(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 254 010**

(21) Número de solicitud: 200402407

(51) Int. Cl.
E04B 1/84 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación: **24.09.2004**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2006**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **01.06.2006**

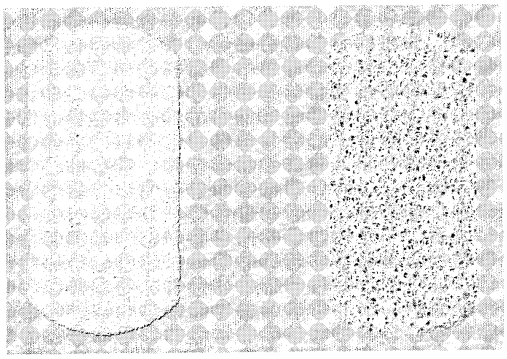
(71) Solicitante/s:
Universidade de Santiago de Compostela
Edificio CACTUS-CITT-Campus Sur
15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES

(72) Inventor/es: **Pereiro López, Gabriel;**
Souto Serantes, Alejandro y
Guitián Rivera, Francisco

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Procedimiento de obtención de materiales porosos de alta absorción acústica de bajo coste con estructura esponjosa.**

(57) Resumen:
Procedimiento de obtención de materiales porosos de alta absorción acústica de bajo coste con estructura esponjosa, caracterizado por la preparación y homogeneización de una suspensión acuosa (barbotina) de materias primas ricas en minerales del grupo de la caolinita, la impregnación de una matriz o soporte adecuado, y el posterior procesado térmico de la pieza que comprende tres etapas: el secado de la pieza, el calcinado de la matriz, y la ceramización. Los materiales obtenidos presentan una elevada porosidad abierta y, dado su inminente uso como solución acústica en el ámbito constructivo, presenta resistencia al fuego y al agua.



ES 2 254 010 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de materiales porosos de alta absorción acústica de bajo coste con estructura esponjosa.

Sector de la técnica

La invención está relacionada con la obtención de materiales cerámicos esponjosos con alta absorción acústica, cuya composición final es fundamentalmente mullita y vidrio, y que tiene aplicación como acondicionador acústico.

Estado de la técnica

La cerámica porosa puede agruparse en dos categorías generales: cerámicas reticuladas, dotadas de poros interconectados; y espumas cerámicas, formadas por poros cerrados, aislados en una matriz cerámica.

Las primeras patentes y publicaciones para preparar cerámicas porosas son de los años 60 (Schwartzwaldes y otros: *Method of Making Porous Ceramic Articles.* US Pat. Nº 3090094, 1963). En general, se han establecido dos métodos fundamentales para su obtención: el colado sobre polímeros porosos, y la formación de espumas (por evolución de gas), utilizados para obtener cerámicas con distintas aplicaciones.

Así, se han propuesto este tipo de materiales para aplicaciones biomédicas (Slosarczyk, A.; Sprechsaal 122, 8 (1989)), para filtración de metales fundidos (*Ceramic Bulletin* 70-7 (1991)), para refractarios (Sherman, A. J.; *Ceramic Bulletin* 70-6.1991), como filtros de gas (Alvin M.A.; *Ceramic Bulletin* 70-9. 1991), etc.

La revisión realizada por P. Sepulveda (*Am. Cer. Soc. Bull.* 76-10 1993) recoge 68 publicaciones y patentes referidas a este tipo de materiales y sus aplicaciones. Revisiones posteriores fueron publicadas por Cichocki (*J. Am. Cer. Soc.* 81-6 (1998)), Montanaro y otros (*J. European Ceramic Soc.* 18 (1998)) y Buchwald (*Ceramic Forum Int.* 8 (2004)).

En la literatura consultada no encontramos referencia a la obtención de materiales cerámicos porosos para la absorción acústica, que describe la presente invención.

Un caolín es una mezcla de minerales con alto contenido en caolinita: filosilicato 1:1 dioctaédrico con estructura laminar y fórmula $2SiO_2.Al_2O_3.2H_2O$. La presente invención utiliza caolín industrial de fracción menor de 75 μm (Fotografía de la Figura 1).

En los últimos años, según el Instituto Tecnológico GeoMinero de Madrid y el Grupo SAMCA de Zaragoza, en España se incrementó la producción de caolín para usos cerámicos. La producción española en 1999 alcanzó las 400.000 toneladas, exportándose el 22% de la producción nacional para las industrias papeleras, cerámicas, fibra de vidrio, pinturas y del caucho. Las reservas de caolín estimadas sobrepasan los 100 Mt, lo que da lugar a un panorama prometedor para su expansión, más aún gracias a la mejoría de los mercados consumidores. La producción de caolines cerámicos en España alcanzaba en el año 2000 un valor a pie de mina mayor de 21 M€.

El material objeto de esta invención constituye un posible sustituto de diversos materiales comerciales, ya que, además de su elevada absorción acústica, posee la manejabilidad suficiente y un acabado con gran valor estético y enorme luminosidad, posibilitando su empleo en falsos techos y recubrimientos visibles.

El material obtenido es, dada su composición química, un material M0 (totalmente ignífugo) de fácil fabricación y con un bajo coste de materias primas.

Modo de realización

Para obtener el material cerámico se emplea la técnica de colado. Inicialmente, se prepara una barbotina con materias primas ricas en minerales del grupo de la caolinita, tales como el caolín (en su fracción < 75 μm), y agua. El mineral empleado presenta una densidad real de 2,64 g/cm^3 y una superficie específica de 10,50 m^2/g., determinada aplicando la formula BET para adsorción con N_2. Para obtener la barbotina adecuada se realizaron varias mezclas (Tabla 1) hasta obtener la fluidez necesaria, ayudándose de pequeñas adiciones de calgón (disolución acuosa de Hexametafosfato Sódico) al 50% como dispersante.

TABLA 1

Pruebas realizadas para obtener la barbotina óptima

Mezcla (% en sólidos)	Resultado
40	Malo
50	Bueno

(Continuación)

Mezcla (% en sólidos)	Resultado
60	Bueno
65	Malo

La fluidez necesaria se logró, en todos los casos, con una barbotina con un porcentaje de sólidos entre el 50 y el 60%. A continuación, se procede a agitar la barbotina durante 48 h a 60 r.p.m. introduciendo unas esferas de alúmina o circona de tamaños variables (con diámetros entre 9 mm y 30 mm), con el fin de evitar la formación de grumos y de conseguir una mezcla totalmente homogénea y fluida. Transcurrido este tiempo, se extraen mecánicamente las esferas (pasando la barbotina por un tamiz de 1 mm de luz) y se sumerge, varias veces, una matriz plástica conformada de las dimensiones deseadas en la barbotina ya preparada.

Las matrices empleadas como soporte son espumas comerciales (espumas de poliéster, espumas de poliuretano, gomaespumas, ...) con distintos tamaños de poro, alcanzando éstos un máximo de 5 mm de diámetro. Dichas matrices se cortan y perfilan para conseguir la forma deseada en la pieza final. Es importante reseñar que tras el severo procesado térmico al que se someterá la pieza obtenida, se produce una gran contracción en las dimensiones de las piezas, por lo que se ha de tener en cuenta este factor a la hora de dimensionar la matriz inicialmente preparada.

Una vez que la matriz plástica ha adquirido el grado de impregnación deseado, se procede a un secado lento de la pieza o probeta durante 48 h a temperatura ambiente. Luego, la probeta se mantiene a 110ºC durante otras 24 horas para conseguir la eliminación total del agua restante. Pasado este tiempo, la probeta ya está preparada para su posterior calcinación. El procesado térmico consta de dos etapas; una primera en que la probeta es sometida a un ascenso muy lento (no superior a 1ºC/min) de la temperatura, desde la temperatura ambiente hasta 500ºC (con el fin de eliminar totalmente la matriz plástica que ejerce como soporte); y una segunda etapa, en la que se calienta a aproximadamente 5ºC/min hasta 1500ºC. Finalmente, se mantiene esta temperatura en el horno durante al menos 2 horas con el fin de conseguir la transformación cerámica deseada, la cual confiere al material la resistencia mecánica adecuada.

El producto obtenido (ver ejemplos en las fotografías de la Figura 2) es un material cerámico de porosidad abierta cuya apariencia y forma es prácticamente idéntica a la de la matriz empleada; constituyendo cerámicas reticuladas. Concretamente, se muestran absorbentes acústicos de naturaleza cerámica obtenidos con diámetro de poro de aproximadamente 3 mm (izquierda) y 5 mm (derecha).

El análisis de fases del material resultante se realizó en un Difractómetro de Rayos X (operando con radiación Cu Kα a 25 mA y 35 kV, con una velocidad de análisis de 2º/min), mostrando una única fase cristalina de mullita ($3Al_2O_3$ $2SiO_2$). De hecho, de acuerdo con los diagramas de fases de la literatura, el material calcinado analizado está constituido por cristales de mullita rodeados por una fase vítrea de aproximadamente igual porcentaje en peso, la cual está constituida por un 85% de SiO_2, un 12% de Al_2O_3, y un 3% de especies minoritarias (Na_2O, K_2O, CaO, MgO, y Fe_2O_3).

En líneas generales, se puede decir que el producto final es un material cerámico cuya composición química esta constituida, fundamentalmente, por mullita y vidrio, que presenta porosidad abierta y gran cantidad de poros internos. En concreto, su porosidad está siempre por encima del 90%. Otra ventaja significativa del producto acabado es su extrema ligereza (0,15-0,20 g/cm^3 de densidad aparente); y su resistencia a la humedad necesaria en muchos ámbitos del sector de la construcción.

Caracterización de los materiales obtenidos

La resistencia mecánica de las probetas obtenidas se determinó realizando el ensayo de flexión en 3 puntos sobre probetas de 7,5*15,0*1,0 cm^3 (según UNE-EN ISO 10545-4:97), expresándose el resultado en MPa.

En cuanto a sus propiedades térmicas se realizó un ensayo para ver la transmisión de calor del prototipo obtenido disponiendo este material como cerramiento superior de un horno de tipo vertical, llamado comúnmente horno de ascensor. Esta "tapa" de material aislante fue colocada en su posición, cerrando la cámara caliente del horno por su parte superior. Se sometió el horno a una temperatura interior de 800ºC durante 4 horas, quedando la cara inferior de dicha probeta a 800ºC, y se midió con una sonda tipo K, colocada perpendicularmente a la cara no expuesta, la temperatura a aproximadamente 1,0 cm del interior del horno, como se puede apreciar en el montaje de la Figura 3. Obviamente, y aunque no aparezca reflejado en la Fig. 3, encima de la probeta a ensayar se creó una cámara estanca con distintos aislantes térmicos para conseguir un cierre perfecto de la cámara del horno por su parte superior, con la salvedad de un pequeño orificio central para permitir el paso de la sonda.

La punta de la sonda de contacto se dispone perpendicularmente a la probeta y se conecta al correspondiente termómetro digital, procediendo a registrar la temperatura de la cara exterior a intervalos de 2 minutos durante las 5 horas de duración del ensayo.

Por otro lado, en lo que a propiedades acústicas se refiere, se ha determinado el Coeficiente *Kundt* (proporción de la energía sonora incidente perpendicularmente sobre el material o elemento que no es reflejada por él) según la norma UNE-EN ISO 10534-2:2002. El equipo empleado es un Tubo de Impedancia (*Kundt*), con dos micrófonos en el rango de frecuencias de 50 Hz a 6,4 KHz. Para realizar las determinaciones se miden los componentes incidentes y reflejados de un ruido aleatorio generado dentro del tubo por una fuente de sonido. La componente reflejada está afectada por las propiedades acústicas de la probeta sometida a ensayo. Este método involucra la descomposición de una señal aleatoria de ancho de banda estacionaria en sus componentes incidente P_i y reflejada P_r. La señal se genera por una fuente de sonido, y las componentes incidente y reflejada son determinadas de la relación entre la presión acústica medida por los micrófonos en dos posiciones sobre la pared del tubo, como se puede apreciar en la Figura 4.

Los cálculos del coeficiente de absorción e impedancia del material, para incidencia normal, son realizados por el equipo acústico procesando una serie de datos complejos de la Función de Transferencia medida. La muestra montada establece el plano de referencia, siendo éste la superficie frontal de una muestra plana. Para evaluar dicha Función de Transferencia entre las dos señales de los micrófonos se necesita conocer el espaciado entre ellos, la distancia desde el plano de referencia al micrófono más cercano, la temperatura y la presión del aire.

Ejemplo

Obtención de un material poroso con una composición química de mullita y vidrio, y diámetro de poros de 3 mm

Para obtener un material cerámico de mullita y vidrio con un diámetro de poros de 3 mm preparamos, en este ejemplo, una barbotina con caolín (en su fracción < 50 μm) y agua. El mineral empleado presenta una densidad real de 2,64 g/cm^3, una superficie específica de 10,50 m^2/g y una porosidad que ronda el 48%.

Para obtener la suspensión acuosa (barbotina) adecuada, basándose en experiencias previas, se pesan por separado 150 g de caolín y 107 g de agua. Por otro lado, se dispone un recipiente que contenga calgón (al 50% en peso) para ser usado cuando se requiera aumentar la fluidez de la mezcla. Dicha barbotina es suficiente para obtener 3 probetas rectangulares de 7,5*15,0*1,0 cm^3.

Por otro lado, se cortan y perfilan las matrices plásticas que han de ejercer como soporte (en este caso, espumas de poliéster) y se les da la misma forma que han de tener en la pieza final, teniendo en cuenta que la contracción de las dimensiones que se alcanzará (tras completar el severo procesado térmico al que se someten las piezas) es de un 16%.

En la Tabla 2 se muestran las principales características de partida para la obtención de una cerámica de mullita y vidrio con 3 mm de diámetro de poro.

TABLA 2

Característica de partida

Materia prima	
- Naturaleza Química	$2SiO_2.Al_2O_3.2H_2O$
- Fracción empleada	< 50 μm
- Densidad Real	2,64 g/cm^3

Matriz plástica	
- Composición	Poliéster
- Densidad	0,028 g/cm^3
- Diámetro medio de poros	3 mm

Una vez preparados el mineral y el soporte, se coloca todo el volumen de agua en un recipiente que permita realizar de un modo sencillo la mezcla (una cápsula de porcelana de dimensiones adecuadas, por ejemplo) y se añade una pequeña porción de caolín sobre la misma. Se disuelve poco a poco, desmenuzando los "churros" de mineral y removiendo lentamente la mezcla. Una vez disuelta toda la cantidad de caolín adicionada, se añade una nueva porción de mineral, operando de igual modo; y así sucesivamente, hasta disolver en la suspensión el total del caolín preparado inicialmente. Obviamente, según se va aumentando la concentración de sólidos en la barbotina, y en especial al sobrepasar el 50% de sólidos en suspensión, cada vez cuesta más trabajo poner en suspensión el mineral, por lo que

las últimas adiciones de caolín serán cada vez más pequeñas y será necesario añadir algunas gotas de dispersante (hasta 4 gotas de calgón, en este caso) para favorecer el mezclado. Adicionado todo el caolín disponemos de una barbotina con un 58% (en peso) de sólidos en suspensión y con la fluidez adecuada.

A continuación, se procede a agitar la barbotina durante 48 h a 60 r.p.m. introduciendo unas esferas de circona de tamaños variables con diámetros entre 9 mm y 30 mm, con el fin de conseguir una mezcla totalmente homogénea y fluida (evitando la formación de grumos). Transcurrido este tiempo, se extraen mecánicamente las esferas de circona (pasando la barbotina por un tamiz de 1 mm de luz).

Se toma la matriz plástica conformada y se sumerge en la barbotina ya preparada. Se aprieta el soporte plástico para eliminar el exceso de barbotina del interior y se vuelve a sumergir en la barbotina. Se repite el proceso hasta conseguir el grado de impregnación deseado: Operando de igual modo, en lo sucesivo, con las dos matrices plásticas restantes (y previamente preparadas).

Una vez que la matriz plástica ha adquirido el grado de impregnación deseado se procede a un secado lento de la probeta sobre una bandeja durante 48 h a temperatura ambiente. Luego, la probeta se mantiene a 110ºC en estufa durante otras 24 horas (para conseguir la eliminación total del agua restante). Pasado este tiempo, la probeta ya está preparada para su posterior calcinación y ceramización, la cual se lleva a cabo (sobre una bandeja de alúmina) en un horno adecuado.

El procesado térmico en el horno consta de dos etapas: una primera en la que la probeta es sometida a un ascenso de 1ºC/min, desde la temperatura ambiente hasta 500ºC (con el fin de eliminar totalmente la matriz plástica que ejerce como soporte); y una segunda etapa, en la que se calienta a 5ºC/min hasta 1500ºC. Finalmente, se mantiene esta temperatura en el horno durante 2 horas con el fin de conseguir la transformación cerámica deseada.

TABLA 3

Propiedades físicas y mecánicas

Cerámica obtenida	
- Diámetro medio de poro	3 mm
- Densidad aparente	0,15 g/cm^3
- Densidad real	2,73 g/cm^3
- Porosidad	94,50%
- Superficie Específica	0,39 m^2/g
- Absorción de agua (en peso)	No significativa
- Módulo de Flexión	0,589 MPa

El producto obtenido es un material cerámico de porosidad abierta cuya apariencia y forma es prácticamente idéntica a la de la matriz empleada. Las principales propiedades físicas y mecánicas del material obtenido se pueden observar promediadas en la Tabla 3.

Por otro lado, en cuanto a la capacidad de aislamiento térmico, se puede concluir (a la vista de los ensayos realizados) que con 12 mm de espesor de la cerámica porosa obtenida se consiguen gradientes térmicos de 380-390ºC, lo que evidencia su poder aislante a altas temperaturas. La misma conclusión se alcanza a bajas temperaturas: realizado el mismo ensayo a 150ºC, la temperatura de la cara “no expuesta” no sobrepasa en ningún instante los 59ºC (evitando peligros de quemaduras por contacto directo, etc.).

En el caso de las probetas necesarias para ensayos acústicos se fabricarán de igual modo que las anteriores, sólo que adecuando la matriz (en forma geométrica y tamaño) y recalculando la cantidad de caolín y agua necesarios para obtener las nuevas probetas, que en este caso han de ser cilíndricas, con diámetros de 100 mm y 29 mm para adaptarse al equipo acústico.

Los resultados obtenidos al medir el coeficiente de absorción acústico frente a la frecuencia, a incidencia normal, de la cerámica de mullita y vidrio obtenida con diámetro de poro de aproximadamente 3 mm se pueden apreciar en la Figura 5. Los resultados están ponderados para las distintas muestras ensayadas (a 759 mm de Hg, 22,3ºC y 65% de Humedad relativa) con probetas de 33 mm de espesor. En la gráfica se puede observar la variación del coeficiente de absorción acústico (en ordenadas) con la frecuencia en Hz (que se muestra en abscisas).

La cerámica obtenida es un buen absorbente acústico para altas frecuencias, ya que absorbe como mínimo el 80% de la energía incidente. Así mismo, presenta un atractivo pico de absorción acústica a 1000 Hz (Coeficiente de Absorción > 0,90), lo que permite su empleo en aquellos casos en que se necesitase el acondicionamiento acústico de un recinto en estos valores de las frecuencias medias con pequeños espesores y sin necesidad de cámaras de aire.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de materiales porosos de alta absorción acústica de bajo coste con estructura esponjosa, **caracterizado** por la preparación y homogeneización de una suspensión acuosa -barbotina- de materias primas ricas en minerales del grupo de la caolinita, tales como los caolines o las arcillas plásticas, la impregnación de una matriz o soporte adecuado, y el posterior procesado térmico de la pieza que comprende tres etapas: el secado de la pieza, el calcinado de la matriz, y la ceramización.

2. Procedimiento de obtención de materiales porosos, según la reivindicación 1, en donde la barbotina de caolín se obtiene por mezclado y homogeneización de caolín -en su fracción menor de 75 micras- y agua, presentando un porcentaje de sólidos en suspensión entre el 50% y 60% en peso; y en caso necesario, pequeñas adiciones de un dispersante adecuado, como el calgón.

3. Procedimiento de obtención de materiales porosos, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el mezclado y homogeneización de la barbotina de caolín a temperatura ambiente, durante un mínimo de 24 h a 60 r.p.m., favoreciendo la homogeneización con unas esferas de circona o alúmina de entre 9 y 30 mm de diámetro.

4. Procedimiento de obtención de materiales porosos, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se obtiene una pieza por impregnación de una matriz plástica o soporte con la barbotina previamente preparada; siendo las matrices del tipo de espumas de poliéster, espumas de poliuretano, o gomaespuma.

5. Procedimiento de obtención de materiales porosos, según las reivindicaciones anteriores, en donde el procesado térmico de la pieza obtenida se **caracteriza** por el secado de la pieza a temperatura ambiente durante al menos 1 día, posterior secado a 110ºC durante varias horas; y un calentamiento, primero hasta 500ºC a 1ºC/min, y luego hasta 1500ºC a aproximadamente 5ºC/min; manteniendo esta temperatura durante un mínimo de 2 horas.

6. Procedimiento de obtención de materiales porosos, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizados** porque su composición química está constituida por mullita y vidrio, principalmente; y la estructura esponjosa y reticulada de las cerámicas obtenidas.

7. Procedimiento de obtención de materiales porosos, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los materiales obtenidos son de aplicación como absorbentes o aislantes acústicos, o formando parte de alguna solución constructiva, ya sea como material poroso o en forma pulverulenta o granulada.

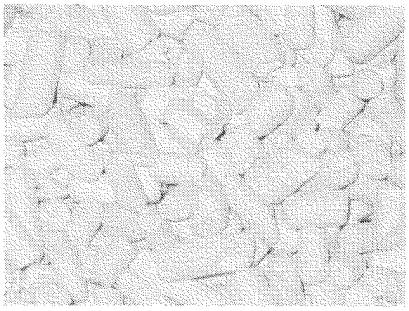


Fig. 1

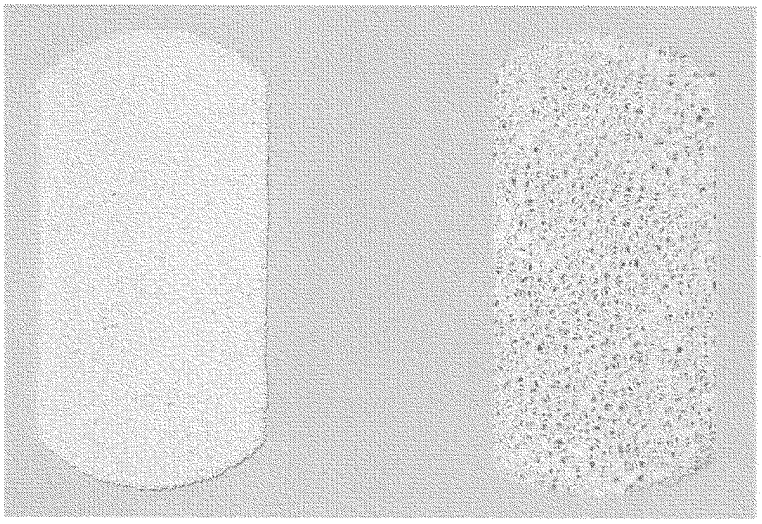


Fig. 2

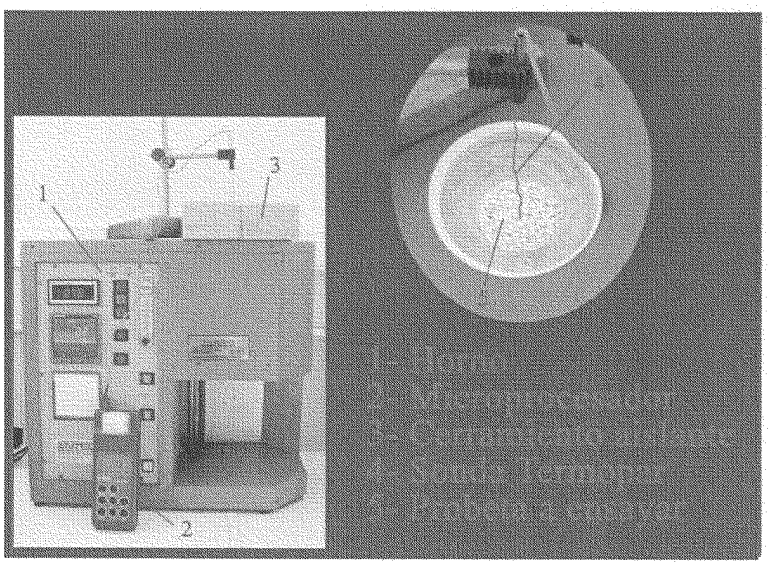


Fig. 3

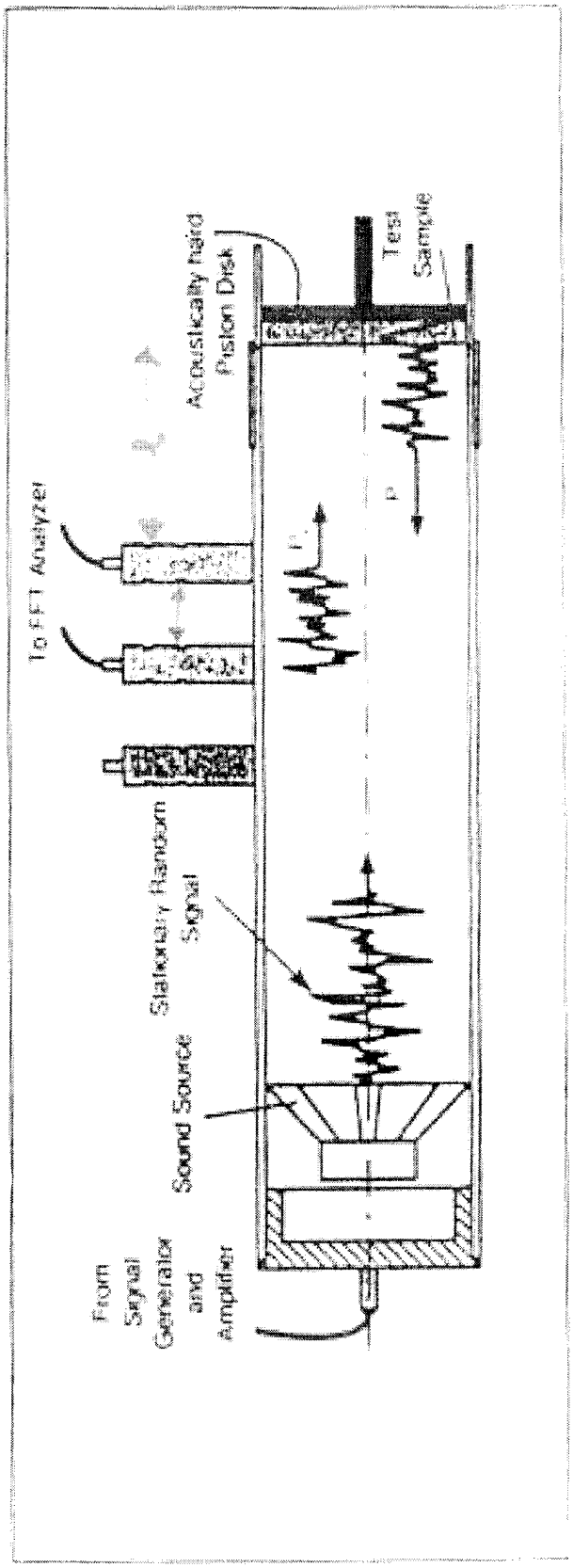

To FFT Analyzer
Acoustically Rigid Piston Disk
Test Sample
Stationary Random Signal
Sound Source
From Signal Generator and Amplifier

Fig. 4

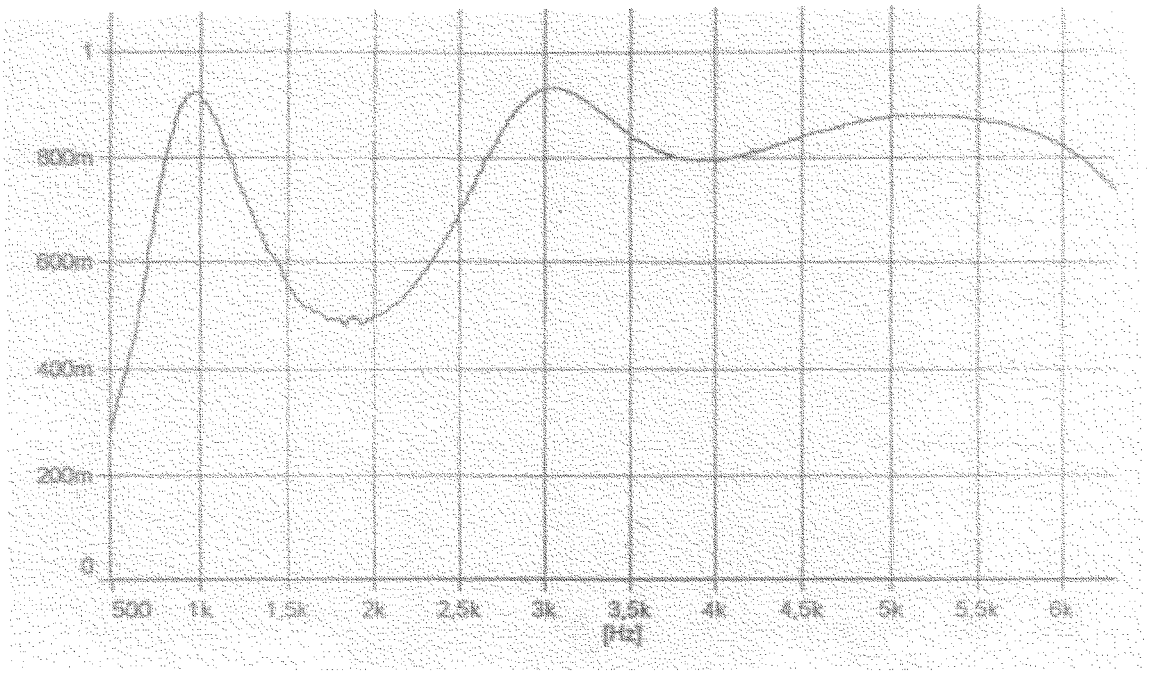

1
800m
600m
400m
200m
0
500
1k
1,5k
2k
2,5k
3k
3,5k
4k
4,5k
5k
5,5k
6k
[Hz]

Fig. 5

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 254 010

(21) Nº de solicitud: 200402407

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **24.09.2004**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** ***E04B 1/84*** (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2126523 A1 (ELECTROACUSTICA G.I., S.A.) 16.03.1999, columna 2, líneas 34-67.	1-7
A	WO 2004012931 A1 (CTA ACOUSTICS INC) 12.02.2004, reivindicaciones 1-2.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
27.04.2006	J. García-Cernuda Gallardo	1/1