(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 976 883**

(51) Int. Cl.:

C04B 26/18 (2006.01)

C04B 111/54 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2022 PCT/EP2022/076511**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.03.2023 WO23046894**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2022 E 22793148 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2024 EP 4175922**

(54) Título: **Piedra aglomerada artificial**

(30) Prioridad:

24.09.2021 EP 21382860

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.08.2024

(73) Titular/es:

COSENTINO RESEARCH & DEVELOPMENT, S.L. (100.0%)
Carretera A-334, Baza-Huércal-Overa, km 59
04850 Cantoria, Almeria, ES

(72) Inventor/es:

ÁLVAREZ BALADRÓN, BEATRIZ y
RISUEÑO MORENO, DANIEL

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

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

Piedra aglomerada artificial

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 compuestos de cargas inorgánicas seleccionadas entre materiales pétreos, de tipo pétreo o cerámicos, y una resina orgánica endurecida, fabricados mediante un proceso que incluye la vibrocompactación al vacío y el endurecimiento de mezclas aglomeradas sin endurecer.

Antecedentes de la invención

Los artículos de piedra aglomerada artificial que simulan con frecuencia 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 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. Más generalmente se denominan piedras artificiales y sus aplicaciones coinciden parcialmente con las aplicaciones de piedras naturales 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 para su fabricación se remonta a finales de la década 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 estas se describen, por ejemplo, en la patente US 4.204.820. En este proceso de producción, granulados pétreos de cuarzo, a veces mezclados con cristobalita sintética y/u otros granulados minerales, 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 se distribuye en un molde temporal o, como alternativa, sobre una hoja de papel, en donde, a continuación, se compacta por vibrocompactación al vacío y posteriormente se endurece.

Se han propuesto otras combinaciones de carga de granulado pétreo y aglutinante, con un éxito comercial variado. Así, por ejemplo, se han probado el mármol y el granito como granulados para aglomerados junto con resinas 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 en materiales 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, fritas de vidrio, perlas de vidrio, feldespatos, pórfido, sílice amorfa, cerámicas, dolomita, basalto, carbonatos, silicio metálico, cenizas volátiles, conchas, corindón, carburo de silicio, entre muchas otras. Por otro lado, aglutinantes inorgánicos, tales como cemento hidráulico, se han utilizado en lugar de resinas orgánicas en piedra aglomerada artificial comercial para aplicaciones de construcción.

La carga inorgánica usada en las superficies de piedra artificial, y en particular en las fabricadas mediante el proceso de Bretonstone.®, suele separarse en al menos dos fracciones según sus tamaños de partícula y funciones, la primera fracción conocida como partículas de grano y la segunda como polvos micronizados. Las partículas de grano están definidas por granulados de mayores tamaños de partícula, que varían normalmente entre 0,1 mm y 2,0 mm. Las partículas de grano forman la estructura del producto y contribuyen en gran medida a las propiedades mecánicas del producto. Por otro lado, los polvos micronizados son los granulados con los tamaños de partícula más pequeños, con frecuencia inferiores a 100 micrómetros, o incluso < 65 micrómetros. Los polvos micronizados llenan los intersticios entre las partículas de grano, junto con la resina. En ocasiones, la mezcla de polvos micronizados y resina se denomina "pasta". Las partículas de grano y los polvos micronizados que forman la superficie de la piedra artificial pueden estar hechos del mismo o de diferentes materiales.

La piedra de cuarzo y la cristobalita sintética, aunque son materiales diferentes, tienen varias características comunes que los convierten en cargas ideales, los dos como partículas de grano o como polvos micronizados, para su aplicación en la fabricación de superficies duraderas de construcción/decoración, tales como alta abundancia y disponibilidad, dureza, translucidez, blancura e inercia química. Sin embargo, tienen al menos un inconveniente 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 se procesa mecánicamente este material aglomerado, presenta un riesgo ocupacional para la salud de los trabajadores o fabricantes. Por ejemplo, la inhalación prolongada o repetida de la fracción de partículas pequeñas del polvo fino de sílice cristalina se ha asociado a la neumoconiosis (silicosis) 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 abundantes materiales naturales tales como el feldespato como sustituto del cuarzo en las superficies de cuarzo. De hecho, los feldespatos se han descrito como cargas adecuadas en este tipo de productos, por ejemplo en el documento EP2011632A2, ejemplos 1 o 2, el documento EP2216305A1, ejemplo 2, el documento WO2009068714A1 y el documento WO2007014809A1.

El documento WO 2021/069464 divulga materiales pétreos aglomerados artificiales que comprenden una resina orgánica endurecida y gránulos de feldespato como cargas inorgánicas, con el fin de reducir el contenido de sílice cristalina en la piedra aglomerada.

Existe una necesidad continua de mejoras que contribuyan aún más a abordar cualquier deficiencia encontrada en la técnica descrita anteriormente o en cualquier otro lugar.

Sumario de la invención

La invención se basa en el descubrimiento de los inventores de que se puede fabricar más eficazmente piedra aglomerada artificial que comprende feldespato micronizado, cuando el feldespato micronizado se combina con pequeñas cantidades de material de carbonato de calcio micronizado.

El documento WO 2021/069464 divulga el uso de feldespato como carga inorgánica en la fabricación de materiales pétreos aglomerados, e incluyen su uso como polvo micronizado. Los inventores de la presente invención ahora han descubierto de manera sorprendente que se pueden usar ventajosamente pequeñas cantidades de material de carbonato de calcio micronizado como aditivo para, o en combinación con, el polvo micronizado de feldespato en la fabricación de materiales o artículos pétreos aglomerados artificiales. En particular, se ha descubierto que la adición de pequeñas cantidades de material de carbonato de calcio micronizado a mezclas micronizadas que comprenden el polvo micronizado de feldespato produce mezclas con resina orgánica que muestran una capacidad de mezcla mejorada, como consecuencia de una viscosidad significativamente reducida - o una mayor fluidez - en comparación con la misma mezcla sin el material de carbonato de calcio.

La capacidad de mezcla mejorada de las mezclas que comprenden feldespato micronizado y material de carbonato de calcio micronizado facilita, p.ej. la homogeneización durante la fabricación de la piedra aglomerada artificial. Esta favorece, igualmente, una vibrocompactación al vacío más eficaz. En consecuencia, las losas producidas son menos propensas a presentar defectos visuales o fallos mecánicos, manteniendo un rendimiento físico y un aspecto excelentes, y/o se pueden fabricar con productividades más altas.

Finalmente, los inventores también han descubierto en ciertas realizaciones el efecto sinérgico de que, además de la capacidad de mezcla mejorada y las otras ventajas mencionadas anteriormente, la adición de pequeñas cantidades de material de carbonato de calcio micronizado junto con el feldespato micronizado en la fabricación de piedra aglomerada artificial conduce a un aumento del valor L* (luminosidad) en la colorimetría del producto resultante. El aumento de L* significa una mayor blancura. Por consiguiente, en el caso de que se desee una piedra aglomerada artificial de gran blancura, serán necesarias cantidades más bajas de pigmentos blanqueadores (normalmente TiO_2) para lograr la blancura deseada cuando se use una mezcla que comprende feldespato micronizado y material de carbonato de calcio micronizado como cargas inorgánicas micronizadas, en comparación con el uso de mezclas que comprenden una mayoría de feldespato micronizado sin material de carbonato de calcio micronizado.

La invención se refiere a una piedra aglomerada artificial que comprende:

a) el 5-15 % en peso de una resina orgánica endurecida, basado en el peso de la piedra aglomerada,
b) el 50-90 % en peso de cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm, basado en el peso de la piedra aglomerada, y
c) el 5-32 % en peso de cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros, basado en el peso de la piedra aglomerada;

en donde las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 50-98 % en peso de feldespato, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas, y
c'') el 2-30 % en peso de material de carbonato de calcio, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas; y en donde el material de carbonato de calcio comprende un contenido de carbonato de calcio de al menos el 80 % en relación con el peso del material de carbonato de calcio.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un proceso para preparar una piedra aglomerada artificial, que comprende:

i) mezclar una composición que comprende:

a) el 5-15 % en peso de una resina orgánica endurecible, basado en el peso de la composición,
b) el 50-90 % en peso de cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm, basado en el peso de la composición, y
c) el 5-32 % en peso de cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros, basado en el peso de la composición;

en donde las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 50-98 % en peso de feldespato, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas, y
c") el 2-30 % en peso de material de carbonato de calcio, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas,

para obtener una mezcla sin endurecer;
ii) vibrocompactar al vacío la mezcla sin endurecer obtenida en i), para obtener una mezcla compactada, y
iii) endurecer la mezcla compactada obtenida en ii); en donde el material de carbonato de calcio comprende un contenido de carbonato de calcio de al menos el 80 % en relación con el peso del material de carbonato de calcio.

Descripción detallada de la invención

Las expresiones "piedra aglomerada" o "piedra aglomerada artificial" son las usadas y comprendidas generalmente en el campo de la invención. Con fines de claridad, pero sin querer que sea limitante, las expresiones "piedra aglomerada" o "piedra aglomerada artificial" se refieren en el presente documento al menos a todos los materiales incluidos en la definición contenida en la norma europea EN 14618:2009.

Como se conoce bien en la técnica, el término "feldespato" designa un gran grupo de minerales cristalinos que se encuentran en la naturaleza, formados por procesos naturales (por ejemplo, el metamorfismo o la cristalización en rocas enfriadas lentamente a grandes profundidades terrestres o a partir del magma) y que se encuentran en las rocas. Están compuestos por silicatos monoclínicos y triclínicos de aluminio con metales alcalinos o alcalinotérreos, comúnmente potasio, sodio y calcio. Los minerales del grupo de los feldespatos se ajustan a la fórmula: $X(Al,Si)_4O_8$, en donde X puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo tal como K, Na, Ca, Ba, Rb y Sr, generalmente Na, K y Ca. Ejemplos de minerales incluidos en el término feldespato incluyen feldespatos plagioclasas y feldespatos alcalinos, tales como la andesina, albita, anortoclasa, anortita, labradorita, microclina, ortoclasa, oligoclasa, sanidina y bytownita.

El material de carbonato de calcio se entiende como un material natural, mineral, procesado y/o sintético que comprende un contenido de carbonato de calcio de al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, relacionado con el peso del material de carbonato de calcio. Aún más preferentemente, el contenido de $CaCO_3$ del material de carbonato de calcio es al menos el 95 % en peso, relacionado con el peso del material de carbonato de calcio. El contenido de $CaCO_3$ se puede determinar mediante métodos analíticos bien conocidos, p.ej. con un calcímetro de Bernard, o mediante plasma acoplado inductivamente (ICP) acoplado opcionalmente a espectrometría de masas. Los minerales y rocas dentro del alcance del material de carbonato de calcio pueden ser aquellos seleccionados entre tiza, caliza, calcita, aragonito, vaterita, mármol, travertino y/o mezclas de estos. Otros materiales de carbonato de calcio natural aceptables se pueden obtener de fuentes biológicas (por ejemplo, cáscaras de huevo, conchas de caracol, conchas marinas). El carbonato de calcio precipitado (PCC) producido mediante procesos de recarbonización es un ejemplo de un material de carbonato de calcio sintético adecuado.

Las expresiones "resina orgánica endurecida" y "resina orgánica endurecible" son bien conocidas en la técnica. De acuerdo con algunas realizaciones, por "resina orgánica" o "resina orgánica endurecible" se entenderá un material de naturaleza predominantemente orgánica formado por un compuesto o una mezcla de compuestos, opcionalmente junto con un disolvente. El compuesto o los compuestos en la mezcla de compuestos en la resina pueden ser monoméricos, oligoméricos o poliméricos, opcionalmente con pesos moleculares y grados de reticulación variables. Al menos algunos de los compuestos de la resina orgánica endurecible, y opcionalmente también el disolvente, tendrán grupos reactivos funcionales capaces de experimentar un curado mediante una reacción de reticulación o curado que endurece la resina orgánica, dando como resultado una resina orgánica endurecida (o aglutinante endurecido) cuando finaliza el curado.

El "tamaño de partícula", también denominado "diámetro de partícula", se puede medir, por ejemplo, mediante una 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 cae el diámetro de las partículas individuales. Se puede medir mediante la retención de partículas o el paso a través de 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 o "agujeros" de malla más grandes y no pasar a través de un segundo tamiz con aberturas de malla más pequeñas. En los casos a lo largo de esta descripción en los que se dice que una carga inorgánica tiene un tamaño de partícula en un intervalo determinado, esto significa que menos del 1 % de partículas, de la población total de partículas de esta carga, tienen un tamaño de partícula fuera del intervalo dado.

En una realización, menos del 0,5 % de partículas, de la población total de partículas de esta carga, tienen un tamaño de partícula fuera del intervalo dado. En una realización adicional, menos del 0,1 % de partículas, de la población total de partículas de esta carga, tienen un tamaño de partícula fuera del intervalo dado. Para partículas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros, la distribución del tamaño de partícula de una muestra se puede medir, por ejemplo, mediante difracción láser, específicamente con equipos comerciales conocidos (p. ej. Malvern Panalytical Mastersizer 3000 dotado de una celda Hydro). Para la medición, la muestra 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 partícula frente al tamaño de partícula) y los valores estadísticos D10, D50 y D90 de la población de partículas de la muestra (valores de tamaños de partícula en donde el 10 % (D10), el 50 % (D50) o el 90 % (D90) de la población de partículas de la muestra se encuentra por debajo de este valor, respectivamente).

En algunas realizaciones, los intervalos de tamaños de partícula deseados (granulometría) de las cargas inorgánicas se pueden obtener mediante molienda y tamizado, mediante métodos conocidos en la técnica, tales como molienda con molinos de bolas o rodillos trituradores opuestos.

La composición las cargas inorgánicas se podría obtener por fluorescencia de rayos X (XRF), una técnica bien establecida en el campo de la tecnología mineral. La composición indicada en el presente documento corresponde preferentemente al promedio, calculado a partir de al menos 3 repeticiones de la medida, de la composición de muestras que contienen una masa de material de carga (p. ej. 1 gramo de material de carga).

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

La invención se dirige a una piedra aglomerada artificial que comprende:

a) el 5-15 % en peso de una resina orgánica endurecida,
b) el 50-90 % en peso de cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm, y
c) el 5-32 % en peso de cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros, basado en el peso de la piedra aglomerada;

en donde las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 50-98 % en peso de feldespato, y
c'') el 2-30 % en peso de material de carbonato de calcio,
basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas.

El material de carbonato de calcio del presente documento es un material que tiene un contenido de $CaCO_3$ del 80-100 % en peso, o del 90-100 % en peso, o más preferentemente del 95-100 % en peso. Por consiguiente, el material de carbonato de calcio micronizado usado en la presente invención, aunque preferentemente de alta pureza, puede comprender pequeñas cantidades de minerales auxiliares o impurezas mezclados con el $CaCO_3$ predominante.

Como alternativa o adicionalmente a las realizaciones del presente documento, el material de carbonato de calcio es preferentemente un mineral o roca seleccionada entre tiza, caliza, calcita, aragonita, vaterita, mármol, travertino y/o mezclas de estos, o un mineral o roca seleccionada entre calcita, caliza, mármol y/o mezclas de estos.

En algunas realizaciones, las cargas inorgánicas micronizadas tienen un tamaño de partícula superior a 0,1 micrómetros e inferior a 100 micrómetros, tal como un tamaño de partícula de entre 0,1 micrómetros y 99 micrómetros, preferentemente entre 0,2 y 99 micrómetros.

En algunas realizaciones, las cargas inorgánicas micronizadas pueden comprender el 60-98 % en peso de feldespato, preferentemente el 70-98 % en peso de feldespato, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas. En una realización adicional, las cargas inorgánicas micronizadas comprenden el 75-98 % en peso de feldespato; más preferentemente el 80-95 % en peso de feldespato, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas.

Las cargas inorgánicas micronizadas pueden comprender el 2-25 % en peso de material de carbonato de calcio, preferentemente el 5-20 % en peso de material de carbonato de calcio; más preferentemente el 7-20 % en peso de material de carbonato de calcio, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas.

En una realización, las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 70-98 % en peso de feldespato, y
c'') el 2-30 % en peso de un material de carbonato de calcio,
basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas.

En una realización, las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 70-95 % en peso de feldespato, y
c'') el 5-30 % en peso de un material de carbonato de calcio,
basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas.

En una realización adicional, las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 75-98 % en peso de feldespato, y
c'') el 2-25 % en peso de un material de carbonato de calcio,
basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas.

En otra realización, las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 80-95 % en peso de feldespato, y
c'') el 5-20 % en peso de un material de carbonato de calcio,
basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas.

El feldespato micronizado tiene un tamaño de partícula < 100 micrómetros. En una realización, el feldespato micronizado tiene un tamaño de partícula < 75 micrómetros, preferentemente < 65 micrómetros, tales como 0,1-74 micrómetros o 0,5-64 micrómetros.

Preferentemente, el feldespato micronizado tiene un tamaño de partícula D90 < 50 micrómetros, preferentemente <40 micrómetros, y más preferentemente un D90 de 2-40 micrómetros.

El material de carbonato de calcio micronizado tiene un tamaño de partícula < 100 micrómetros. En una realización, el material de carbonato de calcio micronizado tiene un tamaño de partícula < 30 micrómetros, preferentemente < 25 micrómetros, tales como 0,1-29 micrómetros o 0,2-24 micrómetros.

Preferentemente, el material de carbonato de calcio micronizado tiene un tamaño de partícula D90 < 30 micrómetros, preferentemente <20 micrómetros, y más preferentemente un D90 de 0,2-20 micrómetros.

En una realización, las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 70-98 % en peso, preferentemente el 75-95 % en peso, de feldespato con un tamaño de partícula < 75 micrómetros, y
c'') el 2-30 % en peso, preferentemente el 5-25 % en peso, de un material de carbonato de calcio con un tamaño de partícula < 30 micrómetros,
basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas.

En una realización, las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 70-98 % en peso, preferentemente el 75-95 % en peso, de feldespato con un tamaño de partícula D90 < 50 micrómetros, y
c'') el 2-30 % en peso, preferentemente el 2-25 % en peso, de un material de carbonato de calcio con un tamaño de partícula D90 < 20 micrómetros,
basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas.

Preferentemente, el feldespato micronizado es feldespato sódico ($NaAlSi_3O_8$), preferentemente albita.

De acuerdo con una realización, el feldespato micronizado comprende el 60,0-73,0 % en peso de SiO_2, el 17,0-22,0 % en peso de Al_2O_3 y el 8,0-12,0 % en peso de Na_2O, basado en el peso del feldespato micronizado. En realizaciones relacionadas adicionales, el feldespato micronizado comprende además el 0,0-0,5 % en peso de Fe_2O_3 + TiO_2.

En una realización, el feldespato micronizado se caracteriza por una composición que comprende óxidos según los siguientes intervalos en porcentaje en peso, basado en el peso del feldespato micronizado:

SiO_2	64,0 - 71,0 % en peso
Al_2O_3	17,0 - 21,0 % en peso
Na_2O	9,0 - 12,0 % en peso
K_2O	0,0 - 2,0 % en peso
Fe_2O_3 + TiO_2	0,0 - 0,3 % en peso

En una realización adicional, comprende:

SiO_2	65,0 - 70,5 % en peso
Al_2O_3	17,5 - 20,0 % en peso
Na_2O	9,3 - 11,9 % en peso
K_2O	0,0 - 1,0 % en peso
$Fe_2O_3 + TiO_2$	0,0 - 0,1 % en peso

Preferentemente, el feldespato micronizado comprende el 64,0 - 71,0 % en peso de SiO_2 basado en el peso del feldespato micronizado. Más preferentemente, el 65,0 - 70,5 % en peso de SiO_2.

Preferentemente, el feldespato micronizado comprende el 17,0 - 21,0 % en peso de Al_2O_3 basado en el peso del feldespato micronizado. Más preferentemente, el 17,5 - 20,0 % en peso de Al_2O_3.

Preferentemente, el feldespato micronizado comprende el 9,0 - 12,0 % en peso de Na_2O basado en el peso del feldespato micronizado. Más preferentemente, el 9,3 - 11,9 % en peso de Na_2O.

Preferentemente, el feldespato micronizado comprende el 0,0 - 2,0 % en peso de K_2O, más preferentemente el 0,0 - 1,0 % en peso, basado en el peso del feldespato micronizado. Aún más preferentemente, el 0,01 - 2,0 % en peso o el 0,01 - 1,0 % en peso de K_2O.

Preferentemente, el feldespato micronizado comprende el 0,0 - 0,2 % en peso de Fe_2O_3, más preferentemente el 0,0 - 0,1 % en peso, basado en el peso del feldespato micronizado.

En una realización, el feldespato micronizado comprende el 0,01 - 0,3 % en peso o el 0,01 - 0,1 % en peso de $Fe_2O_3 + TiO_2$, basado en el peso del feldespato micronizado.

Cuando la cantidad de un componente de la composición viene dada por un intervalo con un límite inferior de un 0 o un 0,0 % en peso, esto significa que la composición puede no comprender el componente o lo puede comprender en una cantidad no superior al límite superior especificado.

La suma de los porcentajes en peso de SiO_2, Al_2O_3 y Na_2O en el feldespato micronizado es preferentemente al menos el 85 % en peso, o al menos el 90 % en peso, o incluso al menos el 93 % en peso, basado en el peso del feldespato micronizado. Preferentemente, dicha suma está en el intervalo del 85,0 - 99,8 % en peso, preferentemente el 90,0 - 99,5 % en peso, o el 93,0 - 99,5 % en peso, basado en el peso del feldespato micronizado.

El feldespato micronizado puede comprender además CaO en la composición. En una realización particular, comprende el 0,0 - 6,0 % en peso de CaO, preferentemente el 0,0 - 3,0 % en peso, más preferentemente el 0,0 - 3,0 % en peso, basado en el peso del feldespato micronizado. Más preferentemente, el 0,01 - 6,0 % en peso o el 0,05 - 3,0 % en peso de CaO.

En una realización, el feldespato micronizado puede comprender el 0,0 - 0,5 % en peso de agua, más preferentemente el 0,0 - 0,1 % en peso, basado en el peso del feldespato micronizado. En una realización adicional, comprende el 0,01 - 0,5 % en peso o el 0,01 - 0,1 % en peso de agua basado en el peso del feldespato micronizado.

De acuerdo con una realización, el feldespato micronizado comprende:

SiO_2	64,0 - 71,0 % en peso
Al_2O_3	17,0 - 21,0 % en peso
Na_2O	9,0 - 12,0 % en peso
CaO	0,0 - 6,0 % en peso
K_2O	0,0 - 2,0 % en peso
$Fe_2O_3 + TiO_2$	0,0 - 0,3 % en peso

En una realización adicional, comprende:

SiO_2	65,0 - 70,5 % en peso
Al_2O_3	17,5 - 20,0 % en peso
Na_2O	9,3 - 11,9 % en peso
CaO	0,0 - 3,0 % en peso
K_2O	0,0 - 1,0 % en peso
$Fe_2O_3 + TiO_2$	0,0 - 0,1 % en peso

El feldespato micronizado puede comprender sílice en forma cristalina (por ejemplo, como cuarzo o cristobalita). Sin embargo, preferentemente, la concentración de sílice cristalina en el feldespato micronizado es ≤ 10 % en peso, o ≤ 8 % en peso, o incluso ≤ 5 % en peso, basado en el peso del feldespato micronizado. En una realización, la concentración de sílice cristalina en el feldespato micronizado está en el intervalo del 0,0 - 10,0 % en peso, o del 0,0 - 8,0 % en peso, o incluso del 0,0 - 5,0 % en peso, basado en el peso del feldespato micronizado. En una realización, está en el intervalo del 0,1 - 10,0 % en peso, o del 0,1 - 8,0 % en peso, o incluso del 0,5 - 5,0 % en peso, basado en el peso del feldespato micronizado.

El contenido total de fases cristalinas en el feldespato micronizado está preferentemente en el intervalo del 80,0 - 99,0 % en peso, o incluso del 81,0 - 97,0 % en peso del peso del feldespato micronizado, siendo el resto fase amorfa. En realizaciones preferentes de la invención, la cantidad de la fase cristalina de albita ($NaAlSi_3O_8$) en el feldespato micronizado es del 80 - 97,0 % en peso, o incluso del 81,0 - 95,0 % en peso del peso del feldespato micronizado.

La cantidad de sílice cristalina y otras fases cristalinas en el feldespato micronizado se puede determinar mediante análisis de difracción de rayos X (XRD) en polvo utilizando el método de Rietveld combinado con el uso de un patrón interno para la cuantificación, una técnica ampliamente utilizada en el campo.

En una realización, el material de carbonato de calcio micronizado puede estar en forma de mármol micronizado que comprende al menos el 95 % en peso de $CaCO_3$ en su composición.

En una realización, el material de carbonato de calcio podría comprender otros compuestos además del $CaCO_3$, tal como puede determinarse, por ejemplo, mediante ICP (plasma acoplado inductivamente). Así, el material de carbonato de calcio podría comprender $MgCO_3$, preferentemente en una concentración del 0-5 % en peso, o del 0-3 % en peso, relacionado con el peso del material de carbonato de calcio. El material de carbonato de calcio podría comprender Al_2O_3, preferentemente en una concentración del 0-5 % en peso, o del 0-1 % en peso. El material de carbonato de calcio puede comprender Fe_2O_3, preferentemente en una concentración del 0-0,2 % en peso, más preferentemente del 0-0,1 % en peso.

En una realización, el material de carbonato de calcio micronizado puede comprender el 0,0 - 0,5 % en peso de agua, preferentemente el 0,0 - 0,1 % en peso, basado en el peso de dicho material de carbonato de calcio. En una realización adicional, comprende el 0,01 - 0,5 % en peso o el 0,01 - 0,1 % en peso de agua basado en el peso de dicho material de carbonato de calcio.

De acuerdo con una realización, la piedra aglomerada artificial comprende el 10-32 % en peso de cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros basado en el peso total de la piedra aglomerada artificial. En una realización adicional, comprende el 15-32 % en peso de dichas cargas inorgánicas micronizadas.

En otra realización, la piedra aglomerada artificial comprende el 10-25 % en peso de cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros basado en el peso total de la piedra aglomerada artificial. En una realización adicional, comprende el 15-25 % en peso de dichas cargas inorgánicas micronizadas.

En una realización preferente, la relación en peso entre el feldespato micronizado y el material de carbonato de calcio micronizado es de 75:25 a 97:3; preferentemente de 80:20 a 95:5; más preferentemente de 80:20 a 92:8.

En algunas realizaciones, las cargas o polvos inorgánicos micronizados pueden comprender otros materiales inorgánicos con un tamaño de partícula < 100 micrómetros diferentes del feldespato y el material de carbonato de calcio. En una realización, las cargas inorgánicas micronizadas pueden comprender además el 0-20 % en peso, preferentemente el 0-10 % en peso, de otras cargas inorgánicas con tamaño de partícula < 100 micrómetros diferentes del material de feldespato y el carbonato de calcio. Los otros materiales inorgánicos se pueden seleccionar entre materiales pétreos, materiales de tipo pétreo y materiales cerámicos, tales como cuarzo, vidrio de silicato, frita de silicato, arena de sílice, arena feldespática, espejo, granito, basalto, cristobalita, dolomita, cerámica y mezclas de estos; o cuarzo, vidrio de silicato, frita, arena de sílice, arena feldespática, cristobalita y mezclas de estos. En determinadas realizaciones, las cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros diferentes del feldespato y el material de carbonato de calcio comprenden el 0 - 5 % en peso, o el 0-1 % en peso de granulados inorgánicos con un contenido de sílice cristalina > 15 % en peso, o > 10 % en peso.

En realizaciones adicionales o alternativas, preferentemente, las cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros diferentes del material de feldespato y el carbonato de calcio se seleccionan entre granulados de vidrio de silicato, granulados de vidrio de silicato, granulados de frita de silicato, granulados de silicato sintético, granulados cerámicos o mezclas de estos. Los granulados de silicato sintético de acuerdo con estas realizaciones pueden ser los descritos en los documentos WO 2021019020 A1 o WO 2021018996 A1.

La piedra aglomerada artificial de la invención comprende el 50-90 % en peso de cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm, preferentemente de 0,1-1,5 mm, basado en el peso total de la piedra aglomerada artificial. En una realización particular, comprende el 60-90 % en peso, o el 70-90 % en peso, de dichas cargas inorgánicas.

Las cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm, preferentemente de 0,1-1,5 mm, puede ser materiales pétreos, de tipo pétreo o cerámicos, tales como cuarzo, feldespato, vidrio de silicato, frita de silicato, arena de sílice, arena feldespática, espejo, granito, basalto, cristobalita, dolomita, mármol, cerámicas y mezclas de estos.

Es preferente una piedra aglomerada artificial con bajo contenido de sílice cristalina. Por consiguiente, es preferente que al menos el 50 %, preferentemente al menos el 75 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 95 % en peso de todas las cargas inorgánicas (incluidas cargas inorgánicas micronizadas y cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm) tengan un bajo contenido de sílice cristalina, preferentemente un contenido de sílice cristalina (cuarzo, cristobalita u otros polimorfos cristalinos) del 0-30 % en peso, o del 0-20 % en peso, o del 0-10 % en peso con respecto al peso de dichas otras cargas inorgánicas. Preferentemente, al menos el 75 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso, de las otras cargas inorgánicas en la piedra aglomerada artificial tienen un contenido de sílice cristalina del 0 - 10 % en peso con respecto al peso de dichas cargas inorgánicas.

En realizaciones particularmente preferentes, la piedra aglomerada artificial no comprende > 25 % en peso, ni incluso > 10 % en peso, respecto al peso de la piedra aglomerada, de cargas inorgánicas (incluidas cargas inorgánicas micronizadas y cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm) con un contenido de sílice cristalina de > 30 % en peso, o > 20 % en peso con respecto al peso de dichas cargas inorgánicas.

Es preferente que la piedra aglomerada artificial comprenda como máximo el 0-20 % en peso, preferentemente como máximo el 0-5 % en peso, respecto al peso de la piedra aglomerada, de cargas inorgánicas (incluidas cargas inorgánicas micronizadas y cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm) con un contenido de sílice cristalina del 30-100 % en peso con respecto al peso de las cargas inorgánicas.

En algunas realizaciones de la invención, la piedra aglomerada artificial no comprende cargas inorgánicas con un contenido de sílice cristalina >30 % en peso, o > 15 % en peso, basado en el peso de dichas cargas inorgánicas.

El contenido de sílice cristalina de la piedra aglomerada artificial puede ser ≤ 50 % en peso, o ≤ 40 % en peso, o ≤ 25 % en peso, o incluso ≤ 10 % en peso con respecto al peso de la piedra aglomerada. El contenido de sílice cristalina de la piedra aglomerada artificial puede ser del 0-50 % en peso, o del 0-25 % en peso, o incluso del 0-10 % en peso, respecto al peso de la piedra aglomerada.

En una realización preferente, la piedra aglomerada artificial comprende al menos el 10 % en peso de feldespato, preferentemente al menos el 25 % en peso, más preferentemente al menos el 50 % en peso de feldespato (incluido feldespato micronizado y no micronizado), basado en el peso de la piedra aglomerada. En una realización, la piedra aglomerada artificial comprende el 10-90 % en peso de feldespato, preferentemente el 20-90 % en peso, más preferentemente el 40-90 % en peso de feldespato (incluido feldespato micronizado y no micronizado), basado en el peso de la piedra aglomerada.

Preferentemente, la cantidad total de cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula <100 micrómetros más las cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm es del 85-95 % en peso, más preferentemente del 90-95 % en peso, basado en el peso total de la piedra aglomerada.

La piedra aglomerada artificial de la invención comprende el 5-15 % en peso de una resina orgánica, basado en el peso total de la piedra aglomerada. En una realización preferente, la cantidad de resina orgánica es del 5-12 % en peso, basado en el peso de la piedra aglomerada.

La resina orgánica endurecida (reaccionada o polimerizada) es preferentemente una resina orgánica termoendurecible endurecida, adecuadamente líquida cuando no está endurecida, y se puede seleccionar entre resinas de poliéster insaturado, resinas a base de acrilato y metacrilato, resinas vinílicas y resinas epoxi. En realizaciones, la resina orgánica puede ser una resina de poliéster insaturado, una resina a base de acrilato o una resina a base de metacrilato, una resina epoxi, o una mezcla de estas. Las resinas orgánicas endurecibles son preferentemente reactivas y pueden endurecerse en una reacción de curado (o reticulación).

En una realización preferente, la resina orgánica es una resina de poliéster insaturado.

La resina de poliéster insaturado se puede obtener mediante polimerización de ácidos (o anhídridos) dicarboxílicos insaturados con dioles. Por ejemplo, mediante la condensación de un ácido o anhídrido tal como ácido o anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido o anhídrido (orto)ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido o anhídrido succínico, ácido sebácico, o mezclas de estos, con un diol tal como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, bisfenol A hidrogenado, o mezclas de estos. La resina de poliéster insaturado también puede comprender un monómero etilénicamente insaturado, tal como estireno, preferentemente en una cantidad del 25-45 % en peso basado en el peso de la resina.

En una realización particular, la resina de poliéster insaturado se obtiene mediante polimerización de una mezcla que comprende ácido o anhídrido maleico, ácido o anhídrido (orto)ftálico y propilenglicol.

En una realización, la resina de poliéster insaturado comprende un prepolímero de poliéster insaturado que comprende las siguientes unidades monoméricas: el 20-35 % en peso de anhídrido (orto)ftálico, ácido isoftálico o mezclas de estos; el 5-20 % en peso de anhídrido maleico, ácido fumárico, o mezclas de estos; el 10-25 % en peso de propilenglicol; el 0-15 % en peso de etilenglicol; y el 0-15 % en peso de dietilenglicol; diluidas en el 25-45 % en peso de estireno, basado en el peso del prepolímero de poliéster insaturado.

La piedra aglomerada artificial también puede comprender aditivos, tales como colorantes o pigmentos, aceleradores o catalizadores para el curado o endurecimiento de la resina, potenciadores de la adhesión entre la carga y la resina (p. ej., silanos), agentes antimicrobianos, estabilizadores ultravioleta, o mezclas de estos. Estos tipos de aditivos y la proporción de estos son conocidos en el estado de la técnica. Preferentemente, estos aditivos pueden estar presentes en la piedra aglomerada en una cantidad del 0,01-5,0 % en peso, basado en el peso de la piedra aglomerada.

El artículo de piedra aglomerada artificial tiene preferentemente una densidad aparente en el intervalo de 2000 - 2600 kg/m^3, o de 2100 - 2500 kg/m^3. La densidad aparente se puede medir de acuerdo con la norma EN 14617-1:2013-08.

La piedra aglomerada artificial puede estar en forma de bloque, losa, baldosa, lámina, tablero o placa. En una realización, las dimensiones de la piedra aglomerada son de al menos 1500 mm de longitud, al menos 1000 mm de anchura y 4-40 mm de espesor; preferentemente 2000-3500 mm de longitud, 1000-1800 mm de anchura y 4-40 mm de espesor.

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 piedra aglomerada artificial de la invención se puede obtener mediante un proceso que comprende:

i) mezclar una composición que comprende:

a) el 5-15 % en peso de una resina orgánica endurecible,
b) el 50-90 % en peso de cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm, y
c) el 5-32 % en peso de cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros, basado en el peso de la composición;

en donde las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 50-98 % en peso de feldespato, y
c") el 2-30 % en peso de un material de carbonato de calcio,
basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas,

para obtener una mezcla sin endurecer;
ii) vibrocompactar al vacío la mezcla sin endurecer obtenida en i), para obtener una mezcla compactada, y
iii) endurecer la mezcla compactada obtenida en ii);

en donde el material de carbonato de calcio comprende un contenido de carbonato de calcio de al menos el 80 % en relación con el peso del material de carbonato de calcio.

Realizaciones adecuadas para la piedra aglomerada artificial, la resina orgánica, las cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm, las cargas inorgánicas micronizadas, el feldespato y el material de carbonato de calcio son tal como se definen en el presente documento en relación con la piedra aglomerada artificial de la invención.

Para la fabricación de la piedra aglomerada artificial, la resina orgánica endurecible, tal como una resina orgánica líquida, se mezcla con las cargas inorgánicas (cargas orgánicas micronizadas y no micronizadas) formando una mezcla aglomerada sin endurecer.

En realizaciones preferentes, el feldespato y el material de carbonato de calcio micronizado se mezclan para alcanzar una mezcla sólida homogénea en una etapa previa a la mezcla con la resina.

La mezcla se puede lograr, por ejemplo, agitando con el uso de mezcladores convencionales, de una manera conocida en la técnica. La resina orgánica endurecible podría ser una que, una vez se haya endurecido, sirva para lograr la cohesión y adherencia entre las cargas inorgánicas en el artículo o material producido. La resina orgánica es preferentemente termoendurecible, líquida y se pueden seleccionar, por ejemplo, entre resinas de poliéster insaturado, resinas a base de acrilato, resinas a base de metacrilato, resinas vinílicas y resinas epoxi. En realizaciones, la resina orgánica puede ser una resina de poliéster insaturado, una resina a base de acrilato o una resina a base de metacrilato, una resina epoxi, o una mezcla de estas. Estas resinas son preferentemente reactivas y se endurecen en una reacción de curado o reticulación.

El endurecimiento de la resina orgánica, y por tanto de la mezcla después de la compactación, se puede acelerar, por último, elevando la temperatura, dependiendo de la resina orgánica utilizada, y/o mediante el uso de catalizadores y aceleradores adecuados conocidos en la técnica.

De manera adicional, aditivos, tales como colorantes o pigmentos, catalizadores del curado, aceleradores del curado, promotores de la adhesión (p. ej., silanos), agentes antimicrobianos, estabilizadores ultravioleta o mezclas de estos, se puede incluir en la composición de la etapa i). Estos tipos de aditivos y la proporción utilizada de estos son conocidos en el estado de la técnica. Preferentemente, estos aditivos pueden estar presentes en la composición de la etapa i) en una cantidad del 0,01 - 5,0 % en peso, basado en el peso de la composición.

Las cargas inorgánicas (cargas inorgánicas micronizadas y no micronizadas) se pueden incorporar a la mezcla aglomerada con diferentes tamaños de partícula y se pueden obtener a partir de la trituración y/o molienda de materiales naturales o artificiales. Estas cargas inorgánicas se pueden obtener, por ejemplo, en empresas especializadas, que las comercializan ya secas y clasificadas de acuerdo con su tamaño de partícula.

La mezcla aglomerada sin endurecer obtenida en la etapa i) se puede transportar entonces a un dispositivo distribuidor. Se conocen distribuidores adecuados, tales como los que se utilizan para la distribución de las mezclas aglomeradas (sin endurecer) en la fabricación de superficies de aglomerados de cuarzo. Este dispositivo distribuidor es preferentemente móvil a lo largo de un molde temporal o lámina de soporte. La lámina de soporte, en su forma más sencilla, se puede realizar con papel kraft o una lámina de plástico. Como alternativa, podría ser una bandeja de molde elastomérica más compleja. El dispositivo distribuidor consiste preferentemente en una tolva de alimentación que recibe la mezcla en la abertura superior de esta y una cinta transportadora colocada debajo de la abertura de salida inferior de la tolva, que recoge o extrae la mezcla de la tolva y la deposita sobre o en el molde o lámina de soporte. Son posibles otros dispositivos distribuidores dentro del concepto general de la invención.

La mezcla aglomerada sin endurecer que se ha distribuido en el molde o sobre la lámina de soporte se cubre preferentemente con una lámina protectora en su superficie superior y se somete a vibrocompactación al vacío. Para ello, 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 al vacío, el aire atrapado en la mezcla aglomerada 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 y 120 °C, con tiempos de permanencia en el horno que varían generalmente 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, la piedra aglomerada artificial obtenida, que puede conformarse en forma de bloques, losas, paneles, placas, azulejos o láminas, se puede cortar y/o calibrar a las dimensiones finales deseadas, y se puede acabar (pulir, bruñir, etc.) en una o ambas de sus superficies más grandes, dependiendo de la aplicación prevista.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a una piedra aglomerada artificial obtenible mediante un proceso tal como se define anteriormente, que comprende:

i) mezclar una composición que comprende:

a) el 5-15 % en peso de una resina orgánica endurecible,
b) el 50-90 % en peso de cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm, y
c) el 5-32 % en peso de cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros, basado en el peso de la composición;

en donde las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 50-98 % en peso de feldespato, y
c") el 2-30 % en peso de un material de carbonato de calcio,
basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas,

para obtener una mezcla sin endurecer;
ii) vibrocompactar al vacío la mezcla sin endurecer obtenida en i) para obtener una mezcla compactada, y
iii) endurecer la mezcla compactada obtenida en ii).

Ejemplos

Métodos de ensayo:

XRF: El análisis elemental y de óxidos se podría realizar mediante fluorescencia de rayos X en un espectrómetro de XRF comercial. Por ejemplo, un disco de aproximadamente 1 g de una muestra se mezcla con tetraborato de litio y se calcina en atmósfera de aire a una temperatura de 1050 °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 compuestos volátiles, descomposición de la materia orgánica). El espectrómetro se calibra previamente con curvas de calibración multipunto de concentración conocida de patrones. Se puede seguir la norma internacional ISO 12677:2011 para el análisis XRF.

XRD: A modo de ejemplo, la identificación y cuantificación de fases cristalinas se puede realizar mediante difracción de rayos X en polvo (XRD) y el método de Rietveld, combinado con el uso de un patrón interno. Este método también permite cuantificar la fase amorfa global. La metodología del patrón interno requiere que se mezcle y homogeneice totalmente una cantidad conocida de patrón de referencia (corindón, por ejemplo) con cada muestra que ha de analizarse, opcionalmente empleando una pequeña cantidad de isopropanol u otro adyuvante de mezcla/homogeneización. Se puede usar un monocromador de Ge(111) que genera radiación de $CuK\alpha_1$ y un detector X'Celerator de un equipo comercial (por ejemplo, difractómetro automatizado PANalytical X'Pert Pro). Los patrones de difracción de rayos X en polvo pueden registrarse entre 4° - 70° en 2θ a 60 s/etapa, mientras se gira para aumentar la distribución estadística de las partículas. Una vez que se obtienen los datos de difracción de rayos X en polvo, se puede usar un software (por ejemplo, DIFFRAC.EVA de Brucker) para realizar la identificación de las fases cristalinas mediante comparación con patrones de difracción catalogados. La cuantificación por las fases cristalina y amorfa se puede realizar con el método de refinamiento de Rietveld, p ej. usando el software TOPAS (de Coelho Software). El contenido de fases cristalinas y la fase amorfa global se calcula como porcentaje en peso de la muestra analizada, después de restar la cantidad del patrón interno utilizado.

Granulometría: El tamaño de partícula, también denominado diámetro de partícula, de los aglomerados se puede medir mediante una separación por cribado conocida usando tamices de diferente tamaño de malla. Para partículas 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 se puede dispersar en agua desmineralizada asistida por una sonda de ultrasonidos. El difractómetro láser proporciona curvas de distribución de partículas (volumen de partícula frente al tamaño de partícula) y los valores estadísticos D10, D50 y D90 de la población de partículas (valores del tamaño de partícula en donde el 10 %, el 50 %, o el 90 % de la población de partículas de muestra se encuentra por debajo de este valor, respectivamente).

La colorimetría de mezclas endurecidas de polvo micronizado y resina de poliéster insaturado (resina UPR) se determina de la siguiente manera: se mezclan 50 g de resina UPR activada (resina UPR + 0,125 % en peso de acelerador de cobalto) y 50 g de polvo micronizado hasta su homogeneización, antes de añadir 0,75 g de catalizador de peróxido con agitación a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se vierte en un molde y se endurece durante 30 minutos en un horno de convección a 70 °C. Se mide la colorimetría de las mezclas endurecidas, después de separarlas del molde, en la superficie que estaba hacia abajo durante el endurecimiento, con un espectrofotómetro CM-3600d de Konica Minolta. El resultado promediado de tres mediciones se proporciona como las coordenadas L*, a* y b* en el espacio de color CIE Lab.

La absorción de resina de los polvos micronizados se evalúa de la siguiente manera: se colocan 25,0 g del polvo en un recipiente bajo una bureta graduada llena de una resina UPR comercial de densidad conocida con precisión. Se añaden lentamente pequeñas cantidades de resina a las mezclas de polvo, incorporándolas al polvo frotando y mezclando con una espátula y/o pistilo, hasta que se haya añadido exactamente suficiente resina para alcanzar la consistencia de una pasta rígida, similar a una masilla que no se rompe ni se segrega al manipularla. En este punto, denominado punto de saturación, se le puede dar forma de bola a la pasta frotándola entre dedos protegidos, sin la aparición de grietas y presentando una superficie sólida mate (es decir, sin ser brillante ni suave al tacto). Se anota el volumen de resina utilizado para alcanzar el punto de saturación y el valor de resina absorbida se expresa como gramos de resina absorbidos por 100 g de polvo micronizado.

Materiales:

Se utilizaron tres materiales diferentes de carbonato de calcio comercial de alta pureza, C1, C2 del mismo proveedor, y C3 de un proveedor diferente. Todos los materiales tenían una humedad < 0,1 % en peso de acuerdo con la norma ISO 787/2.

El C1 y el C2 son carbonatos de calcio micronizados procedentes de mármol blanco, con un contenido de $CaCO_3$ del 97,5 % en peso, de $MgCO_3$ del 2,2 % en peso, el 0,1 % en peso de Fe_2O_3y < 0,1 % en peso de Al_2O_3, según lo determinado mediante ICP. El C3 es un carbonato de calcio micronizado procedente de mármol blanco, con un contenido de $CaCO_3$ del 98,8 % en peso, de $MgCO_3$ del 0,9 % en peso, el 0,06 % en peso de Al_2O_3 y el 0,1 % en peso de Fe_2O_3, según lo determinado mediante ICP.

El feldespato (FD) es un feldespato sódico micronizado que tiene una composición que comprende el 68,4 % en peso de SiO_2, el 18,6 % en peso de Al_2O_3, el 10,6 % en peso de Na_2O, el 0,6 % en peso de CaO, el 0,2 % en peso de K_2O, el 0,02 % en peso de TiO_2 y el 0,01 % en peso de Fe_2O_3. Las fases cristalinas de este feldespato sódico son aproximadamente el 83 % en peso de albita y el 7 % en peso de cuarzo.

La distribución del tamaño de partícula del C1, el C2 y el C3, así como del FD, era tal como se muestra en la tabla 1:

Tabla 1

	C1 (micrómetros)	C2 (micrómetros)	C3 (micrómetros)	FD (micrómetros)
D10	0,88	0,86	0,36	3,4
D50	2,21	2,1	2,0	11,1
D90	4,74	9,4	12,0	26,8

En comparación con el C2 y el C3, el C1 tiene una distribución del tamaño de partícula más estrecha, con el D90 por debajo de 5 micrómetros, mientras que la distribución del C2 y el C3 es más amplia con el D90 próximo o superior a 10 micrómetros.

La resina UPR 1, la resina UPR 2, la resina UPR 3 y la resina UPR 4 son resinas comerciales diferentes de prepolímero de poliéster insaturado diluidas en aproximadamente un 35 % de estireno.

Experimentos:

Se mezcló polvo micronizado que tenía diferentes cantidades de feldespato y material de carbonato de calcio con la resina UPR 1 líquida comercial. Las cantidades de cada material en cada ejemplo se muestran en la siguiente tabla 2:

Tabla 2

Ejemplo número	Resina (g)	C1 (g)	C2 (g)	FD (g)
1 (comparativo)	200	-	-	-
2	100	5	-	95
3	100	10	-	90
4	100	-	5	95
5	100	-	10	90
6 (comparativo)	100	-	-	100

Las mezclas se mezclaron completamente con un agitador mecánico hasta su homogeneización. Inmediatamente después, la viscosidad se midió a 25 °C con un viscosímetro Brookfield de laboratorio que funcionaba en el intervalo de par torsión del 10-90 %. La viscosidad de las mezclas para los ejemplos 1-6 se representa en la tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo número	Viscosidad (cP)
1 (comparativo)	2380
2	9980

3	7200
4	9880
5	7340
6 (comparativo)	11060

Dicho de una manera muy simplificada, una mezcla con baja viscosidad (cP) fluirá y se moverá fácil y rápidamente bajo el efecto de una fuerza, (o en otras palabras, presentará una baja resistencia al flujo), mientras que una viscosidad alta (cP) indica que la mezcla fluirá o se moverá más lentamente bajo la misma fuerza (mayor resistencia al flujo). De los valores presentados en la tabla 3, se puede observar cómo las mezclas de los ejemplos 2-5, que combinan pequeñas cantidades de C1 o C2 con FD, presentan en todos los casos una viscosidad significativamente reducida en comparación con la mezcla sin ningún material de carbonato cálcico (ejemplo 6).

En otra serie de experimentos, un polvo micronizado que comprendía diferentes cantidades de C1 y FD, y una resina UPR 2 comercial, se mezclaron completamente y se midió su viscosidad tal como se ha indicado anteriormente. Las cantidades de cada material en estos ejemplos y las viscosidades correspondientes se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo número	Resina (g)	C1 (g)	FD (g)	Viscosidad (cP)
7 (comparativo)	100	-	-	900
8	100	20	80	6300
9	100	18	82	6870
10	100	15	85	7423
11 (comparativo)	100	-	100	9380

Los valores de viscosidad de la tabla 4 confirman las conclusiones anteriores; es decir, las mezclas de los ejemplos 8-10, que combinan pequeñas cantidades de C1 con FD, presentan en todos los casos una viscosidad significativamente reducida en comparación con la mezcla sin ningún material de carbonato cálcico (ejemplo 11). Adicionalmente, estos evidencian además la correlación de la reducción de la viscosidad de las mezclas de los ejemplos con la cantidad de material de carbonato de calcio en el polvo micronizado. Es decir, el ejemplo 8 con la cantidad más alta de carbonato de calcio demostró una viscosidad más baja que aquellos ejemplos con cantidades más bajas de carbonato de calcio, p. ej., los ejemplos 9 y 10.

La colorimetría de tres mezclas endurecidas diferentes que comprendían polvo micronizado y resina UPR 3 se midió tal como se ha descrito anteriormente. El contenido de FD, C2 y C3 en las mezclas de polvo micronizado en estos ejemplos se muestran como porcentajes en peso en la tabla 5, así como las coordenadas colorimétricas CIELAB.

Tabla 5

Ejemplo	% en peso de FD	% en peso de C2	% en peso de C3	L*	a*	b*
12	100	-	-	57,7	1,3	2,5
13	90	10	-	64,9	1,1	2,8
14	90	-	10	65,0	1,1	3,3

Las coordenadas colorimétricas CIELAB expresan el color como tres valores: L* para la luminosidad perceptual y a* y b* para los cuatro colores únicos de la visión humana: rojo, verde, azul y amarillo. Para la luminosidad perceptual L*, esta define el negro como 0 y el blanco como 100. El eje a* es relativo a los colores oponentes verde-rojo, con valores negativos hacia el verde y valores positivos hacia el rojo. El eje b* representa los oponentes azul-amarillo, con números negativos hacia el azul y positivos hacia el amarillo. En la tabla 5, las coordenadas colorimétricas CIELAB de los ejemplos 13 y 14 muestran una mayor blancura en comparación con el ejemplo 12 en la escala de luminosidad perceptual L*. Adicionalmente, los ejemplos 13 y 14 muestran diferentes posiciones entre rojo y verde, y amarillo y azul. Estos resultados respaldan la existencia de un efecto sinérgico cuando se incorpora un material de carbonato de calcio en las mezclas con el FD. Cuando se añade el material de carbonato de calcio (C2 o C3), además de la disminución de la viscosidad de las mezclas sin endurecer descritas anteriormente, sinérgicamente las mezclas endurecidas son también más blancas (ejemplos 13 y 14, en comparación con el ejemplo 12). La mayor luminosidad perceptual L* puede resultar muy beneficiosa, por ejemplo, cuando se busca piedra aglomerada artificial de gran blancura, reduciendo potencialmente la necesidad de tintes o pigmentos blanqueadores de uso común.

En los ejemplos 15-17, la absorción de resina (usando resina UPR 4) de tres mezclas de polvo micronizado con FD, C2 y C3, se midió tal como se ha descrito anteriormente. El contenido de cada componente y los valores obtenidos se muestran en la tabla 6. Cuanto mayor es el valor de absorción en g/100 g de polvo, mayor será la cantidad de resina necesaria para alcanzar la misma consistencia de la pasta. De esos valores, se puede concluir que los polvos micronizados que comprenden el 10 % en peso de material de carbonato de calcio además de feldespato micronizado, requieren aproximadamente un 12 % menos de resina para alcanzar el punto de saturación, en comparación con el uso de solamente FD como polvo micronizado.

Tabla 6

Ejemplo número	% en peso de FD	% en peso de C2	% en peso de C3	Absorción de resina (g de resina/100 g de polvo)
15	100	-	-	6,7
16	90	10	-	5,9
17	90	-	10	5,9

Ensayos industriales

Los productos Silestone® son losas de piedra aglomerada artificial fabricadas mediante vibrocompactación al vacío (utilizando la tecnología Bretonstone®) y comercializadas por la empresa española Cosentino S.A.U. Los productos Silestone® comprenden el 50-90 % en peso de cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm y el 5-32 % en peso de cargas inorgánicas micronizadas (o polvo micronizado) con un tamaño de partícula <100 micrómetros, junto con el 5-15 % en peso de una resina de poliéster insaturado.

Tres referencias de los productos Silestone® diferentes se fabricaron en las líneas de producción de Silestone®. Para cada una de las tres referencias, en un ejemplo 18 (comparativo), las losas se produjeron con un polvo micronizado de feldespato sódico tal como se ha descrito en las realizaciones del presente documento, mientras que en otro ejemplo 19, el polvo micronizado se formó mediante una mezcla del 90 % en peso de feldespato sódico y el 10 % en peso de C2, manteniendo todos los demás parámetros sin modificar. En ambos ejemplos 18 y 19, las losas se podían fabricar sin problemas, aunque se observó que las mezclas del ejemplo 18 necesitaron más tiempo para su homogeneización que las del ejemplo 19. Las mezclas del ejemplo 19 parecían "más húmedas", tenían una mayor tendencia aparente a fluir y eran más fáciles de mezclar, e incluso, el contenido de resina de la mezcla se pudo reducir ligeramente en comparación con el ejemplo 18 sin afectar la as propiedades de las losas obtenidas.

Las propiedades de las losas obtenidas en los ejemplos 18 y 19 se examinaron y se compararon, y proporcionaron resultados similares en cuanto a su resistencia al impacto, resistencia a la flexión, degradación térmica, resistencia a la abrasión, hidrólisis y degradación UV. De igual manera, la resistencia de las superficies de las losas a los ataques químicos de ácidos, bases, disolventes o pigmentos no varía entre los ejemplos 18 y 19.

REIVINDICACIONES

1. Piedra aglomerada artificial que comprende:

a) el 5-15 % en peso de una resina orgánica endurecida, basado en el peso de la piedra aglomerada,
b) el 50-90 % en peso de cargas inorgánicas con un tamaño de partícula que varía de 0,1 mm a 2,0 mm, basado en el peso de la piedra aglomerada, y
c) el 5-32 % en peso de cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros, basado en el peso de la piedra aglomerada;

en donde las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 50-98 % en peso de feldespato, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas, y
c'') el 2-30 % en peso de un material de carbonato de calcio, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas;

y en donde el material de carbonato de calcio comprende un contenido de carbonato de calcio de al menos el 80 % en relación con el peso del material de carbonato de calcio, y en donde el tamaño de partícula se determina tal como se explica en la descripción.

2. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 70-95 % en peso de feldespato, preferentemente el 80-95 % en peso, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas, y
c'') el 5-30 % en peso de un material de carbonato de calcio, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas.

3. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el feldespato micronizado c') tiene un tamaño de partícula D90 < 50 micrómetros o un tamaño de partícula D90 < 40 micrómetros, preferentemente un tamaño de partícula D90 de 2-40 micrómetros, y en donde el tamaño de partícula se determina tal como se explica en la descripción.

4. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material de carbonato de calcio micronizado c'') tiene un tamaño de partícula D90 < 30 micrómetros o un tamaño de partícula D90 < 20 micrómetros, preferentemente un D90 de 0,2-20 micrómetros, y en donde el tamaño de partícula se determina tal como se explica en la descripción.

5. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el feldespato micronizado c') es feldespato sódico.

6. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el feldespato micronizado c') comprende el 60,0-73,0 % en peso de SiO_2, el 17,0-22,0 % en peso de Al_2O_3 y el 8,0-12,0 % en peso de Na_2O, basado en el peso del feldespato micronizado.

7. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el feldespato micronizado c') comprende la siguiente combinación de óxidos:

SiO_2	64,0 - 71,0 % en peso
Al_2O_3	17,0 - 21,0 % en peso
Na_2O	9,0 - 12,0 % en peso
CaO	0,0 - 6,0 % en peso
K_2O	0,0 - 2,0 % en peso
$Fe_2O_3 + TiO_2$	0,0 - 0,3 % en peso

basado en el peso del feldespato micronizado.

8. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la relación en peso entre el feldespato micronizado c') y el material de carbonato de calcio micronizado c'') es de 75:25 a 97:3; preferentemente de 80:20 a 95:5.

9. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde las cargas

inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm b) se seleccionan entre piedra, materiales de tipo pétreo y materiales cerámicos y mezclas de estos, preferentemente cuarzo, feldespato, vidrio de silicato, frita de silicato, arena de sílice, arena feldespática, espejo, granito, basalto, cristobalita, dolomita, mármol, cerámica, y/o mezclas de estos.

10. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el material de carbonato de calcio tiene un contenido de $CaCO_3$ de al menos el 90 % en peso, basado en el peso del material de carbonato de calcio.

11. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la cantidad total de cargas inorgánicas b) y c) es el 85-95 % en peso, basado en el peso de la piedra aglomerada.

12. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende el 5-12 % en peso de resina orgánica.

13. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la resina orgánica se selecciona entre resina de poliéster insaturado, resina a base de acrilato, resina a base de metacrilato, resina epoxi, o una mezcla de estas; preferentemente, la resina orgánica es una resina de poliéster insaturado.

14. Piedra aglomerada artificial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el contenido de sílice cristalina de la piedra aglomerada artificial es ≤ 50 % en peso, preferentemente ≤ 40 % en peso, respecto al peso de la piedra aglomerada artificial.

15. Proceso para preparar una piedra aglomerada artificial como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende:

i) mezclar una composición que comprende:

a) el 5-15 % en peso de una resina orgánica endurecible, basado en el peso de la composición,
b) el 50-90 % en peso de cargas inorgánicas con un tamaño de partícula de 0,1-2,0 mm, basado en el peso de la composición, y
c) el 5-32 % en peso de cargas inorgánicas micronizadas con un tamaño de partícula < 100 micrómetros, basado en el peso de la composición;

en donde las cargas inorgánicas micronizadas comprenden:

c') el 50-98 % en peso de feldespato, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas,
c") el 2-30 % en peso de un material de carbonato de calcio, basado en el peso de las cargas inorgánicas micronizadas,

para obtener una mezcla sin endurecer;
ii) vibrocompactar al vacío la mezcla sin endurecer obtenida en i), para obtener una mezcla compactada, y
iii) endurecer la mezcla compactada obtenida en ii);

en donde el material de carbonato de calcio comprende un contenido de carbonato de calcio de al menos el 80 % relacionado con el peso del material de carbonato de calcio, y en donde el tamaño de partícula se determina tal como se explica en la descripción.