

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
3 de abril de 2014 (03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/049189 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 33/13 (2006.01) C04B 41/87 (2006.01)
C04B 33/34 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2013/070667

(22) Fecha de presentación internacional:
25 de septiembre de 2013 (25.09.2013)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 201231481
25 de septiembre de 2012 (25.09.2012) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **VICAR, S. A.** [ES/ES]; C/ Rosas, 3, E-46940 Manises (Valencia) (ES). **PASEK MINERALES, S. A. U.** [ES/ES]; Mina Dunita Landoy, E-15360 Cariño (A Coruña) (ES).

(72) Inventores: **FERNÁNDEZ LOZANO, José Francisco**; Instituto De Cerámica Y Vidrio (icv), CSIC - Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **JIMÉNEZ REINOSA, Julián**; Instituto De Cerámica Y Vidrio (icv), CSIC - Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **VELA CARRASCOSA, Enrique**; Vicar, S. A., C/ Rosas, 3, E-46940 Manises (Valencia) (ES). **GARCÍA TOMAS, Fernando**; Vicar, S. A., C/ Rosas, 3, E-46940 Manises (Valencia) (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones según la Regla 4.17:

- sobre el derecho del solicitante para solicitar y que le sea concedida una patente (Regla 4.17(ii))
- sobre el derecho del solicitante a reivindicar la prioridad de la solicitud anterior (Regla 4.17(iii))

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING REINFORCED CERAMIC TILES MADE FROM PORCELAIN STONEWARE

(54) Título : COMPOSICIÓN Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE AZULEJOS CERÁMICOS DE GRES PORCELÁNICO REFORZADOS

(57) Abstract: The invention relates to porcelain stoneware comprising silicate crystals selected from a list comprising silicates of magnesium, silicates of iron or silicates of magnesium and iron, in which the crystals are evenly distributed and have an average size of between 20nm and 1000nm, preferably between 50 and 500nm. The invention also relates to the method for producing the porcelain stoneware products.

(57) Resumen: La presente invención trata de un gres porcelánico que comprende cristales de silicatos seleccionados de la lista que comprende silicatos de magnesio, silicatos de hierro o silicatos de magnesio y hierro, donde los cristales están homogéneamente distribuidos y tienen un tamaño medio de de 20nm a 1000nm, preferiblemente de 50 a 500nm. Asimismo esta invención trata del procedimiento de obtención de dichos productos de gres porcelánico.



WO 2014/049189 A1

COMPOSICIÓN Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE AZULEJOS
CERÁMICOS DE GRES PORCELÁNICO REFORZADOS

D E S C R I P C I Ó N

La presente invención pertenece al campo de la preparación de formulaciones para la industria cerámica, en particular en aplicaciones de formulaciones para la obtención de gres porcelánico tanto para la producción de baldosas cerámicas como en productos cerámicos en su aplicación en cerámica estructural y cerámica ornamental. Más concretamente, la presente invención se refiere a un nuevo tipo de composiciones y el procedimiento de obtención para obtener productos cerámicos de gres porcelánico con una notable mejora en su resistencia mecánica.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Para la obtención del gres porcelánico se parte de una composición basada en materias primas naturales como son: caolín (o arcilla caolinítica), cuarzo y feldespato. El gres porcelánico es un producto cerámico que está vitrificado en toda su masa y es muy compacto, que presenta como característica esencial una porosidad baja y cerrada. Este material posee excelentes propiedades mecánicas y químicas, que permiten su uso por ejemplo como pavimento o revestimiento tanto en interior como en zonas de exterior. Además, posee un elevado módulo de rotura (alta resistencia mecánica) y tenacidad, con unas resistencias mecánicas a flexión típicamente entre 250 y 500 kg/cm².

Un producto vitrificado tipo porcelana está caracterizado por poseer una microestructura que combina una matriz vítrea en la que se localizan diferentes fases cristalinas. Las fases cristalinas más comunes que se encuentran en el gres sinterizado son cuarzo, mullita, alúmina, zircón, anortita y ganhita. Mientras que ciertas fases cristalinas proceden de los productos de partida, otras son consecuencias de reacciones químicas que tienen lugar a alta temperatura

durante el tratamiento térmico.

El gres porcelánico requiere un proceso cerámico bien conocido y que corresponde a un proceso tecnológicamente maduro que consiste, a grandes rasgos, en obtener una mezcla homogénea de materias primas, conformar la pieza y realizar un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 1100°C.

Aunque se forma mullita nanocristalina, la proporción de alúmina aportada por las materias primas empleadas en la fabricación de gres porcelánico, tales como las arcillas caoliníticas, cuarzo y feldespatos, no supera el 15% en peso y por tanto la proporción de mullita es muy limitada. La solución consistente en la incorporación de productos sintéticos como Al_2O_3 resulta inviable desde el punto de vista económico.

Otra de las fases que contribuyen notablemente al refuerzo mecánico de la matriz del gres porcelánico es el cuarzo, polimorfismo de SiO_2 . La presencia de cuarzo en el gres porcelánico se produce como consecuencia de la incorporación de dicha fase en forma de arenas silíceas. Los cristales de cuarzo además aportan excelente propiedades de resistencia al desgaste. Sin embargo, el porcentaje de cuarzo en una composición de porcelánico está limitado por generar problemas de conformado eficiente de piezas, en particular si se trata de grandes formatos.

El empleo de piezas de gran formato requiere de una mejora en la respuesta mecánica de las piezas, en concreto en el módulo de rotura a flexión. El gres porcelánico se encuentra limitado a valores típicamente comprendidos entre 250 y 500 kg/cm^2 , y por tanto, la producción de piezas cerámicas con prestaciones superiores es económicamente inviable. Una solución técnica empleada para generar piezas de gran formato consiste en el aumento del espesor de las piezas, pero obviamente implica un mayor consumo de materias primas, así como un mayor consumo de energía en el procesado y un mayor peso por m^2 del material.

Por tanto, se necesita un nuevo gres porcelánico con propiedades mejoradas, en

especial un gres porcelánico con propiedades mecánicas reforzadas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención presenta las siguientes ventajas respecto a los productos de gres porcelánico presentes en el estado de la técnica:

- presenta una mayor dureza y resistencia
- tiene la posibilidad de reducir el espesor de las piezas de gres porcelánico manteniendo las propiedades mecánicas exigibles a las piezas, lo que permite disminuir el peso de las piezas en aquellas aplicaciones en las que resulte una limitación, en particular en las piezas de grandes dimensiones denominadas piezas de gran formato,
- Los minerales de hierro y magnesio que se emplean son minerales muy abundantes en la naturaleza.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un gres porcelánico que comprende cristales de silicatos seleccionados de la lista que comprende silicatos de magnesio, silicatos de hierro y silicatos de magnesio y hierro, preferentemente silicatos de hierro y magnesio, donde los cristales están homogéneamente distribuidos y tienen un tamaño medio de 20nm a 1000nm, preferiblemente de 50 a 500nm y más preferiblemente de 80 a 200 nm.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención del gres porcelánico tal y como se ha descrito anteriormente que comprende las etapas de:

a) mezclado en medio acuoso de:

i) al menos una arcilla plástica en una proporción de 40% a 70% en

peso,

ii) al menos un mineral de hierro, magnesio o ambos en una proporción de 10% a 40% en peso,

iii) al menos una arena en una proporción de 5% a 30% en peso, y

iv) al menos un feldespato en una proporción de 0,5% a 10% en peso.

b) secado del producto obtenido en la etapa anterior

c) conformado de piezas del producto obtenido en la etapa anterior

d) cocer la mezcla resultante de la etapa anterior

Además, un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del gres porcelánico tal y como se ha descrito anteriormente como pieza de recubrimiento o decorativa para suelos, paredes, fachadas, mobiliario o sanitarios.

Definiciones

Por “gres porcelánico” se entiende un material cerámico duro, vitrificado en toda su masa y muy compacto, que presenta como característica esencial una porosidad baja y cerrada, propiedades mecánicas como resistencia a la rotura y resistencia al desgaste, resistente al ataque químico y prácticamente impermeable. Para su obtención se parte de una composición basada en materias primas naturales como son la arcilla, el cuarzo y el feldespato.

Por el término “cristales de silicatos” se entiende un sólido homogéneo que presenta una estructura interna ordenada de sus partículas reticulares, cuya composición química comprende grupos SiO_x .

Una “arcilla plástica” es una arcilla que forma una masa moldeable cuando se mezcla con agua. Por arcilla se entiende silicatos de aluminios hidratados,

procedentes de la descomposición de minerales de aluminio. De las diferentes variedades de arcillas plásticas se consideran las arcillas tipo caolinita, esmectita e illita.

Por el término “mineral de hierro, magnesio o hierro y magnesio” se entiende una sustancia química sólida formada por procesos biogeoquímicos que tiene una composición química característica (pero variable dentro de unos límites y una estructura atómica ordenada que comprende cationes de hierro, magnesio o hierro y magnesio respectivamente).

Una “arena” o “arena cuarcítica” es un material sedimentario no consolidado presente en la naturaleza con un tamaño de partícula comprendido entre 0,2 μm y 5000 μm comprendida mayoritariamente por partículas cristalinas de SiO_2 , generalmente en su variedad polimórfica de cuarzo.

Por el término “feldespato” se entiende un grupo de minerales de que comprende silicatos de aluminio y de calcio como la anortita, de fórmula general $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, o silicatos de sodio como la albita de fórmula general $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, o silicatos de potasio como el feldespato potásico de fórmula general KAlSi_3O_8 , o mezclas de estas bases.

Por el término “cocer” se entiende someter a un tratamiento térmico que comprende temperaturas elevadas, preferiblemente temperaturas superiores a 500°C.

Por “pieza de recubrimiento o decorativa” se entiende una pieza utilizada en construcción que permite recubrir una superficie, ya sea horizontal o vertical, interior o exterior, recta o curva.

Descripción detallada de la invención

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un gres porcelánico que

comprende cristales de silicatos seleccionados de la lista que comprende silicatos de magnesio, silicatos de hierro o silicatos de magnesio y hierro, preferentemente silicatos de hierro y magnesio, donde los cristales están homogéneamente distribuidos y tienen un tamaño medio de 20nm a 1000nm, preferiblemente de 50nm a 500nm y más preferiblemente de 80nm a 200 nm.

En una realización preferida del gres porcelánico de la invención, los cristales de silicatos pertenecen al grupo mineral olivino. Por “grupo mineral olivino”, también llamado peridoto, se entiende un nesosilicato de magnesio y hierro. El grupo olivino comprende en sus extremos los minerales fayalita (silicato de hierro) y forsterita (silicato de magnesio) así como las composiciones intermedias (silicatos de hierro y magnesio). Estos minerales cristalizan en el grupo cristalino ortorrómbico.

Los cristales de silicatos obtenidos están además caracterizados por encontrarse de manera abundante y con una buena dispersión en la matriz vítrea del gres porcelánico. Estos cristales producen un refuerzo mecánico del gres porcelánico. La distribución y dispersión de dichas fases cristalinas permite un reforzamiento de la matriz vítrea y contribuye a los mecanismos de deflexión de grieta. Estas fases se consiguen empleando materias primas con un contenido importante en cationes de hierro y magnesio. En los productos de gres porcelánico del estado de la técnica estos cationes se evitan porque generan coeficientes de dilatación elevados, que dificultan el correcto acoplamiento de los esmaltes sobre dichas piezas e impiden el esmaltado de las piezas. Sin embargo, la dimensión submicrónica y en particular la dimensión nanométrica de las cristalizaciones de las fases desarrolladas en la presente invención permite mantener el coeficiente de dilatación del gres porcelánico resultante en valores estándar para su producción. Por lo tanto, las fases nanométricas permiten no solo reforzar mecánicamente sino también mantener los coeficientes de dilatación en valores adecuados para el esmaltado de las piezas. Así, los materiales de la presente invención presentan una ventaja frente a aquellos que se encuentran en el estado de la técnica debido a un efecto de reforzamiento mecánico.

En otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el gres porcelánico además comprende cristales de cuarzo, donde los cristales de cuarzo tienen un tamaño medio de 0,5 μm a 100 μm , preferiblemente de 1 μm a 40 μm y más preferiblemente de 2 μm a 20 μm . Los granos de cuarzo están caracterizados por presentar bordes con formas redondeadas que indican una disolución parcial en la fase vítrea y una buena integración en la misma. Estos cristales actúan favorablemente desde el punto de vista mecánico, pues refuerzan la matriz vítrea por diferencias en coeficientes de dilatación.

Así, el gres porcelánico de la presente invención comprende cristalizaciones correspondientes a fases cristalinas de cuarzo y fases cristalinas tipo olivino.

En otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el gres porcelánico además comprende cristales de indialita en una proporción menor al 10%, preferiblemente menor al 5% y más preferiblemente menor a 2%. Por "indialita" se entiende un ciclosilicato de aluminio y hierro y magnesio, que es un polimorfo a alta temperatura de la cordierita. Los ciclosilicatos son silicatos que tienen tetraedros enlazados, con una ratio Si:O 1:3. Su formación en una porcelana produce cristales de tamaño microcristalino, reduce las propiedades mecánicas del gres porcelánico y disminuye notablemente el coeficiente térmico de expansión.

En otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, la proporción de Mg, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al peso total, es de 8% a 22%, preferiblemente de 10% a 20% y más preferiblemente de 12% a 16%

En otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, la proporción de Fe, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al peso total, es de 2% a 15%, preferiblemente de 3% a 10% y más preferiblemente de 4% a 6%

En otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el gres porcelánico además comprende unas proporciones de Si, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al total, es de un 40% a 70%, preferiblemente de 45% a 62% y más preferiblemente de 50% a 56%.

En otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el gres porcelánico además comprende unas proporciones de Al, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al total, es de un 5% a 22%, preferiblemente de 8% a 20% y más preferiblemente de 12% a 18%.

En otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el gres porcelánico además comprende Na, K y Ca en proporciones inferiores a 5% expresadas en porcentaje en peso de los respectivos óxidos equivalente respecto al peso total.

En otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el gres porcelánico además comprende otros compuestos minoritarios en una proporción inferior al 1% en peso respecto del total de la composición.

La presente invención permite adaptar la formulación para el desarrollo de composiciones de gres porcelánico con diferentes coeficientes de dilatación y diferentes temperaturas de sinterización.

Otras cristalizaciones que se pueden incorporar en el gres porcelánico son cristales de circón, corindón, espinelas, granates. El efecto de estas otras cristalizaciones está relacionado principalmente con la modificación cromática del gres porcelánico de la presente invención. Los procedimientos de modificación cromática del gres porcelánico mediante partículas cristalizadas compatibles con la fase vítrea del gres porcelánico están sobradamente descritos en el estado de la técnica.

En otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, la

densidad del gres porcelánico es de al menos $2,4 \text{ g/cm}^3$, preferente al menos $2,5 \text{ g/cm}^3$.

Asimismo, los materiales sinterizados presentan porosidad cerrada y un coeficiente de adsorción de agua inferior a 0,5%. El coeficiente de expansión térmica en el intervalo $50\text{-}300^\circ\text{C}$ es inferior a $70 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$, preferentemente inferior a $60 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$. El coeficiente de dilatación se mantiene en valores adecuados debido a la naturaleza y tamaño de las fases formadas. Además tal y como se ha indicado previamente, los productos de gres porcelánico de la presente invención presentan una buena resistencia mecánica, con módulos de resistencia mecánica a la flexión de al menos 800 kg/cm^2 y preferentemente de al menos 1000 kg/cm^2 . La resistencia mecánica al impacto determinada por medio del coeficiente de restitución mediante la norma ISO 10545-5:1996 en las muestras de gres porcelánico de la presente invención alcanza valores de 0,80 y preferentemente de 0,85 que resultan ventajosos frente a los coeficientes de restitución para los materiales de gres porcelánico en el estado de la técnica, que son inferiores a 0,70. Un mayor coeficiente de restitución implica una mayor resistencia al impacto.

En otra realización preferida de la presente invención, el gres porcelánico además comprende una capa de engobe. Por “engobe” se entiende una capa que recubre la cara vista de la pieza de gres porcelánico, preferiblemente compuesta de arcillas claras, y que tiene como fin hacer opaca y blanquear la superficie del gres porcelánico, solventando así las limitaciones que pueda producirse por la coloración en superficie del gres porcelánico de la presente invención.

En otra realización preferida de la presente invención, el gres porcelánico además comprende una capa de esmalte. Por “esmalte” se entiende un material vítreo que se aplica para adornar y colorear la pieza de gres porcelánico. El esmalte es el resultado de la fusión de cristal en polvo a través de un proceso de calentamiento. En el proceso de esmaltado el soporte se recubre por una capa de esmalte que puede estar decorada con pigmentos cerámicos. Esta capa de

esmalte se puede aplicar sobre superficies de gres porcelánico previamente recubiertas o no por una capa de engobe. Esto elimina las limitaciones que podían derivarse del color de las piezas para los procesos de decoración en superficie.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención del gres porcelánico tal y como se ha descrito anteriormente que comprende las etapas de:

a) mezclado en medio acuoso de:

- i) al menos una arcilla plástica en una proporción de 40% a 70% en peso,
- ii) al menos un mineral de hierro, magnesio o ambos en una proporción de 10% a 40% en peso,
- iii) al menos una arena en una proporción de 5% a 30% en peso, y
- iv) al menos un feldespato en una proporción de 0,5% a 10% en peso.

b) secado del producto obtenido en la etapa anterior

c) conformado de piezas del producto obtenido en la etapa anterior

d) cocer la mezcla resultante de la etapa anterior

En una realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, la arcilla plástica comprende filosilicatos. Dentro de las arcillas plásticas se pueden distinguir dos tipologías de arcillas para la producción de gres porcelánico: arcillas para pastas blancas y arcillas para pastas rojas. Las arcillas para pastas blancas son minerales arcillosos asociados a los tipos de *ball clay* o *China clay*, de naturaleza illítico-caolinítica o caolinítica. Las arcillas para pastas blancas están

caracterizadas por la aportación de alúmina de la composición y por poseer un bajo contenido en cationes de hierro. Las arcillas para pastas rojas son minerales arcillosos de naturaleza illítico-clorita o illítico-caolinita. Las arcillas para pastas rojas poseen contenidos importantes de cationes de hierro que les confieren el característico color rojizo. Los filosilicatos son preferiblemente de naturaleza illítico-caolinitica o caolinitica.o illítico-clorita.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, la arena o arena cuarcítica comprende partículas cristalinas de cuarzo. El cuarzo es un mineral compuesto de dióxido de silicio conocido como sílice, SiO_2 , ampliamente descrito y conocido en el estado de la técnica y que posee una dureza elevada.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, el feldespato comprende un grupo de minerales tectosilicatos que se encuentran constituidos fundamentalmente por rocas de tipo ígneo.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, el mineral de hierro, magnesio o ambos es un nesosilicato, preferiblemente del grupo olivino. Dichos minerales de hierro y magnesio son preferiblemente de origen magmático. Estos minerales forman parte de dunitas y peridotitas, o se asocian a fases de tipo piroxenos y cromitas. Además son el componente mineral principal en gabros, basaltos y kimberlitas. Así mismo puede estar en combinación entre otros con silicatos como cloritas, talcos y brucitas.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, la proporción de Mg, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al peso total es de 8% a 22%, preferiblemente de 10% a 20% y más preferiblemente de 12% a 16%

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, la proporción de Fe, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente

respecto al peso total es de 2% a 15%, preferiblemente de 3% a 10% y más preferiblemente de 4% a 6%

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, la proporción de Si, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al total, es de un 40% a 70%, preferiblemente de 45% a 62% y más preferiblemente de 50% a 56%.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, la proporción de Al, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al total, es de un 5% a 22%, preferiblemente de 8% a 20% y más preferiblemente de 12% a 18%.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, las proporciones de Na, K y Ca expresadas en porcentaje en peso de los respectivos óxidos equivalente respecto al peso total inferiores a 5%.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (a1) posterior a (a) y anterior a (b) de adición de al menos un aditivo, donde el aditivo se selecciona de la lista que comprende defloculantes, dispersantes, antiespumantes, bactericidas, aglomerantes, plastificantes y ceras. Un “defloculante” es una sustancia química que evita la agregación de partículas sólidas en una dispersión coloidal, como por ejemplo el silicato sódico. Un “dispersante” es un aditivo que se utiliza para lograr que un soluto tenga distribución y dispersión en un disolvente, como por ejemplo tripolifosfato, pirofosfato tetrasódico, poliacrilato amónico y poliacrilato sódico. Un “antiespumante” es una sustancia que reduce la tensión superficial de la suspensión y previene la aparición de espumas durante el mezclado, como por ejemplo un poliéster de siloxano. Un “bactericida” es una sustancia que impide la proliferación de bacterias en la preparación del gres porcelánico. Ejemplos de sustancias bactericidas adecuadas son las aminas cuaternarias. Un

“aglomerante” es una sustancia química que tiene la capacidad de aglomerar o unir fragmentos o partículas, como por ejemplo emulsiones acrílicas suspendidas en agua, látex acrílico de estireno, un polivinilalcohol o un polímero de metilcelulosa. Un “plastificante” es una sustancia de tipo resina o polimérica que confiere plasticidad a la masa cerámica en verde, en particular bajo deformación por presión, como por ejemplo el polietileno glicol. Una cera es un compuesto químico orgánico maleable. Las ceras sintéticas comprenden alcanos de elevado peso molecular, como las parafinas. Las ceras naturales son ésteres de ácidos grasos con alcoholes de peso molecular elevado, como por ejemplo cera de abeja. Aglomerantes, plastificantes y ceras se utilizan especialmente cuando el procedimiento comprende una etapa de extrudido.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (a2) anterior a (b) de homogeneización por molienda o dispersión del producto obtenido en la etapa anterior. Para la preparación de la suspensión cerámica o barbotina que permite homogeneizar la composición se pueden emplear sistemas habituales de la industria cerámica, como son molienda o dispersión. El tamaño promedio de partícula de la barbotina de homogeneización de las materias primas de gres porcelánico de la presente composición será tal que el d90 (diámetro equivalente promedio al 90% de la distribución) sea inferior a 100 μm .

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, el secado se lleva a cabo por atomizado.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, la etapa de conformado de piezas se lleva a cabo por prensado uniaxial, prensado isostático, o extrudido de cuerpos cerámicos en verde. La mezcla homogénea de materias primas se seca mediante procesos de atomizado para obtener una distribución de aglomerados adecuada para el conformado de piezas mediante procesos convencionales como pueden ser entre otros el prensado uniaxial o el prensado isoestático. Adicionalmente, mediante la incorporación de una

proporción adecuada de agua que se encuentre por encima del límite sólido de la formulación referida de la presente invención se puede conformar mediante extrudido de cuerpos cerámicos en verde.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (c1) posterior a (c) y anterior a (d) de aplicación del engobe.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (c2) anterior a (d) de esmaltado del producto resultante de la etapa anterior. Este esmaltado puede efectuarse sobre la pieza de gres porcelánico con o sin engobe. El proceso de esmaltado de las piezas con una capa de esmalte cerámico confiere a la baldosa cerámica propiedades técnicas y estéticas tales como: impermeabilidad, fácil limpieza, brillo, textura superficial, resistencia mecánica y química, así como amplias posibilidades de decoración.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, la cocción de la etapa (d) se lleva a cabo en ciclo industrial, preferentemente en monococción en un horno monoestrato de gas de cocción rápida. Preferentemente, la temperatura de la cocción de la etapa (d) está comprendida entre 980°C y 1280°C, aún más preferentemente entre 1100°C y 1200°C.

Las proporciones y el rango de temperatura se ajustan en función del contenido de cationes alcalino y alcalino-terreo de la composición. La modificación de la composición del gres porcelánico de la presente invención en función de las proporciones de componentes empleados representa así una ventaja ya que permite ajustar el rango de temperaturas en el que se obtienen materiales densificados. Este procedimiento resulta ventajoso dado que permite la obtención de productos cerámicos en procesos con diferentes temperaturas de cocción. Una ventaja adicional del procedimiento es que permite adaptarse a la disponibilidad de diferentes materias primas locales, limitando la dependencia con

materias primas importadas.

En otra realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, la cocción de la etapa (d) comprende ciclos rápidos de sinterización con tiempos de residencia a la máxima temperatura de los ciclos de entre 1 y 30 minutos, preferente entre 2 y 20 minutos y aún más preferentemente entre 3 y 10 minutos. Excelentes resultados se han obtenido cuando el tiempo de residencia a la máxima temperatura es de 6 minutos. Por "ciclo de sinterización" se entiende al ciclo térmico que se somete la formulación para que se formen las fases necesarias del gres porcelánico. El "tiempo de residencia a la máxima temperatura" es el tiempo que está la formulación sometida a la temperatura máxima del ciclo. Esta temperatura máxima está comprendida entre 980°C y 1280°C, preferiblemente entre 1100°C y 1200°C. El tiempo total del ciclo térmico de cocción tiene una duración de entre 30 y 100 minutos, preferiblemente entre 40 y 80 minutos y aún más preferiblemente entre 45 y 60 minutos. La cocción se lleva a cabo preferiblemente bajo atmósfera oxidante.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del gres porcelánico tal y como se ha descrito anteriormente como pieza de recubrimiento o decorativa en suelos, paredes, fachadas, mobiliario, sanitarios. Debido a la gran resistencia mecánica de los productos de gres porcelánico de la invención, en una realización preferida del tercer aspecto de la presente invención, la pieza es de gran formato. El término "gran formato" en el contexto de la invención significa formatos con superficies superiores a 0,20 m², preferiblemente formatos superiores a 0,30 m².

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente

invención.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

FIG. 1. Difractograma de Rayos X en polvo de la muestra del ejemplo 1. C: Cuarzo, F: Forsterita, E: Esteatita, M: Mullita, H: Hercinita; I: Intensidad; A: Ángulo 2θ (grados).

FIG. 2. Difractograma de Rayos X en polvo de la muestra del ejemplo 3. C: Cuarzo, F: Forsterita, E: Esteatita, M: Mullita, H: Hercinita; I: Intensidad; A: Ángulo 2θ (grados)

FIG. 3. Micrografía de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la superficie pulida y atacada químicamente con ácido fluorhídrico correspondiente a la muestra del ejemplo 1.

FIG. 4. Micrografía de SEM de la superficie pulida y atacada químicamente correspondiente a la muestra del ejemplo 1. Detalle de las fases cristalinas submicrónicas.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Formulación y procedimiento de obtención de un azulejo de gres porcelánico con propiedades mecánicas reforzadas.

Se empleó la siguiente formulación de materias primas en porcentajes en peso respecto al peso total:

- 25% de caolinita (arcilla)
- 22% de illita (arcilla)
- 31% de dunita (silicato de hierro y magnesio)

- 20% de cuarzo (arena)
- 2% de feldespato.

La composición expresada en porcentaje en óxido equivalente respecto al total es:

- 55% de equivalente SiO_2
- 15% de equivalente Al_2O_3
- 13% de equivalente MgO
- 5% de equivalente Fe_2O_3
- 1,9% de equivalente K_2O y
- 8% equivalente pérdidas por calcinación como por ejemplo agua y carbonatos.
- 2,1% de equivalente de otros componentes minoritarios, TiO_2 , CaO , BaO , P_2O_5 y Na_2O en una concentración menor al 1% cada uno.

La formulación anterior se homogeneizó en medio acuoso en una concentración del 60% en peso de contenido en sólidos. A dicha mezcla se añadió 0,2% en peso de un dispersante tipo tripolifosfato sódico y 0,05% en peso de un agente conservante tipo Adicide. La mezcla se homogeneizó mediante molienda en molino de bolas de alúmina para constituir una suspensión estable. La molienda realizada permite tener una mezcla de materias primas con un tamaño tal que el residuo de la barbotina al pasar por un tamiz de 63 μm sea inferior al 3% en peso. Esta suspensión se secó por atomización para obtener un aglomerado con una distribución de tamaños entre 100-600 μm . La humedad residual de los aglomerados atomizados se encontraba en un intervalo de 4-7% en peso. Los aglomerados se conformaron en un azulejo mediante el empleo de una prensa uniaxial que utilizó una presión de prensado de 250 kg/cm^2 . Los azulejos prensados en verde fueron secados en una estufa para la eliminación de la humedad correspondiente. El azulejo seco se trató térmicamente a una temperatura de 1140°C en atmósfera oxidante en un horno monostrato de cocción rápida en un ciclo de 50 minutos de duración. El tiempo de mantenimiento a la máxima temperatura fue de 6

minutos. Como resultado se obtuvo un soporte de gres porcelánico con las siguientes propiedades físicas:

densidad	2,59 g/cm ³
coeficiente de dilatación térmica (50-300°C)	69x10 ⁻⁷ °C ⁻¹
Módulo de resistencia mecánica a la flexión	950 kg/cm ²
Coeficiente de restitución	0,88

El gres porcelánico está asimismo caracterizado por presentar las siguientes fases cristalinas identificadas por Difracción de Rayos X (XRD) (Fig. 1):

Fases procedentes de las materias primas:

- partículas cristalinas de cuarzo, SiO₂ con *International Centre Difracción Data Number* (ICDD No.) 019-1045,

Fases formadas durante el proceso de sinterización:

- Esteatita, MgSiO₃ ICDD No. 019-0768,
- Forsterita, Mg₂SiO₄ ICDD No. 034-0189,
- Mullita, 2Al₂O₃.SiO₂ ICDD No.074-2419
- Hercinita, FeAl₂O₄ ICDD No. 034-0192

Estas partículas están caracterizadas por presentar un tamaño de grano inferior a 500 nm y estar dispersas en la matriz vítrea para formar la microestructura del gres porcelánico reforzada por la presencia de fases cristalinas submicrónicas. Estas estructuras se pueden apreciar en las figuras 3 y 4.

Ejemplo 2. Formulación y procedimiento de obtención de un azulejo de gres porcelánico con propiedades mecánicas reforzadas.

Se empleó la misma formulación que en el ejemplo 1 y el mismo secado y conformado. Sin embargo, el azulejo seco se trató térmicamente a una temperatura de 1160°C en atmósfera oxidante en un horno monoestrato de cocción rápida en un ciclo de 50 minutos de duración. El tiempo de mantenimiento a la máxima temperatura fue de 6 minutos. Como resultado se obtuvo un soporte de gres porcelánico con las siguientes propiedades físicas:

densidad	2,59 g/cm ³
coeficiente de dilatación térmica (50-300°C)	69x10 ⁻⁷ °C ⁻¹
Módulo de resistencia mecánica a la flexión	1070 kg/cm ²
Coeficiente de restitución	0,88

Por XRD se detectan las mismas fases cristalinas que las citadas en el ejemplo 1.

Ejemplo 3. Formulación y procedimiento de obtención de un azulejo de gres porcelánico con propiedades mecánicas reforzadas.

Se empleó la siguiente formulación de materias primas en porcentajes en peso respecto al total:

- 32% de caolinita (arcilla),
- 17% de illita (arcilla),
- 33% de dunita (silicato de hierro y magnesio),
- 15% de cuarzo (arena),
- 3% de feldespato.

La composición expresada en porcentaje en óxido equivalente respecto al total es:

- 53% de equivalente SiO₂
- 17,5% de equivalente Al₂O₃

- 12,5% de equivalente MgO
- 4,2% de equivalente Fe_2O_3
- 1,5% de equivalente K_2O y
- 9,7% equivalente pérdidas por calcinación como por ejemplo agua y carbonatos.
- 1,6% de equivalente de otros componentes minoritarios, TiO_2 , CaO , BaO , P_2O_5 y Na_2O en una concentración menor al 1% cada uno.

El material de gres porcelánico se procesó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 (temperatura máxima 1140°C). Como resultado se obtuvo un soporte de gres porcelánico con las siguientes propiedades físicas:

densidad	2,52 g/cm ³
coeficiente de dilatación térmica (50-300°C)	50x10 ⁻⁷ °C ⁻¹
Módulo de resistencia mecánica a la flexión	1080 kg/cm ²
Coeficiente de restitución	0,86

El gres porcelánico está asimismo caracterizado por presentar las siguientes fases cristalinas identificadas por Difracción de Rayos X (XRD) (Fig. 2):

Fases procedentes de las materias primas:

- partículas cristalinas de cuarzo, SiO_2 con International Centre Difracción Data Number (ICDD No.) 019-1045,

Fases formadas durante el proceso de sinterización:

- Esteatita, MgSiO_3 ICDD No. 019-0768,
- Forsterita, Mg_2SiO_4 ICDD No. 034-0189,
- Mullita, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ICDD No. 074-2419
- Hercinita, FeAl_2O_4 ICDD No. 034-0192

Estas partículas están caracterizadas por presentar un tamaño de grano inferior a 500 nm con un número importante de partículas cristalinas con tamaños inferiores a 200 nm.

Ejemplo 4. Formulación y procedimiento de obtención de un azulejo de gres porcelánico con propiedades mecánicas reforzadas.

Se empleó la siguiente formulación de materias primas en porcentajes en peso respecto al total:

- 22% de caolinita (arcilla),
- 16% de illita (arcilla),
- 25% de dunita (silicato de magnesio y hierro),
- 16% de clorita (silicato de magnesio y hierro),
- 20% de cuarzo (arena)
- 1% de feldespato.

La composición expresada en porcentaje en óxido equivalente respecto al total es:

- 53,5% de equivalente SiO_2
- 17,5% de equivalente Al_2O_3
- 12,5% de equivalente MgO
- 4,5% de equivalente Fe_2O_3
- 1,6% de equivalente K_2O y
- 8,7% equivalente pérdidas por calcinación como por ejemplo agua y carbonatos.
- 2,7% de equivalente de otros componentes minoritarios, TiO_2 , CaO , BaO , P_2O_5 y Na_2O en una concentración menor al 1% cada uno.

El material de gres porcelánico se procesó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 (temperatura máxima 1140°C). Como resultado se obtuvo un soporte de gres porcelánico con las siguientes propiedades físicas:

densidad	2,42 g/cm ³
coeficiente de dilatación térmica (50-300°C)	55x10 ⁻⁷ °C ⁻¹
Módulo de resistencia mecánica a la flexión	820 kg/cm ²
Coeficiente de restitución	0,82

El gres porcelánico está asimismo caracterizado por presentar las siguientes fases cristalinas identificadas por Difracción de Rayos X (XRD):

Fases procedentes de las materias primas:

- partículas cristalinas de cuarzo, SiO₂ con International Centre Difracción Data Number (ICDD No.) 019-1045,

Fases formadas durante el proceso de sinterización:

- Esteatita, MgSiO₃ ICDD No. 019-0768,
- Forsterita, Mg₂SiO₄ ICDD No. 034-0189,
- Mullita, 2Al₂O₃.SiO₂ ICDD No. 074-2419
- Hercinita, FeAl₂O₄ ICDD No. 034-0192

REIVINDICACIONES

- 1.- Gres porcelánico que comprende cristales de silicatos seleccionados de la lista que comprende silicatos de magnesio, silicatos de hierro y silicatos de magnesio y hierro, donde los cristales están homogéneamente distribuidos y tienen un tamaño medio de 20 nm a 1000 nm, preferiblemente de 50 a 500 nm.
- 2.- El gres porcelánico según la reivindicación anterior donde los cristales de silicatos pertenecen al grupo mineral olivino.
- 3.- El gres porcelánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende cristales de cuarzo, donde los cristales de cuarzo tienen un tamaño medio de 0,5 μm a 100 μm , preferiblemente de 1 μm a 40 μm .
- 4.- El gres porcelánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende cristales de indialita en una proporción menor al 10%, preferiblemente menor al 5%.
- 5.- El gres porcelánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la proporción de Mg, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al peso total es de 8% a 22%, preferiblemente de 10% a 20%.
- 6.- El gres porcelánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la proporción de Fe, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al peso total es de 2% a 15%, preferiblemente de 3% a 10%.
- 7.- El gres porcelánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende unas proporciones de un 40% a 70% de Si y un 5% a 22 % de Al, expresadas en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al total.
- 8.- El gres porcelánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende Na,

K y Ca en proporciones inferiores a 5% expresadas en porcentaje en peso de los respectivos óxidos equivalente respecto al peso total.

9.- El gres porcelánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende otros compuestos minoritarios en una proporción inferior al 1% en peso respecto del total de la composición.

10.- El gres porcelánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la densidad es de al menos $2,4 \text{ g/cm}^3$.

11.- El gres porcelánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende una capa de engobe.

12.- El gres porcelánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende una capa de esmalte.

13.- Procedimiento de obtención del gres porcelánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de:

a) mezclado en medio acuoso de:

- i) al menos una arcilla plástica en una proporción de 40% a 70% en peso,
- ii) al menos un mineral de hierro, magnesio o ambos en una proporción de 10% a 40% en peso,
- iii) al menos una arena en una proporción de 5% a 30% en peso, y
- iv) al menos un feldespato en una proporción de 0,5% a 10% en peso.

b) secado del producto obtenido en la etapa anterior

c) conformado de piezas del producto obtenido en la etapa anterior

d) cocer la mezcla resultante de la etapa anterior

14.- El procedimiento de obtención según la reivindicación anterior donde la arcilla plástica comprende filosilicatos.

15.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 14, donde la arena comprende partículas cristalinas de cuarzo

16.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 15, donde el feldespato comprende un grupo de minerales tectosilicatos que se encuentran constituidos fundamentalmente por rocas de tipo ígneo.

17.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 16, donde el mineral de hierro, magnesio o ambos es un nesosilicato, preferiblemente del grupo olivino.

18.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 17 donde la proporción de Mg, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al peso total es de 8% a 22%, preferiblemente de 10% a 20%.

19.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 18 donde la proporción de Fe, expresada en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al peso total es de 2% a 15%, preferiblemente de 3% a 10%.

20.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 19 donde las proporciones de un 40% a 70% de Si y un 5% a 22 % de Al, expresadas en porcentaje en peso del óxido equivalente respecto al total.

21.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 20 donde las proporciones de Na, K y Ca expresadas en porcentaje en peso

de los respectivos óxidos equivalente respecto al peso total inferiores a 5%.

22.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 21, que comprende una etapa (a1) posterior a (a) y anterior a (b) de adición de al menos un aditivo, donde el aditivo se selecciona de la lista que comprende defloculantes, dispersantes, antiespumantes, y bactericidas.

23.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 22, que comprende una etapa (a2) anterior a (b) de homogeneización por molienda o dispersión del producto obtenido en la etapa anterior.

24.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 23 donde el secado se lleva a cabo por atomizado.

25.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la etapa de conformado de piezas se lleva a cabo por prensado uniaxial, prensado isostático, o extrudido de cuerpos cerámicos en verde.

26.- El procedimiento de obtención según la reivindicación anterior que comprende una etapa (c1) posterior a (c) y anterior a (d) de aplicación del engobe.

27. El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 25 a 26 que comprende una etapa (c2) anterior a (d) de esmaltado del producto resultante de la etapa anterior.

28.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 27 donde la cocción de la etapa (d) se lleva a cabo en ciclo industrial, preferentemente en monococción en un horno monoestrato de gas de cocción rápida.

29.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de

13 a 28, donde la temperatura de la cocción de la etapa (d) está comprendida entre 980°C y 1280°C, preferiblemente entre 1100°C y 1200°C

30.- El procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 29, donde la cocción de la etapa (d) comprende ciclos rápidos de sinterización con tiempos de residencia a la máxima temperatura de los ciclos entre 1 y 30 minutos, preferente entre 2 y 20 minutos.

31.- El uso del gres porcelánico según las reivindicaciones de 1 a 12 como pieza de recubrimiento o decorativa en suelos, paredes, fachadas, mobiliario, sanitarios.

32.- El uso según la reivindicación anterior donde la pieza es de gran formato.

FIG. 1

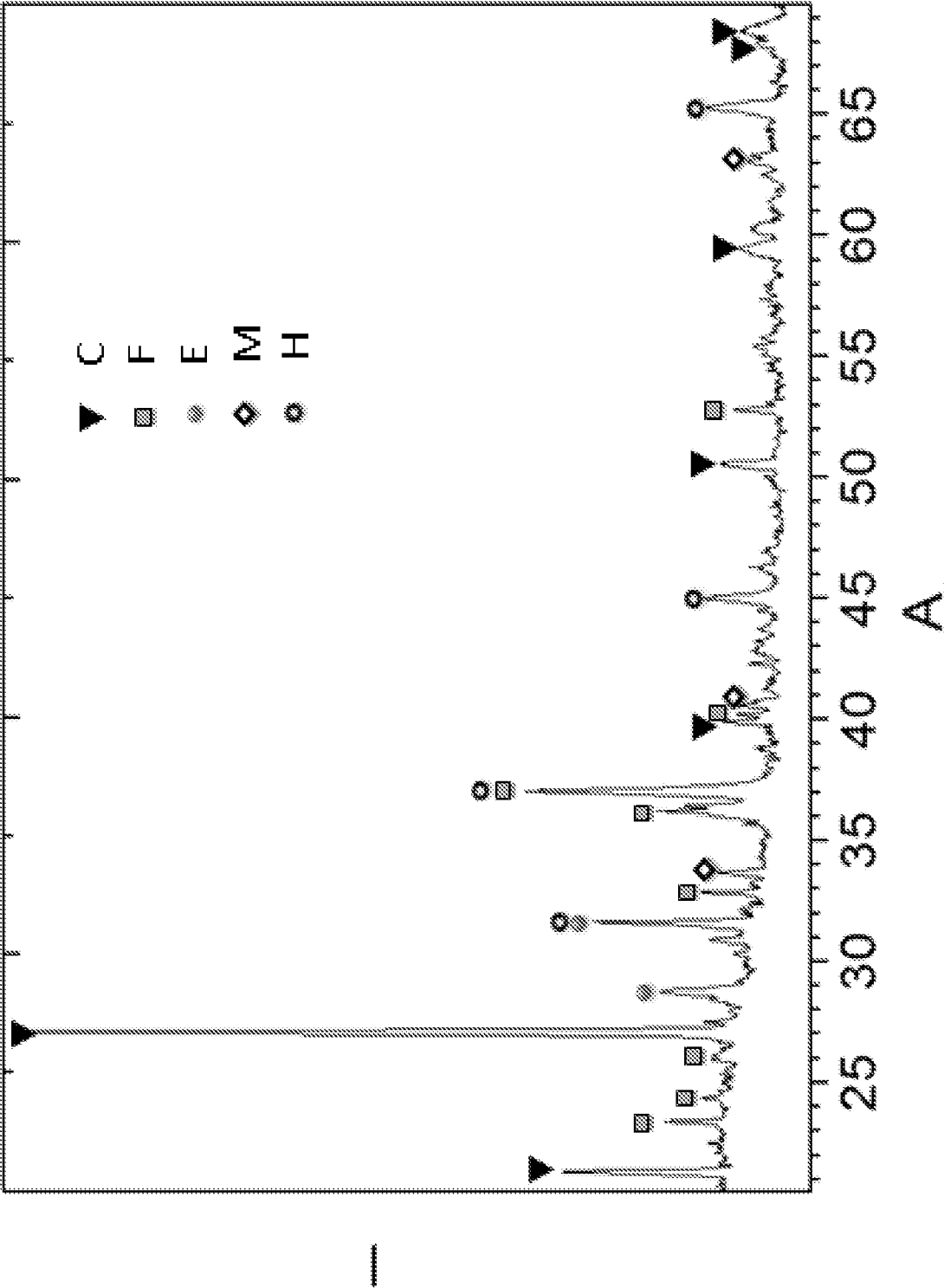


FIG. 2

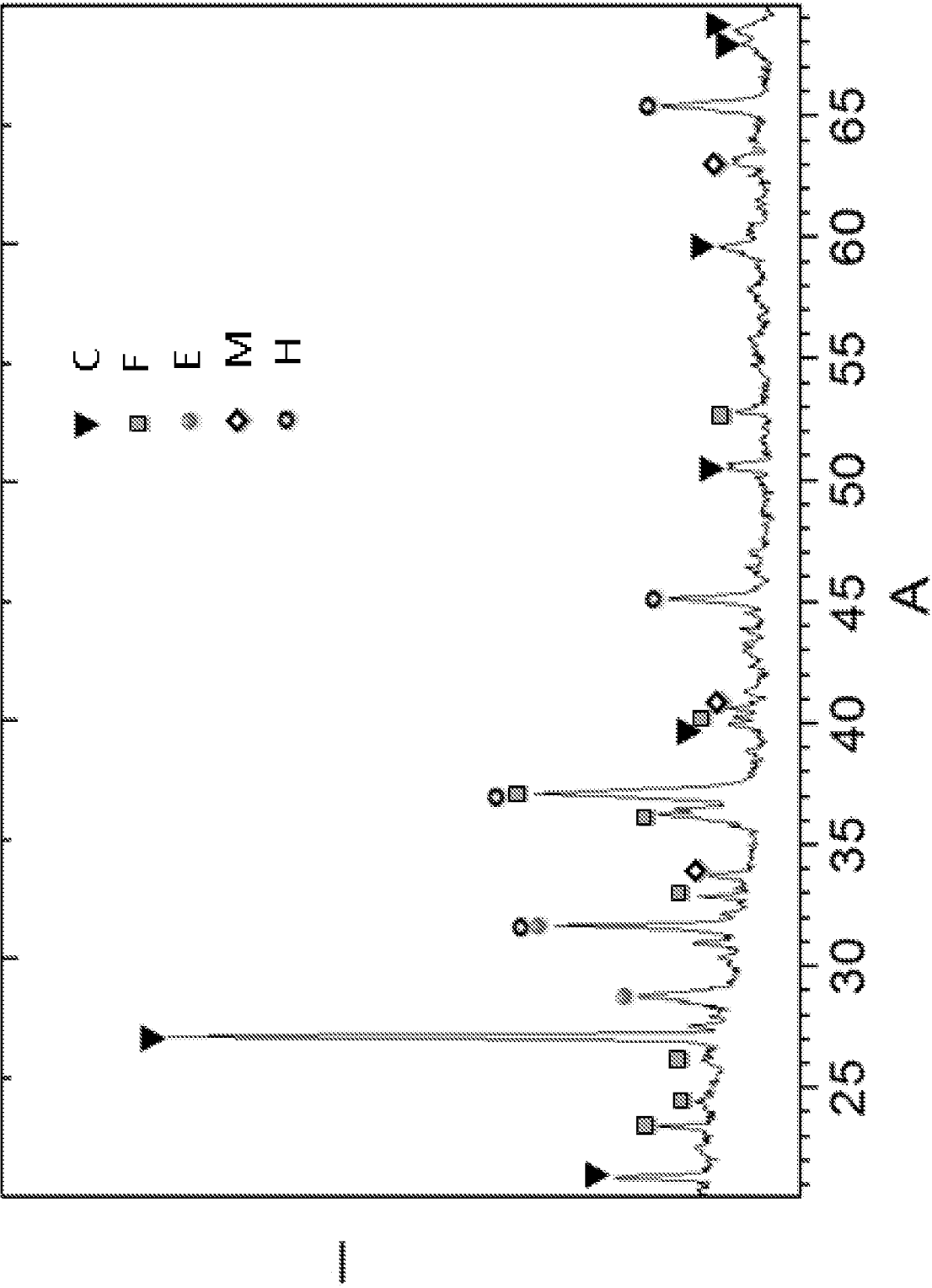
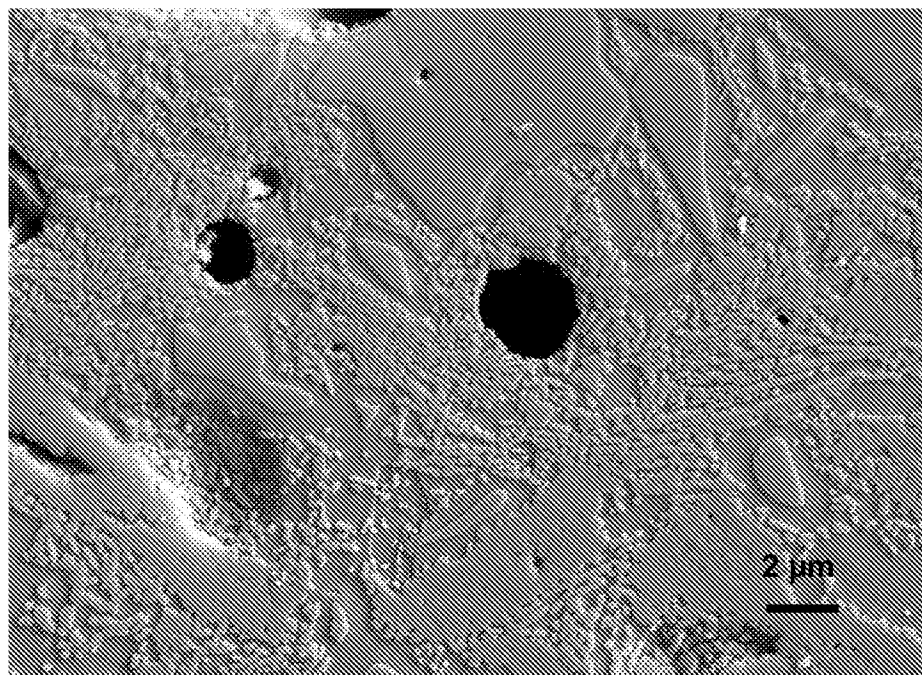
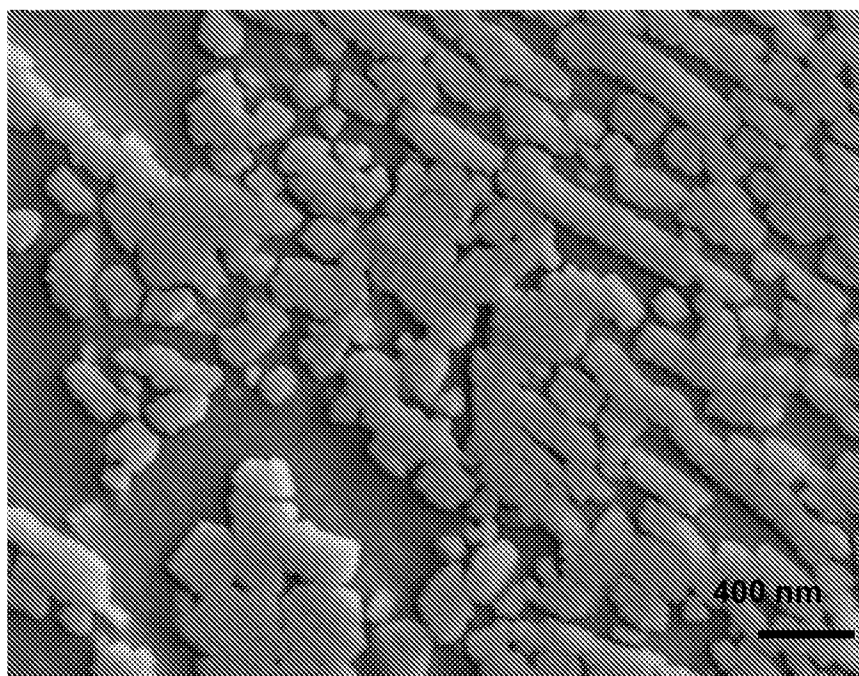


FIG. 3**FIG. 4**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FURLANI et al. Preparation and characterization of sintered ceramics made with spent foundry olivine sand and clay. Ceramics International, 2012, Vol. 38, pages 2619 a 2625, pág. 2621	1-32
A	DÍAZ et al. Porcelain stoneware obtained from the residuak muds of serpentinite raw materials. Journal of the European Ceramic Society, 2007, Vol.27, pages 2341 a 2345, pág. 2342	1-32
A	TASKIRAN et al. A new porcelainised stoneware material based on anorthite. Journal of the European Ceramic Society, 2005, Vol. 25, pág. 293 a 300, fig.2	1-32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18/12/2013

Date of mailing of the international search report
(19/12/2013)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
A. Rua Aguete

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3498518

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070667

C (continuation).			DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.	
A	DONDI et al. The Influence of Magnesium Silicates on Technological Behaviour of Porcelain Stoneware Tiles. Key Engineering Materials, 2002, Vols. 206 a 213, pages 1795 a 1798, table 1			1-32	
A	MARTÍN- MÁRQUEZ et al. Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware. Journal of the European Ceramic Society, 2010, Vol 30, pages 3063 a 3069, tabla1			1-32	
A	DE 19758578 A1 (CERAM TEC AG) 11.11.99, column 2, lines 25 - 57; column 3, lines 18 - 27			1-32	
A	ZANELLI et al. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, pages 3251 a 3260			1-32	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070667

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19758578 A1	11.11.1999	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070667

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B33/13 (2006.01)

C04B33/34 (2006.01)

C04B41/87 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070667

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	FURLANI et al. Preparation and characterization of sintered ceramics made with spent foundry olivine sand and clay. Ceramics International , 2012, Vol. 38, páginas 2619 a 2625, pág. 2621	1-32
A	DÍAZ et al. Porcelain stoneware obtained from the residuak muds of serpentinite raw materials. Journal of the European Ceramic Society, 2007, Vol.27, páginas 2341 a 2345, pág. 2342	1-32
A	TASKIRAN et al. A new porcelainised stoneware material based on anorthite. Journal of the European Ceramic Society, 2005, Vol. 25, pág. 293 a 300, fig.2	1-32

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
18/12/2013

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
19 de diciembre de 2013 (19/12/2013)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
A. Rua Aguete
Nº de teléfono 91 3498518

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070667

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	DONDI et al. The Influence of Magnesium Silicates on Technological Behaviour of Porcelain Stoneware Tiles. Key Engineering Materials, 2002, Vols. 206 a 213, páginas 1795 a 1798, tabla 1	1-32
A	MARTÍN- MÁRQUEZ et al. Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware. Journal of the European Ceramic Society, 2010, Vol 30, páginas 3063 a 3069, tabla1	1-32
A	DE 19758578 A1 (CERAM TEC AG) 11.11.99, columna 2, líneas 25 - 57; columna 3, líneas 18 - 27	1-32
A	ZANELLI et al. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, páginas 3251 a 3260	1-32

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070667

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
DE 19758578 A1	11.11.1999	NINGUNO	

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C04B33/13 (2006.01)

C04B33/34 (2006.01)

C04B41/87 (2006.01)