



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 486**

51 Int. Cl.:
C04B 33/13 (2006.01)
C04B 33/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02781426 .8**
86 Fecha de presentación : **03.12.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1463690**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2004**

54 Título: **Composiciones que contienen boro para usar en la fabricación de pasta de arcilla, por ej., ladrillos.**

30 Prioridad: **03.12.2001 GB 0128881**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2007

73 Titular/es: **Castle Colours Limited**
Unit 62, Winpenny Road
Parkhouse Industrial Estate, Chesterton
Newcastle, Staffordshire ST5 7RH, GB
U.S. BORAX Inc.

72 Inventor/es: **Stubbs, Adrian John y**
Evans, Michael

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 282 486 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).

ES 2 282 486 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones que contienen boro para usar en la fabricación de pasta de arcilla, por ej., ladrillos.

5 Esta invención se refiere a composiciones que contienen boro para utilización en la fabricación de pasta de arcilla, por ejemplo, ladrillos. La descripción que sigue se refiere principalmente a modo de ejemplo, a la fabricación de ladrillos para uso general. Se debe apreciar que esto se hace sólo para simplificar y que la invención se puede aplicar a la fabricación de otros artículos de arcilla, incluyendo azulejos, tuberías y pavimentos.

10 En la fabricación de ladrillos y otros artículos de arcilla, se moldea típicamente arcilla húmeda en la forma requerida, se seca y después se cuece. Como es sabido, se incluyen aditivos en la arcilla húmeda.

15 Las propiedades y composición de las arcillas usadas en la fabricación de ladrillos pueden variar según la fuente de la que se toma la arcilla. Generalmente, en la arcilla usada en la fabricación de ladrillos hay de forma natural, sales solubles, particularmente sulfatos. Durante el ciclo de secado de los ladrillos, estas sales solubles pueden migrar a la superficie del ladrillo, y pueden reaccionar durante la posterior etapa de cocción, para formar depósitos duros de aluminosilicato de calcio y de magnesio, que aparecen como coloraciones amarillentas o blanquecinas en la superficie. Este efecto, conocido como eflorescencia, se observa cuando se usan la mayoría de las arcillas y pizarras para ladrillos.

20 Como es sabido, se incluyen aditivos anti-eflorescencia en la arcilla húmeda. Estos aditivos anti-eflorescencia actúan por diferentes mecanismos. Por ejemplo, se usa generalmente en la industria, carbonato de bario que controla la eflorescencia en los ladrillos y azulejos precipitando los sulfatos solubles naturales como sulfato de bario.

25 El documento AU 507340 propone la adición de melazas a la arcilla húmeda, preferiblemente también con un reactivo que reacciona con las sales de calcio y/o de magnesio solubles en agua para formar sales de calcio y/o de magnesio insolubles en agua, para evitar la eflorescencia causada por el cloruro de sodio y por las sales de calcio y/o de magnesio solubles en agua presentes de forma natural en la arcilla de partida.

30 El documento GB-A-2300632 describe el uso de carbohidratos de jarabe líquido solubles en agua derivados de la hidrólisis parcial del almidón hasta un valor DE inferior a 50, como aditivos anti-eflorescencia en la fabricación de artículos de arcilla, tales como los ladrillos.

35 Los boratos son bien conocidos como fundentes a baja temperatura, y se usan en una serie de aplicaciones industriales. En la producción de vitrofibra textil y lana de vidrio, el uso de boratos proporciona beneficios tales como temperatura de fusión y temperatura líquida más bajas y menor viscosidad. En los vidriados cerámicos la adición de borato permite la expansión térmica del vidriado para ser adaptado al uso particular propuesto.

40 Se ha propuesto añadir boratos, como una fuente de B_2O_3 , a la arcilla, para que actúen como agentes fundentes. Se había visto previamente que los boratos reducían los efectos de la eflorescencia al aumentar la vitrificación en la superficie del ladrillo.

45 Debido a su efecto fundente, la adición de boratos permite el uso de intervalos más amplios de temperatura en el procedimiento de fabricación de ladrillos. En particular los boratos permiten que se alcancen las propiedades requeridas del producto final usando temperaturas más bajas de cocción en horno que las que se requerirían normalmente para la arcilla sin aditivo fundente, lo que se asocia con un ahorro de energía. Por ejemplo, 0,25% y 0,5% en peso de B_2O_3 como inclusiones de pentahidrato de tetraborato de sodio pueden hacer que las temperaturas del horno de 1050°C se puedan reducir 25°C y 50°C respectivamente. Los boratos actúan también como agentes vitrificantes para los artículos de cerámica. La vitrificación de un ladrillo aumenta la densidad del ladrillo, lo que hace mejorar la resistencia y reducir la absorción de agua. Además, modifica la distribución del tamaño de los poros. Estos efectos son beneficiosos aumentando el valor al mejorar las propiedades de congelamiento y deshielo, reducir la eflorescencia que resulta de la migración de las sales solubles después de la cocción y permitir que se bajen las temperaturas de cocción.

50 Las adiciones de borato permiten por tanto obtener arcillas de bajo grado para ser usadas en artículos cocidos que presentan propiedades que se pueden comparar favorablemente con las obtenidas con materiales de más alto grado. Estos efectos generalmente son más apreciables cuanto más alto es el nivel de adición del borato.

55 Sin embargo, aunque la adición de borato proporciona efectos beneficiosos como se ha descrito antes, también puede ir asociada con cambios inaceptables de aspecto, en los ladrillos, u otros artículos de arcilla, particularmente cuando se usa como aditivo un borato soluble en agua. Por ejemplo, el color rojo natural de los ladrillos cocidos generalmente se intensifica cuando se aumentan los niveles de adición de borato; dependiendo la extensión del cambio de color del borato añadido, del tipo de arcilla para ladrillos y de las condiciones de secado. Aunque se puede ver el cambio en algunos casos como un realce del color, generalmente se prefiere que la adición de un borato produzca cambios visibles mínimos en la superficie de los ladrillos. Además, durante el ciclo de secado en la fabricación de ladrillos, la humedad migra a través del ladrillo hacia la superficie, arrastrando con ella todos los boratos disueltos, lo que produce, durante la cocción, cambios en la superficie de los ladrillos a través de la formación de una capa vítrea. Los efectos son más marcados con los aditivos de borato solubles que con los escasamente solubles. A altos niveles de adición, los ladrillos pueden pegarse unos a otros.

ES 2 282 486 T3

Los intentos anteriores, que se han realizado para limitar la migración del borato, han incluido el uso de borato de baja solubilidad. Se sabe que los boratos escasamente solubles son relativamente inmóviles y por tanto los efectos en la superficie se reducen, pero no se evitan completamente. Los boratos insolubles presentes en la naturaleza, generalmente son inadecuados para el uso y, aunque hay disponibles boratos sintéticos insolubles, generalmente son demasiado caros para uso en la fabricación de artículos de arcilla, por ejemplo, ladrillos. Nada de la técnica anterior señala la prevención de la migración del borato añadido mediante el uso de aditivos adicionales. Como resultado de los efectos encontrados en la superficie, el uso de aditivos de borato en los ladrillos ha sido limitado, y no ha sido adoptado por la industria.

Se ha encontrado ahora que las ventajas asociadas con el uso del borato como un aditivo de la arcilla se pueden conseguir sin las desventajas asociadas con el aspecto de la superficie y las propiedades expuestas anteriormente, si se usa, como aditivo de la arcilla en la fabricación de artículos de arcilla, tales como ladrillos y azulejos, una fuente de B_2O_3 y un inhibidor de la migración capaz de inhibir el transporte de borato a la superficie de la arcilla durante su secado, antes de la cocción.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona el uso, como aditivo de la arcilla en la fabricación de artículos de arcilla, tales como ladrillos y azulejos, de (a) una fuente de B_2O_3 y (b) un inhibidor de la migración capaz de inhibir el transporte de borato a la superficie de la arcilla durante su secado; siendo añadidos los componentes (a) y (b) juntos o por separado.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de artículos de arcilla, tales como ladrillos o azulejos, cuyo método comprende:

mezclar en la arcilla de partida, opcionalmente con agua añadida para alcanzar la plasticidad deseada, de forma conjunta o por separado, (a) una fuente de B_2O_3 y (b) un inhibidor de la migración capaz de inhibir el transporte de borato hacia la superficie de la arcilla durante su secado;

moldear la arcilla en la forma deseada;

secar los artículos de arcilla moldeados; y

cocer los artículos de arcilla moldeados secos.

Las condiciones de la fabricación de un artículo de arcilla son bien conocidas. La arcilla de partida húmeda para ser moldeada generalmente contiene 10 a 30% de agua, en peso. Típicamente, el secado de los artículos de arcilla moldeados se lleva a cabo durante varias horas, por ejemplo 24 a 48 horas, y a temperaturas de hasta 200°C. Las temperaturas de cocción están usualmente en el intervalo de 980°C - 1130°C, por ejemplo 1050°C o podría estar en intervalo de 1000°C, por ejemplo, de 1100°C a 1200°C.

La fuente de B_2O_3 usada según la presente invención, es generalmente un borato soluble en agua, por ejemplo, un borato de sodio, o ácido bórico. Se puede usar más adecuadamente un pentaborato de sodio, por ejemplo, pentaborato de sodio decahidratado. En el contexto de esta memoria descriptiva, por el término borato soluble en agua se entiende un borato con una solubilidad en agua mayor que 1% en peso a 25°C.

Con el fin de facilitar la mezcla uniforme del componente B_2O_3 con la arcilla, es preferible que se use dicho componente en solución, en la forma de polvo fino, o como una dispersión o suspensión acuosa. Más preferiblemente, se usa el borato en la forma de una dispersión o suspensión acuosa en la que el tamaño de partícula del borato es menor que 75 micras, por ejemplo menor que 50, o más adecuadamente menor que 25 micras. Lo más preferiblemente, el componente B_2O_3 comprende cristales microfinos suspendidos en una solución saturada.

El inhibidor de la migración del borato (b) debe ser capaz de inhibir el transporte del borato hacia la superficie de la arcilla durante su secado. Esto es, en una arcilla en la que el borato es transportado hacia la superficie de la arcilla durante su secado, se inhibe dicho transporte, incluyendo que es evitado, usando un inhibidor de la migración del borato según la invención.

Los materiales adecuados para uso como inhibidores de la migración del borato pueden ser polímeros orgánicos. Los materiales que se pueden usar como inhibidores de la migración incluyen almidones, gelatina, azúcares incluyendo sacarosa y fructosa, lignosulfonatos, particularmente lignosulfonato de calcio, poli(alcohol vinílico), polietilenglicol, goma guar, goma xantano, melazas y carbohidratos solubles en agua (por ejemplo, jarabe líquido) derivados de la hidrólisis parcial de almidón hasta un valor DE inferior a 50 como se describe en el documento GB-A-2300632. La fabricación de ladrillos no es tan rentable como para soportar el uso de ingredientes que son de alguna manera caros o que tienen un alto coste de producción. Por tanto los productos preferidos para uso como el inhibidor de la migración del borato (b) según la presente invención, son materiales de bajo coste, típicamente subproductos y materiales secundarios. Los preferidos de tales materiales son lignosulfonato de calcio, melazas y más particularmente los productos de almidón parcialmente hidrolizado.

Para facilitar la mezcla con la arcilla, se usa adecuadamente el inhibidor de la migración del borato (b) como un polvo fino, dispersión o solución acuosa.

ES 2 282 486 T3

Como se ha mencionado antes, la composición real de las arcillas y sus propiedades varían generalmente según su origen. Las arcillas de alta calidad requerirán típicamente menos adición de borato que las arcillas de baja calidad. Por tanto la cantidad de componente (a) a ser incorporada a una arcilla particular, dependerá, al menos hasta cierto punto, de la composición de la arcilla. Dependerá también por ejemplo de la extensión de la acción fundente y vitrificante requerida. Típicamente el contenido de componente (a) en el artículo final de arcilla, será tal que proporcione de 0,1 a 1% de B_2O_3 en peso basado en el peso del artículo de arcilla seco. En términos generales el contenido estará en el intervalo de 0,15 a 0,6%, por ejemplo, 0,5% en peso como B_2O_3 .

No se conoce completamente el mecanismo por el cual, el componente (b) inhibe el transporte del borato durante el secado de la arcilla. Se cree que los inhibidores pueden formar, en las condiciones de secado, una barrera física, que inhibe el transporte de los boratos. Como material orgánico, el inhibidor de la migración (b) será eliminado del artículo de arcilla quemándose durante la cocción.

La cantidad de inhibidor de la migración (b) usada dependerá de la cantidad de aditivo borato usado. Puede depender también de la arcilla usada ya que diferentes tipos de arcilla tendrán en términos generales diferentes propiedades de migración del borato, y de la presencia de materiales añadidos para abrir la estructura de la arcilla, tales como arena.

Típicamente, los inhibidores de la migración se usan en una cantidad tal que su relación, en peso, es de 1 parte en peso del componente (a):2 partes en peso del componente (b) a 2 partes del componente (a):1 parte en peso del componente (b). Típicamente, la composición de la arcilla seca contendrá de 0,2 a 3% en peso del inhibidor. Generalmente se usará hasta 1% en peso o más preferiblemente hasta 0,6% de inhibidor.

Lo más preferiblemente, el inhibidor usado es aquel que proporciona también buenas propiedades anti-eflorescencia. Por tanto el inhibidor más preferido es un producto de almidón parcialmente hidrolizado.

Como se ha indicado antes, los componentes (a) y (b) se pueden añadir a la arcilla húmeda antes del moldeado, por separado. Sin embargo, generalmente es más conveniente que los ingredientes se añadan juntos en una única composición, que naturalmente puede contener también cualquier otro aditivo usado.

Adicionalmente, puede ser ventajoso aplicar además el inhibidor de la migración, generalmente en solución o suspensión, a la superficie de los ladrillos formados, antes del secado. Este inhibidor de la migración aumentará el efecto del inhibidor de la migración dentro de la composición del ladrillo.

Por consiguiente, según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una composición para uso como un aditivo de la pasta de arcilla, por ejemplo en la fabricación de ladrillos o azulejos, que comprende (a) una fuente de B_2O_3 , preferiblemente un borato soluble en agua, por ejemplo, un borato de sodio, y (b) un inhibidor de la migración capaz de inhibir el transporte de borato hacia la superficie de la arcilla durante su secado, en particular durante el secado previo a la cocción de un artículo de arcilla que contiene la composición.

La composición puede tener la forma de un polvo fino, dispersión o solución acuosa. Preferiblemente, los componentes (a) y (b) se usan en la forma de una suspensión, esto es, una suspensión estable que tiene un tamaño de partícula fino.

Las composiciones preferidas para uso según la presente invención, son composiciones acuosas, típicamente suspensiones, que contienen los componentes (a) y (b) en las siguientes cantidades:

20 a 55%, preferiblemente 30 a 50%, por ejemplo, 37% en peso, basado en el peso total de la composición, del componente (a); y

15 a 45%, preferiblemente 15 a 35%, por ejemplo, 31% en peso, basado en el peso total de la composición, del componente (b).

La cantidad del componente (b) en la composición debe ser tal que evite de forma sustancial el transporte de borato hacia la superficie de la arcilla durante su secado. Como se ha indicado antes, esta cantidad puede depender del tipo particular de arcilla usado; permitiendo algunos tipos de arcilla más transporte que otros. En términos generales sin embargo, las proporciones de los dos componentes (a) y (b) serán usadas en las proporciones indicadas antes.

Las composiciones preferidas según la invención, son suspensiones acuosas verticales que contienen borato, que contienen pentaborato de sodio en suspensión, como la fuente de B_2O_3 , y un inhibidor de la migración. Preferiblemente, tales composiciones contienen una pequeña proporción de una arcilla hinchable, que ayuda a la vertibilidad de la suspensión y mantiene su estabilidad de forma análoga a la señalada en la Solicitud de patente internacional WO 00/23397. Tales suspensiones, por un lado pueden tener un alto contenido en borato y por otro lado son verticales, lo que las hace capaces de ser fácilmente manejables por los usuarios. En particular, tales suspensiones pueden ser bombeadas fácilmente sin obstruir el equipo de bombeo.

Las arcillas hinchables adecuadas incluyen el grupo de arcillas de monmorillonita particularmente las arcillas de monmorillonita enriquecida con sodio y las arcillas de monmorillonita de sodio, algunas de las cuales son conocidas comercialmente como bentonita, minerales análogos a la monmorillonita tales como hectorita y sepiolita.

ES 2 282 486 T3

De forma adecuada, la cantidad de arcilla hinchable empleada en las suspensiones, que se usa en la presente invención es 0,01 - 3% en peso, basado en el peso total de la suspensión. Generalmente, la composición podría contener entre 0,01 y 1,5% en peso de arcillas de monmorillonita tales como minerales de arcilla IGB disponibles de IMV Nevada. Cuando se usan otras arcillas, tales como bentonita de calcio enriquecida con sodio, por ejemplo, bentonita MB 300S de Fordimin Company Limited, la cantidad de arcilla hinchable requerida puede ser de hasta 3% en peso, preferiblemente aproximadamente 2,5% en peso.

Una suspensión preferida para uso según la presente invención, comprende:

20 a 55%, por ejemplo, 30 a 55% o 35 a 50%, más preferiblemente 35 a 40%, por ejemplo, 37% en peso de pentaborato de sodio;

15 a 45%, por ejemplo, 15 a 35% o 20 a 30%, y por ejemplo, 31% en peso, del inhibidor de la migración, adecuadamente un almidón parcialmente hidrolizado;

0,01 a 3% en peso, de arcilla hinchable;

siendo el resto agua.

Tales suspensiones para uso según la presente invención, se pueden preparar de forma adecuada formando pentaborato de sodio en suspensión, con agitación, *in situ* mediante la reacción en agua de ácido bórico y tetraborato de sodio, típicamente un tetraborato de sodio hidratado, y preferiblemente tetraborato de sodio pentahidratado. Se debe añadir la arcilla hinchable antes de la reacción, seguida por al menos un inhibidor de la migración del borato (b).

Según una realización preferida, se puede preparar una composición fundente para incorporación en las arcillas según la presente invención, por un método que comprende, dejar que el ácido bórico y el tetraborato de sodio en una suspensión acuosa, generalmente en cantidades sustancialmente estequiométricas para pentaborato de sodio, reaccionen bajo agitación, y antes, durante o después de la reacción, añadir a la suspensión una arcilla hinchable o añadir la suspensión a una arcilla hinchable, también dispersada en agua, seguido por al menos un inhibidor de la migración del borato (b).

Según una realización preferida, se proporciona un método para preparar una composición fundente para uso según la invención, cuyo método comprende dispersar la arcilla hinchable en agua, añadir ácido bórico seguido por un tetraborato de sodio hidratado en cantidades sustancialmente estequiométricas para pentaborato de sodio, dejar que la mezcla reaccione mientras se agita y después añadir al menos un inhibidor de la migración del borato.

La mezcla se realiza preferiblemente con un propulsor de mezclado recomendado para las aplicaciones de flujo controlado de baja viscosidad, tal como el propulsor Lightin' A310 disponible de Lightnin' Mixers Ltd.

Los tamaños de partícula de los stocks de alimentación de borato no son críticos. Pueden estar en forma granular, cristalina o finamente divididos. Alternativamente, pueden estar en forma de tortas húmedas o suspensiones.

Preferiblemente, la arcilla hinchable se dispersa e hidrata en agua según las recomendaciones del fabricante (típicamente aproximadamente 10 minutos). Después de este periodo se puede calentar opcionalmente la mezcla, por ejemplo, hasta aproximadamente 50°C, por ejemplo de 35°C a 40°C. Se añaden entonces ácido bórico y tetraborato de sodio y se deja que reaccione la mezcla, con agitación, generalmente durante aproximadamente de media hora a una hora y media, esto es hasta que las partículas gruesas de los materiales de partida hayan esencialmente reaccionado en su totalidad. Rápidamente se debe completar la solución de los ingredientes de borato y del producto de la reacción pentaborato de sodio. Una vez que la reacción está sustancialmente completa, se añaden a la suspensión en agitación, uno o más inhibidores de la migración del borato, en polvo, en forma de solución o suspensión, para producir la composición de la invención.

La ventaja de este método es que el producto comprende una suspensión estable vertible en la que hay una alta concentración de boro como borato en estado finamente dividido que tiene un tamaño de partícula sustancialmente menor que 75 micras sin necesidad de una etapa de trituración. De hecho, el tamaño de partícula puede ser tan bajo como de 0,1 a 10 micras.

Típicamente se añadirá a la arcilla húmeda antes de darle forma, de 0,5 a 5% en peso, preferiblemente 1,0 (por ejemplo, 1,5) a 3,5% en peso, de la composición acuosa según la invención.

La invención se ilustra adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se preparó una composición de aditivo mezclando ácido bórico (H_3BO_3) con una suspensión acuosa de carbohidratos de jarabe líquido solubles en agua derivados de la hidrólisis parcial de almidón hasta un valor DE inferior a 50 (Activ-7 de Castle Clays Ltd. que contiene aproximadamente 62% en peso de sólidos) para dar una composición que comprende 53,3% en peso de ácido bórico, y el resto derivado de la suspensión de almidón hidratado. Se mezcló la

ES 2 282 486 T3

composición con una composición de arcilla que consiste en 58% en peso de *keuper marl* y 42% en peso de pizarra, de modo que la composición final contenía 0,6% en peso de B_2O_3 .

5 Se produjeron los ladrillos de ensayo a partir de esta mezcla de arcilla por prensado en un troquel. Se secaron después los ladrillos en una estufa eléctrica de secado a 40°C durante 24 horas seguido por 100°C durante 24 horas.

Con fines comparativos, se prepararon ladrillos sin utilizar la composición de aditivo.

10 Después, se cocieron a 1010°C los ladrillos secos que contienen la composición de aditivo, mientras que los ladrillos comparativos se cocieron a 1050°C, que es la temperatura normal de cocción para estos ladrillos sin tratar.

Se midieron entonces la absorción de agua y las propiedades de contracción de los ladrillos cocidos. Los ladrillos que contienen boratos cocidos a 1010°C tenían esencialmente las mismas propiedades que los ladrillos estándar comparativos cocidos a 1050°C.

15 Ejemplo 2

Se añadió la composición que contiene ácido bórico descrita en el ejemplo 1 a una arcilla *keuper marl* que se sabe presenta pobres características de durabilidad bajo condiciones de congelamiento y deshielo como se describen más adelante, para dar una composición de arcilla que contiene 0,6% en peso de B_2O_3 y se prepararon los ladrillos y se sometieron a extrusión a escala de planta como sigue:

20 La arcilla seca tomada de un almacén se introdujo en la planta sobre una cinta transportadora. Se pasó la arcilla a través de etapas de trituración y molienda hasta que el tamaño de partícula típico fue de 0,3-3 centímetros. Se añadió agua, y en esta etapa se introdujo la composición de aditivo descrita en el ejemplo 1 por medio de una bomba peristáltica regulada. Se continuó mezclando cuando la arcilla pasó por otra etapa de molienda. Finalmente, se añadió agua adicional para subir el contenido de humedad hasta aproximadamente el 15%, adecuado para extrusión. Se pasó la mezcla de arcilla a una prensa extrusora al vacío, a partir de la cual salieron los ladrillos extruídos.

30 Se cortaron los ladrillos a su tamaño y se apilaron dispuestos para la estufa de secado. Se secaron los ladrillos durante 42 horas, durante las cuales los ladrillos estuvieron sometidos a una rampa de temperatura de 20-150°C. En este punto, se tomaron los ladrillos secos y se cocieron en un horno de ensayo alimentado con gas.

35 La resistencia a la helada de los ladrillos cocidos mejoró de forma significativa cuando se comparó con los ladrillos sin adiciones de borato. Usando un equipo estándar del ensayo de congelamiento y deshielo, el número de ciclos completados antes de que se vieran fallos mejoró de 30 a 85.

Ejemplo 3

40 Se seleccionó una arcilla de baja calidad que en circunstancias normales se mezcla con una arcilla de más alta calidad y mucho más cara con el fin de alcanzar propiedades adecuadas después de cocida, para hacerla apropiada para uso en la fabricación de ladrillos.

45 Se añadió la composición de aditivo descrita en el ejemplo 1 a la arcilla de baja calidad a un nivel de 0,06% de B_2O_3 usando el método descrito en el ejemplo 2.

Los ladrillos moldeados y secados se cocieron entonces a 30°C por debajo de la temperatura estándar de cocción de 1050°C.

50 Cuando se compararon con los ladrillos estándar que contienen la arcilla de alta calidad adicional, se encontró que las propiedades de los ladrillos cocidos eran esencialmente las mismas.

Ejemplo 4

55 (Comparativo)

Se formaron ladrillos a partir de una composición de arcilla que comprende *keuper marl* (17 toneladas) y pizarra (3 toneladas) preparada como se describe en el ejemplo 2. Se seleccionaron 30 ladrillos secos y se cocieron en un horno eléctrico en condiciones de laboratorio a una temperatura máxima entre 1000°C y 1020°C, esto es diez ladrillos se cocieron a una temperatura máxima de 1000°C, diez a una temperatura máxima de 1010°C y diez a una temperatura máxima de 1020°C.

65 Se sometieron entonces los ladrillos al ensayo de congelamiento y deshielo. Usando un equipo estándar del ensayo de congelamiento y deshielo, el número de ciclos completados antes de que los ladrillos fallaran fue menos de 10 en cada caso.

ES 2 282 486 T3

Ejemplo 5

Se formaron ladrillos a partir de una composición de arcilla con *keuper marl* (17 toneladas), pizarra (3 toneladas) y la composición de aditivo del ejemplo 1 (600 kg) preparada como se describe en el ejemplo 2. Se seleccionaron 30 ladrillos secos y se cocieron en un horno eléctrico en condiciones de laboratorio como se describe en el ejemplo 4.

Se sometieron entonces los ladrillos al ensayo de congelamiento y deshielo. Usando un equipo estándar del ensayo de congelamiento y deshielo, no hubo ladrillos que fallaran después de 100 ciclos completos.

El aspecto de los ladrillos era visualmente ligeramente más oscuro que los del ejemplo 4, pero estaba claramente dentro de los límites de control de calidad.

Ejemplo 6

(Comparativo)

Se añadieron ácido bórico y tetraborato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), por separado a las composiciones de ladrillos de ensayo de laboratorio a un nivel constante de 0,25% de B_2O_3 . Se prensaron las mezclas en troqueles y se secaron de tal modo que se promovió la migración solamente hacia un lado del ladrillo. Se favoreció la migración uni-direccional poniendo los ladrillos juntos cara a cara. Cada par de ladrillos se envolvió en plástico dejando solamente las dos caras del extremo expuestas al aire. Se pusieron en una estufa de secado a 100°C durante 24 horas. De este modo, el secado tuvo lugar solamente a través de las caras expuestas a la atmósfera. Por tanto la migración aparece solamente en esta cara.

La composición de los ladrillos de ensayo (que era moldeada en 2 ladrillos de ensayo) fue como sigue:

82,5 g de pizarra

27,5 g de arena

0,16 g de carbonato de sodio

0,56 g de tetraborato de sodio pentahidratado o 0,48 g de ácido bórico

16,48 g de agua.

Se cocieron los ladrillos en un horno eléctrico de laboratorio con un aumento de temperatura de 1°C/min hasta 1050°C. Se mantuvo esta temperatura durante 60 minutos y después se redujo la temperatura a 1,37°C/min hasta 20°C.

El aspecto de los ladrillos cocidos presentó una superficie muy oscura, altamente vitrificada en comparación con los ladrillos no tratados.

Ejemplo 7

Se prepararon composiciones de aditivo añadiendo arcilla IGB (1 g) a agua (39 g) y agitando durante 5 minutos. Se añadieron después simultáneamente a esta mezcla, ácido bórico (60 g) y tetraborato de sodio pentahidratado (Neobor de Borax Europe Limited) (46 g). Se agitó vigorosamente la mezcla resultante en un vaso de precipitados utilizando un agitador eléctrico de laboratorio durante aproximadamente 40 minutos hasta que la mezcla se hizo uniforme.

Se añadió una suspensión acuosa de carbohidratos de jarabe líquido solubles en agua (Activ-7 como se ha usado en el ejemplo 1) (106 g), como inhibidor de la migración y se agitó la mezcla resultante continuamente usando una pulga magnética y se dejó durante la noche.

Se obtuvo entonces una suspensión acuosa con partículas finamente divididas que tiene la siguiente composición (en peso):

Pentaborato de sodio	37,2%
Carbohidratos	26,3%
Arcilla IGB	0,4%
Agua	36,1%

Se agitó esta suspensión (1 g) en agua (15,48 g) durante 1 a 2 minutos hasta que fue completamente homogénea.

Se añadió entonces lentamente esta mezcla a una composición de arcilla que contiene pizarra (82,5 g), arena (27,5 g) y carbonato de bario (0,16 g) y se mezcló vigorosamente en un mezclador eléctrico de laboratorio.

ES 2 282 486 T3

Se prensaron 2 x 55 g de la mezcla de arcilla húmeda en forma de ladrillos usando un troquel metálico.

Después se secaron y se cocieron los ladrillos como se describe en el ejemplo 6.

5 En comparación con el ejemplo 6 que no usa ningún inhibidor de la migración de borato, se encontró que el aditivo usado aquí eliminaba sustancialmente los efectos adversos de la migración de borato. En lugar de una superficie muy oscura, vitrificada, las muestras de ladrillos tenían un aspecto de la superficie similar al de los ladrillos sin tratar, esto es sin ningún signo de vitrificación.

10 Se observaron resultados similares, utilizando como inhibidor de la migración de borato, cantidades equivalentes de poli(alcohol vínllico), polietilenglicol, gelatina, sacarosa, fructosa, melazas, almidón de patata, y lignosulfonato de calcio.

Ejemplo 8

15 Se repitió el ejemplo 7 pero antes de secar se distribuyó Activ-7 (0,5 g) sobre la superficie expuesta de cada muestra. Después se secaron y se cocieron las muestras.

20 El aspecto de los ladrillos después de la cocción fue esencialmente el mismo que el de las muestras que no habían tenido ninguna adición de borato.

Ejemplo 9

25 Se añadieron cuatro composiciones de aditivo diferentes que contienen entre 25% en peso de pentaborato de sodio/41% de inhibidor de la migración y 37% de pentaborato de sodio/30,5% de inhibidor de la migración (siendo el resto agua), a una pizarra carbonífera de un filón de hulla conocida por presentar pobres características de eflorescencia como se describe más adelante, para dar una composición de arcilla que contiene entre 0,30% y 0,50% en peso de B₂O₃ basado en la arcilla seca.

30 El inhibidor de la migración en cada caso fue Activ-7 como se usa en el ejemplo 1 que contiene aproximadamente 62% de ingrediente activo.

Las composiciones de aditivo fueron como sigue (siendo el resto agua)

35

Aditivo	Pentaborato de sodio (% en peso)	Inhibidor de la migración ingrediente activo (% en peso)
1	25	41
2	31	36
3	33	34
4	37	30,5

40 La arcilla seca tomada de un almacén se introdujo en la planta sobre una cinta transportadora. Se mezcló con arena asfáltica en la proporción de 75% de arcilla en peso/25% de arena en peso. Se pasó la arcilla a través de diferentes etapas de trituración y molienda hasta que el tamaño de partícula típico fue de 0,3-3 centímetros. Se añade agua en una serie de puntos durante este proceso. En esta etapa se añade a la mezcla una de las composiciones de aditivo por medio de una bomba peristáltica calibrada. Se añade también carbonato de bario como estándar para esta mezcla.

55 Se lleva a cabo una mezcla adicional en un mezclador de doble eje, y después se transfiere la mezcla a una tolva oscilatoria. Ésta alimenta a una prensa extrusora a vacío, de la que surgen las columnas de arcilla extruída. La columna de arcilla se corta con alambres en forma de ladrillos.

60 Los ladrillos individuales se apilan en carros de horno dispuestos para secar. Este proceso tiene lugar en un túnel de secado a lo largo de un periodo de aproximadamente 24 horas. Los ladrillos secos se cuecen después en un horno de túnel durante aproximadamente 36 horas a una temperatura máxima de aproximadamente 1050°C.

65 Los ladrillos cocidos se inspeccionaron visualmente en cuanto al color de la superficie y daños. Se midió también la absorción de agua y la contracción de los ladrillos seleccionados. Los ladrillos seleccionados se sometieron también a un ensayo de eflorescencia patentado, para cuantificar el comportamiento de eflorescencia de los ladrillos.

ES 2 282 486 T3

Se demostró que cuanto más alto era el nivel de Activ-7 usado, más bajo era el grado de oscurecimiento del color de la superficie. También a mayor nivel de borato, menor cantidad de eflorescencia producida por el ladrillo. Se demostró globalmente que hay una composición de aditivo óptima de tal modo que el nivel de eflorescencia producida por los ladrillos se minimiza, mientras que la prevención de la migración de borato a la superficie se maximiza.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 282 486 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso, como aditivo de la arcilla en la fabricación de artículos de arcilla, tales como ladrillos y azulejos, de (a) una fuente de B_2O_3 y (b) un inhibidor de la migración capaz de inhibir el transporte de borato a la superficie de la arcilla durante su secado; siendo añadidos los componentes (a) y (b) juntos o por separado.
2. El uso según la reivindicación 1, en el que el componente (a) es ácido bórico o un borato de sodio.
- 10 3. El uso según la reivindicación 1, en el que el componente (a) es pentaborato de sodio.
4. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (b) es un almidón, gelatina, azúcar, lignosulfonato, poli(alcohol vinílico), polietilenglicol, goma guar, goma xantano, melazas o un carbohidrato soluble en agua derivado de la hidrólisis parcial de almidón hasta un valor DE inferior a 50.
- 15 5. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación de componentes (a) y (b) usada es de 1 parte en peso del componente (a):2 partes en peso del componente (b) a 2 partes en peso del componente (a):1 parte en peso del componente (b).
- 20 6. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (a) se usa en una cantidad de 0,15 a 0,6% en peso, basado en el peso seco de la arcilla.
7. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (b) se usa en una cantidad de 0,2 a 3% en peso, basado en el peso seco de la arcilla.
- 25 8. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se usa como aditivo una composición acuosa que comprende:
- 20 a 55% en peso, basado en el peso total de la composición, del componente (a); y
- 30 15 a 45% en peso, basado en el peso total de la composición, del componente (b); y
- opcionalmente hasta 3% en peso, de arcilla hinchable;
- 35 siendo el resto agua.
9. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se usa como aditivo una suspensión acuosa que comprende:
- 40 35 a 40% en peso de pentaborato de sodio;
- 15 a 30% en peso del componente (b); y
- 0,01 a 3% en peso, de arcilla hinchable;
- 45 siendo el resto agua.
10. Un método de fabricación de artículos de arcilla, tales como ladrillos o azulejos, cuyo método comprende:
- 50 mezclar en la arcilla de partida, opcionalmente con agua añadida para alcanzar la plasticidad deseada, de forma conjunta o por separado, (a) una fuente de B_2O_3 y (b) un inhibidor de la migración capaz de inhibir el transporte de borato hacia la superficie de la arcilla durante su secado;
- moldear la arcilla en la forma deseada;
- 55 secar los artículos de arcilla moldeados; y
- cocer los artículos de arcilla moldeados secos.
- 60 11. Un método según la reivindicación 10, en el que el componente (a) es ácido bórico o un borato de sodio.
12. Un método según la reivindicación 10, en el que el componente (a) es pentaborato de sodio.
- 65 13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el componente (b) es un almidón, gelatina, azúcar, lignosulfonato, poli(alcohol vinílico), polietilenglicol, goma guar, goma xantano, melazas o un carbohidrato soluble en agua derivado de la hidrólisis parcial de almidón hasta un valor DE inferior a 50.

ES 2 282 486 T3

14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la relación de componentes (a) y (b) usada es de 1 parte en peso del componente (a):2 partes en peso del componente (b) a 2 partes en peso del componente (a):1 parte en peso del componente (b).

5 15. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que el componente (a) se usa en una cantidad de 0,15 a 0,6% en peso, basado en el peso seco de la arcilla.

16. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en el que el componente (b) se usa en una cantidad de 0,2 a 3% en peso, basado en el peso seco de la arcilla.

10 17. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, en el que se usa como aditivo una composición acuosa que comprende:

15 20 a 55% en peso, basado en el peso total de la composición, del componente (a); y

15 a 45% en peso, basado en el peso total de la composición, del componente (b); y

opcionalmente hasta 3% en peso, de arcilla hinchable;

20 siendo el resto agua.

18. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, en el que se usa como aditivo una suspensión acuosa que comprende:

25 35 a 40% en peso de pentaborato de sodio;

15 a 30% en peso del componente (b); y

0,01 a 3% en peso, de arcilla hinchable;

30 siendo el resto agua.

19. Una composición para uso como un aditivo de la arcilla en la fabricación de artículos de arcilla, cuya composición es una composición acuosa que consiste en:

35 20 a 55% en peso, basado en el peso total de la composición, de (a) una fuente de B_2O_3 , y

40 15 a 45% en peso, basado en el peso total de la composición, de (b) un inhibidor de la migración capaz de inhibir el transporte de borato a la superficie de la arcilla durante su secado; y

opcionalmente hasta 3% en peso, de arcilla hinchable;

siendo el resto agua.

45 20. Una composición según la reivindicación 19, que es una suspensión acuosa que consiste en:

35 a 40% en peso de pentaborato de sodio;

50 15 a 30% en peso del componente (b); y

0,01 a 3% en peso, de arcilla hinchable;

siendo el resto agua.

55 21. Una composición según la reivindicación 19, en la que el componente (a) es ácido bórico o un borato de sodio.

22. Una composición según la reivindicación 19, en la que el componente (a) es pentaborato de sodio.

60 23. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, en la que el componente (b) es un almidón, gelatina, azúcar, lignosulfonato, poli(alcohol vinílico), polietilenglicol, goma guar, goma xantano, melazas o un carbohidrato soluble en agua derivado de la hidrólisis parcial de almidón hasta un valor DE inferior a 50.

65 24. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, en la que la relación de componentes (a) y (b) usada es de 1 parte en peso del componente (a):2 partes en peso del componente (b) a 2 partes en peso del componente (a):1 parte en peso del componente (b).