

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 180**

51 Int. Cl.:

C04B 18/02 (2006.01)

C04B 26/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2019** **E 19382661 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.09.2021** **EP 3771701**

54 Título: **Artículo de piedra aglomerada artificial que comprende granulado de silicato sintético**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2022

73 Titular/es:
COSENTINO RESEARCH & DEVELOPMENT, S.L.
(100.0%)
Carretera A-334, Baza-Huércal-Overa Km. 59
04850 Cantoria, Almería, ES

72 Inventor/es:
ÁLVAREZ DE DIEGO, JAVIER y
BENITO LÓPEZ, JOSÉ MANUEL

ES 2 899 180 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

Artículo de piedra aglomerada artificial que comprende granulado de silicato sintético

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a materiales de construcción, decoración y arquitectura, hechos de piedra aglomerada artificial, así como a su manufactura y fabricación. Particularmente, la invención se enmarca dentro del campo tecnológico de los artículos de piedra artificial que comprenden cargas inorgánicas seleccionadas entre materiales pétreos, de tipo
10 pétreo o cerámicos, y una resina orgánica endurecida, fabricados mediante un proceso que incluye la vibrocompactación al vacío y el endurecimiento de mezclas de aglomerados sin endurecer.

Antecedentes de la invención

15 Los artículos de piedra aglomerada artificial que simulan piedras naturales, también conocidos como artículos de piedra de ingeniería, son comunes en los sectores de la construcción, la decoración, la arquitectura y el diseño. Los procesos para su fabricación a escala industrial están bien establecidos en la actualidad.

Uno de los materiales pétreos artificiales más populares, muy apreciado por su estética, dureza y resistencia a las
20 manchas y al desgaste, son las denominadas superficies de aglomerado de cuarzo. Se utilizan ampliamente para encimeras, revestimientos, suelos, lavabos y platos de ducha, por nombrar algunas aplicaciones. En general, se denominan piedras artificiales, y sus aplicaciones coinciden con las aplicaciones de piedras tales como el mármol o el granito. Se pueden crear simulando los colores y patrones de la piedra natural, o también pueden tener un aspecto totalmente artificial, p. ej., de colores rojo vivo o fucsia. La base de su composición y la tecnología utilizada actualmente
25 para su fabricación se remonta a finales de 1970, siendo desarrolladas por la empresa italiana Breton SpA, y que hoy en día se conoce comercialmente en el sector con el nombre Bretonstone®. Los conceptos generales de las mismas se describen, por ejemplo, en la publicación de patente US4204820. En este proceso de producción, los granulados pétreos de cuarzo y/o cristobalita, que tienen diferentes tamaños de partícula, se mezclan en primer lugar con un aglutinante endurecible, normalmente una resina orgánica líquida. La mezcla resultante se homogeneiza y distribuye
30 en un molde temporal, en donde, a continuación, se compacta por vibrocompactación al vacío y posteriormente se endurece.

Un tipo diferente de materiales aglomerados artificiales es lo que se conoce, en general, como "superficie sólida". Con esta expresión bastante indefinida, la industria se refiere a materiales de construcción de resina orgánica endurecida
35 (principalmente acrílica) con ATH (trihidrato de alúmina, bauxita) como carga predominante. Tales productos se producen moldeando por vaciado la resina acrílica líquida y la mezcla fluida de ATH, opcionalmente junto con vibración para eliminar las burbujas de aire, y luego endureciendo con calor la mezcla. Debido a la necesidad de que haya suficiente fluidez para facilitar el vaciado y la eliminación del aire, la cantidad de resina líquida normalmente no es inferior al 20 % en peso de la mezcla sin curar. En comparación con las superficies de cuarzo, las superficies sólidas
40 adolecen de una menor dureza y resistencia al desgaste, y son inferiores cuando se intenta imitar el aspecto de las piedras naturales (el usuario las asocia con materiales compuestos plásticos y no con piedras naturales).

Se han propuesto otras combinaciones de carga de granulado pétreo y aglutinante, con un éxito comercial variado. Por tanto, por ejemplo, se han probado el mármol y el granito como granulados para aglomerados junto con resinas
45 orgánicas, pero dieron lugar a materiales con un rendimiento significativamente inferior al de las superficies de cuarzo para su uso como materiales de construcción y con posibilidades muy limitadas en cuanto a su aspecto. Se han descrito innumerables cargas de granulados minerales y no minerales, principalmente en la literatura de patentes, tales como vidrio reciclado, vidrios porosos, perlas de vidrio, feldespatos, pórfido, sílice amorfa, cerámicas, dolomita, basalto, carbonatos, silicio metálico, cenizas volátiles, conchas, corindón, carburo de silicio, entre muchas otras. Por
50 otro lado, se han utilizado aglutinantes inorgánicos, tales como cemento hidráulico, en lugar de resinas orgánicas en piedra aglomerada artificial comercial para aplicaciones de construcción.

El cuarzo y la cristobalita son dos de las formas cristalinas más comunes de sílice (SiO₂) en la naturaleza, siendo la cristobalita significativamente menos frecuente. El cuarzo está presente en todo tipo de rocas, ígneas, metamórficas
55 y sedimentarias. La cristobalita es un polimorfo cristalino de sílice a alta temperatura, formado en la naturaleza como resultado de la actividad volcánica, o artificialmente, mediante la conversión catalizada del cuarzo a alta temperatura en un horno rotatorio. Tanto el cuarzo como la cristobalita tienen altos puntos de fusión, alta dureza, son translúcidos o transparentes y relativamente inertes a los ataques químicos. Estas propiedades, junto con su abundancia y disponibilidad, los han hecho sumamente útiles como carga granulada para superficies de cuarzo. Asimismo, la
60 cristobalita se utiliza en estos materiales debido a su extraordinaria blancura. La cantidad de cuarzo/cristobalita de esos materiales normalmente varía entre el 50-95 % en peso, siendo el resto otras cargas inorgánicas y la resina orgánica endurecida.

Como se ha mencionado anteriormente, el cuarzo y la cristobalita tienen varias características que los hacen cargas
65 ideales para la aplicación en la fabricación de superficies de construcción/decoración duraderas, tales como alta abundancia y disponibilidad, dureza, translucidez, blancura e inercia química. Sin embargo, tienen al menos un

inconveniente muy grave. La fracción fina de polvo fino de sílice cristalina respirable generada durante la fabricación de la piedra aglomerada artificial que contiene cuarzo o cristobalita, o cuando este material aglomerado se procesa mecánicamente, presenta un grave riesgo ocupacional para la salud de los trabajadores o fabricantes. La inhalación prolongada o repetida de la fracción de partículas pequeñas del polvo fino de sílice cristalina se ha asociado con

neumoconiosis (silicosis), cáncer de pulmón y otras enfermedades graves. Para evitar este riesgo, los trabajadores potencialmente expuestos a altos niveles de la fracción respirable de polvo fino de sílice cristalina deben utilizar un equipo de protección personal (p. ej., respiradores con filtro de partículas), trabajar bajo ventilación para una renovación eficaz del aire y utilizar medidas que combatan la fuente del polvo fino (p. ej., herramientas de procesamiento con suministro de agua o extracción de polvo fino).

Para hacer frente a esta deficiencia desde el punto de vista de la materia prima, se podrían proponer materiales naturales tales como el feldespato como sustituto del cuarzo y/o de la cristobalita en las superficies de cuarzo. De hecho, el feldespato se ha descrito como una carga adecuada en este tipo de productos, por ejemplo, en los ejemplos 1 o 2 del documento EP2011632A2. Sin embargo, el problema de las materias primas naturales es la variabilidad en sus características, tales como color, composición, transparencia, etc. Asimismo, con mucha frecuencia, el feldespato y otros minerales naturales van acompañados de cantidades importantes de cuarzo.

Las cerámicas se han mencionado a veces como posibles cargas en aglomerados pétreos artificiales, como en el documento EP 2409959 A1, aunque sin dar detalles sobre el tipo de material cerámico o sus ventajas. A menudo, las partículas de vidrio y las perlas de vidrio se han descrito como cargas de partículas inorgánicas adecuadas, por ejemplo, en el documento EP 1638759 A1. Aunque las partículas de vidrio tienen algunas características interesantes para su uso como cargas, tal como su transparencia o la ausencia de sílice cristalina en su estructura, su coste de producción comparativamente excesivo ha limitado su uso. La sustitución de vidrio nuevo por vidrio de desecho (partículas de vidrio recuperadas de residuos de vidrio industriales o urbanos), como se describe, por ejemplo, en el documento US 5364672 A, no ha sido una alternativa más económica satisfactoria, debido a su variabilidad y la presencia casi inevitable de contaminantes incómodos en este material reciclado.

En el pasado, se ha sugerido el uso de vidrios porosos como carga granulada inorgánica, por ejemplo, en el documento WO2018189663A1. Aunque esta referencia no describe lo suficiente cómo se pueden producir los vidrios porosos, estos materiales normalmente están hechos de cuarzo como materia prima principal (como otros vidrios), que debe fusionarse totalmente para reducir el contenido de sílice cristalina. Esta amorfización exhaustiva requiere altas temperaturas de aproximadamente 1,400 °C-1,700 °C y tiempos de permanencia en el horno prolongados (de varias horas), lo que conlleva altos costes energéticos. Aparte de esta difícil fabricación y el coste excesivo, la divulgación del documento WO2018189663A1 no deja claro si las propiedades y el aspecto visual del granulado de vidrio poroso se acercan a las propiedades y el aspecto del granulado de cuarzo o cristobalita, y si los productos aglomerados potencialmente obtenibles cumplirían con las altas exigencias estéticas y mecánicas de este tipo de material aglomerado. Asimismo, en la producción de materiales de vidrio poroso, la corriente de vidrio fundido de viscosidad suficientemente baja se inactiva rápidamente con agua fría para mantener la estructura molecular vítrea (a fin de evitar la recristalización) y se tritura. Antes de que puedan utilizarse, el granulado de vidrio poroso debe desecarse a una temperatura suficientemente alta para eliminar la mayor parte del agua, lo que requiere un aporte de energía adicional y, finalmente, triturarse hasta obtenerse el tamaño de partícula deseado.

RADOMÍR SOKOLÁR ET AL. ("The effect of different fluxing agents on the sintering of dry pressed porcelain bodies", *JOURNAL OF ASIAN CERAMIC SOCIETIES*, vol. 5, n.º 3, pág. 290-294) el documento EP 2 409 959 A1 ambos definen independientemente entre sí granulados de silicato artificial.

A partir de estos antecedentes, es evidente que todavía existe la necesidad de un material sintético alternativo que se pueda obtener en forma granulada a un coste asequible, para su uso como carga en artículos de piedra aglomerada artificial, que tenga una combinación de las siguientes ventajas:

- que se pueda producir a partir de materias primas fácilmente obtenibles y a un coste competitivo;
- que no genere niveles preocupantes de sílice cristalina respirable durante la manipulación ni el procesamiento;
- que no limite los efectos cromáticos ni la riqueza de color de los artículos de aglomerado de cuarzo disponibles en la actualidad;
- que se pueda utilizar con modificaciones mínimas en los procesos de fabricación industrial disponibles en la actualidad para artículos de aglomerado de cuarzo; y
- que no afecte al rendimiento de los artículos de aglomerado en comparación con los artículos de aglomerado de cuarzo actuales, en términos de resistencia al rayado, durabilidad, resistencia a las manchas y resistencia química.

Sumario de la invención

La invención se basa en el hallazgo de los inventores, tras una extensa investigación y experimentación, de que determinados tipos de granulados de silicato sintético, que pueden definirse por su composición química de óxidos metálicos específicos, se pueden utilizar como cargas de excelente blancura en la fabricación de artículos o materiales de piedra aglomerada artificial que sustituyan al granulado de cuarzo y/o cristobalita. Estos granulados de silicato sintético no adolecen de las deficiencias observadas para las cargas alternativas al cuarzo y/o la cristobalita descritas

anteriormente.

Por tanto, en un primer aspecto, la invención se refiere a un granulado de silicato sintético que comprende:

- 5 52,50-59,80 % en peso de SiO_2 ,
 33,50-41,10 % en peso de Al_2O_3 y
 0,30-3,10 % en peso de Na_2O ,

basado en el peso del granulado de silicato sintético.

- 10 En un segundo aspecto, la invención se refiere al uso del granulado de silicato sintético como se define en el primer aspecto, para la fabricación de un material pétreo aglomerado artificial.

- 15 Un tercer aspecto de la invención se refiere a un material pétreo aglomerado artificial que comprende cargas inorgánicas y un aglutinante endurecido, en donde las cargas inorgánicas comprenden el granulado de silicato sintético como se define en el primer aspecto.

- 20 En un cuarto aspecto, la invención se refiere al uso de granulado de silicato sintético como se define en el primer aspecto en un material pétreo aglomerado artificial, para reducir las emisiones de sílice cristalina al fabricarse y/o mecanizarse el material (es decir, se corta, se calibra, se pule, etc.).

En un quinto aspecto, la invención se dirige a un proceso para preparar un material pétreo aglomerado artificial como se define en el tercer aspecto, que comprende:

- 25 a) mezclar un aglutinante endurecible y las cargas inorgánicas que comprenden el granulado de silicato sintético como se define en el primer aspecto,
 b) vibrocompactar al vacío la mezcla obtenida en a) en un molde y
 c) endurecer la mezcla compacta obtenida en b).

- 30 En un sexto aspecto, la invención se dirige a un proceso del quinto aspecto, en donde el granulado de silicato sintético se obtiene sinterizando una mezcla de caolín y un fundente, seleccionándose el fundente preferentemente entre feldespato, calcita y dolomita, o mezclas de los mismos, y en donde la proporción en peso de caolín con respecto al fundente es preferentemente de 95:5 a 75:25.

35 **Descripción detallada de la invención**

- 40 El granulado de silicato sintético de acuerdo con los diferentes aspectos de la invención tiene las características de tener una excelente blancura, cierto nivel de transparencia, y al mezclarse con resina, no presenta una desviación cromática importante del color del cuarzo y/o la cristobalita de alta calidad. El granulado presenta asimismo buena homogeneidad, alta dureza, buena resistencia al ataque químico, baja porosidad, bajo nivel de defectos y bajo contenido de sílice cristalina. Asimismo, dado que las temperaturas de sinterización son inferiores a las temperaturas típicas de fusión del vidrio, y dado que no se requiere una etapa de desecado del agua, el granulado de silicato sintético se puede producir a un coste energético inferior al de las alternativas de vidrio o de vidrio poroso.

- 45 En la presente solicitud, el término "granulado" normalmente se refiere a unidades individuales (partículas). Por tanto, el término engloba unidades que varían de partículas de polvo infinitesimales con tamaños en la escala micrométrica hasta microgránulos de material comparativamente grandes con tamaños en la escala milimétrica. Este término engloba productos de partículas de una variedad de formas y tamaños, incluyendo partículas de grano, partículas finas, polvos o combinaciones de estos.

- 50 También, en la presente solicitud, el término "sintético" se utiliza para indicar que el material se obtiene mediante transformación artificial de materias primas, p. ej., mediante procesos térmicos o químicos, en una masa de una sustancia diferente, normalmente no presente como tal en la naturaleza, y que no se puede separar de nuevo en las materias primas de partida. En particular, el granulado de silicato sintético de la presente invención se obtiene preferentemente mediante tratamiento térmico de materias primas seleccionadas, y más preferentemente, el granulado de silicato sintético es granulado cerámico.

- 60 El tamaño de partícula, también denominado diámetro de partícula, del granulado se puede medir mediante separación por cribado conocida utilizando tamices de diferente tamaño de malla. La expresión "tamaño de partícula", como se utiliza en el presente documento, significa el intervalo en el que se encuentra el diámetro de las partículas individuales del granulado de silicato sintético. Se puede medir mediante la retención de partículas o el paso en tamices calibrados que tienen aberturas de tamaño de malla medidas, donde una partícula pasará a través (y, por tanto, será más pequeña que) o será retenida por (y, por tanto, más grande que) un determinado tamiz cuyas aberturas de tamaño son medidas y conocidas. Los tamaños de partícula se definen dentro de un cierto intervalo de tamaños determinado por la capacidad de una partícula para pasar a través de un tamiz con aberturas de malla más grandes y no pasar a través de un segundo tamiz con aberturas u "orificios" de malla menores. Para el granulado de silicato sintético con

un tamaño de partícula < 200 micrómetros, la distribución del tamaño de partícula de una muestra de granulado se puede medir mediante difracción láser con un equipo comercial (p. ej. Malvern Panalytical Mastersizer 3000 dotado de una celda Hydro). Para la medición, la muestra de granulado se podría dispersar en agua desmineralizada con la ayuda de una sonda de ultrasonidos. El difractómetro láser proporciona curvas de distribución de partículas (volumen de las partículas frente al tamaño de partícula) y los valores estadísticos D10, D50 y D90 de la población de partículas de la muestra (valores del tamaño de partícula donde el 10 %, 50 % o 90 % de la población de partículas de la muestra se encuentra por debajo de este valor, respectivamente).

La composición del granulado podría obtenerse por fluorescencia de rayos X (XRF, *X-Ray Fluorescence*), una técnica bien establecida en el campo de la tecnología mineral. La composición del granulado indicada en el presente documento corresponde preferentemente a la media, calculada a partir de al menos 3 repeticiones de la medida, de la composición de las muestras que contienen una masa de granulado (p. ej., 1 gramo de granulado).

El experto comprenderá fácilmente que, cuando una composición o un material se definen por los valores porcentuales en peso de los componentes que comprende, estos valores nunca pueden sumar un valor que sea superior al 100 %. La cantidad de todos los componentes que comprende dicho material o composición suma hasta el 100 % del peso de la composición o del material.

El granulado de silicato sintético de los diferentes aspectos de la invención se caracteriza por una composición que comprende óxidos de acuerdo con los siguientes intervalos en porcentaje en peso, basado en el peso del granulado de silicato sintético:

	Intervalo (% en peso)
SiO ₂	52,50-59,80
Al ₂ O ₃	33,50-41,10
Na ₂ O	0,30-3,10

Se ha de entender que el granulado de silicato sintético tiene una combinación de los intervalos de composición de la tabla anterior.

Preferentemente, el granulado de silicato sintético también comprende el 56,90-59,80 % en peso de SiO₂, basado en el peso del granulado de silicato sintético.

El granulado de silicato sintético también comprende preferentemente el 33,50-40,10 % en peso de Al₂O₃ basado en el peso del granulado de silicato sintético.

El granulado de silicato sintético también comprende preferentemente el 0,90-3,10 % en peso de Na₂O, basado en el peso del granulado de silicato sintético.

En una realización preferida, el granulado de silicato sintético se caracteriza por una composición que comprende óxidos de acuerdo con los siguientes intervalos en porcentaje en peso, basado en el peso del granulado:

	Intervalo (% en peso)
SiO ₂	56,90-59,80
Al ₂ O ₃	33,50-40,10
Na ₂ O	0,90-3,10

Podría haber otros óxidos inorgánicos presentes en la composición del granulado de silicato sintético, así como alguna materia orgánica o material que se calcine y desorbe durante el análisis de XRF a 1050 °C hasta que no haya más pérdida de peso (conocido como Pérdida de Peso por Ignición [PPI]).

No obstante, la suma de los porcentajes en peso de SiO₂, Al₂O₃ y Na₂O en el granulado es preferentemente de al menos el 90 % en peso o al menos el 95 % en peso, basado en el peso del granulado. La suma de los porcentajes en peso de SiO₂, Al₂O₃ y Na₂O en el granulado puede estar en el intervalo del 86,30-99,80 % en peso, preferentemente del 90,00-99,50 % en peso o del 95,00-99,50 % en peso, basado en el peso del granulado. Preferentemente, el resto son otros óxidos inorgánicos y otras materias perdidas por ignición (PPI).

También, preferentemente, la PPI es inferior al 4,00 % en peso, más preferentemente inferior al 1,00 % en peso o inferior al 0,50 % en peso, basado en el peso del granulado. En una realización adicional, la cantidad de PPI está en el intervalo del 0,01-1,00 % en peso o del 0,01-0,50 % en peso, basado en el peso del granulado.

El granulado de silicato sintético puede también comprender CaO en la composición, preferentemente en un intervalo del 0,10-6,90 % en peso o del 0,10-4,00 % en peso o del 0,10-2,00 % en peso, basado en el peso del granulado.

El granulado de silicato sintético puede también comprender MgO en la composición, preferentemente en un intervalo del 0,10-3,10 % en peso o del 0,10-2,00 % en peso, o del 0,10-1,00 % en peso, basado en el peso del granulado.

5 El granulado de silicato sintético puede también comprender K₂O en un intervalo del 0,00-2,00 % en peso o del 0,10-1,00 % en peso con respecto al peso del granulado.

10 Los óxidos de hierro, y particularmente Fe₂O₃, podrían estar presentes en la composición del granulado, sin embargo, preferentemente, la concentración media de Fe₂O₃ es ≤ 1,00 % en peso, o más preferentemente ≤ 0,60 % en peso, basado en el peso del granulado. En una realización, los óxidos de hierro, y particularmente Fe₂O₃, podrían estar presentes en la composición del granulado a una concentración del 0,00-1,00 % en peso o más preferentemente del 0,00-0,60 % en peso, basado en el peso del granulado. En una realización adicional, los óxidos de hierro, y particularmente Fe₂O₃, podrían estar presentes en la composición del granulado a una concentración del 0,10-1,00 % en peso o más preferentemente del 0,10-0,60 % en peso, basado en el peso del granulado.

15 También podría estar presente dióxido de titanio TiO₂ en la composición del granulado. En ese caso, la concentración media de TiO₂ en el granulado es ≤ 0,50 % en peso, preferentemente ≤ 0,30 % en peso, basado en el peso del granulado. En una realización, el TiO₂ podría estar presente en la composición del granulado a una concentración del 0,00-0,50 % en peso o más preferentemente del 0,00-0,30 % en peso, basado en el peso del granulado. En una realización adicional, el TiO₂ podría estar presente en la composición del granulado a una concentración del 0,10-0,50 % en peso o más preferentemente del 0,10-0,30 % en peso, basado en el peso del granulado.

La concentración de Fe₂O₃ y/o TiO₂ se puede ajustar a estos intervalos bajos mediante la selección de materias primas con niveles particularmente bajos de esos óxidos.

25 Además, en realizaciones preferidas, el contenido de agua del granulado de silicato sintético es preferentemente < 0,50 % en peso, más preferentemente < 0,10 % en peso, basado en el peso del granulado. Se ha descubierto que si el contenido de agua es mayor, el endurecimiento del aglutinante, p. ej., el curado de la resina y la adhesión del granulado al aglutinante, podrían verse perjudicados. Como ventaja adicional del granulado de silicato sintético de la invención en comparación con los vidrios porosos, el primer granulado no requiere una etapa de desecado para alcanzar el nivel mencionado de contenido de agua, mientras que los vidrios porosos sí (los vidrios porosos se suelen producir vertiendo el vidrio fundido en agua fría).

30 Por lo tanto, en una realización preferida, el granulado de silicato sintético puede comprender del 0,00-0,50 % en peso de agua, más preferentemente del 0,00-0,10 % en peso, basado en el peso del granulado. En una realización adicional, el granulado de silicato sintético puede comprender del 0,01-0,50 % en peso de agua, más preferentemente del 0,01-0,10 % en peso, basado en el peso del granulado.

40 De acuerdo con una realización, el granulado de silicato sintético de los diferentes aspectos de la invención se caracteriza por una composición que comprende óxidos de acuerdo con los siguientes intervalos en porcentaje en peso, basado en el peso del granulado de silicato sintético:

	Intervalo (% en peso)
SiO ₂	52,50-59,80
Al ₂ O ₃	33,50-41,10
Na ₂ O	0,30-3,10
CaO	0,10-6,90
MgO	0,10-3,10
K ₂ O	0,00-2,00
Fe ₂ O ₃	0,00-1,00
TiO ₂	0,00-0,50

45 En una realización adicional, el granulado de silicato sintético comprende óxidos de acuerdo con los siguientes intervalos en porcentaje en peso, basado en el peso del granulado de silicato sintético:

	Intervalo (% en peso)
SiO ₂	56,90-59,80
Al ₂ O ₃	33,50-40,10
Na ₂ O	0,90-3,10
CaO	0,10-4,00
MgO	0,10-2,00
K ₂ O	0,10-1,00
Fe ₂ O ₃	0,00-0,60
TiO ₂	0,00-0,30

El granulado de silicato sintético puede comprender sílice en forma cristalina (como cuarzo o cristobalita). Sin embargo, preferentemente, la concentración de sílice cristalina en el granulado es $\leq 15\%$ en peso o $\leq 10\%$ en peso, o incluso $\leq 8\%$ en peso, basado en el peso del granulado. En una realización, la concentración de sílice cristalina en el granulado está en el intervalo del 0-15 % en peso o del 0-10 % en peso, o incluso del 0-8 % en peso, basado en el peso del granulado. En una realización, la concentración de sílice cristalina en el granulado está en el intervalo del 0,1-15 % en peso o del 0,5-10 % en peso, o incluso del 1,0-8 % en peso, basado en el peso del granulado. Preferentemente, la concentración de sílice cristalina en el granulado está en el intervalo del 1,0-15,0 % en peso o del 3,0-15 % en peso, o incluso del 3,0-10 % en peso, basado en el peso del granulado. El bajo contenido en sílice cristalina del granulado de silicato sintético es consecuencia del bajo contenido cristalino de las materias primas utilizadas para su producción y de la vitrificación parcial durante el tratamiento térmico.

El granulado de silicato sintético preferentemente no es vidrio poroso, lo que significa que no se producen fusionando/fundiendo completamente una composición de vidrio que se enfría rápidamente (se inactiva). El granulado de silicato sintético está hecho preferentemente de material sinterizado, lo que significa que se obtienen mediante un proceso de sinterización de materias primas inorgánicas. En otras palabras, el granulado de silicato sintético preferentemente no es completamente, o sustancialmente no completamente, amorfo, y la fase cristalina en el granulado es preferentemente $> 1\%$ en peso, o en el intervalo del 5-80 % en peso, con respecto al peso del granulado. El granulado de silicato sintético es preferentemente granulado cerámico.

La expresión "granulado cerámico" se refiere a granulado que consiste en compuestos inorgánicos, no metálicos, que se consolidan en estado sólido mediante tratamientos térmicos a alta temperatura (cocción, sinterización) y están formados por una combinación de fases cristalina y vítrea.

En las realizaciones preferidas de la invención, la cantidad de mullita en fase cristalina ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) representa del 20 al 60 % en peso o del 30 al 50 % en peso del peso del granulado de silicato sintético. La cantidad de sílice cristalina y mullita del granulado de silicato sintético se puede determinar mediante análisis de difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*) en polvo utilizando el método de cuantificación de Rietveld, una técnica ampliamente utilizada en el campo.

El contenido total de fases cristalinas del granulado de silicato sintético de acuerdo con cualquier aspecto de la invención es preferentemente $\geq 5\%$ en peso o $\geq 10\%$ en peso, o incluso $\geq 20\%$ en peso, del peso del granulado, y también preferentemente $\leq 80\%$ en peso o $\leq 70\%$ en peso del peso del granulado, siendo el resto fase amorfa. En las realizaciones preferidas de la invención, la cantidad de fases cristalinas del granulado de silicato sintético de acuerdo con cualquier aspecto de la invención es preferentemente del 5-80 % en peso, o del 10-80 % en peso, 20-80 % en peso, o incluso 20-70 % en peso del peso del granulado. Preferentemente, la mullita en fase cristalina representa el 20-60 % en peso o el 30-50 % en peso del peso del granulado de silicato sintético.

Preferentemente, el granulado de silicato sintético de acuerdo con los aspectos de la invención podría tener un tamaño de partícula en un intervalo de 2,0-0,063 mm (partículas de grano) o podría ser inferior a 63 micrómetros (polvo micronizado). En el caso de las partículas de grano, el tamaño de las partículas puede variar de 1,2-0,1 mm, o de 0,7-0,3 mm, o de 0,4-0,1 mm, o de 0,3-0,063 mm. En el caso del polvo micronizado, el polvo podría tener una distribución del tamaño de partícula con un $D_{90} < 50$ micrómetros, preferentemente < 40 micrómetros, y más preferentemente el D_{90} podría estar entre 10-40 micrómetros. Opcionalmente, se pueden incluir diferentes fracciones de granulado de silicato sintético, con diferente distribución del tamaño de partícula, en el artículo de aglomerado artificial de la invención.

En cualquier aspecto de la invención, se prefiere particularmente que el granulado de silicato sintético comprendido en el artículo de piedra aglomerada artificial tenga un tamaño de partícula $\leq 0,4$ mm. Además, en realizaciones preferidas, la cantidad de granulado de silicato sintético en forma de polvo micronizado con un tamaño de partícula $\leq 0,063$ mm es del 10-40 % en peso con respecto al peso del material pétreo aglomerado artificial.

El granulado de silicato sintético de acuerdo con la presente invención se puede preparar mediante un proceso que comprende:

- (a) preparar una mezcla que comprende caolín y un fundente, preferentemente en donde la proporción en peso de caolín con respecto al fundente es de 95:5 a 75:25;
- (b) compactar la mezcla de la etapa (a); y
- (c) sinterizar la mezcla compactada de la etapa (b).

El término fundente se utiliza con su significado generalmente aceptado, es decir, significa una sustancia de un óxido inorgánico que reduce la temperatura de fusión, sinterización o ablandamiento de la mezcla con caolín. El fundente se selecciona preferentemente entre feldespato, calcita, dolomita y mezclas de los mismos.

Como se utiliza en el presente documento, se entenderá por sinterización el proceso de someter una mezcla inorgánica a un tratamiento térmico (normalmente por encima de 900 °C) para formar una masa sólida a partir de los materiales de partida, mediante su fusión y reacción parcialmente, pero sin llegar al punto de licuefacción completa.

La sinterización se podría realizar en un horno a temperaturas de 900-1,450 °C, preferentemente de 900-1,300 °C. Preferentemente, la temperatura de sinterización no es superior a 1,450 °C.

- 5 La proporción en peso de caolín: fundente se selecciona preferentemente en el intervalo de 95:5-75:25. Es decir, se aplica la siguiente fórmula:

$$3 < \frac{\text{Peso de caolín}}{\text{Peso de fundente}} < 19$$

- 10 El caolín es preferentemente caolín blanco, un caolín bajo en hierro de alta pureza, que es una arcilla natural extraída y disponible de diferentes proveedores, por ejemplo Imerys, Sibelco, entre otros. El caolín comprende preferentemente > 80 % en peso de caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) con > 30 % en peso de contenido de Al_2O_3 y 0-0,1 % en peso de Fe_2O_3 , basado en el peso del caolín.

- 15 El caolín se refiere a una arcilla que contiene el mineral caolinita como componente principal. Preferentemente, la caolinita es el único componente plástico del caolín. El caolín puede también contener otras impurezas, tales como cuarzo, mica, fosfatos, impurezas de arcilla fina tales como determinados constituyentes de arcilla esmectita y otras especies diferentes, p. ej., compuestos que contienen elementos de transición. En una realización particular, el caolín comprende al menos el 80 % en peso de caolinita, basado en el peso de caolín.

- 20 El fundente se puede seleccionar entre feldespato, calcita, dolomita y/o mezclas de los mismos.

- 25 El fundente es preferentemente feldespato. Los feldespatos son aluminosilicatos que contienen sodio, potasio, calcio o bario. Más preferentemente, el feldespato es feldespato de sodio (albita). El feldespato es preferentemente un feldespato de sodio bajo en hierro de alta pureza con > 10 % en peso de NaO y 0-0,1 % de Fe_2O_3 , con bajo contenido de cuarzo, preferentemente de 0,1-10,0 % en peso, basado en el peso del material de feldespato. Este tipo de feldespato es extraído de las minas y comercializado por empresas tales como Sibelco o Imerys.

- 30 El fundente puede ser calcita. La calcita (carbonato de calcio) se puede utilizar como tal, o se puede utilizar en forma calcinada (óxido de calcio, cal viva). Tanto el carbonato de calcio como el óxido de calcio se pueden utilizar indistinta o simultáneamente como fuente de calcio. Preferentemente, se prefiere la calcita como tal, en forma de calcita de alta pureza (mineral compuesto principalmente de CaCO_3) con 50-56 % en peso de CaO y < 0,1 % en peso de Fe_2O_3 . Dolomita se refiere preferentemente a dolomita (mineral formado principalmente por $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) con 18-48 % en peso de MgO y < 0,1 % de Fe_2O_3 .

- 35 Opcionalmente, el fundente puede comprender una mezcla de feldespato de sodio y calcita como se ha descrito anteriormente. La cantidad de calcita podría estar en el intervalo del 1,0-50,0 % en peso o del 5,0-40,0 % en peso, basado en el peso del fundente, mientras que la cantidad de feldespato podría variar del 50,0-99,0 % en peso o del 60-95 % en peso, basado en el peso del fundente.

- 40 Preferentemente, el granulado de silicato sintético se produce mediante un método que no implica ninguna etapa en la que la temperatura se aumente por encima de 1,450 °C durante más de 5 minutos o durante cualquier extensión de tiempo.

- 45 La mezcla se introduce preferentemente en el horno de sinterización en forma granulada, en forma de esferas, granos, microgránulos, briquetas o similares, con un tamaño máximo en cualquier dimensión de ≤ 10 mm, preferentemente ≤ 5 mm, y aún más preferentemente $\leq 4,5$ mm. El tamaño mínimo de la forma granulada en cualquier dimensión es preferentemente $\geq 0,045$ mm, más preferentemente $\geq 0,060$ mm.

- 50 Preferentemente, tanto el caolín como el fundente (p. ej., feldespato, calcita, dolomita) se trituran previamente y se seleccionan para tener un tamaño de partícula de < 150 micrómetros o preferentemente < 100 micrómetros y preferentemente > 1 micrómetro, antes de mezclarlos y compactarlos. El pequeño tamaño de partícula de la materia prima se traduce en una mezcla más homogénea y una sinterización más eficaz, lo que significa que se necesita menos energía para producir la sinterización de la mezcla, y el granulado de silicato sintético obtenido presenta menos defectos, inclusiones o inhomogeneidades.

- 55 Preferentemente, el caolín y el fundente se mezclan, se homogeneizan y se compactan antes de introducirlos en un horno de sinterización.

- 60 La mezcla de caolín y fundente, incluyendo los aditivos opcionales, se puede compactar mediante diferentes técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, se puede realizar la compactación con una prensa axial o una prensa de cinta continua, por extrusión o mediante un granulador.

- 65 Opcionalmente, se pueden añadir a la mezcla que se va a sinterizar aditivos aglomerantes conocidos, tales como carboximetilcelulosa (CMC), agua y/o alcohol polivinílico, que se pueden añadir para facilitar la mezcla y la posterior compactación. Los aditivos de aglomeración se utilizan preferentemente en pequeñas cantidades, preferentemente

del 0-5 % en peso, basado en el peso de la mezcla que se va a sinterizar.

En realizaciones preferidas, el caolín y el fundente representan más del 85 % en peso, o > 90 % en peso o > 95 % en peso de la mezcla que se va a sinterizar.

5 Preferentemente, la mezcla que se va a sinterizar, que comprende caolín y el fundente, y los componentes opcionales, se granula mediante un granulador de cerámica (como los utilizados en la industria cerámica para granular mezclas de arcilla), obteniéndose partículas redondeadas o esféricas antes de introducirlas en el horno de sinterización.

10 La densidad del granulado que se va a introducir en el horno de sinterización varía preferentemente entre 1,0 y 1,5 g/cm³. El tamaño granular limitado de la mezcla favorece la transferencia de calor al grueso de la mezcla y facilita una sinterización más homogénea y eficaz, reduciendo la temperatura requerida y el tiempo de residencia de la mezcla en el horno. Una ventaja adicional de la forma granulada de la mezcla compactada es que se pueden seleccionar el tamaño y la forma previa a la sinterización con respecto al tamaño y la forma del granulado de silicato sintético sinterizado que se desee utilizar en la piedra aglomerada artificial.

La mezcla que se va a sinterizar (que comprende caolín y fundente y los componentes opcionales), preferentemente en forma granulada, se introduce en un horno calentado para lograr su calcinación, sinterización y, finalmente, la transformación de las materias primas en una sola masa de carácter cristalino y amorfo mixto. El tratamiento térmico se realiza preferentemente a una temperatura < 1,450 °C, es decir, preferentemente la fabricación del granulado de silicato sintético no implica ninguna etapa en la que la temperatura se aumente por encima de 1,450 °C durante más de 5 minutos, o durante cualquier ampliación de tiempo. Dependiendo del tamaño y de la forma de la mezcla compacta introducida en el horno, las temperaturas de sinterización pueden variar entre 900 y 1,450 °C, preferentemente entre 5 y 60 minutos, más preferentemente entre 5 y 30 minutos. En comparación con la fabricación de vitrocerámicas, donde se requiere la fusión completa de los materiales, los granulados de silicato sintético se pueden producir a una temperatura más baja y/o un tiempo de residencia en el horno reducido, lo que es significativamente ventajoso desde el punto de vista económico. Además, a altas temperaturas, tales como las superiores a 1450 °C, la cristobalita podría comenzar a cristalizar a partir del SiO₂ presente en la mezcla, aumentando el contenido total de sílice cristalina.

30 Los hornos para la sinterización de la mezcla pueden ser cualquiera de los utilizados en la técnica para la cocción o calcinación de materiales cerámicos, tales como hornos rotatorios o de túnel, hornos transportadores, hornos de lecho fluidizado, hornos para la cocción de perlas cerámicas, hornos verticales o ascendentes, etc. Los hornos se pueden diseñar para un funcionamiento discontinuo o continuo. Preferentemente, la sinterización se produce en un horno rotatorio con funcionamiento continuo.

35 Tras el tratamiento térmico, el producto sinterizado se tritura y/o clasifica de acuerdo con la distribución del tamaño de partícula deseada (granulometría). La trituración y/o clasificación (cribado) se puede realizar mediante métodos actualmente conocidos en la técnica, tales como molinos de trituración de minerales de bolas o rodillos trituradores opuestos. La trituración también puede comprender micronizar la muestra para obtener granulado con un tamaño de partícula < 65 micrómetros, o hasta un polvo con una distribución del tamaño de partículas que tenga un D90 < 50 micrómetros.

En un aspecto, la invención se refiere al granulado de silicato sintético obtenido mediante el proceso desvelado en el presente documento.

45 Los inventores hicieron la observación sin precedentes de que el granulado de silicato sintético de acuerdo con la invención, caracterizado por la composición reivindicada, presenta una excelente blancura, un nivel moderado de transparencia y poca desviación cromática del color del granulado de cuarzo o granulado de cristobalita comúnmente utilizado en la fabricación de superficies de cuarzo. El granulado de silicato sintético es asimismo duro y con buena resistencia al ataque químico. También se observa que, al mezclarse con el aglutinante sin endurecer, la cantidad de aglutinante líquido absorbido por el granulado es comparable o inferior a la cantidad absorbida por el granulado de cuarzo o de cristobalita. Esta característica es particularmente relevante para los tamaños de partícula pequeños, para el granulado micronizado. Se ha de entender que la baja absorción de aglomerante líquido de esta fracción micronizada es una ventaja en la fabricación de artículos de aglomerado artificial, ya que altas cantidades de aglomerante sin endurecer absorbido requieren el uso de mayores cantidades de este aglutinante, lo que es más caro, para lograr la misma cohesión y el anclaje del granulado. El contenido de sílice cristalina del granulado de silicato sintético es muy bajo, del 15 % en peso o menor, lo que reduce drásticamente los riesgos para la salud provocados por la inhalación de sílice cristalina respirable. Esta combinación de características permite la sustitución de al menos parte del cuarzo y/o de la cristobalita que se utiliza actualmente en la fabricación de superficies de cuarzo, sin tener que modificar de forma importante las formulaciones y/o los procesos de fabricación actuales, y sin deteriorar el rendimiento ni el aspecto visual de estos productos. El uso del granulado de silicato sintético en lugar de cuarzo y/o cristobalita en artículos de aglomerado artificial reduce las emisiones de sílice cristalina producidas cuando estos artículos se mecanizan.

65 Por lo tanto, en otro aspecto, la invención se dirige al uso del granulado de silicato sintético de la invención para la fabricación de un material o artículo de piedra aglomerada artificial. Este uso reduce las emisiones de sílice cristalina

durante la fabricación o mecanización del material o artículo de piedra aglomerada artificial, en comparación con el material o artículos de cuarzo aglomerado.

Otro aspecto de la invención se refiere a un material o artículo de piedra aglomerada artificial que comprende cargas inorgánicas y un aglutinante endurecido, en donde las cargas inorgánicas comprenden el granulado de silicato sintético de la invención.

La cantidad de granulado de silicato sintético del material pétreo aglomerado artificial varía preferentemente entre el 1-70 % en peso, o entre el 1-50 % en peso, o entre el 1-30 % en peso con respecto al peso del material.

El material pétreo aglomerado artificial también podría comprender cargas inorgánicas, p. ej., granulado, diferentes del granulado de silicato sintético de la invención, preferentemente seleccionadas entre materiales pétreos, de tipo pétreo o cerámicos. Preferentemente, las cargas inorgánicas (es decir, la suma de los pesos del granulado de silicato sintético y de las cargas inorgánicas diferentes del granulado de silicato sintético de la invención) representan al menos el 70 % en peso, o al menos el 80 % en peso, o al menos 85 % en peso, y como máximo 95 % en peso, del peso del material pétreo aglomerado artificial.

En realizaciones igualmente preferidas, además del granulado de silicato sintético de acuerdo con la invención, el material pétreo aglomerado artificial además comprende otras cargas inorgánicas seleccionadas entre granulado de feldespato, granulado de vidrio de silicato reciclado, granulado de vidrio poroso de silicato, granulado cerámico o mezclas de los mismos.

El granulado de silicato sintético comprendido en el artículo de piedra aglomerada artificial tiene preferentemente un tamaño de partícula $\leq 0,4$ mm. Además, en realizaciones preferidas, la cantidad de granulado de silicato sintético en forma de polvo micronizado con un tamaño de partícula $\leq 0,063$ mm es del 10-40 % en peso con respecto al peso del material pétreo aglomerado artificial.

El aglutinante endurecible es preferentemente una resina orgánica termoendurecible, líquida y que puede seleccionarse del grupo formado por resinas de poliéster insaturado, resinas a base de metacrilato, resinas vinílicas y resinas epoxi. Estas resinas orgánicas endurecibles son preferentemente reactivas y pueden endurecerse en una reacción de curado (o reticulación).

El endurecimiento del aglutinante y, por tanto, de la mezcla tras la compactación, se puede acelerar, por último, elevando la temperatura, dependiendo del aglutinante utilizado, y/o utilizando catalizadores y aceleradores adecuados.

La cantidad de aglutinante endurecido del material pétreo aglomerado artificial puede variar entre el 5-30 % en peso, o entre el 5-20 % en peso, o entre el 5-15 % en peso, basado en el peso del material.

En una realización, el material pétreo aglomerado artificial comprende el 70-95 % en peso, preferentemente el 80-95 % en peso, de cargas inorgánicas (es decir, la suma de los pesos del granulado de silicato sintético y de las cargas inorgánicas diferentes del granulado de silicato sintético de la invención) y el 5-30 % en peso, preferentemente el 5-20 % en peso, de aglutinante endurecido, basado en el peso del material pétreo aglomerado artificial.

De acuerdo con realizaciones preferidas, el artículo de piedra aglomerada artificial se ha obtenido mediante vibrocompactación al vacío y tiene preferentemente una densidad aparente en el intervalo de 2000 a 2600 kg/m³, o de 2100-2500 kg/m³. La densidad aparente del artículo de piedra aglomerada artificial se puede medir de acuerdo con EN 14617-1:2013-08.

El material pétreo aglomerado artificial puede estar en forma de bloque, losa, baldosa, láminas, tablero o placa.

El material pétreo aglomerado artificial se podría utilizar para construcción o decoración, para la fabricación de mostradores, encimeras de cocina, fregaderos, platos de ducha, revestimientos de paredes o suelos, escaleras o similares.

La invención también se refiere a un proceso para preparar el material pétreo aglomerado artificial de la invención, que comprende:

- a) mezclar un aglutinante endurecible y las cargas inorgánicas que comprenden el granulado de silicato sintético de la invención,
- b) vibrocompactar al vacío la mezcla sin endurecer obtenida en a) en un molde y
- c) endurecer la mezcla compacta obtenida en b).

Para la fabricación del artículo de aglomerado artificial, se mezcla un aglutinante endurecible, tal como una resina orgánica líquida, con el granulado de silicato sintético y con cualquier carga inorgánica opcional diferente del granulado de silicato sintético formando una mezcla de aglomerados (sin endurecer). La cantidad de granulado de silicato sintético es preferentemente del 1-70 % en peso, o 1-50 % en peso, o 1-30 % en peso del peso de la mezcla de

aglomerados. La suma de los pesos del granulado de silicato sintético y las cargas inorgánicas opcionales diferentes del granulado de silicato sintético es preferentemente de al menos el 70 % en peso, o al menos el 80 % en peso, o al menos el 85 % en peso del peso de la mezcla de aglomerados. Preferentemente, la cantidad de aglutinante endurecible de la mezcla de aglomerados varía del 5-30 % en peso, o del 5-15 % en peso.

5 En realizaciones preferidas, el granulado de silicato sintético se produce sinterizando una mezcla de acuerdo con realizaciones anteriores, que comprende caolín y un fundente.

10 La mezcla se puede lograr, por ejemplo, agitando con el uso de mezcladores convencionales, de una manera conocida en la técnica. El aglutinante endurecible podría ser una resina orgánica, que una vez endurecida, sirva para lograr la cohesión y adherencia entre las cargas inorgánicas en el artículo producido. Las resinas orgánicas son preferentemente termoendurecibles, líquidas y se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo formado por resinas de poliéster insaturado, resinas a base de metacrilato, resinas vinílicas y resinas epoxi. Estas resinas son preferentemente reactivas y se endurecen en una reacción de curado o reticulación. Adicionalmente, se pueden incluir aditivos en esta etapa de mezcla, seleccionados entre pigmentos, catalizadores del curado, aceleradores del curado, estabilizadores de UV o mezclas de los mismos.

20 Las cargas inorgánicas opcionales diferentes del granulado de silicato sintético se pueden seleccionar entre piedra, materiales de tipo pétreo o cerámicos, p. ej., en forma granulada. Estas cargas se pueden incorporar a la mezcla de aglomerados con diferentes tamaños de partícula y se pueden obtener del machacado y/o triturado de materiales naturales o artificiales. Estas cargas inorgánicas se pueden obtener, por ejemplo, de empresas especializadas, que las comercializan ya desecadas y clasificadas de acuerdo con su tamaño de partícula.

25 Se prefieren los materiales pétreos aglomerados artificiales con un bajo contenido de sílice cristalina. Por lo tanto, se prefiere que la totalidad, o al menos el 95 % en peso, o al menos el 90 % en peso o al menos el 80 % en peso, de las otras cargas inorgánicas diferentes del granulado de silicato sintético de la invención tengan un contenido de sílice cristalina bajo, preferentemente un contenido de sílice cristalina (cuarzo, cristobalita u otros polimorfos cristalinos) del 0-15 % en peso, o del 0-10 % en peso, o del 0-7 % en peso con respecto al peso de dichas otras cargas inorgánicas. Preferentemente, al menos el 80 %, más preferentemente al menos el 90 % en peso, de las otras cargas inorgánicas diferentes del granulado de silicato sintético tiene un contenido de sílice cristalina del 0-7 % en peso con respecto al peso de dichas otras cargas inorgánicas.

35 En realizaciones particularmente preferidas, el material o artículo de piedra aglomerada artificial comprende el 0-5 % en peso, o 0-1 % en peso, con respecto al peso del material o artículo de piedra aglomerada, de cargas inorgánicas diferentes del granulado de silicato sintético, con un contenido de sílice cristalina (cuarzo, cristobalita u otros polimorfos cristalinos) de > 7 % en peso, o > 10 % en peso, o > 15 % en peso con respecto al peso de dichas cargas inorgánicas.

40 Se prefiere que el material pétreo aglomerado artificial comprenda el 0-5 % en peso con respecto al peso del material, de cargas inorgánicas (es decir, la suma de los pesos del granulado de silicato sintético y de las cargas inorgánicas diferentes del granulado de silicato sintético de la invención) con un contenido de sílice cristalina del 15-100 % en peso con respecto al peso de las cargas inorgánicas.

45 Preferentemente, el contenido de sílice cristalina del material pétreo aglomerado artificial es ≤ 15 % en peso, más preferentemente ≤ 10 % en peso, ≤ 5 % en peso con respecto al peso del material. El contenido de sílice cristalina del material pétreo aglomerado artificial puede ser del 0-15 % en peso, más preferentemente del 0-10 % en peso, o del 0-5 % en peso, con respecto al peso del material.

50 Las cargas inorgánicas diferentes del granulado de silicato sintético se seleccionan preferentemente entre granulado de feldespato, granulado de vidrio de silicato reciclado, granulado de vidrio poroso de silicato, granulado cerámico o mezclas de los mismos. Se ha de entender que las cargas inorgánicas, es decir, granulados, diferentes del granulado de silicato sintético tienen una composición de óxidos diferente a la composición del granulado de silicato sintético de la presente invención.

55 La mezcla de aglomerados puede comprender otros aditivos típicos, tales como colorantes o pigmentos, aceleradores o catalizadores para el curado o endurecimiento de la resina (p. ej., iniciadores de radicales libres), potenciadores de la adhesión entre la carga y la resina (p. ej., silanos). Estos tipos de aditivos y la proporción utilizada de los mismos son conocidos en el estado de la técnica. Preferentemente, estos aditivos pueden estar presentes en la mezcla de aglomerados en una cantidad del 0,01-5,00 % en peso, basado en el peso de la mezcla.

60 La mezcla de aglomerado (sin endurecer) puede transportarse, a continuación, a un dispositivo distribuidor. Se conocen distribuidores adecuados, tales como los que se utilizan para la distribución de las mezclas de aglomerados (sin endurecer) en la fabricación de superficies de aglomerados de cuarzo. Este dispositivo distribuidor es preferentemente móvil a lo largo de un molde temporal y consiste preferentemente en una tolva de alimentación que recibe la mezcla en la abertura superior de la misma y una cinta transportadora colocada debajo de la abertura de salida inferior de la tolva, que recoge o extrae la mezcla de tolva y la deposita en el molde. Son posibles otros dispositivos distribuidores dentro del concepto general de la invención.

La mezcla de aglomerados (sin endurecer) que se ha distribuido en el molde se cubre preferentemente con una lámina protectora sobre su superficie superior y se somete a vibrocompactación al vacío. Para esto, en un ejemplo, la mezcla se transporta dentro de una zona de compactación de una prensa, en donde se introduce en una cámara sellable. A continuación, se sella la cámara y se crea vacío con las bombas de evacuación de gas adecuadas. Una vez que se ha alcanzado el nivel de vacío deseado (p. ej., 0,5-4 kPa [5-40 mbar]), el vástago de la prensa ejerce una presión de compactación simultáneamente con la aplicación de vibración vertical del pistón (p. ej., variando entre 2,000-4,000 Hz). Durante la vibrocompactación de vacío, el aire atrapado en la mezcla de aglomerado se evacua sustancialmente.

A continuación, la mezcla compactada pasa a una etapa de endurecimiento o curado. En esta etapa, dependiendo del tipo de resina, así como del uso o no de catalizadores o aceleradores adecuados, se somete la mezcla adecuadamente al efecto de la temperatura en un horno de curado, calentado convenientemente a una temperatura de entre 80-120 °C, con tiempos de permanencia en el horno que generalmente varían de 20 a 60 minutos. Después del curado, se enfría la mezcla endurecida compactada hasta una temperatura igual o inferior a 40 °C.

Tras el endurecimiento, el artículo de aglomerado artificial obtenido, que puede conformarse en forma de bloques, losas, tableros o placas, se puede cortar y/o calibrar a las dimensiones finales deseadas, y se puede acabar (pulir, esmerilar, etc.) en una o ambas de sus superficies mayores, dependiendo de la aplicación prevista.

Debe entenderse que el alcance de la presente divulgación incluye todas las combinaciones posibles de las realizaciones desveladas en el presente documento.

Ejemplos

Definiciones y métodos de prueba:

XRF: el análisis de óxido del granulado se podría realizar mediante fluorescencia de rayos X en un espectrómetro de XRF comercial. Por ejemplo, se mezcla un disco de aproximadamente 1 g de una muestra con tetraborato de litio y se calcina en atmósfera de aire a una temperatura de 1,050 °C durante 25 minutos antes del análisis en el espectrómetro.

Los resultados se expresan como porcentaje en peso relativo de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , etc.), junto con el peso "perdido por ignición" durante la calcinación (evaporación/desorción de sustancias volátiles, descomposición de materia orgánica). El espectrómetro se calibra previamente con curvas de calibración multipunto de concentración conocida de patrones.

XRD: a modo de ejemplo, la identificación y cuantificación de las fases cristalinas en el granulado se puede realizar mediante difracción de rayos X en polvo (XRD) utilizando radiación $\text{MoK}\alpha_1$ (0,7093 Å) con un equipo comercial (p. ej., Bruker D8 Advance) a 2°-35° durante 4 horas. Una vez que se obtienen los datos de difracción de rayos X, se analizan utilizando el método de Rietveld para la cuantificación. El contenido de fases de sílice cristalina se calcula como un porcentaje en peso de la muestra analizada.

Granulometría: el tamaño de partícula, también denominado distribución del diámetro de partícula, del granulado se puede medir mediante separación por cribado conocida utilizando tamices de diferente tamaño de malla. Para el granulado de silicato sintético con un tamaño de partícula < 200 micrómetros, la distribución del tamaño de partícula se puede medir mediante difracción láser con un equipo comercial (p. ej. Malvern Panalytical Mastersizer 3000 dotado de una celda Hydro). Para la medición, la muestra de granulado se podría dispersar en agua desmineralizada con la ayuda de una sonda de ultrasonidos. El difractómetro láser proporciona curvas de distribución de partículas (volumen de las partículas frente al tamaño de partícula) y los valores estadísticos D10, D50 y D90 de la población de partículas (valores del tamaño de partícula donde el 10 %, 50 % o 90 % de la población de partículas de la muestra se encuentra por debajo de este valor, respectivamente).

Colorimetría/transparencia: se pueden medir la colorimetría y la transparencia del granulado en la matriz polimerizada a partir de discos preparados mezclando 50 g del granulado con 50 g de una resina de poliéster insaturado comercial catalizada con 0,75 g de peróxido de MEKP orgánico y 0,12 g de octoato de cobalto (cobalto al 6 %). Después de la homogeneización, se vierte la mezcla en un molde de aluminio hasta un espesor de 5 mm. A continuación, se endurece la mezcla a 70 °C durante 20 minutos y después se deja que alcance la temperatura ambiente durante 30-40 minutos. A continuación, se retira el molde de aluminio antes de medir la colorimetría y la transparencia del disco obtenido. La colorimetría se puede medir en un espectrofotómetro comercial (p. ej., Konica Minolta CM-3600d) y expresarse en valores de coordenadas L^* a^* b^* (espacio de color CIELAB), donde L^* es la luminosidad del negro (0) al blanco (100), a^* del verde (-) al rojo (+) y b^* del azul (-) al amarillo (+). La transparencia se puede medir en un analizador de transparencia comercial (p. ej., de Sensure SRL) capaz de medir la proporción de luz blanca transmitida a través del disco.

Absorción de resina: la absorción de resina se mide añadiendo gota a gota resina de poliéster insaturado líquida comercial desde una bureta hasta 5,0 g de una muestra del granulado colocado sobre una placa de vidrio. Se frota la masa de granulado y de aceite, y se mezcla bien con una espátula de acero inoxidable. Se añaden gotas de resina hasta que la masa adquiere la consistencia de una pasta rígida, de tipo masilla, que no se rompe ni se separa, de

aspecto seco, y que permanece adherida a la espátula (lo que se denomina punto "de recogida"). En ese momento, se registra la cantidad de resina utilizada para llegar al punto de recogida y se calcula la absorción de resina en % con respecto al peso inicial de la muestra.

En un Ejemplo 1, se preparó una mezcla con agitación eficaz poniendo en contacto 90 partes en peso de caolín lavado comercial de alta pureza con un contenido de Al_2O_3 de > 30 % en peso y un contenido de Fe_2O_3 de < 0,7 % en peso, con un tamaño medio de partícula < 30 micrómetros y 10 partes en peso de feldespato de sodio flotante de alta pureza con un contenido de NaO de > 10 % en peso y Fe_2O_3 de < 0,1 % en peso, con un tamaño medio de partícula < 100 micrómetros.

A continuación, se compactó la mezcla obtenida en una prensa axial con una presión de 420 kg/cm².

Tras la compactación, se colocó la mezcla en un crisol y se introdujo en un horno de tipo mufla que luego se ajustó a 1400 °C. La mezcla se dejó en el interior del horno durante 12 minutos a la temperatura máxima, período en el que se sometió a sinterización. Después de eso, se dejó enfriar la mezcla sinterizada lentamente hasta la temperatura ambiente. El granulado de silicato sintético producido se obtuvo triturando y/o micronizando la mezcla sinterizada. A continuación, se clasificó el granulado mediante cribado de acuerdo con fracciones de diferentes intervalos de tamaño de partícula.

En un Ejemplo 2, se siguió el mismo protocolo experimental que en el Ejemplo 1, pero añadiendo 85 partes en peso de caolín y 15 partes en peso de feldespato.

La Tabla 1 representa la composición media del granulado de silicato sintético obtenido en estos Ejemplos 1-2 medida mediante XRF (los valores indicados corresponden al % en peso basado en el peso del granulado):

Tabla 1:

	PPI	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	K_2O	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	Otros óxidos
Ej. 1 % en peso	0,05	57,61	39,11	1,31	0,32	0,66	0,18	0,47	0,15	0,14
Ej. 2 % en peso	0,17	58,78	37,3	1,94	0,37	0,53	0,19	0,41	0,15	0,16

La dureza del granulado de silicato sintético de los Ejemplos 1-2 es de 6 en la escala de Mohs. El contenido medio de sílice cristalina en el granulado de silicato sintético del Ejemplo 1, medido mediante DRX con el método de cuantificación de Rietveld, es del 3,0 % en peso en forma de cuarzo y del 5,1 % en peso de cristobalita. Para el Ejemplo 2, se mide el 3,1 % en peso de cuarzo y el 4,9 % en peso de cristobalita. El contenido medio de mullita en fase cristalina es del 45 % en peso para el Ejemplo 1 y del 43 % en peso para el Ejemplo 2.

La colorimetría y transparencia del granulado de silicato sintético que tiene diferente granulometría, obtenido de acuerdo con los Ejemplos 1-2, en una matriz de resina polimerizada, se muestra en la Tabla 2, junto con la colorimetría y transparencia del granulado de cuarzo y cristobalita de granulometría similar para su comparación. La absorción de resina del granulado de silicato sintético micronizado obtenido de acuerdo con los Ejemplos 1-2 también se presenta en la Tabla 2, junto con los valores de absorción obtenidos para el granulado de cuarzo micronizado y de cristobalita de tamaño de partícula similar.

Tabla 2:

	Colorimetría			Transparencia	Absorción de resina
	L*	a*	b*	% de luz transmitida	% en peso
Granulado del Ejemplo 1 Intervalo del tamaño de partícula de 0,1-0,4 mm	86,4	0,5	6,6	7,3	-
Granulado del Ejemplo 2 Intervalo del tamaño de partícula de 0,1-0,4 mm	84,4	- 0,4	4,7	7,3	-
Cristobalita, tamaño de partícula de 0,1-0,4 mm	87,6	0,9	2,4	16,1	-
Cuarzo, tamaño de partícula de 0,1-0,4 mm	84,4	0,4	4,8	20,5	-
Granulado micronizado del Ej. 1 D90 = 35,0 micrómetros	77,9	- 0,1	3,3	7,4	27
Granulado micronizado del Ej. 2 D90 = 35,0 micrómetros	78,4	0,0	2,3	7,5	24
Cristobalita micronizada, D90 = 22,0 micrómetros	81,9	0,7	1,2	9,0	34
Cuarzo micronizado, D90 = 27,1 micrómetros	47,5	2,2	4,6	11,0	25

El granulado de cuarzo y cristobalita incluido en la Tabla 2 como referencia es un material comercial que se utiliza actualmente en la fabricación de artículos de piedra de cuarzo aglomerado artificial.

Como puede verse a partir de los resultados mostrados en el presente documento, el granulado de silicato sintético

se puede producir a partir de materias primas fácilmente obtenibles y a un coste competitivo. El granulado tiene asimismo una combinación de características que lo hace adecuado como material toxicológicamente más seguro para sustituir el granulado de cuarzo o de cristobalita en la fabricación de artículos de piedra aglomerada artificial, sin tener que cambiar los materiales ni los procesos utilizados normalmente para la fabricación de superficies de

- 5 aglomerado de cuarzo. Estas características son:
 - Se puede obtener mediante transformación térmica a temperaturas < 1450 °C.
 - Tiene alta dureza y buena resistencia química/mecánica.
 - Muestra un bajo contenido de sílice cristalina y/u otras sustancias toxicológicamente problemáticas (tales como plomo, cadmio, etc.)
- 10 • Presenta alta luminosidad (blancura), similar al cuarzo o a la cristobalita. Las tonalidades cromáticas del granulado de silicato sintético muestran ligeras desviaciones de los valores L^* , a^* y b^* obtenidos para el cuarzo o la cristobalita. Los valores b^* ligeramente superiores del granulado de silicato sintético del Ejemplo 1 indican que, en ese caso, al mezclarse con resina, el granulado de silicato sintético volverá las mezclas polimerizadas ligeramente más amarillas que en los casos del cuarzo o la cristobalita. Sin embargo, esta diferencia es lo suficientemente baja como para que
- 15 sea posible el ajuste con pigmentos.
 - El granulado de silicato sintético da lugar a una transparencia inferior a la del granulado de cuarzo y de cristobalita. Esta diferencia es menos pronunciada cuando el granulado tiene partículas más pequeñas, es decir, cuando está micronizado. Teniendo en cuenta este resultado, el granulado de silicato sintético se puede utilizar en la fabricación de artículos de piedra aglomerada artificial que son mayormente opacos y no requieren esta transparencia del
 - 20 granulado. Por otro lado, el requisito de la transparencia para la fabricación de artículos de piedra aglomerada artificial cobra menor relevancia cuando el granulado se utiliza micronizado.
 - La absorción de resina del granulado de silicato sintético micronizado no es superior a la absorción de granulado micronizado de cuarzo o de cristobalita.
- 25 Se utilizó el granulado de silicato sintético obtenido en el Ejemplo 1 para la fabricación de losas de piedra aglomerada artificial en un entorno industrial, en líneas convencionales para la producción de superficies comerciales de aglomerado de cuarzo.
- 30 Se utilizó granulado de silicato sintético micronizado con un D90 de 35,0 micrómetros para reemplazar parcial o totalmente a la cristobalita micronizada utilizada normalmente. Por otro lado, se utilizó el granulado de silicato sintético del Ejemplo 1 con una distribución del tamaño de partícula de 0,1-0,4 mm para reemplazar parcial o totalmente al granulado de cuarzo de granulometría similar utilizado normalmente.
- 35 En todos los casos, las losas se pudieron fabricar sin problemas ni cambios importantes en el proceso de producción actual, solo con un ligero ajuste de la concentración de los pigmentos utilizados. Las losas que comprendían el granulado de silicato sintético presentaron características similares en cuanto a resistencia a la abrasión, al rayado, a las manchas o a los ataques químicos que las losas producidas con cristobalita y cuarzo. Sin embargo, las losas con el granulado de la invención tenían un contenido inferior de sílice cristalina, lo que produjo una menor emisión de sílice cristalina respirable al cortarse, calibrarse y/o pulirse las losas.

REIVINDICACIONES

1. Granulado de silicato sintético que comprende:

- 5 52,5-59,8 % en peso de SiO_2 ,
 33,5-41,1 % en peso de Al_2O_3 y
 0,3-3,1 % en peso de Na_2O ,

basado en el peso del granulado de silicato sintético.

10 2. Granulado de silicato sintético de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el granulado comprende Fe_2O_3 en un intervalo del 0,00-1,00 % en peso basado en el peso del granulado de silicato sintético.

15 3. Granulado de silicato sintético de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el granulado comprende sílice cristalina en un intervalo del 0-15 % en peso basado en el peso del granulado de silicato sintético, preferentemente del 1,0-15 % en peso.

20 4. Granulado de silicato sintético de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el granulado comprende una fase cristalina en un intervalo del 5-80 % en peso, basado en el peso del granulado de silicato sintético.

5. Granulado de silicato sintético de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el granulado comprende mullita cristalina en un intervalo del 20-60 % en peso, basado en el peso del granulado de silicato sintético.

25 6. Granulado de silicato sintético de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde:
 - el granulado de silicato sintético comprende:

- 56,90-59,80 % en peso de SiO_2 ,
 33,50-41,10 % en peso de Al_2O_3 y
 0,90-3,10 % en peso de Na_2O ,

basado en el peso del granulado de silicato sintético;

y/o

- el granulado de silicato sintético además comprende:

- 35 0,3-6,9 % en peso de CaO , y/o
 0,3-3,1 % en peso de MgO , y/o
 0,0-0,5 % en peso de TiO_2 , y/o
 0,0-2,0 % en peso de K_2O ,

40 basado en el peso del granulado de silicato sintético.

45 7. Granulado de silicato sintético de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la suma de la cantidad de SiO_2 , Al_2O_3 y Na_2O del granulado de silicato sintético es del 86,30-99,80 % en peso basado en el peso del granulado de silicato sintético, preferentemente del 95,00-99,50 % en peso.

8. Uso del granulado de silicato sintético como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la fabricación de un material pétreo aglomerado artificial.

50 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, para reducir las emisiones de sílice cristalina al fabricarse y/o mecanizarse el material.

10. Material pétreo aglomerado artificial que comprende cargas inorgánicas y un aglutinante endurecido, en donde las cargas inorgánicas comprenden granulado de silicato sintético como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 7.

11. Material pétreo aglomerado artificial de acuerdo con la reivindicación 10, en donde:

- las cargas inorgánicas además comprenden cargas inorgánicas diferentes del granulado de silicato sintético, seleccionadas entre granulado de feldespato, granulado de vidrio de silicato reciclado, granulado de vidrio poroso de silicato, granulado cerámico y mezclas de los mismos;

y/o

- la cantidad de cargas inorgánicas es de al menos el 70 % en peso basado en el peso del material pétreo aglomerado artificial, preferentemente de al menos el 80 % en peso.

12. Material pétreo aglomerado artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, que comprende del 0-5 % en peso, con respecto al peso del material, de cargas inorgánicas con un contenido de sílice cristalina del

15-100 % en peso con respecto al peso de las cargas inorgánicas.

13. Material pétreo aglomerado artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde:

- 5 - la cantidad de granulado de silicato sintético es del 1 al 70 % en peso basado en el peso del material pétreo aglomerado artificial, preferentemente del 1 al 50 % en peso;
y/o
- la cantidad del granulado de silicato sintético con un tamaño de partícula $\leq 0,063$ mm es del 10-40 % en peso con respecto al peso del material pétreo aglomerado artificial.

10 14. Material pétreo aglomerado artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que tiene una densidad aparente de 2000-2600 kg/m³, y preferentemente se produce mediante un método que incluye una etapa de vibrocompactación al vacío.

15 15. Proceso para preparar un material pétreo aglomerado artificial como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, que comprende:

- a) mezclar un aglutinante endurecible y cargas inorgánicas que comprenden el granulado de silicato sintético como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
20 b) vibrocompactar al vacío la mezcla sin endurecer obtenida en a) en un molde y
c) endurecer la mezcla compacta obtenida en b),

preferentemente en donde el granulado de silicato sintético se obtiene sinterizando una mezcla de caolín y un fundente.