



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 281 999**

② Número de solicitud: 200500037

⑤ Int. Cl.:
C04B 35/447 (2006.01)

⑫

ADICIÓN A LA PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **21.12.2004**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2007**

Fecha de la concesión: **20.07.2008**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **16.08.2008**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.08.2008

⑥ Número de solicitud de la patente principal:
200200081

⑦ Titular/es:
NEOS CERÁMICA E INVESTIGACIÓN, S.L.
Avda. Los Almendros, Edif. Etxezuri III
Portal 7 - 2º A
03500 Benidorm, Alicante, ES

⑦ Inventor/es: **Ozcariz Fernández, Fernando;**
Noguera Ortí, Juan Francisco y
Lázaro Magdalena, Vicente

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Formulación de pastas cerámicas no convencionales, mediante la incorporación de hidrógeno-fosfatos que incluye el Calcio en su composición.**

⑤ Resumen:

Formulación de pastas cerámicas no convencionales, mediante la incorporación de hidrógeno-fosfatos que incluye el Calcio en su composición.

El objeto de esta invención es formular una pasta cerámica no convencional que utilice como ligante y plastificante estos compuestos de fósforo. Esta invención permite la eliminación, o en su caso, la reducción, de las materias primas plásticas de la pastas cerámicas. Dichos fosfatos se mezclan con materias primas desgrasantes confiriendo, a la pasta cerámica, la plasticidad necesaria para su conformación. La incorporación de estos compuestos de fósforo mejora las propiedades físico-químicas de las pastas cerámicas tradicionales: disminución de la temperatura de sinterización, incremento de la blancura de las piezas y optimización del ciclo de cocción. Por tanto, se reivindica la formulación de estas pastas no convencionales con las mejoras que introduce en el producto y en el proceso de fabricación.

ES 2 281 999 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 281 999 B1

DESCRIPCIÓN

Formulación de pastas cerámicas no convencionales, mediante la incorporación de hidrógeno-fosfatos que incluyen el Calcio en su composición.

5 Sector de la técnica

El sector de la técnica en el que se incluye la invención es la industria cerámica tradicional. Esta industria recoge la elaboración de baldosas cerámicas, ladrillos, tejas, sanitarios, loza, porcelana, gres y porcelánico.

10 Esta Patente pretende introducir una nueva manera de formular pastas cerámicas, con la incorporación de compuestos de fósforo que actúan como ligantes y plastificantes, con la finalidad de mejorar los productos y procesos de fabricación de la cerámica tradicional.

15 Estado de la técnica

La utilización de compuestos de fósforo en la industria cerámica ha venido siendo una constante durante los últimos años. Su utilización se ha centrado casi en exclusiva en el desarrollo de ligantes para la industria de refractarios y de materiales cerámicos avanzados. Estos compuestos de fósforo son utilizados para la elaboración de cerámicas, cuyos componentes principales son: carburo de silicio, nitruro de boro o piezas cerámicas con elevados contenidos de alúmina, corindón o circonio. Además, con el objeto de mejorar el poder ligante y plastificante de estos compuestos de fósforo, es habitual añadir resinas sintéticas o polímeros orgánicos, tales como: metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.

25 Para la elaboración de este tipo de productos (refractarios y cerámica avanzada) se viene utilizando básicamente dos tipos de fosfatos: fosfatos de hidrógeno fosfatos de magnesio y fosfatos de hidrógeno fosfatos de alúmina, bien por adición directa a los otros componentes de la pieza cerámica, bien mediante la disolución de hidróxido de alúmina u óxido de magnesio en ácido fosfórico, y la posterior adición de dicha disolución al resto de componentes de la pieza cerámica.

30 El desarrollo de esta tecnología se ha centrado principalmente en países como Alemania, Japón o Estados Unidos, donde ha dado origen a un número elevado de patentes, tales como: US 4.417.925; US 4.792.359; US 5.328.879; US 5.225.380 ó US 6.013.321. Sin embargo, estos sectores de refractarios o cerámicas avanzadas no son el objeto de la siguiente invención, al ser un producto y una tecnología distinta a la que viene siendo habitual en la cerámica tradicional. Son productos formados con materias primas que no se utilizan en la cerámica tradicional: Carburo de Silicio, nitruro de boro, andalucitas, magnesitas, materias primas con alto contenido de alúmina (bauxita, corindón) como únicos componentes de las piezas cerámicas, etc. Son productos cerámicos que se sinterizan a elevadas temperaturas (mayores a los 1300°C), lo que implica la utilización de compuestos de fósforo con elevada temperatura de fusión, como son: fosfatos de magnesio o fosfatos de alúmina (temperatura de fusión 1460°C).

40 Junto a las aplicaciones anteriormente descritas, los fosfatos de calcio y magnesio se vienen utilizando para la elaboración de materiales biocompatibles (desarrollo de hidroxiapatito) y en la obtención de cementos y yesos cerámicos (patentes US 6.800.131; US 6.632.550, etc.) y en la estabilización por fraguado de productos tóxicos y peligrosos.

45 En la industria cerámica tradicional, los compuestos de fósforo se están utilizando, de una forma generalizada, en la desfloculación de pastas y esmaltes cerámicos. La incorporación de tripolifosfato sódico o hexametfosfatos sódico a las pastas o esmaltes cerámicos producen una disminución de la viscosidad y la tixotropía de las barbotinas, lo que permite trabajar a densidades más elevadas o menores viscosidades. Es decir, la incorporación de estos fosfatos como desfloculantes, tiene como objeto ajustar las condiciones reológicas y tixotrópicas adecuadas para las diferentes tecnologías de elaboración de los productos en la cerámica tradicional (atomizado, aplicación de esmalte en: campana, aerógrafo, disco, etc.).

50 Otra aplicación de los compuestos de fósforo en la cerámica tradicional es la elaboración de la cerámica de huesos. En dicha cerámica se incorporan las cenizas procedentes de la calcinación de huesos, que actúan como fundentes, disminuyendo la viscosidad en fundido de la pasta. El compuesto principal de estas cenizas de huesos es el fosfato tricálcico.

La composición de estos tipos de pastas es:

- | | |
|---------------------|-----------------|
| - Material plástico | 25-55% en peso. |
| - Cuarzo | 20-30% en peso. |
| - Cenizas de huesos | 40-50% en peso. |

65 Estos porcentajes no incluyen el agua utilizados para la preparación o conformación de las pastas cerámicas.

ES 2 281 999 B1

Otra aplicación de los compuestos de fósforo en la industria cerámica tradicional está recogida en la patente ES 2.193.864.A1, donde, mediante la incorporación de fosfatos o hidrógeno fosfatos de elementos monovalentes o de amonio, se aporta la plasticidad necesaria para conformar las piezas cerámicas sin la presencia de materias primas plásticas. Además, dichos compuestos de fósforo actúan como fundentes (se logra disminuir la temperatura de sinterización del porcelánico en 100°C) y opacificantes, llegando a blancuras de $L^*=84$, sin la presencia de materias primas opacificantes de elevado coste, como es: el silicato de circonio. Sin embargo, esta formulación no convencional presenta el inconveniente de su elevado coeficiente de dilatación lineal (aproximadamente $91 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$). Sin bien, dicho coeficiente puede ser menor, mediante la combinación de dichos compuestos de fósforo con otros, que aporten la cantidad necesaria de P_2O_5 para desarrollar dichas propiedades (fundencia, blancura, plasticidad, etc.), sin presentar un coeficiente de dilatación tan elevado. O bien, mediante la incorporación de materias primas con bajo coeficiente de dilatación: silicato de circonio, ácido bórico, mullita, caolín, frita, etc.

Mediante la formulación de la patente ES 2.193.864. A1, se pueden desarrollar pastas cerámicas para todas las tipologías de la cerámica tradicional, excepto para aquellos casos donde sea requerido, por la tipología del esmalte, un coeficiente de dilatación de la pasta bajo (inferior a $65 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$). En estas ocasiones, se reduce o se elimina en su totalidad la incorporación en la fórmula de las pastas cerámicas, los fosfatos o hidrógeno fosfatos de elementos monovalentes o de amonio.

Exceptuando las pastas cerámicas formuladas según la patente ES 2.193.864, la utilización de las arcillas y otros minerales plásticos (caolinita...) siguen siendo las materias primas principales en las formulaciones de las pasta cerámicas, puesto que la plasticidad que aportan a dichas pastas, permite la conformación de las piezas cerámicas. Estas materias primas plásticas, además de la plasticidad necesaria para el moldeo de las piezas cerámicas, también reúnen otras características que facilitan su utilización:

Se dispone de grandes yacimientos de arcillas.

Tiene un coste reducido.

No entrañan riesgo para la salud.

Su fundencia es adecuada para ciclos de cocción no excesivamente elevados, donde se obtienen los niveles de gresificación y resistencia mecánica deseados.

Estas son algunas de las razones que han llevado a las materias primas plásticas, principalmente las arcillas o los caolines, a ser el producto base para la industria cerámica tradicional. Dentro de esta cerámica tradicional podemos incluir: piezas de vajilla, loza, tejas, ladrillos, baldosas cerámicas, porcelana, etc.

Una composición de pasta cerámica con formulación convencional es:

- Material plástico	20-100% en peso.
- Material desgrasante	0-80% en peso.
- Desfloculante.	0-1% en peso.

Estos porcentajes no incluyen el agua utilizada para la preparación o conformación de la pasta cerámica.

El procedimiento general para la elaboración de la cerámica tradicional es siguiente:

1. Proceso de preparación de las pastas

Los procesos de preparación de las pastas abarcan desde la técnicas más sencillas como el amasado manual del alfarero, hasta técnicas más avanzadas como: el proceso de desleir las arcillas en agua para procesos de colado, la molturación de las arcillas por vía seca y posterior humectación en el extrusionado o prensado, la molturación por vía húmeda y su posterior secado por atomización de la barbotina.

2. Proceso de conformación de la pieza

El objetivo del proceso de conformación es, mediante el tratamiento de las pastas cerámicas preparadas para cada tecnología, conferir a las piezas la forma final de las mismas. Existen muchos procesos de conformación que van desde el antiguo torno de alfarero, hasta procesos mucho más tecnificados de colado, extrusionado o prensado, entre otros.

3. Secado, Decoración y Cocción

La pieza cerámica resultante es sometida a diferentes procesos de secado, decoración y cocción. Estos procesos no siempre siguen el mismo orden, sino que varían dependiendo del resultado final buscado. Sin embargo, la pieza consigue la resistencia final deseada en la cocción, donde se logra una fusión parcial o completa de la pasta cerámica.

Descripción de la invención

El objeto de la invención es reducir los ciclos de cocción de las pastas cerámicas actuales o en su caso lograr una gresificación prácticamente completa de la pieza cerámica a una temperatura inferior a la que se vienen utilizando actualmente. Además de elaborar una pasta cerámica con una formulación no convencional que presenta un coeficiente de dilatación inferior al descrito dentro de la patente ES 2.193.864 A1, y es adecuado para la formulación de pastas cerámicas decoradas con esmaltes que requieran dicha propiedad.

Actualmente en el sector cerámico tradicional, los compuestos de fósforo son utilizados generalmente como des-floculantes para pastas cerámicas y esmaltes, o como opacificantes o matificantes en la producción de fritas cerámicas. No obstante, no se utilizan estos hidrógeno fosfatos de calcio como fundentes y plastificantes en las pastas cerámicas.

Existe una gran dificultad para conformar piezas cerámicas mediante materias primas desgrasantes. Como no se crea ninguna fuerza de unión entre partículas, después de conformar la pieza cerámica, ésta tiene una resistencia mecánica muy baja, que hace difícil su extracción del molde sin fracturarla. Para evitar este defecto se han incorporado estos compuestos de fósforo, que aportan la plasticidad necesaria para la conformación de la pieza.

Modo de realización

Los hidrógeno fosfatos de calcio, son productos con un elevado consumo en nuestra sociedad. Su principal destino es la elaboración de abonos, para lo cual, se parte de la roca fosfática y se la somete a tratamiento con ácido sulfúrico y ácido fosfórico para la eliminación del flúor y el aumento del contenido de P₂O₅ en el compuesto final.

Estos compuestos son conocidos en el sector de fertilizantes como:

TSP Triple Super Phosphate.

SSP Single Super Phosphate.

Para la elaboración de esta invención se ha seleccionado el di-hidrógeno fosfato de calcio 1-hidrato, Ca (H₂PO₄)₂ · H₂O, es un compuesto que presenta las siguientes propiedades físicas:

Polvo cristalino blanco.

Solubilidad en agua a 20°C: 0.018 Kg/dm³.

Punto de fusión: 109°C.

Este compuesto aporta la plasticidad necesaria para la conformación de las piezas cerámicas sin la concurrencia de arcillas u otros minerales plásticos. Por tanto, la elaboración de esta pasta cerámica no convencional consiste en la combinación del anterior compuesto de fósforo con feldespato sódico (el contenido de Na₂O en el feldespato es de un 7% en peso). La formulación de la pasta cerámica con formulación no convencional es la siguiente:

- Ca (H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O	20% en peso.
- Feldespato sódico	80% en peso.

Posteriormente, la composición resultante se moltura vía húmeda hasta alcanzar un rechazo de 1% sobre un tamiz con una abertura de malla de 25 micras. Para facilitar dicha molturación se añade como desfloculante un poliacrilato sódico en un porcentaje del 0.1% en peso de la fórmula y la cantidad de agua suficiente para realizar la molturación.

A continuación, se procede al atomizado o secado de la barbotina resultante de la molturación, obteniéndose un atomizado o polvo cerámico con una humedad del 5%, humedad habitual para este tipo de productos. Posteriormente se somete a este atomizado o polvo cerámico al conformado por prensado, a las condiciones habituales de gres porcelánico actual.

Por último, la pieza conformada es secada y cocida a un ciclo de cocción de 40 minutos y una temperatura máxima de 1160°C (correspondería a un ciclo de cocción de gres rojo o blanco en un horno monoestrato), dando lugar a una pieza cerámica caracterizada por un soporte muy blanco sin absorción de agua.

Esta invención introduce enormes ventajas en el producto y en el sistema de producción de la cerámica tradicional. Estas ventajas son:

Formulación de una pasta cerámica con un bajo o nulo contenido de arcillas y minerales arcillosos. Las arcillas y minerales arcillosos presentan en su composición: carbonatos, materia orgánica y agua intersticial. Durante la cocción de la pieza cerámica, estos compuestos se eliminan mediante la descomposición de los mismos en dióxido de carbono y agua. Esto limita la velocidad de cocción en las fases iniciales y puede provocar defectos en la superficie del vidriado o esmalte (pinchados o balsitas). La reducción o eliminación de las arcillas y los materiales plásticos de la composición

ES 2 281 999 B1

de la pasta no convencional permite reducir el ciclo de cocción, así como disminuir la posibilidad de aparición de defectos en la superficie del esmalte o vidriado.

5 La elevada fundencia de los hidrógeno fosfatos de calcio, frente a las temperaturas de sinterización de las formulaciones convencionales de la cerámica tradicional, permite a las piezas cerámicas conformadas mediante la formulación de la presente invención reducir la temperatura máxima de cocción en aproximadamente 40°C. Con el consiguiente ahorro energético y reducción de la emisión de dióxido de carbono. A su vez, esta elevada fundencia permite, en los casos en que después del conformado de la pieza se somete a la misma a un proceso de secado a una temperatura suficiente (mayor de los 109°C), una sinterización parcial de la pieza. Sinterización que confiere una mayor resistencia mecánica en crudo de la pieza, y facilita posteriores manipulaciones y procesos de decoración. Así como conformar
10 materiales de un menor grosor.

La sustitución de los fosfatos o hidrógeno fosfatos de elementos monovalentes o de amonio de la patente ES 2.193.864 A1 por hidrógeno fosfatos de calcio, permite obtener pastas cerámicas con un coeficiente de dilatación lineal más bajo. Esta propiedad permitirá que la pasta cerámica de la presente invención pueda ser utilizada en esmaltes con un coeficiente de dilatación bajo (inferior al $60 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ en el intervalo de 50-300°C). Además, la presente invención evita los problemas medioambientales que origina la emisión de amoniaco a la atmósfera.
15

La disponibilidad de arcillas de calidad para la elaboración de la cerámica tradicional es una exigencia cada vez mayor para los productores de productos cerámicos. Las nuevas tecnologías, los nuevos parámetros de control y las exigencias estéticas del producto cerámico obligan a buscar yacimientos de arcillas de elevada calidad en todo el mundo. La disminución de las arcillas y minerales plásticos y su sustitución por compuestos de fósforo y feldespatos, permitirá acceder a muchas empresas, a unas tecnologías que actualmente están limitadas a los países que disponen de yacimientos o de buenos sistemas de distribución de arcillas.
20

La aparición de nuevos productores de productos cerámicos, ha supuesto un incremento en el precio de las materias primas más escasas. Es de especial incidencia la escasez del silicato de circonio, el cual es utilizado como opacificante en las pastas y en los esmaltes cerámicos. La posibilidad de obtener piezas cerámicas con elevada blancura $L^*=84$, sin la incorporación en la formulación de opacificantes de elevado coste, supone una disminución de los costes en la elaboración de la pasta cerámica.
25

Los hidrógeno fosfatos de calcio son una tipología de fosfatos que se encuentran con facilidad en el mercado en grandes volúmenes. Su consumo, hasta la actualidad, se centra en la elaboración de fertilizantes, además de existir grandes explotaciones en todo el planeta: Estados Unidos, Marruecos, Túnez, Rusia, India o China.
30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 281 999 B1

REIVINDICACIONES

5 1. Formulación de pastas cerámicas no convencionales, mediante la incorporación de hidrógeno-fosfatos que incluye el Calcio en su composición **caracterizada** porque presenta la siguiente composición en peso:

- Entre un 2-50% de compuestos de hidrógeno fosfatos que incluyen el calcio en su composición.
- Entre un 50-98% de materiales desgrasantes.

10 2. Pastas cerámicas según la reivindicación 1 **caracterizada** porque dichos hidrógeno fosfatos son esencialmente una sal o una combinación de distintas sales que consisten en hidrógeno-fosfatos que incluyen el calcio en su composición, o una mezcla de hidrógeno-fosfatos que incluyen el calcio en su composición.

15 3. Pasta cerámica según las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizada** porque además de los citados hidrógeno-fosfatos de calcio, la formulación puede incluir opcionalmente fosfatos o hidrógeno fosfatos de amonio, fosfatos o hidrógeno-fosfatos de elementos monovalentes o elementos con valencias múltiples que incluye la valencia +1, fosfatos o hidrógeno-fosfatos de elementos divalentes o elementos con valencias múltiples que incluye la valencia +2, fosfatos o hidrógeno-fosfatos de elementos trivalentes o elementos con valencias múltiples que incluyen la valencia +3, y fosfatos o hidrógeno-fosfatos de elementos tetravalentes o elementos con valencias múltiples que incluya la valencia +4.

25 4. Pasta cerámica según la reivindicación 1 **caracterizada** porque los materiales desgrasantes son materias primas naturales o sintéticas, esenciales para la elaboración de la pasta cerámica. La combinación de uno o varios materiales desgrasantes presentan la siguiente composición química en peso, donde los porcentajes corresponden al total de óxidos que aportan la combinación de los materiales desgrasantes a dicha pasta cerámica parcial o totalmente sinterizada:

- a) Entre 0-50% de un óxido de un elemento monovalente que responde a la fórmula general [1]: $\text{Me(I)}_2\text{O}$ [1] donde Me(I) es un elemento monovalente o un elemento con valencias múltiples que incluyen la valencia +1, o una mezcla de distintos óxidos de elementos monovalentes que responden a dicha fórmula general [1],
- b) Entre 0-70% de un óxido de un elementos divalente que responde a la fórmula general [2]: $\text{Me(II)}\text{O}$ [2] donde Me(II) es un elemento divalente o un elemento con valencias múltiples que incluyen la valencia +2, o de una mezcla de distintos óxidos de elementos divalentes que responden a dicha formulación general [2],
- c) Entre 0-100% de un óxido de un elemento trivalente de fórmula general [3]: $\text{Me(III)}_2\text{O}_3$ [3] donde Me (III) es un elemento trivalente o un elemento con valencias múltiples que incluye la valencia +3. o de una mezcla de distintos óxidos de elementos trivalentes que responden a dicha fórmula general [3], y
- d) Entre 0-100% de un óxido de un elemento tetravalente de fórmula general [4]: $\text{Me(IV)}\text{O}_2$ [4] donde Me (IV) es un elemento tetravalente o un elemento con valencias múltiples que incluyen la valencia +4, o de una mezcla de distintos óxidos de elementos tetravalentes que responden a dicha fórmula general [4]; donde todos los porcentajes son referidos al total de óxidos que aporta la combinación de todos los materiales desgrasantes a la pastas cerámicas parcial o totalmente sinterizadas.

50 5. Pasta cerámica según la reivindicación 1 **caracterizada** porque opcionalmente los materiales desgrasantes pueden ser sustituidos parcialmente por materiales plásticos procedentes de minerales arcillosos, plastificantes orgánicos o mezcla de ambos. Esta sustitución parcial de los materiales desgrasantes estará comprendida entre el 0,1-60% del total de la composición en peso de la pasta cerámica.

55 6. Pasta cerámica según la reivindicación 1 **caracterizada** porque dicha pasta cerámica es adecuada para la fabricación de baldosas cerámicas parcial o totalmente gresificadas, esmaltadas como no esmaltadas, pasta cerámica adecuada para la fabricación de ladrillos, tejas, sanitarios, loza, porcelana, gres y porcelánico.

60 7. Un procedimiento para la obtención de una pasta cerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque comprende las etapas de:

- a) Preparar la composición según las reivindicaciones 1 a 5.
- b) Molturar, amasar o desleir la composición según las reivindicaciones 1 a 5, utilizando el agua u otro disolvente (polar o apolar) como medio de preparación de la pasta cerámica por vía húmeda. El porcentaje de agua o de otros disolventes incorporados durante la preparación de la pasta cerámica de la presente invención, no se computará en todos los porcentajes recogidos en las reivindicaciones 1 a 5.
- c) Secar o granular la pasta cerámica, en los casos donde la tecnología de conformación de la pieza lo requiera.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 281 999

② N° de solicitud: 200500037

③ Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2004

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C04B 35/447** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5328879 A (KLOSS et al.) 12.07.1994, ejemplo 1.	1
X	US 3888687 A (MANGAULT) 10.06.1975, columna 1, líneas 34-40.	1
A	FR 2499971 A (DIDIER-WERKE AG) 20.08.1982, figura 2.	1-7
A	EP 705802 A1 (KABUSHIKI KAISYA) 10.04.1996, todo el documento.	1-7
A	BASE DE DATOS WPI, Derwent Publications, Ltd. AN 1998-408457, JP 10167805 A (TOTSU KK) 23.06.1998, resumen.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

31.08.2007

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1