



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 306 601**

⑫ Número de solicitud: 200700931

⑮ Int. Cl.:
C04B 33/04 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **10.04.2007**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2008**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.11.2008

⑰ Solicitante/s: **VILLAGRASA, S.L.**
Falco, nº 2 - 5º
12001 Castellón, ES

⑱ Inventor/es: **Beltrán Segarra, Víctor;**
Sánchez Vilches, Enrique;
García Ten, Francisco Javier;
Quereda Vázquez, María Francisca y
Saburit Llaudis, Alejandro

⑲ Agente: **Ungría López, Javier**

⑳ Título: **Composiciones cerámicas y baldosas cerámicas que comprenden dichas composiciones.**

㉑ Resumen:
Composiciones cerámicas y baldosas cerámicas que comprenden dichas composiciones.

La presente invención se refiere a composiciones cerámicas que contienen un elevado porcentaje de arcilla illítica (entre un 65-80% en peso) de elevada fundencia (es decir, con un contenido en $K_2O > 3.9\%$ en peso en su composición) junto con todos o algunos de los siguientes ingredientes de baja temperatura de fusión: arcilla illítica de elevada fundencia que contiene mineral de clorita, residuos de fritas y esmaltes y ligantes Inorgánicos que contienen carbonato sódico. También se refiere a las baldosas fabricadas con dichas composiciones, en cuyo procedimiento de obtención se consigue una reducción de emisiones de CO_2 .

ES 2 306 601 A1

DESCRIPCIÓN

Composiciones cerámicas y baldosas cerámicas que comprenden dichas composiciones.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo tipo de composiciones cerámicas en las que se incluyen arcillas y residuos de baja temperatura de fusión y a composiciones con aditivos que aumentan la fundencia y la resistencia mecánica en seco.

10 Antecedentes de la invención

El compromiso resultante para España de la ratificación del Protocolo de Kyoto se concreta en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) hasta situarlas en el periodo 2008-2012 en un 15% por encima de las emisiones de estos gases en 1990. Sin embargo, las distintas estimaciones existentes respecto a la evolución de las emisiones españolas de GEI las sitúan para el año 2010 entre el 23% y el 71% sobre las de 1990.

En el reparto de las emisiones de CO₂ en el proceso de fabricación cerámico, la principal contribución proviene de las etapas del proceso con consumos de energía térmica, tales como, atomización de la suspensión, secado y cocción de la pieza, con un total de un 81% del total de emisiones. De esta distribución, el 70% es debido a las etapas de secado y cocción. En consecuencia, cualquier actuación sobre la composición de partida, o sobre las características de las piezas que van a sufrir los procesos térmicos de secado y cocción puede contribuir de forma activa a la reducción del consumo energético y con ello de las emisiones de CO₂.

En el estado de la técnica se encuentran numerosos documentos referidos al diseño de composiciones cerámicas para la fabricación de los más diversos productos cerámicos, entre ellos, baldosas. En algunas de estas propuestas se pretende, al igual que en la presente invención, la reducción de la temperatura de cocción de la composición cerámica, tanto incorporando materias primas fundentes o de baja temperatura de fusión (EP0947483 A1) como residuos y/o subproductos industriales (WO 00/21902).

Existen también propuestas más innovadoras (WO 03/059840), en las que se modifica completamente la naturaleza de las materias primas para obtener propiedades mejoradas, entre ellas la reducción del ciclo de cocción, o en las que se pretende obtener el producto cerámico exclusivamente a partir de materiales reciclados (ES2112799 A1 y ES2190309-B1). La dificultad de estas innovaciones radica en su implementación en los procesos industriales actuales.

A pesar de la extensa producción tecnológica, en ninguna de las propuestas revisadas se pretende reducir las emisiones de CO₂, principal objetivo de la presente invención. Tampoco en ninguna de ellas se combinan las dos acciones propuestas en la presente invención, con objeto de reducir las citadas emisiones: aumento de la fundencia de la composición (disminución de la temperatura máxima de cocción y/o aceleración del ciclo de cocción) y de la resistencia mecánica de las piezas crudas para poder reducir su espesor, acelerando de esta manera los procesos térmicos de secado y cocción.

Por otro lado, en muchos de estos desarrollos relacionados con formulaciones o modificaciones de composiciones, como por ejemplo en las patentes RU2160240, BG103519 y BG103628, se hace uso de materias primas locales, por lo que los resultados son difícilmente extrapolables a otros países u otras áreas geográficas.

En lo que se refiere a la tecnología del reciclado de materiales residuales en composiciones cerámicas, la bibliografía es muy abundante, y los objetivos del reciclado, a parte del lógico ahorro que se consigue en recursos, son muy diversos, como por ejemplo, aumentar la resistencia mecánica del producto cocido (RU2196753) o aligerarlo (US6440884 B1).

Finalmente, también son numerosos los desarrollos en los que se emplean aditivos, generalmente orgánicos, para aumentar la resistencia mecánica de las piezas cerámicas crudas, aunque el objetivo final no necesariamente pase por reducir su espesor (US5656562, US5034448 y US6514894 B1). Sobre esta tecnología, podemos destacar la patente europea EP0635464 B1, en la que se hace uso de polímeros acrílicos para facilitar la dispersabilidad de la suspensión y aumentar la resistencia mecánica de las baldosas antes de la cocción. No se ha encontrado ninguna referencia al uso de carbonato sódico o sus derivados con este fin.

Las nuevas composiciones cerámicas de la presente invención tienen por objeto reducir las emisiones de CO₂ de la industria de baldosas cerámicas, mediante las siguientes dos líneas de actuación:

- Disminución de la temperatura máxima de cocción

y/o aumento de la velocidad de los ciclos térmicos de secado y cocción

- Disminución del espesor de las baldosas

Descripción de la invención

La presente invención se refiere en primer lugar a una composición cerámica caracterizada porque comprende:

- a) Una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso, más preferentemente entre el 70% y el 75% en peso.

A lo largo de la presente memoria, y salvo que se indique otra cosa, los porcentajes se refieren al peso total de la composición.

Estas arcillas illíticas de elevada fundencia contienen una proporción de mineral illítico no inferior al 30% en peso, lo que da lugar a un contenido en K_2O superior al 3,9% en peso. "Elevada fundencia" significa por lo tanto que el contenido en óxido de potasio (K_2O) es de al menos 3,9% en peso, preferentemente superior al 4% en peso. La composición química de este tipo de arcillas oscila entre los siguientes valores:

SiO₂	57.3-63.3%
Al₂O₃	18.8-20.8%
Fe₂O₃	6.5-7.1%
CaO	0.7-0.8%
MgO	1.3-1.4%
Na₂O	0.8-0.9%
K₂O	3.9-4.3%
TiO₂	0.81-0.89%
MnO	<0.01-0.03%
P₂O₅	0.10-0.11%
*Ppc a 1025°C	4.7-5.2%

***Pérdida por calcinación**

La disminución de la temperatura de cocción de una composición estándar del campo de la técnica que incorpore esta materia prima es de 1°C por cada 1% de adición.

Según una primera realización particular de la invención, la composición cerámica comprende:

- a) Una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso, más preferentemente entre el 70% y el 75% en peso, y

- b) Una arcilla illítico-clorítica en una proporción entre el 10% y el 20% en peso, más preferentemente entre el 10% y el 15% en peso.

Las arcillas illítico-cloríticas son de características similares a las arcillas illíticas de elevada fundencia, pero contienen clorita en proporciones superiores al 5% en peso. El intervalo de composición de estas arcillas se detalla a continuación:

ES 2 306 601 A1

SiO₂	56.0-61.8%
Al₂O₃	17.7-19.5%
Fe₂O₃	6.9-7.6%
CaO	0.8-0.9%
MgO	2.7-3.0%
Na₂O	0.2-0.3%
K₂O	4.5-5.0%
TiO₂	0.91-1.01%
MnO	0.03-0.04%
P₂O₅	0.11-0.13%
*Ppc a 1025°C	5.3-5.8%

*Pérdida por calcinación

La disminución de la temperatura de cocción de una composición estándar del campo de la técnica que incorpore esta materia prima es de 1.5°C por cada 1% de adición.

Según una segunda realización particular de la invención, la composición cerámica comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso, más preferentemente entre el 70% y el 75% en peso, y

c) una arcilla caolinítica en una proporción entre el 1% y el 20% en peso, más preferentemente entre el 5% y el 20% en peso, más preferentemente aún entre el 15% y el 20% en peso.

Según una tercera realización particular de la invención, la composición cerámica comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso, más preferentemente entre el 70% y el 75% en peso, y

d) residuos de la producción de fritas y esmaltes, de naturaleza vítrea, en una proporción entre el 1% y el 15% en peso, más preferentemente entre el 5% y el 15% en peso, más preferentemente aún entre el 8% y el 12% en peso.

Estos residuos de fritas y lodos de esmaltes proceden de los procesos de elaboración de fritas y esmaltes, y se caracterizan por su naturaleza eminentemente vítrea. Estas materias primas hacen que la proporción de fase vítrea en la composición aumente de forma que las propiedades del producto se alcancen a temperaturas inferiores a las habituales.

La disminución de la temperatura de cocción de una composición estándar del campo de la técnica que incorpore esta materia prima es de 4 y 7°C por cada 1% de adición de lodos de esmalte y frita respectivamente.

Según una cuarta realización particular de la invención, la composición cerámica comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso, más preferentemente entre el 70% y el 75% en peso, y

e) carbonato sódico puro o un residuo industrial aportador de carbonato sódico de tal forma que la proporción final de carbonato sódico en la composición cerámica está comprendida entre el 0,1% y el 2% en peso, más preferentemente entre el 0,5% y el 1,5% en peso.

El carbonato sódico, en determinadas condiciones de preparación de la composición, actúa como ligante, disolviéndose en el agua de la suspensión a atomizar y cristalizando tras el proceso de secado por atomización.

ES 2 306 601 A1

Al prensar el polvo atomizado, el carbonato sódico proporciona a las piezas una elevada resistencia mecánica. Además actúa también como elemento fundente, rebajando la temperatura de cocción de la composición. La adición de un 0.5% de carbonato sódico a una composición estándar del campo de la técnica incrementa la resistencia mecánica de las piezas secas en un 30%, lo que puede permitir reducir su espesor hasta en un 12% y su temperatura de cocción hasta 12°C.

Según una quinta realización particular de la invención la composición cerámica comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso, más preferentemente entre el 70% y el 75% en peso

b) una arcilla illítico-clorítica en una proporción entre el 10% y el 20% en peso, más preferentemente entre el 10% y el 15% en peso

c) una arcilla caolinítica en una proporción entre el 1% y el 20% en peso, más preferentemente entre el 5% y el 20% en peso, más preferentemente entre el 15% y el 20% en peso

d) residuos de la producción de fritas y esmaltes, de naturaleza vítrea, en una proporción entre el 1% y el 15% en peso, más preferentemente entre el 5% y el 15% en peso, más preferentemente aún entre el 8% y el 12% en peso y

e) carbonato sódico puro o un residuo industrial aportador de carbonato sódico, de tal forma que la proporción final de carbonato sódico en la composición cerámica está comprendida entre el 0,1% y el 2% en peso, más preferentemente entre el 0,5% y el 1,5% en peso.

Según una sexta realización particular de la invención, la composición cerámica comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso, más preferentemente entre el 70% y el 75% en peso

b) una arcilla illítico-clorítica en una proporción entre el 10% y el 20% en peso, más preferentemente entre el 10% y el 15% en peso y

c) una arcilla caolinítica en una proporción entre el 1% y el 20% en peso, más preferentemente entre el 5% y el 20% en peso, más preferentemente aún entre el 15% y el 20% en peso.

Según una realización preferida de la invención la composición cerámica comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción del 70% en peso,

b) una arcilla illítico-clorítica en una proporción del 10% en peso, y

c) una arcilla caolinítica en una proporción del 20% en peso.

Según una realización preferida adicional de la invención, la composición cerámica comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción del 75% en peso,

c) una arcilla caolinítica en una proporción del 20% en peso, y

d) residuos de la producción de fritas y esmaltes, de naturaleza vítrea, en una proporción del 5% en peso.

Según una realización preferida adicional de la invención, la composición cerámica comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción del 75% en peso,

c) una arcilla caolinítica en una proporción del 20% en peso, y

d) residuos con carbonato sódico en una proporción del 5% en peso.

Estas composiciones de la invención, por ejemplo, de gres esmaltado, presentan dos propiedades principales que contribuyen a que el consumo energético sea menor y por lo tanto, las emisiones de CO₂ disminuyan. Estas son: una temperatura de cocción menor a la habitual (o un ciclo de cocción más rápido) y una resistencia mecánica en seco elevada, lo que permite reducir sensiblemente el espesor de las baldosas obtenidas a partir de ellas y acelerar los procesos térmicos de secado y cocción.

ES 2 306 601 A1

Además de la posibilidad de fabricar una baldosa cerámica con una sustancial reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera, otras ventajas que aporta el producto objeto de la presente invención son consecuencia de la disminución del espesor de las piezas, en concreto:

- 5 - disminución del consumo de recursos (agua, materias primas y energía)
- disminución del coste asociado a las materias primas, energía y transporte y en un futuro próximo, por derechos de emisión de CO₂,
- 10 - mayor productividad de la instalación
- mayor calidad del producto

15 Las composiciones de soportes cerámicos formuladas en la presente invención proporcionan unas cualidades al producto cerámico acabado similares a las obtenidas con las formulaciones habituales, es decir, soportes cerámicos gresificados con una absorción de agua del 3% o inferior.

20 La presente invención tiene como objeto, además, una baldosa cerámica cruda que comprende una composición según la invención. Dicha baldosa puede ser obtenida según el método estándar de fabricación de baldosas cerámicas por monococción.

25 La presente invención se caracteriza por disminuir el impacto medioambiental derivado de las emisiones de CO₂ a la atmósfera. Esta disminución es posible debido a que la nueva tecnología desarrollada permite la aceleración del ciclo de secado y cocción, como consecuencia de la disminución del espesor de las baldosas y del incremento de la fundencia de la composición (esto último, únicamente relacionado con el ciclo de cocción).

Ejemplos

A continuación se exponen algunos ejemplos del campo de la invención.

30 *Composiciones de gres esmaltado*

1. *Formulación del campo de la técnica (std):*

35 Arcilla illítica 80%

 Arcilla caolinítica 20%

2. *Formulaciones de la invención:*

40 Se preparan por procedimientos convencionales en la técnica las composiciones siguientes:

Ejemplo 1 (K-1)

45 Arcilla illítica de elevada fundencia: 70%

 Arcilla caolinítica: 20%

 Arcilla illítico-clorítica: 10%

50

Ejemplo 2 (K-2)

55 Arcilla illítica de elevada fundencia 75%

 Arcilla caolinítica 20%

 Lodos de fritas y esmaltes 5%

60

Ejemplo 3 (K-3)

 Arcilla illítica de elevada fundencia 75%

65 Arcilla caolinítica 20%

 Residuo con carbonato sódico 5%

ES 2 306 601 A1

Las composiciones anteriores pueden combinarse entre sí, con el objeto de facilitar la sinergia de los componentes y aumentar con ello la eficacia de la respuesta.

Cálculos de ahorro de combustible y de disminución de emisiones de CO₂

A continuación se describen ejemplos del ahorro energético y de la disminución de emisiones de CO₂ empleando composiciones de gres esmaltado de la presente invención, en comparación con la composición estándar del campo de la técnica. El consumo energético está relacionado proporcionalmente con el consumo de combustible (gas natural), que además genera CO₂ al quemarse.

Ejemplo 4

Disminución del consumo de gas natural y de las emisiones de CO₂ asociados a la etapa de cocción en una composición tipo K-1, en comparación con una composición estándar del campo de la técnica.

Composición	Consumo de gas natural en el horno (Nm ³ /h)	Emisión de CO ₂ en el horno (kg/Nm ³)
Del campo de la técnica	210-240	405-463
Del campo de la invención	201-230	388-444
Reducción (%)	4	4

Estos resultados son consecuencia de una importante reducción en el consumo de gas natural en los quemadores que trabajan a la temperatura máxima de cocción. Las pérdidas de energía por las paredes disminuyen también, debido a que la temperatura del horno en la zona de cocción es menor. Por otra parte, la temperatura de los gases de la chimenea de humos será menor. Todo esto contribuye a un ahorro energético que se traduce en menor gasto de gas natural y por tanto, menor emisión de CO₂.

Ejemplo 5

Disminución del consumo de gas natural y de las emisiones de CO₂ asociados a la etapa de secado en una composición tipo K-3, en comparación con una composición estándar del campo de la técnica. La reducción del espesor de las piezas crudas fue del 12%.

Composición	Consumo de gas natural en el secadero (Nm ³ /h)	Emisión de CO ₂ en el secadero (kg/Nm ³)
Del campo de la técnica	30-60	58-116
Del campo de la invención	27-54	52-104
Reducción (%)	10	10

Estos resultados muestran como, debido al menor espesor de las piezas, el ciclo de secado se reduce.

Ejemplo 6

Disminución del consumo de gas natural y de las emisiones de CO₂ asociados a la etapa de cocción en una composición tipo K-3, en comparación con una composición estándar del campo de la técnica. La reducción del espesor de las piezas crudas fue del 12%.

Composición	Consumo de gas natural en el horno (Nm ³ /h)	Emisión de CO ₂ en el horno (kg/Nm ³)
Del campo de la técnica	210-240	405-463
Del campo de la invención	195-223	377-431
Reducción (%)	7	7

Tal como se ha mencionado anteriormente, las composiciones de la presente invención pueden combinarse entre sí para obtener un efecto acumulativo por aumento de fundencia y disminución de espesor, en relación con la disminución del consumo energético y de las emisiones de CO₂.

REIVINDICACIONES

1. Composición cerámica **caracterizada** porque comprende:

a) Una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso.

2. Composición cerámica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende:

a) Una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso y

b) Una arcilla illítico-clorítica en una proporción entre el 10% y el 20% en peso.

3. Composición cerámica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso, y

c) una arcilla caolinítica en una proporción entre el 1% y el 20% en peso.

4. Composición cerámica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso, y

d) residuos de la producción de fritas y esmaltes, de naturaleza vítrea, en una proporción entre el 1% y el 15% en peso.

5. Composición cerámica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso, y

e) carbonato sódico puro o un residuo industrial aportador de carbonato sódico de tal forma que la proporción final de carbonato sódico en la composición cerámica está comprendida entre el 0,1% y el 1% en peso.

6. Composición cerámica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso,

b) una arcilla illítico-clorítica en una proporción entre el 10% y el 20% en peso,

c) una arcilla caolinítica en una proporción entre el 1% y el 20% en peso,

d) residuos de la producción de fritas y esmaltes, de naturaleza vítrea, en una proporción entre el 1% y el 15% en peso y

e) carbonato sódico puro o un residuo industrial que aporta carbonato sódico de tal forma que la proporción final de carbonato sódico en la composición cerámica está comprendida entre el 0,1% y el 1% en peso.

7. Composición cerámica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción entre el 65% y el 80% en peso,

b) una arcilla illítico-clorítica en una proporción entre el 10% y el 20% en peso y

c) una arcilla caolinítica en una proporción entre el 1% y el 20% en peso.

8. Composición cerámica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción del 80% en peso,

b) una arcilla illítico-clorítica en una proporción del 10% en peso, y

c) una arcilla caolinítica en una proporción del 20% en peso.

ES 2 306 601 A1

9. Composición cerámica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción del 75% en peso,

c) una arcilla caolinítica en una proporción del 20% en peso, y

d) residuos de la producción de fritas y esmaltes, de naturaleza vítrea, en una proporción del 5% en peso.

10. Composición cerámica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende:

a) una arcilla illítica de elevada fundencia en una proporción del 75% en peso,

c) una arcilla caolinítica en una proporción del 20% en peso, y

d) residuos con carbonato sódico en una proporción del 5% en peso.

11. Baldosa cerámica cruda **caracterizada** porque comprende una composición definida en una de las reivindicaciones 1 a 10.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 306 601

⑫ Nº de solicitud: 200700931

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 10.04.2007

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: C04B 33/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2226649T A1 (TECHPLANT S.R.L.) 01.04.2005, reivindicación 14.	1-11
A	DE 3635672 A1 (KIENOW) 28.04.1988, columna 1, líneas 40-55.	1-11
A	US 4477422 A (GINN) 16.10.1984, ejemplos 5,10.	1-11
A	EP 0184477 A1 (LAVAU et al.) 11.06.1986, página 10, líneas 25-36.	1-11
A	BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, AN 2005-791873, JP 2005325010 A (MURAKAMI S) 24.11.2005, resumen.	1-11

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

09.10.2008

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1