia la temperatura de cocción. Al ser muy compleja la realización del conjunto azulejo/engobe/esmalte, es fundamental mantener lo más cerca posible la temperatura de cocción cuando se sustituye el zircón por alúmina para evitar tener que modificar los componentes y proporciones utilizados especialmente en la composición,. Además, una modificación de la temperatura de cocción puede llevar a una densidad después de la cocción más baja que corresponde a una porosidad más elevada, lo que puede plantear problemas de permeabilidad y de resistencia a las manchas.

Ejemplos de realización 2:

Se han comparado varios polvos de alúmina de tipo C que presentan diferentes grados de trituración, y por lo tanto una distribución de tamaño granulométrico (en μm) diferente. La tabla 3 presenta los valores de D10, D50, D90 y D97 obtenidos en cada caso.

Tabla 3:

	D10	D50	D90	D97
C1	18,4	44,5	85,3	110,0
C2	0,6	5,0	42,2	63,0
C3	0,2	1,2	10,4	20,0
C4	0,4	1,4	3,2	4,5
C5	0,4	1,3	3,3	4,5
C6	0,2	0,4	0,9	1,6
ZIRCÓN	0,2	1,9	12,5	22,0

Composición para la masa del azulejo utilizada:

- con utilización del zircón como agente opacificante (ensayo comparativo): misma composición que en el ejemplo 1,
- con utilización de la alúmina como agente opacificante: composición en porcentaje másico

Arcilla: 29,2%
 Feldespato: 48,7%
 Caolín: 14,6%
 Alúmina: 7,5%

Procedimiento de fabricación: idéntico que el del ejemplo 1, con utilización de las temperaturas de sinterización óptimas siguientes, presentadas en la tabla 4.

Tabla 4

Polvo	Temperatura (°C)
C1	1225
C2	1216
C3	1207
C4	1207
C5	1208
C6	1208
ZIRCÓN	1208

Los resultados obtenidos muestran que:

- la temperatura de cocción utilizada que permite obtener la densidad máxima, y por lo tanto la porosidad mínima, está directamente relacionada con el tamaño granulométrico del polvo,
- el punto fundamental es limitar las partículas más grandes (D90 y D97 bajo), que provocan grandes poros al final del prensado, que se eliminan difícilmente durante la cocción.

Engobe y esmalte

Ejemplos de realización 1:

Se han ensayado diferentes alúminas utilizadas anteriormente para la preparación de masa de baldosa y que han sufrido diferentes calcinaciones, cuyas características se recuerdan en la tabla 5 siguiente.

Tabla 5

Alúmina	Grado de calcinación	Tasa de Al ₂ O ₃ alfa (%)	Superficie específica (m ² /g)	D50 (µm)
A	Muy elevado	>95	0,6	75
B	Muy elevado	>95	0,6	45
C	Bajo	80	8	45
D	Muy bajo	25	75	75

5 Procedimiento de elaboración:

Se prepara una suspensión por trituración húmeda con el 70% de materia seca en un 30% de agua (porcentaje másico con respecto a la masa total de la suspensión), en un recipiente giratorio que contiene perlas de alúmina. El tiempo de trituración se fija con el fin de alcanzar un 1% como máximo de rechazos en el tamiz de 40 µm.

10 Composición en porcentaje másico con respecto a la tasa de materia seca total de la composición (siendo los dispersantes unas materias orgánicas que desaparecen en la cocción, la composición en materias minerales corresponde al 100% y la tasa de dispersante se expresa con respecto a la masa total de materias minerales):

- 15
- un 80% de sinterizado transparente
 - un 7% de caolín
 - un 13% de alúmina
 - 0,3% (másico con respecto a la tasa de materias minerales) de carboximetilcelulosa sódica
 - 0,3% (másico con respecto a la tasa de materias minerales) de tripolifosfato sódico

20 El sinterizado de vidrio utilizado contiene, en porcentajes másicos un 58,1% de SiO₂, un 8,1% de Al₂O₃, un 8,6% de B₂O₃, un 7,5% de CaO, un 2,7% de MgO, un 4,7% de Na₂O, un 3,1% de K₂O, un 6,45% de ZrO₂ y un 0,15% de ZnO para los principales constituyentes.

25 La suspensión se deposita sobre un azulejo de soporte crudo (por lo tanto poroso), con la ayuda de una raspadora ajustada para depositar 500 µm de grosor. Después, la muestra se seca en un horno eléctrico a 110°C, después se sinteriza a la temperatura deseada, con aumento de temperatura a una velocidad de 25°C/min, y un reposo de 6 minutos a la temperatura final seleccionada. Las temperaturas de cocción ensayadas son 1080, 1100, 1120, y 1140°C, respectivamente en el caso de las alúminas A, B, C y D ensayadas.

30 Resultados:

- el poder opacificante de las alúminas A y B es demasiado bajo para entrar en competición con el zircón,
- 35 - la alúmina D permite obtener un efecto opacificante mejor que las alúminas A y B, pero genera un esmalte poroso, y de apariencia muy mate,
- la alúmina C presenta buenos resultados en términos de efecto opacificante, y constituye el mejor compromiso.

40 Efectos secundarios identificados:

45 El color blanco obtenido es más "frío" que con el zircón, es decir ligeramente azulado, mientras que el zircón da un color más caliente, en los amarillos.

Ejemplos de realización 2:

50 La utilización de la alúmina C se compara con una alúmina C' preparada por cotrituración de la alúmina C con adición del 0,35% (en porcentaje másico con respecto a la tasa de materia seca total de la composición) en masa de TiO₂.

Resultados:

55 El efecto opacificante obtenido es el mismo en los dos casos. Por el contrario, el color blanco obtenido corresponde mejor el obtenido con el zircón, en el caso de la utilización de la alúmina C'.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización en la composición sometida a una operación de sinterización para la fabricación de un producto cerámico, de partículas de alúmina Al_2O_3 , para obtener un efecto opacificante en dicho producto cerámico, caracterizada por que las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas presentan un % másico en alúmina alfa inferior o igual al 96% y una superficie específica medida bajo nitrógeno mediante la técnica Brunauer, Emmett y Teller (BET) superior o igual a $1\text{ m}^2/\text{g}$.
- 10 2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que las partículas de alúmina se utilizan para obtener un efecto opacificante sobre el producto cerámico obtenido, que corresponde a un valor de L^* definido en la norma CIELAB (Commission Internationale de l'Eclairage, 1976) superior a 76.
- 15 3. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la alúmina Al_2O_3 utilizada contiene entre el 20 y el 96% másico, preferentemente entre el 50 y el 90% másico de alúmina alfa.
- 20 4. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas presentan una superficie específica, medida bajo nitrógeno mediante la técnica BET, comprendida entre 1 y $80\text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente entre 3 y $15\text{ m}^2/\text{g}$.
- 25 5. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el D90 de las partículas de alúmina utilizadas, obtenido a partir de la distribución granulométrica en volumen de las partículas por difracción láser con la utilización de la teoría de Mie, es inferior a $45\text{ }\mu\text{m}$.
- 30 6. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el D50 de las partículas de alúmina utilizadas, obtenido a partir de la distribución granulométrica en volumen de las partículas por difracción láser con utilización de la teoría de Mie, es inferior a $10\text{ }\mu\text{m}$.
- 35 7. Utilización según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizada por que el D90 es inferior a $25\text{ }\mu\text{m}$ y el D50 es inferior a $5\text{ }\mu\text{m}$.
- 40 8. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dichos productos cerámicos se seleccionan de entre las baldosas, los elementos sanitarios y las cerámicas de mesa.
- 45 9. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dichos productos cerámicos son unas baldosas seleccionadas de entre los gres, los gres porcelánicos y los porcelanatos.
- 50 10. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de alúmina Al_2O_3 se utilizan para obtener un efecto opacificante en la masa de baldosas.
- 55 11. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas están en mezcla, en la composición sometida a una operación de sinterización para la fabricación de la masa de baldosas, con arcilla, feldespato y cuarzo.
- 60 12. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas están en mezcla, en la composición sometida a una operación de sinterización para la fabricación de la masa de baldosas, con arcilla, feldespato, cuarzo y caolín.
- 65 13. Utilización según la reivindicación 12 anterior, caracterizada por que la composición comprende entre el 30 y el 40% de arcilla, entre el 45 y el 60% de feldespato, entre el 3 y el 15% de cuarzo y entre el 5 y el 20% de caolín, en % másico expresados con respecto a la masa total de la composición.
14. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de alúmina Al_2O_3 se utilizan, para obtener un efecto opacificante, en el engobe de baldosas y/o en el esmalte de baldosas.
15. Utilización según la reivindicación 14, caracterizada por que las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas están en mezcla, en la composición sometida a una operación de sinterización para la fabricación del engobe de baldosas y/o del esmalte de baldosas, con arcilla, feldespato, sinterizado de vidrio y caolín.
16. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de alúmina utilizadas representan más del 5% en masa de la composición sometida a una operación de sinterización, típicamente entre el 5 y el 15% en masa de la composición.
17. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de alúmina utilizadas para obtener un efecto opacificante se mezclan con un pigmento blanco seleccionado de entre TiO_2 , ZnO , zircón ($ZrSiO_4$) y ZrO_2 , previamente a su incorporación en la composición sometida a una operación de sinterización cuando tiene lugar la fabricación del producto cerámico.

- 5 18. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de alúmina utilizadas para obtener un efecto opacificante se mezclan con TiO_2 con una tasa másica TiO_2 /alúmina comprendida entre el 0,05% y el 5%, previamente a su incorporación en la composición sometida a una operación de sinterización cuando tiene lugar la fabricación del producto cerámico.
- 10 19. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas para obtener un efecto opacificante se mezclan, con un agente dispersante orgánico seleccionado de entre los poliacrílicos, los poliacrilatos y polimetacrilatos de amonio o de sodio, los oleatos de glicerol, las polietileniminas, los ésteres fosfóricos, los aceites de pescado, los tripolifosfatos y metasilicatos de amonio o de sodio, y preferentemente seleccionados de entre los tripolifosfatos de sodio y/o los metasilicatos de sodio.
- 15 20. Utilización según la reivindicación 19, caracterizada por que las partículas de alúmina se mezclan con el agente dispersante orgánico previamente a su incorporación en la composición sometida a una operación de sinterización cuando tiene lugar la fabricación del producto cerámico.
- 20 21. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de alúmina Al_2O_3 se utilizan para obtener un efecto opacificante, al mismo tiempo en la masa, en el esmalte y en el engobe de baldosas.
- 25 22. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición sometida a una operación de sinterización para la fabricación del producto cerámico contiene menos del 0,5% en masa de zircón $ZrSiO_4$, en porcentaje másico expresado con respecto a la masa total de la composición.
- 30 23. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición sometida a una operación de sinterización para la fabricación del producto cerámico no contiene zircón $ZrSiO_4$.
24. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la operación de sinterización se realiza a una temperatura que corresponde al intervalo comprendido entre 950 y 1250°C.
25. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de alúmina Al_2O_3 utilizadas están constituidas por una mezcla de alúmina alfa y de alúmina en forma amorfa o en forma denominada de transición que presenta otra estructura cristalina o más débilmente cristalizada.