



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 345 648**

② Número de solicitud: 200900844

⑤ Int. Cl.:
C04B 35/20 (2006.01)
C04B 35/16 (2006.01)
C01B 33/22 (2006.01)
C03C 10/00 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **27.03.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2010**

Fecha de la concesión: **11.07.2011**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **21.07.2011**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
21.07.2011

⑰ Titular/es: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 50 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad de Sevilla y (Titular al 25 %)
Universidad de Almería (Titular al 25 %)

⑱ Inventor/es: **Sánchez Soto, Pedro José;**
Ruiz Conde, Antonio;
Bono Barrón, Rafael;
Raigón Pichardo, Manuela y
Garzón Garzón, Eduardo

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉑ Título: **Procedimiento de obtención de un material cerámico de forsterita.**

㉓ Resumen:

Procedimiento de obtención de un material cerámico de forsterita.

Procedimiento de obtención de un material cerámico a partir de un silicato laminar hidroxilado, preferiblemente talco, que comprende: mezclar una suspensión acuosa de silicato laminar hidroxilado con óxido de magnesio; secar la suspensión obtenida anteriormente a una temperatura de hasta 350°C; y tratar térmicamente el producto secado a una temperatura de hasta 1600°C. Además, la invención se refiere a un material cerámico obtenible por el procedimiento descrito que comprende forsterita en una proporción de entre un 70% y un 95% en peso del material cerámico, y a sus aplicaciones como material refractario o como material electrocerámico.

ES 2 345 648 B1

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

ES 2 345 648 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de un material cerámico de forsterita.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material cerámico a partir de un silicato laminar hidroxilado, preferiblemente talco. Además, la invención se refiere al material obtenido y a sus aplicaciones como material cerámico refractario o electrocerámico.

Estado de la técnica anterior

10 Dentro de los refractarios básicos, los refractarios de forsterita (orto-silicato de magnesio $MgSiO_4$ de composición química molar $2MgO.1SiO_2$ y punto de fusión $1910^\circ C$) se han preparado por tratamiento térmico a partir de silicatos naturales empleando materias primas con magnesio en elevada proporción, tal como el olivino de Noruega y dunitas y serpentinas de Rusia e India.

15 La roca natural olivino se compone de cristales mixtos de forsterita y fayalita (silicato de hierro $1FeO.1SiO_2$), junto con pequeñas cantidades de serpentina y, a veces, talco, variando las proporciones relativas de las diferentes fases minerales con la procedencia de la roca. El único mineral con propiedades como refractario es la forsterita, siendo la fayalita un constituyente de las escorias metalúrgicas de hierro. El talco y la serpentina producen cantidades importantes de fase líquida por encima de $1500^\circ C$, lo que repercute desfavorablemente en la refractariedad del material, más aún si se somete a una carga o esfuerzos termomecánicos.

20 Por otro lado, materiales refractarios aislantes de forsterita, con porosidad total 44-70%, han sido obtenidos a partir de mezclas de una roca ígnea compuesta casi enteramente de olivino y denominada dunita, con magnesita.

25 También se han logrado preparar y estudiar materiales refractarios de forsterita a partir de mezclas de serpentinas españolas, a veces magnéticas al contener magnetita, y diversas magnesitas comerciales.

30 Durante los últimos años, la preparación de materiales cerámicos de forsterita ha experimentado un cierto desarrollo teniendo en cuenta el procesado de tipo sol-gel y la formación de nanocomposites y materiales multifásicos. De este modo, se han preparado y densificado materiales cerámicos de forsterita a partir de precursores reactivos partiendo de nitrato de magnesio, etanol absoluto y un alcóxido de silicio, tetraetoxisilano, a $60^\circ C$ con agitación hasta que se produce la formación de un sol que después gelifica y se seca a $100^\circ C$, calcinando a $400^\circ C$ y después a $1200^\circ C$ y $1500^\circ C$, obteniendo materiales con forsterita en proporción mayoritaria con densidades de 97% de la teórica partiendo de geles difásicos y 91% de geles monofásicos, pero teniendo que someter a tratamiento térmico el material a $1200^\circ C$ durante 30 horas para eliminar la enstatita (cfr. Kazakos, A., Komarmeni, S. and Roy, R., *Materials Letters*, 1990, 9, 405-409).

35 La síntesis de forsterita sin que contenga enstatita una vez que ha cristalizado la primera fase, también ha sido conseguida mediante la obtención de precursores poliméricos organometálicos de tipo poli(metacrilato), vía copolimerización de sales alcalinas del ácido metacrílico con varias combinaciones de siloxano-metacrilato y metoxi-silil-metacrilato con metacrilato de magnesio, dando lugar a una conversión de los óxidos precursores durante la pirólisis en aire que origina rendimientos del 77% del teórico (cfr. Hogan, M., *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, 1831-1838). Asimismo, en la síntesis de forsterita y enstatita por la vía sol-gel, se ha empleado incluso el propio metal magnesio y tetraetoxisilano o tetraetoxisilano, en diversas relaciones molares, en presencia de ácido clorhídrico como catalizador de la reacción de hidrólisis, de tal modo que la forsterita cristaliza a $500^\circ C$ (cfr. Ban, T., Ohya, Y. and Takashi, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82, 22-26).

40 Aunque la refractariedad de los materiales con forsterita en proporción mayoritaria es alta, teóricamente la forsterita funde a $1910^\circ C$, su resistencia a los cambios bruscos de temperatura o choque térmico es relativamente baja. Para mejorar la resistencia al choque térmico de los materiales refractarios de forsterita, se han realizado diversas modificaciones en la preparación de los mismos. Una mejora importante en las propiedades mecánicas y resistencia al choque térmico de este tipo de materiales refractarios de forsterita, se ha logrado mediante su obtención a partir de silicato de zirconio (zircón) y óxido de magnesio por reacción en estado sólido, lo que da lugar a un material compuesto de forsterita y óxido de zirconio, siendo éste último el responsable de esta mejora (cfr. Yangyun, S. and Brook, R.J., *Ceramics International*, 1983, 38-46).

45 En general, existen varios procedimientos de utilidad para la obtención y fabricación de materiales cerámicos, electrocerámicos y refractarios que contienen forsterita en proporción mayoritaria que presentan un alto interés tecnológico, pero se parte de materias primas en forma de rocas muy compactas, como el olivino, la dunita o la serpentina, con un paso previo fundamental de molienda que consume energía, o bien se parte de reactivos metalorgánicos que son de precio y pureza elevados. Estos últimos precursores, además, se presentan en estado líquido a temperatura ambiente y, generalmente, son fácilmente inflamables, lo que lleva asociado otra serie de inconvenientes, como son el uso de disolventes no acuosos, también generalmente inflamables, con alto coste relativo y condiciones especiales de manipulación en atmósferas protegidas o inertes para evitar la humedad ya que se provoca su hidrólisis, además de originar residuos y problemas medioambientales por su toxicidad. Como mayor inconveniente, se señala el coste elevado que llevaría asociado un escalado de este tipo de procedimientos descritos, hasta ahora a nivel de laboratorio, restringiéndolos a la obtención de cantidades pequeñas de materias primas precursoras para la fabricación de piezas de tamaño reducido destinadas a unas aplicaciones muy puntuales.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de materiales cerámicos con alto contenido en forsterita partiendo de materias primas inorgánicas relativamente asequibles, de alta o media pureza y de moderado o bajo coste, y sin utilizar reactivos metalorgánicos.

Una ventaja del procedimiento de la invención es la utilización de un silicato laminar hidroxilado como materia prima, por ejemplo el talco que es un silicato mineral con relativa abundancia en España en provincias como León o Málaga, y otros países de Europa, y que puede encontrarse finamente dividido o es de fácil molienda, con una pureza elevada a bajo coste, a diferencia de los procedimientos que emplean materias primas en forma de rocas muy compactas, como el olivino o la dunita, que requieren una molienda previa muy intensa. Como ventaja adicional, el bajo coste de la materia prima a utilizar en este procedimiento de la invención permite su fácil escalado.

Otra ventaja es que mediante el procedimiento de la invención se evita el uso de reactivos metalorgánicos, con sus inconvenientes, que son conocidos por cualquier experto en la materia.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material cerámico de forsterita, caracterizado porque comprende (a partir de ahora procedimiento de la invención):

- a. mezclar una suspensión acuosa de silicato laminar hidroxilado con óxido de magnesio;
- b. secar la suspensión obtenida en el paso (a) a una temperatura de hasta 350°C; y
- c. tratamiento térmico del producto del paso (b) a una temperatura de hasta 1600°C.

El procedimiento de la invención consiste en la preparación de materiales cerámicos, preferiblemente electrocerámicos o refractarios básicos compuestos de forsterita partiendo un silicato laminar hidroxilado.

Por “silicato laminar hidroxilado” se entiende en la presente invención a un mineral compuesto mayoritariamente de silicio, magnesio y agua estructural. Estos silicatos podrían ser, pero sin limitarse a mica magnésica, serpentina, talco o clorita. Preferiblemente el mineral contiene talco.

Pueden utilizarse como materias primas para la obtención de forsterita talcos industriales, abundantes en países Europeos como España, que presenten variables contenido en impurezas, e incluso materiales procedentes de la purificación de talco destinado a la industria farmacéutica, cosmética o cerámica en la cual esté limitado, por ejemplo, al mínimo contenido en óxidos de hierro o bien al contenido en minerales accesorios, como son clorita y serpentina, que actúan como iniciadores en la formación de forsterita por tratamiento térmico a unos 800-1000°C. En este sentido, una realización preferida del procedimiento de la invención consiste en someter el talco previamente a un tratamiento térmico para conseguir la eliminación del agua estructural y la formación de enstatita y sílice, además de la nucleación de forsterita a partir del mineral de clorita como impureza, mezclando este polvo con óxido de magnesio, seguido de un tratamiento térmico posterior. Mediante la utilización de este tipo de talco se reutilizan subproductos de otras industrias y, además, permite su fácil escalado.

Por lo tanto, el uso de talco con impurezas también es una clara ventaja, siempre y cuando estas impurezas sean de otros silicatos, como la serpentina o los de tipo clorita, grupo de silicatos que pueden contener hierro y magnesio en su estructura. Los silicatos del grupo de la clorita son silicatos laminares de tres capas tipo 2:1 y, en particular, las cloritas poseen estas tres capas más una capa de tipo brucita, con una subdivisión en subgrupos de cloritas di- y trioctaédricas. Las cloritas se descomponen por tratamiento térmico a temperaturas relativamente más bajas que el talco y se origina forsterita en forma de pequeños cristales que pueden ser núcleos de otros mayores. De este modo, se puede aprovechar esta circunstancia de forma positiva para favorecer el proceso de síntesis de forsterita por reacciones en estado sólido, a temperaturas más elevadas, con adición de óxido de magnesio para conseguir forsterita en proporción estequiométrica.

Se utiliza una materia prima silicatada a la que se añade y mezcla óxido de magnesio en polvo, preferiblemente en cantidad estequiométrica, para conseguir la formación de forsterita en proporción mayoritaria por reacción en estado sólido entre los productos de descomposición térmica del silicato laminar hidroxilado y el óxido de magnesio adicionado. El precursor obtenido se trata térmicamente para conseguir la transformación del talco en enstatita y la liberación de sílice, y posteriormente, se trata a una mayor temperatura para que se produzca la descomposición de la enstatita y la reacción de formación de forsterita entre enstatita y sílice con el óxido de magnesio adicionado. La forsterita es el producto final del procedimiento de la invención que se obtiene en proporción mayoritaria a partir de la mezcla de un silicato laminar hidroxilado y óxido de magnesio.

En una realización preferida del procedimiento de la invención el silicato laminar hidroxilado del paso (a) se tritura previamente a un tamaño de partícula con diámetro medio de, al menos, 0.100 mm. Más preferiblemente la suspensión acuosa del silicato del paso (a) contiene también acetona.

El silicato laminar hidroxilado, previamente a la preparación de una suspensión acuosa, se puede calcinar a una temperatura de entre 1200°C y 1400°C.

ES 2 345 648 B1

5 En una realización preferida del procedimiento de la invención el óxido de magnesio que se emplea en el paso (a) se calcina, previamente a su mezcla con la suspensión del silicato laminar hidroxilado, a una temperatura mínima de 1.700°C. Más preferiblemente el óxido de magnesio tiene una pureza de al menos un 90% en peso y un tamaño de partículas inferior a 0.100 mm. Aún más preferiblemente el óxido de magnesio tiene una pureza de al menos un 97% en peso y un tamaño de partículas inferior a 0.063 mm.

10 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el secado al aire del paso (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 250°C y 350°C, durante un tiempo de entre 30 y 120 minutos. En una realización más preferida este secado se lleva a cabo en dos etapas:

10 b1) secado al aire a una temperatura de entre 90°C y 120°C, durante un tiempo de hasta 15 h.

15 b2) secado posterior al paso (b1) a una temperatura de entre 250°C y 350°C, durante un tiempo de entre 30 y 120 minutos.

20 Otra realización preferida del procedimiento de la invención comprende el conformado del producto obtenido en el secado del paso (b) antes de su tratamiento térmico del paso (c).

20 Este proceso de conformado se puede llevar a cabo por cualquier método conocido por un experto en la materia, como por ejemplo, pero sin limitarse, prensado uniaxial, prensado isostático o el prensado en caliente (HIP). Preferiblemente el conformado se lleva a cabo mediante prensado uniaxial.

25 En otra realización preferida del procedimiento de la invención el tratamiento térmico del paso (c) se lleva a cabo en las siguientes etapas:

30 c1) tratamiento térmico a una temperatura de hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de entre 40°C y 80°C por hora, durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos;

30 c2) el producto obtenido en (c1) se trata a una temperatura de hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de entre 40°C y 80°C por hora, durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos; y

35 c3) el producto obtenido en (c2) se trata a una temperatura de entre 1200°C y 1600°C a una velocidad de calentamiento de unos 60°C por hora durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos.

40 Más preferiblemente el tratamiento térmico del paso (c) se lleva a cabo en una única etapa y a una temperatura de entre 1200°C y 1600°C a una velocidad de calentamiento de unos 60°C por hora durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos. Aún más preferiblemente, el tratamiento térmico del paso (c) se lleva a cabo a una temperatura de 1500°C durante un tiempo entre 30 y 150 minutos.

45 El material cerámico de alto contenido en forsterita, chamota o arena forsterítica obtenido por el procedimiento de la invención ya descrito, puede someterse también posteriormente a una molienda adicional y el polvo obtenido, una vez conformado, preferiblemente por prensado uniaxial, se puede tratar térmicamente para conseguir eliminar los restos de fases amorfas y cristalinas que no es deseable que estén presentes en el material, como enstatita y sílice, y además que la proporción de forsterita sea la máxima posible.

50 Por tanto, en otra realización del procedimiento de la invención la chamota de forsterita o el material obtenido en el tratamiento térmico del paso (c) y que posteriormente puede ser triturado, se somete a:

50 i) conformado; y

55 ii) tratamiento térmico del producto conformado en (i) a una temperatura de entre 1200°C y 1600°C durante un tiempo de entre 60 y 240 minutos.

60 En una realización preferida, la chamota de forsterita tiene un 38% en peso de una fracción inferior a 0.100 mm y una fracción inferior a 0.040 mm de 54% en peso, con un diámetro medio de las partículas de 0.063 mm.

60 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un material cerámico obtenible por el procedimiento de la invención y que comprende forsterita en una proporción de entre un 70% y un 95% en peso del material cerámico total (a partir de ahora material cerámico de la invención). Además, el material cerámico tiene una relación molar de óxido de magnesio y dióxido de silicio es de aproximadamente 2:1.

65 En una realización preferida del material cerámico de la invención, se caracteriza por una densidad aparente de hasta 2,66 gr/cm³, una porosidad de al menos 14% en volumen, un coeficiente de dilatación térmico a una temperatura de entre 20°C y 900°C de al menos 11,82 x 10⁻⁶ °C⁻¹, una constante dieléctrica de entre 7 y 7,8 a temperatura ambiente y resistente a temperaturas de hasta 1800°C.

ES 2 345 648 B1

El material cerámico de la invención se puede utilizar como refractario, debido a sus propiedades, preferiblemente como material estructural para construcción de hornos de alta temperatura (>1500°C), siderurgia y metalurgia, preparación de materiales electrocerámicos al poseer el producto final del procedimiento de la invención aplicación como material dieléctrico para su uso en circuitos de alta frecuencia y microondas.

Además, el material obtenido mediante el procedimiento de la invención posee aplicación como material cerámico y refractario básico debido a su alto contenido en óxido de magnesio, por ejemplo, como sustrato rígido, filtro para utilizar a alta temperatura, aislante o soporte de catalizadores.

Además, el producto resultante del procedimiento de la invención, reducido a polvo por trituración, es una materia prima para la preparación de materiales cerámicos avanzados con altas prestaciones termomecánicas con interesantes aplicaciones en ingeniería, en particular como componentes estructurales capaces de ser utilizados en dispositivos sometidos a altas temperaturas (máximo 1800°C), en particular en zonas más expuestas al calor que a los cambios bruscos de temperatura, como recubrimientos refractarios o piezas de soporte de hornos sin que se vean sometidos a excesivos cambios bruscos de temperatura, así como en la preparación de materiales para aplicaciones LASER que contienen Cromo y en la preparación de materiales electrocerámicos, al ser un material dieléctrico con uso en circuitos de alta frecuencia y en microondas.

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.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del procedimiento de la invención

Ejemplo 1

En esta realización particular de la invención, se utiliza de materia prima un talco industrial con una composición química típica como la siguiente (% en peso): SiO₂, 53.67%; MgO, 29.72%; Al₂O₃, 3.07%; Fe₂O₃, 3.53%, TiO₂, 0.14%; CaO, 0.74%; Na₂O, 0.07%; K₂O, 0.00; pérdida por calcinación a 1000°C, 8.74% y el total suma 99.68%. Esta composición química del talco industrial se separa de los valores teóricos del talco en cuanto a contenido en óxidos de silicio y magnesio y pérdida por calcinación (SiO₂, 63.36% en peso; MgO, 31.89%), ya que contiene como impureza otro silicato con hierro, aluminio y magnesio en la estructura, identificándose por difracción de rayos X que se trata de clorita. La pérdida por calcinación a 1000°C de talco puro es de 4.75%, luego la diferencia observada con la que presenta este talco industrial se debe asociar a compuestos orgánicos o bien a otras impurezas hidroxiladas, como son los silicatos del grupo de la clorita. El bajo contenido en CaO excluye, además, una presencia significativa de asbesto de tremolita, mineral a veces asociado con el talco y que no es deseable que se encuentre presente, así como excluye a calcita.

La composición mineralógica del talco industrial que se determina en el ejemplo de realización de la invención es de 70% en peso de talco como silicato hidroxilado de magnesio y 30% en peso de otro mineral, en este caso particular clorita que contiene hierro y magnesio en su estructura. Asimismo, el análisis termogravimétrico confirma la presencia de clorita que se descompone por tratamiento térmico entre 400 y 800°C, con deshidroxilación del talco entre 850 y 1100°C.

El talco se somete a una trituración previa de tal modo que el análisis granulométrico por sedimentación en agua, previa dispersión de las partículas, de una muestra del producto de la molienda indique que el tamaño de las partículas es inferior a 40 μm en un 95%, con un diámetro medio de las partículas de, al menos, 10 μm. Este paso es de importancia, puesto que un grado fino de división de las partículas puede actuar favorablemente a la hora de producirse las reacciones en estado sólido que den lugar a la descomposición del talco y posteriormente a la formación de forsterita por tratamientos térmicos.

Se utiliza también de materia prima óxido de magnesio (MgO comercial, mínimo 90-99% en peso), de preferencia obtenido por tratamiento térmico de un precursor del óxido tal como magnesita (carbonato de magnesio) o el hidróxido (brucita), calcinado como mínimo a 1700-1800°C y molido. No conviene partir directamente de magnesita o brucita para evitar pérdidas de peso relativamente elevadas debido a la eliminación dióxido de carbono, en un caso, o agua en el otro y también para evitar contracciones importantes en los materiales conformados de forsterita que se preparen con el procedimiento de la invención. El óxido de magnesio puro como materia prima está disponible comercialmente en varias calidades. Se debe calcinar previamente a 1000°C durante 60 minutos y se deja enfriar hasta 110°C para eliminar, en lo posible, partículas de óxido hidratadas en parte que puedan existir y hayan originado una capa de hidróxido de magnesio sobre las partículas de óxido. El tamaño medio de las partículas del óxido de magnesio debe ser inferior a 100 μm, de preferencia como mínimo un 97% en peso ha de ser inferior a 63 μm.

ES 2 345 648 B1

El MgO como materia prima para refractarios puede ser periclase de primer grado o “first grade”, con un contenido mínimo de 96-99%, considerado el más adecuado para la realización de la invención, y con contenido en óxido de hierro inferior al 0.2% en peso, una relación CaO:SiO₂ de 3:1 ó 4:1, contenido en Boro inferior al 0.01% en peso y densidad de 3.44 g/cc.

5

Polvos de óxido de magnesio de segunda calidad ó “second quality” para refractarios poseen un contenido mínimo de 95% de MgO, óxido de hierro inferior al 1% y una relación CaO:SiO₂ de 2:1, contenido bajo en Boro y densidad de 3.4 g/cc.

10 Otro tipo de polvo de óxido de magnesio o periclase que se puede emplear es el calcinado a muerte o “dead burned”, con un contenido de 90-95% de MgO, contenido de SiO₂ como máximo de 6-4% en peso, 3.5% de CaO, 1-2% de Al₂O₃, 1-2% de Fe₂O₃ y pérdida por calcinación a 1000°C como máximo de 0.5% en peso.

15 Si se emplea un polvo de óxido de magnesio de una inferior calidad o con mayor contenido de impurezas atendiendo, al contenido en óxidos de hierro, aluminio, boro, calcio o sílice, además del coste, pero en este caso el material cerámico o refractario resultante será también de inferior calidad debido al incremento de la fase vítrea y otras fases distintas de la forsterita, en detrimento de las propiedades mecánicas.

20 La proporción de talco y óxido de magnesio que es necesaria y suficiente para conseguir la máxima formación de forsterita por reacción en estado sólido se basa en la relación estequiométrica de la misma, esto es, 2 moles de MgO y 1 mol de sílice, equivalente teóricamente a 57,14% en peso de MgO y 42,85% en peso de SiO₂. Según esto, partiendo de un talco ideal (SiO₂, 63.36% en peso, MgO, 31.89%), se deben mezclar 60-70% en peso de talco, siendo el óptimo 65.53% en peso, y 30-40% en peso de óxido de magnesio, siendo el óptimo 34.46% en peso de óxido de magnesio.

25

En el ejemplo de la invención partiendo de talco industrial, cuyas características químicas ya se han descrito anteriormente, y óxido de magnesio de 99% en peso, se utilizan 60-70% en peso de este talco industrial, siendo el óptimo 71.60% en peso, y 30-20% en peso del óxido de magnesio de 99% en peso, siendo el óptimo 28.40% en peso.

30 Para realizar la mezcla, como el talco no llega a mojarse cuando se le adiciona agua y se aglomeran las partículas por hidrofobicidad, es necesario realizar una modificación del medio de mezcla, además de evitar en lo posible que el óxido de magnesio calcinado a muerte se hidrate en el medio y origine hidróxido. Para ello, se dispone de una mezcla de agua desionizada y acetona (mínimo 98% en peso) en una relación 1:1 en volumen. Se añade la cantidad exactamente pesada de talco que corresponda al porcentaje en peso de la mezcla y se comienza a adicionar el óxido de magnesio en polvo, agitando continuamente con un agitador enérgico Selecta provisto de hélice. El tiempo de mezclado ha de estar comprendido entre 50 y 90 minutos, siendo el óptimo de 60 minutos.

35

Una vez mezcladas y homogeneizadas las dos materias primas, se procede a la eliminación del medio líquido utilizado por evaporación al aire con un tratamiento térmico suave de secado en condiciones controladas a 110°C. Una vez se haya secado la masa, se deshacen los aglomerados y el polvo obtenido, bajo forma de pastillas, pellets, etc., o tal como se ha obtenido ya seco, se somete a un tratamiento térmico entre 250 y 350°C en aire, siendo el óptimo 300°C, y un tiempo de duración del mismo entre 30 y 120 minutos, siendo el óptimo de 90 minutos. Con este tratamiento se logra la eliminación del agua y acetona retenidos en la masa que no se hubiesen eliminado, a su vez, en el primer secado y disminuir en lo posible la hidratación de las partículas de óxido de magnesio, pues si se ha producido, el hidróxido de magnesio se descompondrá entonces con liberación de agua con aumento de la pérdida por calcinación.

45

El producto resultante del secado, que contiene el precursor de forsterita, se tritura de nuevo para deshacer los aglomerados y el polvo resultante se procesa por métodos convencionales empleados en cerámica. Por ejemplo, se preparan pastillas o pellets partiendo de 30 gramos de polvo, mediante prensado uniaxial a 50 MPa, con 5% de humedad, en dos tiempos, empleando un molde metálico cilíndrico en una prensa de 120 Tm, modelo CMH-120 AF. Así se obtienen pastillas cilíndricas de 50 mm de diámetro y altura variable, próxima a 10 mm.

50

De acuerdo con los resultados de evolución de pérdida de peso con la temperatura a velocidad de calentamiento constante del talco industrial utilizado en este ejemplo como materia prima, es conveniente realizar el tratamiento térmico del precursor de forsterita en varias etapas. En una primera etapa, se trata el polvo previamente secado a 110°C y 300°C primero hasta 800°C a una velocidad de calentamiento entre 40 y 80°C por hora, siendo la óptima de 60°C por hora, durante un tiempo de permanencia a esa temperatura comprendido entre 60 y 150 minutos, siendo el óptimo de 120 minutos, para lograr la eliminación de agua estructural de la clorita y propiciar su descomposición térmica que origina núcleos cristalinos de forsterita.

60

Posteriormente, se eleva la temperatura hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de 60°C por hora y se mantiene a esta temperatura durante 120 minutos para conseguir una total deshidroxilación del talco y favorecer el crecimiento de los núcleos cristalinos de forsterita inicialmente originados en la descomposición de la clorita. A partir de este tratamiento, se eleva la temperatura hasta 1200-1600°C, siendo la óptima 1500°C, a una velocidad de calentamiento entre 40 y 80°C por hora, siendo la óptima de 60°C por hora, durante un tiempo comprendido entre 60 y 150 minutos, siendo el óptimo de 120 minutos.

65

ES 2 345 648 B1

Se comprueba por difracción de rayos X y análisis de fases cristalinas que la formación de enstatita a partir de talco contenido en la mezcla precursora de forsterita se produce a 1000°C, con un máximo desarrollo a 1300°C y su desaparición como fase secundaria a 1450°C con 120 minutos de tratamiento a esa temperatura. La sílice amorfa producida en la descomposición térmica del talco, se detecta a 1000-1150°C, transformándose en cristobalita y alcanzando su máximo desarrollo en la mezcla cerámica a la temperatura de 1250°C, desapareciendo a 1350°C.

La forsterita, como fase cristalina, se detecta a 1000°C al ser un producto de la descomposición térmica de la clorita presente en la mezcla con el talco industrial y por reacción en estado sólido que se produce entre el óxido de magnesio añadido a la mezcla, cristobalita y enstatita, aumenta en proporción relativa al resto de fases cristalinas a la vez que disminuye la del óxido de magnesio que se va consumiendo progresivamente con el tratamiento térmico a temperaturas por encima de 1250°C y la duración del mismo.

A una temperatura de 1500°C, con un tratamiento térmico entre 60 y 150 minutos, siendo el óptimo de 120 minutos, la proporción de fases cristalinas en el producto resultante se puede estimar de 80-85% de forsterita como fase mayoritaria, 10% de óxido de magnesio o periclasa que queda sin reaccionar, menos del 5% de magnesioferrita ($\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) y menos del 5% de espinela ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

Un ejemplo de material cerámico o material refractario que se puede obtener después de tratamiento del polvo precursor de forsterita, previamente prensado a 50 MPa, a la temperatura de 1500°C durante 120 minutos con el procedimiento de la invención, posee las siguientes características físico-químicas:

Contracción lineal: 10.2%

Capacidad de absorción de agua: 5.8% en peso

Densidad aparente: 2.49 g/cm³

Porosidad abierta: 14.5% en volumen

Porcentaje de dilatación total o variación en dimensiones de probeta previamente prensada a 50 MPa, después de tratamiento térmico del material refractario a 1450°C, valor medio de 1.18%. Este valor está por debajo de 1.7%, límite que se da para refractarios estándar de ese tipo.

Coefficiente de dilatación térmica medio entre 20 y 900°C de $11.70 \times 10^{-6} \times ^\circ\text{C}^{-1}$.

Resistencia a los cambios bruscos de temperatura, o resistencia al choque térmico, medida como número de ciclos que resiste el material refractario sin agrietarse ni perder su cohesión, realizando el ensayo desde temperatura ambiente a 950°C y enfriando en agua, mínimo de 3 ciclos.

Composición química (% en peso): SiO_2 , 41.22%; MgO , 52.98%; Al_2O_3 , 2.35%; Fe_2O_3 , 2.70%; TiO_2 , 0.11%; CaO , 0.56%; Na_2O , 0.05%; K_2O , 0.00; pérdida por calcinación a 1000°C, 0.00% y el total suma 99.97%.

Relación molar MgO/SiO_2 del material refractario obtenido = 1.93 (2.00 es el valor teórico deducido de $2\text{MgO}/1\text{SiO}_2$)

Estimación de la composición de fases según difracción de rayos X y análisis químico: 80-85% forsterita, 10% de óxido de magnesio o periclasa, < 5% magnesioferrita ($\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), < 5% espinela ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

El material electrocerámico que se obtiene presenta idéntica composición química y mineralógica a la descrita anteriormente, con una densidad aparente de 2.49 g/cm³ y porosidad abierta de 14.5% en volumen y un valor de constante dieléctrica, medida a temperatura ambiente, de 7.3.

Ejemplo 2

Con objeto de ilustrar sobre el efecto positivo que supone la utilización de materia prima precalcina en la síntesis de forsterita, en este ejemplo de realización de la invención se parte del mismo tipo de talco con clorita descrito en el ejemplo anterior y se somete a un tratamiento térmico previo. Con esto, se consigue nuclear cristales de forsterita primarios a partir de los productos de descomposición térmica de la clorita y se logra una transformación parcial del talco en enstatita y sílice amorfa.

Se prepara una chamota o calcina a partir del talco previamente secado que, conformado como pastillas cilíndricas o pellets a la presión de 50 MPa, se trata térmicamente a una temperatura comprendida entre 1200 y 1400°C, siendo el óptimo 1300°C, durante un tiempo mínimo de 30 minutos y máximo de 150 minutos, siendo el óptimo de 120 minutos. A continuación, se deja enfriar en el horno.

Se comprueba por difracción de rayos X que las fases presentes en este producto así obtenido son enstatita en proporción mayoritaria, cristobalita en una proporción media como producto de cristalización de la sílice amorfa e indicios de forsterita.

ES 2 345 648 B1

El producto de la calcinación del talco industrial se somete a una trituración que permita obtener una materia prima con granulometría controlada. Empleando un molino de martillos industrial, debido a la compacidad de este talco pelletizado y calcinado, se realiza esta operación. Se coloca un tamiz de luz de malla de 1 mm, es decir, 1000 μm , para que pase todo el resultado de la molienda. Es necesario realizar un control de la granulometría del producto de la molienda, pues la práctica asegura que no debe ser polvo demasiado fino ni demasiado grueso, más bien con tamaños de partícula intermedios para favorecer la reacción de síntesis de forsterita pero también para conseguir características físicas aceptables, por ejemplo, en cuanto a porosidad y contracción del material cerámico o refractario.

Por tamizado en húmedo, se obtienen valores medios de porcentajes en peso de diversas fracciones que son ilustrativos de este ejemplo de realización de la invención:

Residuo superior a 1000 μm , 14.8%; entre 1000 y 420 μm , 18.9%; entre 420 y 200 μm , 10.6%; entre 200 y 100 μm , 7.4%; entre 100 y 63 μm , 28.2%; inferior a 63 μm , 20%. Diámetro medio de las partículas: 0.360 mm.

Se mezcla entonces este talco calcinado, preparado y triturado tal como se describe anteriormente, con el óxido de magnesio. En este ejemplo, la proporción de talco calcinado y óxido de magnesio que es necesaria y suficiente para conseguir la máxima formación de forsterita por reacción en estado sólido se basa también en la relación estequiométrica de la misma, esto es, 2 moles de MgO y 1 mol de sílice, equivalente teóricamente a 57,14% en peso de MgO y 42,85% en peso de SiO_2 . Según esto, se deben mezclar 70-60% en peso de talco, siendo el óptimo 64.40%, y 40-30% de óxido de magnesio, siendo el óptimo 35.60% en peso. En el ejemplo de realización de la invención se deben mezclar 70-60% en peso de talco industrial previamente calcinado, siendo el óptimo 68,36% en peso, y 30-40% en peso del óxido de magnesio de 99% en peso de pureza, siendo el óptimo 31.63% en peso.

Asimismo, pueden utilizarse otros tipos de polvo de MgO con las indicaciones descritas en el ejemplo anterior.

Para realizar la mezcla, además de evitar también en lo posible que el óxido de magnesio calcinado a muerte se hidrate en el medio y origine hidróxido, se dispone de una mezcla de agua desionizada y acetona (mínimo 98% en peso) en una relación 1:1 en volumen. Se añade una cantidad exactamente pesada de talco calcinado y triturado y se comienza a adicionar el óxido de magnesio en polvo, agitando continuamente con un agitador enérgico Selecta provisto de hélice. El tiempo de mezclado ha de estar comprendido entre 60 y 100 minutos, siendo el óptimo de 90 minutos.

Una vez mezcladas y homogeneizadas las dos materias primas, se procede a la eliminación del medio líquido utilizado por evaporación al aire con un tratamiento térmico suave de secado en condiciones controladas a 110°C. Una vez se haya secado la masa, se deshacen los aglomerados y el polvo obtenido, bajo forma de pastillas, pellets, etc., o tal como se ha obtenido ya seco, se somete a un tratamiento térmico entre 250 y 350°C en aire, siendo el óptimo 300°C, y un tiempo de duración del mismo entre 30 y 120 minutos, siendo el óptimo de 90 minutos. Con este tratamiento se logra la eliminación del agua y acetona retenidos en la masa que no se hubiesen eliminado, a su vez, en el primer secado y además disminuir en lo posible la hidratación de las partículas de óxido de magnesio.

El producto resultante del secado, considerado el precursor de forsterita, se tritura de nuevo para deshacer los aglomerados y el polvo resultante se procesa por métodos convencionales empleados en cerámica. Por ejemplo, se preparan pastillas o pellets partiendo de 30 gramos de polvo, mediante prensado uniaxial a 76 MPa, pues el polvo necesita algo más de 50 MPa para ser conformado con mejores propiedades en verde, con 5% de humedad, en dos tiempos, empleando un molde metálico cilíndrico en una prensa de 120 Tm, modelo CMH-120 AF. Así se obtienen pastillas cilíndricas de 50 mm de diámetro y altura variable, próxima a 10 mm.

Para llevar a cabo el tratamiento térmico del precursor de forsterita, como el talco ya está previamente calcinado a una temperatura suficientemente alta, se eleva la temperatura hasta 1200-1600°C, siendo la óptima 1500°C, a una velocidad de calentamiento entre 40 y 80°C por hora, siendo la óptima de 60°C por hora, durante un tiempo comprendido entre 60 y 240 minutos, siendo el óptimo de 180 minutos.

Se comprueba por difracción de rayos X y análisis de fases cristalinas que la fase enstatita formada a partir de talco disminuye en proporción con la temperatura de tratamiento térmico y la duración de la misma, aunque puede persistir a 1500°C con 120 minutos de tratamiento a esa temperatura. La cristobalita producida por cristalización de la sílice amorfa procedente de la descomposición térmica del talco, se detecta a 1200°C y disminuye con la temperatura de tratamiento, desapareciendo a 1350°C.

La forsterita, como fase cristalina, se detecta a 1200°C al ser un producto de la descomposición térmica de la clorita, presente en la mezcla con el talco industrial. Por reacción en estado sólido entre el óxido de magnesio añadido a la mezcla, cristobalita y enstatita, la forsterita aumenta en proporción relativa al resto de fases cristalinas a la vez que disminuye la del óxido de magnesio que se va consumiendo progresivamente con el tratamiento térmico a temperaturas por encima de 1300°C y la duración del mismo.

A una temperatura de 1500°C, con un tratamiento térmico entre 60 y 240 minutos, siendo el óptimo de 180 minutos, la proporción de fases cristalinas en el producto resultante se puede estimar de 70-75% de forsterita, 15-10% de óxido de magnesio o periclasa y 15-20% de otras fases como enstatita ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), magnesioferrita ($\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) y espinela ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

ES 2 345 648 B1

En este caso, el material cerámico o refractario que se obtiene sería muy próximo al de tipo forsterita-periclasa, ya que así se denomina al MgO y dado que su proporción en el refractario es mayor que en el material obtenido descrito en el ejemplo 1.

5 Un tipo de material cerámico o material refractario que se puede obtener después de tratamiento del polvo precursor de forsterita, previamente prensado a 50 MPa, a la temperatura de 1500°C durante 120 minutos con el procedimiento de la invención, según se describe en este ejemplo 2 que emplea chamota de talco y MgO, posee las siguientes características físico-químicas:

10 - Contracción lineal: 9.6%

- Capacidad de absorción de agua: 14.83% en peso

- Densidad aparente: 2.14 g/cm³

15 - Porosidad abierta: 31.74% en volumen

- Coeficiente de dilatación térmica medio entre 20 y 900°C de $11.82 \times 10^{-6} \text{ x } ^\circ\text{C}^{-1}$

20 - Resistencia a los cambios bruscos de temperatura, o resistencia al choque térmico, medida como número de ciclos que resiste el material refractario sin agrietarse ni perder su cohesión, realizando el ensayo desde temperatura ambiente a 950°C y enfriando en agua, mínimo de 3 ciclos.

25 - Composición química (% en peso): SiO₂, 41.06%; MgO, 52.88%; Al₂O₃, 2.34%; Fe₂O₃, 2.70%, TiO₂, 0.10%; CaO, 0.57%; Na₂O, 0.05%; K₂O, 0.00; pérdida por calcinación a 1000°C, 0.00% y el total suma 99.70%.

- Relación molar MgO/SiO₂ del material refractario obtenido = 1.92 (el valor teórico es de 2.00)

30 La composición mineralógica del material obtenido, según los resultados de difracción de rayos X y análisis químico, se puede estimar de 70-75% de forsterita, 15-10% de MgO y 15-20% de otras fases como enstatita (MgO.SiO₂), magnesioferrita (MgO.Fe₂O₃) y espinela (MgO.Al₂O₃).

35 En el caso del ejemplo 2, el uso de chamota de talco produce un mayor grado de porosidad en el material y un valor más bajo de densidad aparente, además de contracción lineal ligeramente inferior, por lo que su aplicación estaría unida más a ser utilizado como material aislante que no esté sometido a grandes cambios de temperatura, pues su resistencia en este sentido es idéntica al del ejemplo 1.

40 El material electrocerámico que se obtiene se prepara por sinterización a 1500°C y presenta idéntica composición química a la descrita anteriormente, con una densidad aparente de 2.14 g/cm³ y porosidad abierta de 31.74% en volumen y un valor de constante dieléctrica, medida a temperatura ambiente, de 7.8.

Ejemplo 3

45 Con objeto de ilustrar sobre el efecto que supone la utilización de chamota con contenidos medio-altos en forsterita para mejorar las propiedades en cuanto al material cerámico o refractario que se consigue obtener con el procedimiento de la invención, en este ejemplo de realización de la invención se parte del precursor de forsterita descrito en el ejemplo 1 preparado a una temperatura determinada por debajo de 1400°C. De este modo se consigue que parte de la forsterita ya se encuentre nucleada a partir de los productos de descomposición térmica de la clorita y otra parte de la misma fase se forme por reacción en estado sólido entre el óxido de magnesio añadido y las fases enstatita y sílice amorfa, esta última cristalizada como cristobalita, procedentes de la descomposición del talco.

55 Se prepara una chamota, calcina o arena forsterítica reactiva a partir del precursor de forsterita previamente secado que, conformado como pastillas cilíndricas o pellets a la presión de 50 MPa con un 5% de humedad, se trata térmicamente a una temperatura comprendida entre 1200 y 1400°C, siendo el óptimo 1300°C, durante un tiempo mínimo de 30 minutos y máximo de 150 minutos, siendo el óptimo de 120 minutos. A continuación, se deja enfriar en el horno.

60 Se comprueba por difracción de rayos X que las fases presentes en este producto así obtenido son forsterita en proporción mayoritaria junto con enstatita, en proporción media y óxido de magnesio, con sílice amorfa que no ha cristalizado como cristobalita.

65 El producto de la calcinación del precursor de forsterita, obtenido como ya se ha descrito, se somete a una trituración que permita obtener una materia prima con granulometría controlada. Empleando un molino de martillos industrial, debido a la compacidad de esta chamota pelletizada y calcinada, se realiza esta operación. Se coloca un tamiz de luz de malla de 0.2 mm, es decir, 200 μm, para que pase todo el resultado de la molienda. Es necesario realizar un control de la granulometría del producto de la molienda, pues la práctica asegura que no debe ser polvo demasiado fino ni demasiado grueso, más bien con tamaños de partícula intermedios para favorecer la reacción de

ES 2 345 648 B1

síntesis de forsterita pero también para conseguir características físicas aceptables, por ejemplo, en cuanto a porosidad y contracción del material cerámico o refractario.

5 Por tamizado en húmedo, se obtienen valores medios de porcentajes en peso de diversas fracciones de la chamota de forsterita que son ilustrativos de este ejemplo de realización de la invención:

Residuo superior a 100 μm , 37.6%; entre 100 y 63 μm , 3.8%; entre 63 y 50 μm , 1.7%; entre 50 y 40 μm , 2.7%; inferior a 40 μm , 54.1%. Diámetro medio de las partículas = 0.063 mm, o 63 μm .

10 El producto resultante de esta molienda se procesa por métodos convencionales empleados en cerámica. Por ejemplo, se preparan pastillas o pellets partiendo de 30 gramos de polvo, mediante prensado uniaxial a una presión de 76 MPa, con 5% de humedad, en dos tiempos, empleando un molde metálico cilíndrico en una prensa de 120 Tm, modelo CMH-120 AF. Así se obtienen pastillas cilíndricas de 50 mm de diámetro y altura variable, próxima a 10 mm.

15 Para llevar a cabo el tratamiento térmico del precursor reactivo de forsterita, se trata térmicamente a 1200-1600°C, siendo la temperatura óptima 1500°C, a una velocidad de calentamiento entre 40 y 80°C por hora, siendo la óptima de 60°C por hora; durante un tiempo comprendido entre 60 y 240 minutos, siendo el óptimo de 180 minutos.

20 Se comprueba por difracción de rayos X y análisis de fases cristalinas que la fase enstatita, formada a partir de talco disminuye en proporción con la temperatura de tratamiento térmico y la duración de la misma, hasta que no se encuentra presente a 1350°C con 120 minutos de tratamiento a esa temperatura. La cristobalita producida por cristalización de la sílice amorfa procedente de la descomposición térmica del talco, se detecta a 1200°C y disminuye con la temperatura de tratamiento, desapareciendo a 1300°C.

25 La forsterita, como fase cristalina, presente inicialmente, aumenta en proporción relativa debido a la reacción en estado sólido entre el óxido de magnesio añadido a la mezcla, cristobalita y enstatita, a la vez que disminuye la del óxido de magnesio que se va consumiendo progresivamente con el tratamiento térmico a temperaturas por encima de 1300°C y la duración del mismo.

30 A una temperatura de 1500°C, con un tratamiento térmico entre 60 y 240 minutos, siendo el óptimo de 180 minutos, la composición de fases estimada por difracción de rayos X indica que la proporción de forsterita es mayoritaria (90-95%) en el producto resultante y cantidades inferiores al 10-5% en peso de otras fases incluyendo la fase vítrea. Por tanto, su porosidad debe disminuir debido al mayor grado de sinterización alcanzado con los efectos combinados de la granulometría, redistribución de las fases inicialmente presentes y el tratamiento térmico.

35 En este caso, el material cerámico o refractario que se obtiene sería del tipo forsterita y su proporción es mayor que en los materiales obtenidos descritos en los ejemplos 1 y 2.

40 En el ejemplo de la invención, un típico material cerámico o refractario que se puede obtener después de tratamiento del polvo precursor de forsterita, previamente prensado a 50 MPa, a la temperatura de 1500°C durante 120 minutos con el procedimiento de la invención, según se describe en este ejemplo 3 que emplea chamota forsterítica obtenida por tratamiento térmico del precursor de forsterita a 1300°C durante 120 minutos, posee las siguientes características físico-químicas:

45 - Contracción lineal: 11.6%

- Capacidad de absorción de agua: 5.34% en peso

- Densidad aparente: 2.66 g/cm³

50 - Porosidad abierta: 14% en volumen

- Coeficiente de dilatación térmica medio entre 20 y 900°C de $11.70 \times 10^{-6} \text{ x } ^\circ\text{C}^{-1}$

55 - Resistencia a los cambios bruscos de temperatura, o resistencia al choque térmico, medida como número de ciclos que resiste el material refractario sin agrietarse ni perder su cohesión, realizando el ensayo desde temperatura ambiente a 950°C y enfriando en agua, mínimo de 3 ciclos.

60 - Composición química (% en peso): SiO₂, 41.22%; MgO, 52.98%; Al₂O₃, 2.35%; Fe₂O₃, 2.70%, TiO₂, 0.11%; CaO, 0.56%; Na₂O, 0.05%; K₂O, 0.00; pérdida por calcinación a 1000°C, 0.00% y el total suma 99.97%.

- Relación molar MgO/SiO₂ del material refractario obtenido = 1.93 (teórico es de 2.00)

65 Su composición mineralógica es 90-95% de forsterita como fase mayoritaria.

En el caso de este ejemplo 3, el uso de chamota de forsterita produce un menor grado de porosidad en el material y un valor más alto de densidad aparente, además de contracción lineal similar a los obtenidos en los ejemplos 1 y 2,

ES 2 345 648 B1

por lo que su aplicación estaría unida más a ser utilizado como material para la construcción de hornos y tratamiento del acero que no esté sometido a grandes cambios de temperatura, pues su resistencia en este sentido es idéntica a la de los ejemplos 1 y 2.

5 Asimismo, mediante trituración del producto obtenido según el procedimiento de la invención siguiendo este ejemplo, se obtiene una chamota, calcina o arena de alto contenido en forsterita que puede ser empleada también en aplicaciones diversas como las descritas y como materia prima para la preparación de refractarios con determinadas propiedades físicas, como una porosidad controlada, con aplicaciones como material aislante, o bien previa adición de sales de cromo, para aplicaciones en LASER.

10

El material electrocerámico que se obtiene por sinterización a 1500°C durante 120 minutos, presenta idéntica composición química a la descrita anteriormente, con una densidad aparente de 2.66 g/cm³ y porosidad abierta de 14% en volumen y un valor de constante dieléctrica, medida a temperatura ambiente, de 7.1.

15

En este último ejemplo, con el procesado del polvo previa formación de fase forsterita y la nueva distribución de los cristales conseguida por un nuevo prensado y tratamiento térmico se logra una redistribución de las fases, tanto cristalinas como vítreas, que favorece las reacciones en estado sólido y, en consecuencia, el contenido en forsterita es superior al de los otros dos ejemplos. Asimismo, la densidad aparente aumenta por el mayor grado de sinterización que se consigue y la porosidad disminuye, entre otras propiedades de interés.

20

Las características generales de los refractarios de forsterita, según la norma UNE 61027 que establece una sola calidad basada principalmente en las características físicas de estos materiales, son las siguientes:

25

- Contenido en Fe₂O₃ en porcentaje (%) en peso, menor del 7%

- Contenido en Al₂O₃ en porcentaje en peso, menor del 1.5%

- Contenido en CaO en porcentaje, menor del 0.5%

30

- Porosidad máxima, en porcentaje en volumen, 20%

35

Comparando estos valores con los correspondientes a los materiales cerámicos y refractarios obtenidos según el procedimiento de la invención atendiendo a los ejemplos 1,2 y 3, puede deducirse que el contenido en óxido de hierro de los mismos cumple perfectamente las especificaciones dadas en la norma descrita.

El contenido en alúmina es superior pero no demasiado elevado y se evita utilizando como materia prima de partida un talco industrial de contenido inferior en alúmina al de los ejemplos 1, 2 y 3.

40

Finalmente, en cuanto a la porosidad, los materiales cerámicos y refractarios que se obtienen como resultado del procedimiento de la invención presentan valores incluso inferiores al especificado en la norma.

45

50

55

60

65

ES 2 345 648 B1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un material cerámico de forsterita, **caracterizado** porque comprende:
- 5 a. mezclar una suspensión acuosa de silicato laminar hidroxilado con óxido de magnesio;
- b. secar la suspensión obtenida en el paso (a) a una temperatura de hasta 350°C; y
- 10 c. tratamiento térmico del producto del paso (b) a una temperatura de hasta 1600°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el silicato laminar hidroxilado se selecciona de la lista que comprende mica magnésica, serpentina, talco o clorita.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde el silicato laminar hidroxilado es talco.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el silicato laminar hidroxilado del paso (a) se tritura previamente a un tamaño de partícula con diámetro medio de, al menos, 0.100 mm.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el óxido de magnesio que se emplea en el paso (a) está calcinado a una temperatura mínima de 1.700°C.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde el óxido de magnesio está en un contenido mínimo de 90% en peso de óxido de magnesio con partículas de tamaño inferior a 0.100 mm.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde el óxido de magnesio está en un contenido mínimo del 97% en peso de óxido de magnesio con partículas de tamaño inferior a 0.063 mm.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la suspensión acuosa del paso (a) contiene acetona.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde, previamente al paso (a), el silicato laminar hidroxilado se calcina a una temperatura de entre 1200 y 1400°C.
- 35 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde se conforma el producto obtenido en el paso (b) antes del tratamiento térmico del paso (c).
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el secado al aire del paso (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 250°C y 350°C, durante un tiempo de entre 30 y 120 minutos.
- 40 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el secado del paso (b) se lleva a cabo en dos etapas:
- 45 b1. secado al aire a una temperatura de entre 90°C y 120°C, durante un tiempo de hasta 15 h.
- b2. secado posterior al paso (b1) a una temperatura de entre 250°C y 350°C, durante un tiempo de entre 30 y 120 minutos.
- 50 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el tratamiento térmico del paso (c) se lleva a cabo en las siguientes etapas:
- 55 c1. tratamiento térmico a una temperatura de hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de entre 40°C y 80°C por hora, durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos;
- c2. el producto obtenido en (c1) se trata a una temperatura de hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de entre 40°C y 80°C por hora, durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos; y
- 60 c3. el producto obtenido en (c2) se trata a una temperatura de entre 1200°C y 1600°C a una velocidad de calentamiento de unos 60°C por hora durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos.
- 65 14. Procedimiento según la reivindicación 1 a 12, donde el tratamiento térmico del paso (c) se lleva a cabo a una temperatura de entre 1200°C y 1600°C a una velocidad de calentamiento de unos 60°C por hora durante un tiempo de entre 60 y 150 minutos.

ES 2 345 648 B1

15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde el tratamiento térmico del paso (c) se lleva a cabo a una temperatura de 1500°C durante un tiempo entre 30 y 150 minutos.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que además comprende:

5

i. triturar el material obtenido en el tratamiento térmico del paso (c),

ii. el material previamente triturado en el paso (i) es conformado; y

10

iii. el producto conformado en (ii) es tratado térmicamente a una temperatura de entre 1200°C y 1600°C durante un tiempo de entre 60 y 240 minutos.

15

17. Procedimiento según la reivindicación 16, donde el material obtenido en el tratamiento térmico del paso (c) tiene 38% en peso de una fracción inferior a 0.100 mm y una fracción inferior a 0.040 mm de 54% en peso, con un diámetro medio de las partículas de 0.063 mm.

20

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 o 16, donde el conformado del producto o material se lleva a cabo mediante prensado uniaxial.

19. Material cerámico obtenible por el procedimiento descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 que comprende forsterita en una proporción de entre un 70% y un 95% en peso del material cerámico.

25

20. Material cerámico según la reivindicación 19, donde la relación molar de óxido de magnesio y dióxido de silicio es de aproximadamente 2:1.

30

21. Material cerámico según cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, con una densidad aparente de hasta 2,66 gr/cm³, una porosidad de al menos 14% en volumen, un coeficiente de dilatación térmico a una temperatura de entre 20°C y 900°C de al menos $11,82 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, una constante dieléctrica de entre 7 y 7,8 a temperatura ambiente, resistente a temperaturas de hasta 1800°C.

22. Uso del material cerámico según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, como material refractario.

35

23. Uso del material según la reivindicación 22, como filtro, sustrato, aislante o soporte para catalizadores.

24. Uso del material según la reivindicación 22, para la fabricación de componentes en metalurgia, siderurgia, la industria del cemento o para aplicaciones LASER.

40

25. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, como material electrocerámico.

26. Uso del material según la reivindicación 25, para la fabricación de componentes en circuitos de alta frecuencia o microondas.

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 345 648

② Nº de solicitud: 200900844

③ Fecha de presentación de la solicitud: 27.03.2009

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GONZALEZ, F. et al. "Tamaño cristalino y contenido de microtensiones en muestras de forsterita obtenidas a partir de Talco y MgO" Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vitreos España ' 89 Faenza Editrice Iberica SL. 1990, páginas 119-121; apartado 2.	1-12
A	US 2007027022 A1 (TSUNOOKA) 01.02.2007, párrafos [0058-0061],[0070-0075]; tablas 1,2.	1-26
A	US 2008253954 A1 (MORIYA et al.) 16.10.2008, párrafo [0002],[0032-0035],[0041-0045]; ejemplo 1.	1-26

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

22.06.2010

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/5

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B 35/20 (2006.01)

C04B 35/16 (2006.01)

C01B 33/22 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

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

C04B, C01B , C03C

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

INVENES, EPODOC,WPI,NPL,XPESP,HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.06.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	4-8,11-26	SÍ
	Reivindicaciones	1-3,9,10	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	13-26	SÍ
	Reivindicaciones	1-12	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vitreos España '89 Faenza Editrice Iberica SL., páginas 119-121	1990
D02	US 2007027022 A1	01-02-2007
D03	US 2008253954 A1	16-10-2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de un material cerámico de forsterita, el material resultante y sus distintos usos como material refractario.

En el documento D01 se estudia el tamaño cristalino y contenido de microtensiones en muestras de forsterita obtenidas a partir de talco y MgO. Para ello, se sintetizan forsterita a partir de un talco industrial de tamaño de partícula menor de 40 micrómetros mezclado con MgO según tres procedimientos diferentes. Dichos procedimientos comprenden la mezcla del talco y el MgO en cantidades estequiométricas, obteniéndose muestras que contienen un 5% de humedad, el prensado de las mismas en dos tiempos, su secado a 110°C y finalmente un tratamiento térmico desde 1000°C a 1500°C de 50 en 50°C. Uno de los procedimientos seguidos conlleva la calcinación previa del talco a 1300°C (apartado 2).

El documento D02 describe un procedimiento de obtención de un material cerámico de forsterita, basado en la adición de rutilo, que comprende la mezcla de un polvo de MgO (con un tamaño medio de grano de 0.09 micrómetros) y SiO₂ (con un tamaño medio de grano de 0.82 micrómetros) siendo la relación molar MgO: SiO₂ igual a 2:1. Dicha mezcla se carga con agua en un molino de bolas y se mezcla durante 20 h. A continuación, se seca durante 24h a una temperatura de 100°C y se calcina durante 1h a 1150°C. El producto resultante se tritura de nuevo durante 24h y se seca durante 24h a 100°C, después de mezcla con alcohol de polivinilo, se conforma y se somete a un tratamiento térmico que comprende un calentamiento a 400°C durante 6h y a una temperatura comprendida entre 1300°C-1500°C durante 2h. El material cerámico de forsterita obtenido presenta una densidad aparente de hasta 3.11 g/cm³ y una constante dieléctrica entre 7.3 y 8,95 (párrafos [0058-0061]; párrafos [0070-0075]; Tablas 1,2.).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de un material cerámico de forsterita, basado en la adición de partículas de cobre, que comprende la mezcla homogénea, en presencia de un solvente, de una fuente de magnesio (Mg(OH)₂) con un tamaño medio de partícula de 2.5 micrómetros y una fuente de sílice con un tamaño medio de partícula de 1.5 micrómetros en una relación molar en el rango comprendido entre 1.95-2.05. El secado de la muestra resultante a una temperatura de 150°C y su calcinado en aire a una temperatura de 110°C. El material cerámico de forsterita así obtenido se tritura, se conforma y se somete a una sinterización durante 2h a 1400°C (párrafo [0002]; párrafos [0032-0035]; párrafos [0041-0045]; ejemplo 1).

De este modo, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-3,9 y 10 son conocidas de los documentos D01-D03. Y por tanto se considera que dichas reivindicaciones carecen de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.).

Por otro lado, con respecto a las reivindicaciones 4-8,11 y 12 no contienen características técnicas que en combinación con la reivindicación 1 de la que dependen puedan cumplir con el requisito de actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P.) por los siguiente motivos:

Las reivindicaciones 4-8 se refieren a características del material de partida que están predeterminadas por ser productos comerciales.

En cuanto a las características del secado (reivindicaciones 11 y 12) para la eliminación de elementos residuales así como la disminución de la hidratación en el material resultante están dentro del alcance de la práctica habitual del experto en la materia, especialmente debido a que las ventajas conseguidas se prevén fácilmente.

Hoja adicional

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 13-26 y los documentos D01-D03 radica en que ninguno de los documentos citados describe un procedimiento de obtención de un material cerámico de forsterita, a partir de talco y MgO que comprenda una etapa de calcinación a las temperaturas e intervalos de tiempos reivindicados aumentando con ello la proporción de forsterita material cerámico resultante. Además, no serían obvias estas condiciones de tratamiento térmico de sinterización para un experto en la materia esta etapa a partir del estado de la técnica.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 13-26 es nuevo e implica actividad inventiva conforme a los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.