

20 NOV. 1978

ES

11

21

22

NUMERO
464170

A1

FECHA DE PRESENTACION

15-11-77

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

90 PRIORIDADES: 31 NUMERO 76 34423	32 FECHA 16-11-76	33 PAIS Francia.
--	----------------------	---------------------

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

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE BALDOSAS Y OTROS PRODUCTOS CON ASPECTO DE MARMOL

71 SOLICITANTE (S) PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 25 boulevard de l'Amiral Bruix- 75116 Paris- Francia.
--

72 INVENTOR (ES) Robert Koeppl, de nacionalidad francesa.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

1 La invención se refiere a una nueva composición y a
un nuevo procedimiento de fabricación de artículos tales
como baldosas, losas, paneles y otros elementos destinados
para los revestimientos de suelos y paredes y más particu-
5 larmente artículos que reproducen el aspecto del mármol u
otro producto tradicional principalmente las baldosas de mo-
saico de mármol.

En la presente invención el término "mármol" designa
no solamente el mármol propiamente dicho, sino cualquier
10 piedra dura susceptible de pulirse. Los artículos de este
tipo son de fabricación muy corriente y comprenden general-
mente dos capas:

- una capa denominada capa de desgaste constituida
esencialmente de gránulados o fragmentos de mármol o de pie-
15 dra dura revestidos de cemento blanco o gris adicionado
eventualmente con pigmentos, polvo de mármol y piedra dura.
Esta capa se pulimenta por su superficie visible.

- una capa inferior denominada base obtenida a partir
de una mezcla de arena y cemento.

20 Desafortunadamente la utilización de cemento en la
preparación de estos artículos tal como se define en la nor-
ma francesa NF P 61-302, trae consigo dos inconvenientes
principales, la lentitud del endurecimiento y la contracción
dimensional de los productos.

25 El endurecimiento antes del pulido es relativamente
lento. Así la norma francesa NF 61-302 (relativa a las bal-
dosas de mosaico de mármol) preve una duración de endureci-
miento mínima de 5 días a una temperatura de por lo menos
12°C para las baldosas con una granulación de 0/2 a 10/20
30 mm y una duración de endurecimiento mínima de 12 días a una

1 temperatura de por lo menos 12°C para aquellas que son de
fragmentos y placas.

5 La contracción, que se produce en todos los morteros
a base de cemento, es el inconveniente esencial del procedi-
miento de fabricación. En efecto, no se pueden vender los
productos en el mercado más que cuando se han estabilizado
sus dimensiones. Aunque la norma francesa NF P 61-302 pre-
cisa que en el momento de su entrega las baldosas deben de
10 haber sido fabricadas desde por lo menos hace cuatro sema-
nas, se sabe que esta duración es insuficiente para lograr
el final de la contracción. Prácticamente los fabricantes
se han visto obligados a almacenar los productos, una vez
bruñidos y pulidos, durante dos meses antes de su suministro
pues solo es, después de este importante tiempo, cuando se ha
15 terminado la contracción del cemento.

Uno de los fines de la presente invención es el de
paliar estos inconvenientes sustituyendo, en las formula-
ciones habituales, el cemento por un ligante de fraguado más
rápido y que evita la contracción confiriendo a los produc-
20 tos una estabilidad dimensional notable. Este ligante es la
anhidrita llamada insoluble asociada con catalizadores de
fraguado y eventualmente con otros adyuvantes principalmen-
te hidrófugos. La composición y el procedimiento de fabrica-
ción de la presente invención son también utilizables en la
25 técnica de moldeado mediante vibraciones y compresiones su-
cesivas que en las donde no interviene la compresión. La
anhidrita insoluble o incluso el sulfato de calcio anhidro,
variedad II o β , utilizado en esta aplicación puede tener
varios orígenes. Este puede ser bien el de la anhidrita na-
30 tural o el de la anhidrita obtenida por calcinación del yeso

1 SO_4Ca , $2\text{H}_2\text{O}$, yeso natural o subproducto de la industria química como el "fosfoyeso", o también la anhidrita subproducto de la fabricación del ácido fluorhídrico mediante ataque sulfúrico del fluoruro de calcio.

5 La granulometria de la anhidrita utilizada debe ser tal que se tenga una superficie específica bien definida. Las granulometrias adecuadas son aquellas que corresponden a una superficie específica BLAINE comprendida entre 1000 y 8000 cm^2/g preferentemente entre 2800 y 6000 cm^2/g .

10 El valor de la superficie específica influencia directamente las velocidades de fraguado y endurecimiento. El fraguado y el endurecimiento son tanto más rápidos cuanto más elevadas es la superficie específica BLAINE.

15 La superficie BLAINE influencia igualmente las resistencias mecánicas finales. Estas son tanto más fuertes cuanto más elevada es la superficie BLAINE.

20 Las cantidades de anhidrita a utilizar son prácticamente las que se preconizan corrientemente en el caso en que el ligante hidráulico sea el cemento. Una de las ventajas del presente procedimiento es que se puede sin inconveniente aumentar la dosis de anhidrita en detrimento del polvo de mármol y mejorar así las propiedades mecánicas del material. Esto no es realizable en el caso del cemento pues se aumentaría considerablemente la contracción.

25 Para que se haga normalmente el fraguado de la anhidrita, hay que utilizar uno o varios catalizadores de fraguado de la anhidrita. Los catalizadores de fraguado de la anhidrita son numerosos y bien conocidos por el entendido en la materia. Estos son por ejemplo los sulfatos alcalinos, neutros o ácidos, alumbres, nitratos, carbonatos, hidróxidos

30

1 alcalinos. Se utilizan solos o mezclados. Se utiliza prefe-
rentemente sulfato de potasio o alumbre de potasio. Un sis-
5 tema catalítico particularmente ventajoso para obtener un
endurecimiento rápido de la capa de desgaste está constitui-
do por una mezcla de sulfato de sodio y nitrato de potasio.
Las dosis utilizables son de 0,25 a 3% y preferentemente de
0,5 a 1,5% con relación a la anhidrita.

10 El o los catalizadores de fraguado permiten obtener
buenas propiedades mecánicas, pero estas se aumentan aún si
se incorpora además uno o varios co-catalizadores de fra-
guado que pueden ser hidróxidos metálicos como los hidróxi-
dos de calcio, magnesio o zinc o sulfatos metálicos como el
sulfato ferroso heptahidratado o el sulfato de zinc hepta-
15 hidratado. Las dosis utilizables son del 0,25 al 5% y pre-
ferentemente del 0,5 al 2% con relación a la anhidrita. El
sulfato ferroso provoca sin embargo una cierta coloración
amarillenta del producto motivada por la transformación de
los iones ferrosos en iones férricos. En el caso en que
20 esta coloración sea molesta, se puede reservar el sulfato
ferroso para la mezcla destinada para la base y utilizar
otro co-catalizador por ejemplo hidróxido de calcio o sulfa-
to de zinc heptahidratado en la composición de la capa de
desgaste.

25 Los catalizadores y co-catalizadores de fraguado pue-
den estar contenidos en la anhidrita o añadirse en el momento
del amasado. Se obtienen sin embargo un fraguado y un endu-
recimiento más rápidos así como mejores propiedades mecáni-
cas si se amasan primeramente juntos todos los ingredientes
salvo el catalizador y el co-catalizador de fraguado y cuan-
30 do se añade el catalizador y el co-catalizador de fraguado

1 en solución o dispersión acuosa después del primer amasado.

Para que la capa de desgaste ofrezca solo una absorción de agua muy pequeña se tiene interés por introducir un hidrófugo en la mezcla correspondiente. Entre los numerosos hidrófugos utilizables los mejores son los siliconatos de sodio o de potasio o copolímeros acrílicos principalmente copolímeros del tipo metacrilato de metilo - metacrilato de butilo - acrilato de butilo. Estos productos son utilizables a razón de 0,1 a 0,5% de principio activo con relación a la anhídrita. Bien entendido el hidrófugo puede igualmente introducirse en la base pero ello no tiene un gran interés.

La coloración de las anhídritas al ser generalmente débil, no se opone a los colores y tintes buscados por la adición de diversos pigmentos a la mezcla de la capa de desgaste. Sin embargo, si la coloración ligeramente rosa de la anhídrita procedente de la calcinación del fosfoyeso, motivada por la presencia de óxidos férricos, constituyese una dificultad se podría obviarla fácilmente incorporando a la mezcla del 0,5 al 1% de sulfato de cobre con relación a la anhídrita.

Cuando la fabricación no recurre a la compresión, el desmoldeado de los productos de la composición de acuerdo con el invento se realiza después de 24 horas. Por el contrario, en las instalaciones de moldeado de baldosas mediante vibraciones y compresiones sucesivas los productos se desmoldean tan pronto como se ha realizado la compresión como en el caso de los productos a base de cemento.

En los dos casos, con o sin compresión, el endurecimiento se realiza durante un tiempo de aproximadamente tres a cinco días en un local cualquiera con una humedad relati-

1 va aproximada del 66%, a una temperatura comprendida entre
10 y 40°C, pero preferentemente próxima a los 25°C.

5 Después del endurecimiento, las operaciones de pulido,
enmasillado y bruñido son las mismas que las realizadas en
los productos a base de cemento. El enmasillado se realiza
con una pasta a base de anhidrita que contiene los ingre-
dientes mencionados anteriormente, catalizadores, co-catali-
zadores, hidrófugos.

10 Tan pronto como se ha terminado el bruñido los produc-
tos pueden suministrarse a la clientela sin almacenaje pre-
vio en razón a la ausencia de contracción lo cual constitu-
ye la gran ventaja de la composición y del procedimiento de
fabricación de la presente invención.

15 Los siguientes ejemplos ilustran de forma no limitati-
va la preparación de artículos que reproducen el aspecto del
mármol de acuerdo con el procedimiento de la Firma solici-
tante.

EJEMPLO 1 -

20 Se amasa por separado durante aproximadamente 3 minu-
tos las dos composiciones que corresponden a la capa de des-
gaste y a la base. La anhidrita utilizada es una fosfoanhi-
drita obtenida mediante calcinación de un fosfoyeso y tritu-
rado de acuerdo con el procedimiento descrito en la solici-
tud de patente francesa No. 76.00678 de la Firma sollicitan-
25 te. La superficie BLAINE de la anhidrita es de 3000 cm²/g.

CAPA DE DESGASTE

Anhidrita (superficie específica BLAINE: 3000 cm²/g.)..25 kg
Polvo fino de mármol.....10 kg
Polvo de mármol..... 5 kg
30 Granulados de mármol 0/2 mm..... 8 kg

1

CAPA DE DESGASTE (cont.)

Granulados de mármol 2/5 mm.....	15 kg
Granulados de mármol 8/13 mm.....	35 kg
Agua de amasado.....	10 kg
5 Sulfato de potasio.....	0,250 kg
Siliconato de potasio solución al 45%.....	0,100 kg
Peso de la mezcla.....	<u>108,350 kg</u> =====

B A S E

10

Anhidrita (superficie específica BLAINE: 3000 cm ² /g.	25 kg
Arena de cantera 0/3 mm.....	110 kg
Agua de amasado.....	5 kg
Sulfato de potasio.....	0,250 kg
Peso de la mezcla.....	<u>140,250 kg</u> =====

15

Con el fin de determinar las propiedades mecánicas se preparan 3 piezas de ensayo con unos moldes de dimensión 4 x 4 x 16 cm. Para ello se acopla en el fondo de cada molde 230 g de la mezcla que corresponde a la capa de desgaste y, después de la vibración, se acaba de llenar el molde con 20 299 g de mezcla correspondiente a la base. Después de la vibración y compresión de 80 barías, las piezas de ensayo se desmoldean y almacenan a 25^oC bajo una humedad relativa del 66%; tienen un espesor de 3,6 cm en el sentido de la com-
presión.

25

El resto de la mezclase se utiliza para fabricar 22 baldosas con unas dimensiones de 40 x 40 cm. Se introducen en cada molde sometido a vibración aproximadamente 4.900 kg de mezcla correspondiente a la capa de desgaste y luego aproximadamente 6.350 kg de mezcla correspondiente a la base. Después de la compresión a 80 barías las baldosas que tienen

30

1 un espesor de aproximadamente 31 mm se desmoldean y colocan
de canto en un local a 25°C y 66% de humedad relativa. Al
cabo de 5 días las baldosas están lo suficientemente duras
5 para ser pulidas. Después del pulido las baldosas son enma-
silladas con una pasta que contiene en peso 50 partes de
polvo fino de mármol, 50 partes de polvo de mármol, 100
partes de anhidrita la misma anhidrita que la que entra en
la composición de las capas de desgaste y de base, 1 parte
de sulfato de potasio, 1 parte de cal muerta, 0,5 partes de
10 una solución al 45% de siliconato de potasio y 32 partes de
agua. Después del pulido se obtienen unas baldosas de un
aspecto muy bonito y sonido claro. Las dimensiones laterales
en el desmoldeo y al cabo de un almacenado de dos meses son
idénticas. Los espesores tanto después del pulido como al
15 cabo de un almacenado de dos meses son igualmente idénticos.

Las piezas de ensayo con una dimensión de 3,6 x 4 x 16
cm preparadas como se ha descrito anteriormente se prueban
de acuerdo con la norma NF P 15 - 451. En el ensayo de trac-
ción-flexión la pieza de prueba está dispuesta de tal modo
20 que la capa de desgaste esté vuelta hacia arriba y opera en
compresión. En el ensayo de compresión la pieza de ensayo se
coloca de tal modo que la presión se ejerza perpendicularmen-
te a la capa de desgaste. Los resultados en 7 días son de
25 25 barias en tracción-flexión y de 177 barias en compresión.

25 Hay que notar que el valor de la tracción-flexión ob-
tenido con las piezas de ensayo de 3,6 x 4 x 16 cm según la
norma NF P 15-451 no es comparable al valor de la tracción-
flexión determinada en el mismo material respecto a la norma
NF P 61-302 relativa a las baldosas de mosaico de mármol. El
30 valor obtenido en este último caso es en efecto bastante su-

1 perior ya que en el presente ejemplo es de 60 barías en 7 días.

EJEMPLO 2

5 Se reproduce el ejemplo 1 con la diferencia de que se amasa primeramente durante 3 mn las dos composiciones indicadas sin sulfato de potasio y con solamente el 80% del agua de amasado, que se dejana continuación reposar las dos mezclas durante una hora después de lo cual se añade sulfato de potasio diluido en el 20% que queda de agua de amasado y
10 se amasa una segunda vez durante 3 mn. En este caso el pulido puede igualmente realizarse después de 5 días pero las propiedades mecánicas en 7 días según la norma NF P 15-451 son de 30 barías en tracción-flexión y de 230 barías en compresión.

15 EJEMPLO 3

Se reproduce el ejemplo 1 con la diferencia de que se añade además a las dos composiciones indicadas una cantidad de sulfato de zinc heptahidratado igual a la cantidad de sulfato de potasio. En este caso el pulido puede realizarse
20 igualmente en 5 días pero las propiedades mecánicas en 7 días según la norma NF P 15-451 son de 29 barías en tracción-flexión y de 237 barías en compresión.

EJEMPLO 4

25 Se reproduce el ejemplo 1 con la diferencia de que se añade en las dos composiciones al sulfato de potasio una cantidad igual de nitrato de potasio. En este caso el endurecimiento es lo suficientemente rápido como para que el pulido pueda realizarse después de 4 días. Las propiedades mecánicas en 7 días según la normal NF P 15-451 son de 39
30 barías en tracción-flexión y de 291 barías en compresión.

1 EJEMPLO 5

5 Se reproduce el ejemplo 4 con la diferencia de que se utiliza una anhidrita preparada de acuerdo con el mismo procedimiento, pero con una superficie BLAINE de 5000 cm²/g en lugar de 3000 cm²/g. En este caso la velocidad de endurecimiento es lo suficientemente rápida como para que el pulido pueda realizarse después de 3 días. Las propiedades mecánicas en 7 días según la norma NF P 15-451 son de 45 barrias en tracción-flexión y de 371 barrias de compresión.

10 EJEMPLO 6 - (ejemplo de comparación).

15 Se reproduce el ejemplo 1 con la diferencia de que se sustituye la anhidrita por cemento Portland blanco CPA 400 en la composición de la capa de desgaste y cemento Portland gris CPA 325 en la composición de la suela y en que se suprime el sulfato de potasio y el siliconato de potasio en la composición de las dos capas. En este caso, el pulido puede realizarse en 4 días y las propiedades mecánicas en 7 días según la norma NF P 15-451 son de 41 barrias en tracción-flexión y de 311 barrias en compresión.

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Procedimiento de fabricación de baldosas y otros productos con aspecto de mármol, constituidos por una capa de desgaste pulida sobre su superficie visible obtenida mediante revestimiento con granulados o fragmentos de materiales duros con un ligante adicionado eventualmente con pigmentos coloreados, polvo de mármol y/o de piedra dura, dispuesta sobre una capa inferior obtenida a partir de una
30 mezcla de arena y ligante, cuyo procedimiento comprende:

1 a) amasar durante aproximadamente tres minutos la com
posición destinada a la capa de desgasta que contiene:anhidra
ta (sulfato de calcio variedad II o) insoluble de super-
ficie específica BLAINE comprendida entre 1.000 y 8.000
5 cm^2/g , polvo y granulados de mármol y/o de piedra dura, ca-
talizadores y/o cocatalizadores de fraguado, hidrófujos y
agua de amasado;

b) amasar durante aproximadamente tres minutos la com
posición destinada a la capa base que contiene anhidrita
10 (sulfato de calcio variedad II ó) insoluble de superficie
específica BALINE comprendida entre 1.000 y 8.000 cm^2/g ,
arena, catalizadores de fraguado y agua de amasado;

c) depositar en el fondo de un molde la composición
de la etapa a); acabar de llenar el molde con la composición
15 de la etapa b) realizando este proceso, opcionalmente, con
vibración y/o compresión;

d) desmoldear y almacenar durante 3 a 5 días a una tem
peratura comprendida entre 10 y 40°C bajo una humedad rela-
tiva aproximada del 66% para completar el fraguado y termi-
nar la etapa de endurecimiento;
20

e) pulir, enmasillar y bruñir la baldosa obtenida ante
riormente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 donde la
anhidrita insoluble utilizada tiene una superficie específi
ca de 2.800 a 6.000 cm^2/g .
25

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1
y 2 donde los catalizadores de fraguado utilizados se selec-
cionan entre el grupo constituido por los sulfatos alcalinos,
neutros o ácidos, los alumbres, los nitratos, los carbonatos,
30 los hidróxidos alcalinos.

1 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 donde los cocatalizadores utilizados se seleccionan entre el grupo constituido por los hidróxidos de calcio, magnesio o zinc o los sulfatos metálicos.

5 5. Procedimiento según la reivindicación 4 donde los sulfatos metálicos utilizados son el sulfato ferroso heptahidratado o el sulfato de cinc heptahidratado.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5 donde se asocia con la anhidrita un agente hidrófugo.

10 7. Procedimiento según la reivindicación 6 donde el agente hidrófugo utilizado es el siliconato de potasio o el siliconato de sodio.

15 8. Procedimiento según la reivindicación 7 donde el agente hidrófugo utilizado es un copolímero acrílico y principalmente un copolímero metacrilato de metilo-metacrilato de butilo-acrilato de butilo.

20 9- Se reivindica por último como objeto sobre el que de recaer la Patente de Invención que se solicita: PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE BALDOSAS Y OTROS PRODUCTOS CON ASPECTO DE MARMOL.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 15 noviembre 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



25.

30