



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 A 1
	21	450.981	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		25-8-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.854

P 25 42 710

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 42 710.5	25-9-75	Rep.Fed.Al.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA COMPRESION DE LOS MATERIALES CERAMICOS"

71 SOLICITANTE (S)
HANS JAKLIN

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Devorastrasse 4, D-55 Trier, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
El mismo solicitante

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

El invento se refiere a la mejora en la fabricación y en las propiedades de uso de los materiales cerámicos, en especial de loza o arcilla con fragmentos de material poro como ladrillos y clinker, productos de alfarería incluyendo la terracota, loza fina (fayenza), mayólica, azulejos para estufas y artículos de arcilla refractaria, así como gres, material sinterizado o arcilloso con fragmentos impermeables como el material de canalización, placas para hendiduras o baldosas (véase la Enciclopedia de la Química Técnica de Ullmann, tomo 17, voz "Industria cerámica"). Los diferentes productos cerámicos a base de arcilla mencionados, precisan de unas materias primas que deben satisfacer a unas determinadas exigencias relativas al tamaño de grano, contracción y plasticidad de las masas húmedas. Las tierras para ladrillos y arcillas deben poder ser trabajadas racionalmente según su contenido en minerales, composición granulométrica y estructura. Debido a una desfavorable composición de los minerales arcillosos o al contenido en impurezas, muchos de los yacimientos de tierras para ladrillos y arcillas no son adecuados como materia prima de unos determinados materiales cerámicos, por ejemplo no son apropiados como arcillas para clinker o gres.

Se observó sorprendentemente que las arcillas y barros de calidad inferior, pueden ser utilizados como materias primas para la fabricación de clinker para ladrillos, azulejos o tubos de arcilla especialmente, cuando se añade a la masa primitiva al menos un 0,05% en peso de ácido silícicos coloidales o de silicatos de magnesio, calcio, bario o aluminio, con una superficie específica de más de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , medido según BET, hasta que se repartan uniformemente. En

5 las materias primas usuales adecuadas sin dificultad como material de partida especialmente los minerales arcillosos, la adición según el invento de los ácidos silícicos o silicatos coloidales activos produce un aumento totalmente sorprendente de la resistencia a la compresión de los productos cerámicos cocidos. Ya con unas adiciones del orden del 0,5 hasta el 1,0% en peso, siendo igual la composición de la masa primitiva y siendo idénticas las condiciones de la preparación, el moldeo y el cocido, se puede alcanzar 10 una resistencia a la compresión dos veces mayor en los productos cocidos. Con unas temperaturas de cocido inferiores o con unos tiempos de cocido más cortos, se pueden conseguir unas resistencias a la compresión determinadas y orientadas. Conforme a ésto se puede ahorrar pasta cerámica, 15 por ejemplo se puede reducir a la mitad aproximadamente el grosor de las paredes en los tubos de arcilla. Esto hace posible un mejor recocido y con éllo un aumento más de la resistencia en la práctica. Se pueden alcanzar por lo tanto las mismas resistencias en los artículos de gres con la 20 mitad de peso de materia prima y el correspondiente ahorro en la misma.

25 Es conocido adicionar ácido silícico en forma de cuarzo o de cuarcita a las pastas cerámicas, el cual puede estar también muy finamente molido, sin que se obtengan unos resultados siquiera aproximados en comparación con los obtenidos mediante la adición según el invento de los ácidos silícicos o silicatos coloidales activos.

30 Bajo "ácido silícico coloidal" o "silicatos coloidales", se entienden según el invento los siguientes grupos de materiales:

- 5
- I. Soles acuosos de ácido silícico, con un contenido en sustancias sólidas de hasta un 30% en peso, en especial un 5 - 20% en peso. Los ácidos silícicos coloidales presentes en el sol tienen unas superficies BET de por lo menos  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , después de efectuado su aislamiento de protección.
- 10
- II. Ácidos silícicos activos, llamados cargas, precipitados con ácidos o con sales ácidas a partir de vidrio soluble, con unas superficies BET de más de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , en especial por encima de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 15
- III. Hidrogeles obtenidos a partir de ácido silícico precipitado activo, y los xerogeles de ácido silícico obtenidos de estos hidrogeles por secado, conservando su carácter de hidratos, con unas superficies BET de más de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , en especial de más de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , generalmente con varios centenares de  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 20
- IV. Ácidos silícicos activos obtenidos especialmente por escisión hidrolítica bajo llama del tetracloruro de silicio, con unas superficies BET de 50 hasta  $450 \text{ m}^2/\text{g}$  (Aerosil).
- 25
- V. Silicatos activos de magnesio, calcio, bario, aluminio o de mezclas de estos metales, precipitados a partir de vidrio soluble y de las correspondientes sales metálicas, y eventualmente de los ácidos minerales, con unas superficies BET de más de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferentemente de más de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , en forma de sus hidrogeles o xerogeles. La precipitación de los silicatos puede llevarse a cabo, por ejemplo, con  $\text{CaCl}_2$  únicamente, o con  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{HCl}$ . Otros sistemas empleados en la práctica son el  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y
- 30

el  $H_2SO_4$ .

El método BET anteriormente citado y empleado a continuación de Brunauer, Emmet y Teller para la determinación de la superficie calculando la capacidad de las monocapas, está descrito entre otros en la "Enciclopedia de la Química Técnica" de Ullmann, tomo II/1, págs. 758/59. La acción de la adición según el invento de los ácidos silícicos o silicatos coloidales, se hace visible ya en un orden de magnitud del 0,05% en peso, referido a la materia seca de la pasta primitiva. La adición es preferentemente del orden del 0,05 - 3% en peso aproximadamente. Mientras que, tal y como se puede observar en particular en los siguientes ejemplos, con una adición del 0,5% respecto a la muestra patrón aún se puede alcanzar un aumento del 100% en la resistencia a la compresión, al añadir otro 0,5% en peso, es decir, el 1% en peso en total, este aumento solo es del 33%. La resistencia a la compresión es sólo un 12% mayor en comparación con la adición del 1% en peso al adicionar un 1,5% en peso de un silicato, es decir, a porcentajes de aditivos mayores el efecto se hace continuamente menor. Adiciones mayores del 3%, por ejemplo del 5 ó 10%, son posibles en casos excepcionales, pero generalmente no ofrecen ninguna ventaja ni se pueden sostener económicamente. El experto elegirá entonces la cantidad óptima del silicato o ácido silícico coloidales a adicionar, según sea la capacidad de tratamiento, las condiciones de cocido y las propiedades de uso del artículo cerámico acabado. En los soles de ácido silícico, el contenido en  $SiO_2$  representa la base de cálculo. De un sol con un contenido en  $SiO_2$  del 10% en peso, debe adicionarse por lo tanto una cantidad mínima del

0,05 x 10 = 0,5% en peso.

5 Los ácidos silícicos o silicatos coloidales menciona-  
dos deben ser adicionados a la pasta primitiva hasta conse-  
guir un repartido uniforme. Si se añaden en forma de sus  
soles o de suspensión acuosa, ello se efectúa conveniente-  
mente durante la adición de agua a las materias primas, es  
10 decir, durante el batanado destinado a la homogeneización  
y plastificación de las masas. Los productos de los gru-  
pos II, IV y V están normalmente tan finamente divididos y  
la dureza de sus granos es tan pequeña, que durante el ba-  
tanado se efectúa una desintegración de los granos hasta  
el orden de las milimicras. Esto es válido también para  
los hidrogeles del grupo III. Los xerogeles de ácido silí-  
15 cico (III) solamente son lo suficientemente efectivos cuan-  
do presentan una estructura secundaria fina y cuando están  
tritурados tan finamente, que por lo menos el 75% de las  
partículas secundarias son menores de 40  $\mu\text{m}$ , preferentemen-  
te menores de 20  $\mu\text{m}$ . Cuando los ácidos silícicos y silica-  
tos coloidales se encuentren a disposición en forma pulveri-  
20 zada, pueden ser añadidos dosificadamente también en seco,  
además de en forma de suspensión, siendo lo mejor cuando se  
mezclen íntimamente con las materias primas secas, es decir,  
con la arcilla y los aditivos, y se plastifiquen adicionan-  
do agua. En todos los casos puede dejarse reposar la masa  
25 húmeda para mejorar la plasticidad, en forma de por sí ya  
conocida. Esta masa húmeda puede ser, dado el caso, licua-  
da, moldeada, secada y cocida de forma usual, siendo sufi-  
ciente por lo general con unas temperaturas de cocido más  
pequeñas que las que por otra parte son necesarias para la  
30 fabricación de artículos de cerámica de igual calidad, debi

do a los motivos reseñados al principio.

A continuación se explica más detalladamente el invento con la ayuda de los ejemplos: Las arcillas empleadas en el análisis fueron examinadas mediante un filtro de control respecto a la existencia de aditivos, eliminándose las posibles inclusiones. Estas arcillas estaban compuestas en un 60 hasta un 70% de sustancia arcillosa pura susceptible de ser desenlodada, cuya finura se encontraba por debajo de los 0,063 mm. El 30 hasta el 40% del porcentaje restante de la mezcla primitiva estaba formado por sustancia cerámica (chamota). Después de filtrar se mezcló íntimamente la arcilla con el ácido silícico finamente pulverizado o con el silicato activo en los ejemplos 1 y 2 que siguen, se la humedeció con agua y se la batanó ampliamente. En el caso del ejemplo número 3 se adicionó el sol de ácido silícico al agua de humectación. Con la arcilla así preparada se fabricaron unos cuerpos de ensayo con las dimensiones 4 x 4 x 16 cm, los cuales fueron secados y se llevaron seguidamente en 2 h hasta la temperatura de cocido indicada en el horno, siendo cocidos durante 3 h a temperatura constante. Todas las muestras, incluida la muestra patrón, fueron preparadas, moldeadas, secadas y cocidas de idéntica forma. Después de ser enfriados se dejaron los cuerpos de ensayo durante tres días en un lugar de climatización normal para absorber la humedad atmosférica, se igualaron con una delgada capa de material plástico con el fin de compensar los planos de sustentación para los ensayos respecto a la resistencia a la compresión, y a continuación se determinaron las resistencias a la compresión en una máquina de ensayo de la calidad I según DIN 1048.

Ejemplo 1

Materia prima: 60% de arcilla y 40% de chamota  
Adición de un silicato de Mg-Al en un 0,05 hasta 3% en peso, con una superficie de  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  según BET. El tamaño de las partículas era inferior a  $40 \text{ m}\mu$  en un 98%. La temperatura de cocido era de  $900^\circ$  (véase tabla).

Ejemplo 2

Como el ejemplo 1, pero con una temperatura de  $1100^\circ$  para el cocido.

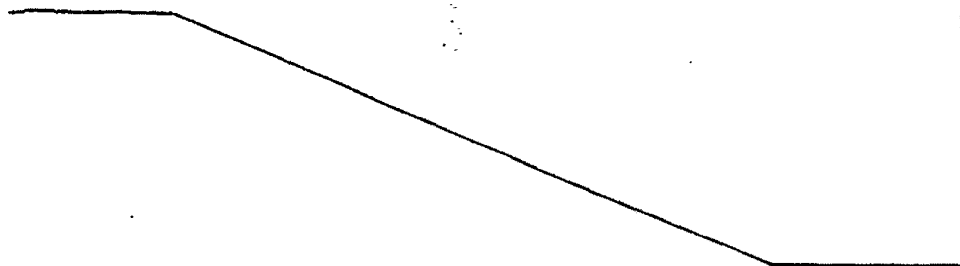
Ejemplo 3

Materia prima: 70% de arcilla más 30% de chamota.  
Adición de ácido silícico coloidal en cantidades desde el 0,05 hasta el 2,5% en peso en forma de sol ( $130 \text{ m}^2/\text{g}$  según BET), temperatura de cocido:  $950^\circ$ .

Las resistencias a la compresión determinadas en la tabla que sigue para las materias primas y temperaturas indicadas, en función de la cantidad añadida del ácido silícico o del silicato coloidales, son respectivamente unos valores medios tomados de 5 cuerpos de ensayo. Los valores de la resistencia dentro de una serie, solamente variaban en  $\pm 5\%$ .

25

30



Resistencias a la compresión en  $\text{kg/cm}^2$ 

	Adición % en peso	Ejemplo 1 Arcilla A 900°C	Ejemplo 2 Arcilla A 1100°C	Ejemplo 3 Arcilla B 950°C
5	0,00	160	280	206
	0,05	184	310	218
	0,1	204	328	240
	0,2	237	380	279
10	0,4	285	436	316
	0,6	331	472	360
	0,8	367	490	378
	1,0	396	506	406
	1,5	456	540	460
15	2,0	499	571	498
	3,0	---	603	524

Esta tabla muestra claramente como se duplican los valores de la resistencia en comparación con la muestra patrón para unas adiciones del 0,5, 1,5 ó 1% en peso.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de In

vención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento para mejorar la resistencia a la compresión de los materiales cerámicos, caracterizado por el hecho de que a la pasta primitiva se le añade por lo menos un 0,05% en peso de ácidos silícicos o silicatos coloidales de magnesio, calcio, bario o aluminio con una superficie específica mayor de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , medidos según BET, hasta conseguir un reparto uniforme.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la adición de los ácidos silícicos o silicatos coloidales es del 0,05 hasta el 3% en peso.

15 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de que se adicionan ácidos silícicos o silicatos coloidales secos en forma de polvo fino, en el cual un 75% por lo menos de las partículas secundarias son menores de  $40 \mu\text{m}$ .

20 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de que los ácidos silícicos o silicatos coloidales son añadidos a la mezcla en forma de sussoles o de suspensión acuosa.

25 5ª.- "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA COMPRESION DE LOS MATERIALES CERAMICOS".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19. OCT. 1976

5

P.A.

**Alberto de Elizaburu**  
Por Poder



10

15

20

25



MFB.-