

REVESTIMIENTOS CERÁMICOS CON CARBONATO APATITAS QUE
PERMITEN UNA SENSACIÓN TÉRMICA AL TACTO SIMILAR AL DE LA
MADERA Y BUENA RESISTENCIA AL DESGASTE, AL ATAQUE QUÍMICO Y
AL MANCHADO

5 OBJETO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es obtener revestimientos o recubrimientos cerámicos con una sensación térmica al tacto similar al de la madera y que además presenten buena resistencia al desgaste, al ataque químico y al manchado.

- 10 Se entiende por revestimientos o recubrimientos cerámicos productos tales como losetas, baldosas, azulejos, tiles, trims, mosaicos, guarniciones, porcelanatos o productos similares utilizados en la industria de la construcción para recubrir superficies como pisos, muros, azoteas y fachadas.

ANTECEDENTES

- 15 Es importante mencionar que aún y cuando una persona puede sentir una situación térmica de su entorno generalmente agradable, puede tener partes de su cuerpo en condiciones de incomodidad térmica; así, por ejemplo, la temperatura inadecuada de una loseta puede producir malestar térmico si se camina descalzo debido a la pérdida de calor corporal a través de los pies.
- 20 Esta sensación de *incomodidad localizada* no se puede evitar aumentando o disminuyendo la temperatura media del espacio cerrado sino que es preciso neutralizar su causa.

- Basándose en el resultado de varios estudios llevados a cabo sobre confort térmico, la ASHRAE (*American Society of Heating, Refrigerating and Air-*
- 25 *Conditioning Engineers*) ha establecido un intervalo recomendable de temperaturas para pisos entre 19 y 29°C (*Developing an Adaptive Model of Thermal Comfort and Preference*, R. de Dear, G. Brager, D. Cooper, Final Report ASHRAE RP-884, 1997); una temperatura de 24°C será la que produzca el mayor número de individuos satisfechos y el menor de
- 30 insatisfechos. La ASHRAE establece otros intervalos de temperatura

recomendables para aquellos habitáculos en los que es más probable que un individuo camine descalzo como las áreas que rodean albercas, gimnasios, recámaras, vestidores, baños, etc., o incluso en escuelas de nivel preescolar en las que los niños de corta edad suelen jugar directamente sobre el piso.

El límite superior del intervalo óptimos de temperaturas viene fundamentalmente determinado por la temperatura promedio de la piel que es de aproximadamente 29°C con un umbral de dolor establecido en los 45°C. El porcentaje de individuos que muestran insatisfacción para una desviación determinada del intervalo de temperatura óptimo, depende del material con el que se construye el piso. Así y para una exposición de 10 minutos a una temperatura del piso de 20°C, el % de insatisfechos en un firme de concreto fue del 84% mientras que en uno de madera disminuyó al 25%. Una temperatura del concreto de 24°C producirá después de 10 minutos de exposición, el mismo porcentaje de insatisfechos (aproximadamente el 35%) que un piso de madera a 18°C.

La *efusividad térmica* (conocida en la literatura internacional como “thermal effusivity”, “thermal admittance”, “heat penetration coefficient” o “thermal inertia”) es la magnitud que define la temperatura en la zona de contacto entre dos cuerpos. La *efusividad* es por tanto una medida de la rapidez con la que un cuerpo puede absorber energía de otro. Matemáticamente se define como la raíz cuadrada del producto de la conductividad térmica (κ), la densidad (ρ) y la capacidad calorífica (C_p):

$$e = \sqrt{\kappa \cdot \rho \cdot C_p}$$

Las unidades en las que normalmente se reporta son $J \cdot s^{-1/2} \cdot K^{-1} \cdot m^{-2}$ (J = Joules; s = tiempo en segundos; K = temperatura en grados Kelvin; m = metro) o $W \cdot s^{1/2} \cdot K^{-1} \cdot m^{-2}$. (W = Watts; $1 W = 1 J \cdot s^{-1}$). Esta magnitud tiene gran relevancia para el estudio de procesos de enfriamiento o calentamiento de superficies. Aunque parezca una magnitud abstracta, todos estamos familiarizados en mayor o menor medida con su significado. La *efusividad*

térmica de nuestra piel y la de los objetos que nos rodean determinan la sensación de frío o calor que podemos sentir al tocarlos. Si tocamos con la palma de la mano ($\approx 37^{\circ}\text{C}$) dos cuerpos que se encuentren a la misma temperatura ($\approx 20^{\circ}\text{C}$) pero posean diferente *efusividad*. Por ejemplo, una
 5 pieza metálica y una de madera, sentiremos inicialmente que una de ellas (la pieza metálica) está más fría que la otra. La *efusividad* es precisamente la responsable de esta sensación. Los metales presentan una elevada *efusividad* y absorben el calor de nuestro cuerpo más rápidamente que la madera; es decir, nuestra mano alcanza la temperatura de $\approx 20^{\circ}\text{C}$ en menor
 10 tiempo en el primer caso. Sin embargo, si dejamos pasar un tiempo suficientemente largo de contacto, sentiremos que ambas piezas están a la misma temperatura. Algunos de los factores que influyen en la *efusividad* térmica de un sólido son la forma y tamaño de las partículas (morfología), su densidad, contenido de humedad, grado de cristalinidad, etc.

15 Los materiales no metálicos (cerámicos y vidrios) se consideran en general aislantes térmicos ya que no contienen electrones libres y el calor es conducido únicamente mediante vibraciones de la red cristalina (fonones). La mayor parte de los cerámicos tiene una conductividad térmica a temperatura ambiente comprendida entre 2 y $50 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ (W = Watts; K = temperatura en
 20 grados Kelvin; m = metro) mientras que el vidrio y otras sustancias amorfas presentan conductividades aún más bajas. La porosidad tiene una gran influencia en la conductividad ya que en general disminuye el incremento en la fracción volumétrica de poros. La *efusividad* directamente relacionada con la *conductividad* y la densidad del material cerámico de manera que mientras
 25 menores sean ambas, menor será la *efusividad*.

Aunque existen en literatura abundantes trabajos sobre el procesamiento, uso de materias primas alternas y sobre nuevas tendencias en la fabricación de revestimientos cerámicos, son muy escasos los trabajos que abordan sus propiedades térmicas. Aún más, la mayoría de estos últimos se enfocan al
 30 estudio de las propiedades mecánicas. Al realizar el análisis del arte previo sobre propiedades térmicas de losetas cerámicas se encontraron los documentos que se describen a continuación:

Production of ceramic or porcelain tiles feeling warm when touched using

magnesium-containing additives, Oezdemir, H.; Bayrak, V.; Baltıci, Y.; Kuskay, B.; Yilmaz, M. Assignee: Vitra Karo San. ve Tic. A. S., Turkey. Patente de septiembre 07, 2012, WO 2012/118458, A1. Los autores de esta patente usan sales de magnesio (oxicloruro y arcillas con alto contenido de este elemento) para disminuir la conductividad térmica del cuerpo cerámico de una loseta y obtener valores adecuados de absorción de agua.

Composite tile preventing heat loss and rendering a warm feeling when touched and manufacturing method thereof, Oezdemir, H.; Bayrak, V.; Kuskay, B. Assignee: Vitra Karo San. ve Tic. A. S., Turkey. Patente de junio 27, 2013, WO 2013/095308, A1. Esta patente registra un proceso consistente en aplicar a las losetas cerámicas un recubrimiento con las características de ser aislante térmico, ya sea en la cara superior (vista), inferior o en ambas. La aplicación de este recubrimiento es posterior a la fabricación de la loseta y de acuerdo a los autores consiste de un material (orgánico o inorgánico) de baja conductividad térmica y elevada porosidad y un aglutinante.

Effects of magnesium oxychloride and silicon carbide additives on the foaming property during firing for porcelain ceramics and their microstructure, Xi, X.; Shui, A.; Li, Y.; Wang, Y.; Abe, H.; Naito, M., Journal of the European Ceramic Society, Volume: 32, Issue: 12, Pages: 3035-3041. En este trabajo se investiga el uso de oxicloruro de magnesio y CSi como aditivos para incrementar la porosidad en la fabricación de porcelanas y así disminuir su conductividad térmica. La acción combinada de los dos aditivos tiene un efecto mayor que la de cualquiera de ellos individualmente.

Microstructural characterization of ceramic floor tiles with the incorporation of wastes from ceramic tile industries, Effting, C.; Folgueras, M.V.; Guths, S.; Alarcon, O.E., Materials Research, Volume: 13, Issue: 3, Pages: 319-323. Este estudio analiza el efecto que tiene modificar la microestructura de una loseta sobre sus propiedades térmicas; aparentemente, incrementando la rugosidad de la superficie de la loseta y su porosidad se consigue disminuir su conductividad térmica y hacerla más agradable al contacto en ausencia de calzado. En este estudio se usa material de desecho de la propia industria cerámica para fabricar la loseta y para caracterizarla se usa una batería de

técnicas de análisis incluyendo microscopía electrónica, análisis térmico y porosimetría.

Thermal conductivity studies on ceramic floor tiles, Garcia, E.; de Pablos, A.; Bengoechea, M. A.; Guaita, L.; Osendi, M. I.; Miranzo, P., *Ceramics International*, Volume: 37, Issue: 1, Pages: 369-375. En este trabajo se evalúan las propiedades térmicas de losetas cerámicas fabricadas con diferentes materiales para uso como piso radiante. El barro rojo natural y el granito son los materiales que muestran la conductividad térmica más elevada mientras que una cerámica blanca muestra la más baja. La adición de hasta el 20% en peso de alúmina al barro natural incrementa aún más la conductividad y hasta en un 50% la difusividad térmica de la loseta haciéndola atractiva para uso como piso radiante.

Manufacture of ceramic tile systems with phase-change material layers for enhanced thermal insulation, King, W.A. Assignee: Mohawk Carpet Corporation, USA. Nov 18, 2010, WO 2010132452, A2. En esta invención, el material con cambio de fase (*phase-change material*, PCM) no forma parte de la loseta en sí, sino que se puede posicionar en diferentes puntos de la misma o sobre el firme en el que se vaya a colocar ésta y estar en “comunicación térmica” con ella para incrementar su capacidad calorífica (C_p). La patente sugiere como posibles ubicaciones para el PCM (ya sea sólido o líquido) una cavidad de la cara posterior de la loseta, directamente sobre la cara posterior, embebido parcial o completamente en el firme sobre el que se coloque la loseta, etc.

Evaluation of the thermal comfort of ceramic floor tiles, Effting, C.; Guths, S.; Alarcon, O.E., *Materials Research*, Volume: 10, Issue: 3, Pages: 301-307. Este trabajo evalúa la influencia de la microestructura en la efusividad térmica de losetas cerámicas. De acuerdo a los autores y mediante la adición de materiales refractarios, porosidad controlada y rugosidad superficial, se consigue mitigar la sensación fría desagradable de la superficie de las losetas.

Preparation and properties of ceramic tiles for heat insulation, Sun, C.-C.; Hu, Z.-J.; Li, T.-Q.; Zhang, H.-B.; Sun, Z.-J.; Zhang, Z.-G., *Materials Science Forum*, Volume: 546-549, Issue: Pt. 4, Progress in Light Metals, Aerospace

Materials and Superconductors, Pages: 2157-2162. Este trabajo estudia el efecto de la incorporación de dos tipos de fibras en la conductividad térmica de losetas cerámicas para uso como protección térmica: aerogel reforzado con fibras cerámicas y con losetas cerámicas finamente trituradas.

- 5 *Heat-accumulating tile*, Garcia Santos, A.; Neila Gonzalez, J.; Caamano Martin, E.; Egido Aguilera, M.A.; Jimenez Leube, J.; Magdalena Layos, L.; Bedoya Frutos, C.; Gomez Osuna, J.M., Assignee: Universidad Politecnica de Madrid, Spain. Patente de Nov 30, 2006, WO 2006/125840, A1. Esta patente protege una invención que consiste en una loseta que contiene una sustancia
10 que cambia de estado (líquido o sólido) en función de la temperatura (*phase change materials*). Cuando dicha sustancia cambia de sólido a líquido la loseta acumula calor mientras que cuando cambia de líquido a sólido el efecto es el contrario.

- Thermal protective coating*, Simmons, J.A.; Evans, T.G.; Churchward, R.A.;
15 Dillard, J.G.; Olver, J.W., Assignee: Holroyd, M.J., Wessex Incorporated. Patente de Abril 30, 2004, WO 2005/005680, A2. Esta invención hace referencia a un recubrimiento cerámico para sustratos metálicos con las características de ser aislante térmico y consistente de un adhesivo inorgánico (silicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos), un filler de
20 ciertos óxidos cerámicos (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , etc.) y un material con alta emisividad (óxidos metálicos, CB_4 , etc.).

Material with enhanced thermal properties, Priegel, Jack C. Assignee: Twist Engine, Inc., USA. Patente de Febrero 14, 2008, US 20080039552, A1.

- Esta invención registra un material compuesto por un ligante (20 a <60%) y
25 otro elemento de baja densidad (40-80%) que incluye un 70-80% de microesferas (diámetro promedio de 4 a 100 micras). El ligante puede ser una resina epóxica, cemento o poliuretano y de acuerdo al autor, el material es confortable al contacto incluso después de exposición directa a la luz solar.

- Del análisis de estos documentos se infiere que la mayoría de los
30 documentos se refieren a aplicaciones que pretenden mejorar la aislabilidad térmica de las losetas para protección o su conductividad térmica para aplicaciones en pisos radiantes.

Con el propósito de mejorar el confort térmico al tacto se tienen las Patentes WO 2012/118458, A1 en la cual se reporta el uso de mezclas de oxicloruro de magnesio con arcillas y las patentes WO 2013/095308, y A1 US 20080039552, A1 en las cuales se reportan adiciones de materiales unidos
5 mediante ligantes orgánicos o inorgánicos sobre superficies de losetas ya sinterizadas térmicamente. El problema con estas dos soluciones propuestas es que los recubrimientos de las losetas no presentan buena resistencia al desgaste.

10 El objetivo de la presente invención es proporcionar revestimientos o recubrimientos cerámicos con una sensación térmica agradable al tacto similar al de la madera y buena resistencia al desgaste.

Un revestimiento cerámico está constituido básicamente por un cuerpo cerámico y dos capas: el engobe y el esmalte. El papel principal del cuerpo
15 cerámico es el de soporte y está constituido por una mezcla de arcillas, caolines y feldespatos. El engobe es una capa intermedia que permite una buena unión entre el esmalte y el cuerpo cerámico y está constituido por aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos y silicato de circonio principalmente. El esmalte es la capa vítrea que define las propiedades
20 funcionales y decorativas en la superficie de la loseta cerámica y está constituido por aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos los cuales funden a temperaturas mayores a 1000°C para obtener el acabado final deseado.

La presente invención comprende la incorporación de un aditivo o agregado
25 para aplicarse directamente en uno o más de los componentes de un revestimiento cerámico durante la elaboración de dichos componentes en las etapas de incorporación de ingredientes dentro de cualquier proceso de producción conocido de recubrimientos cerámicos. y que está constituido por partículas de tamaños entre 100 nanómetros y 50 micrones que se mantienen
30 como agregados dentro de una matriz de silicoaluminatos a temperaturas de cocción de revestimientos cerámicos. Los agregados están constituidos de materiales duros y de alto punto de fusión que soportan las temperaturas de

procesamiento industrial y el proceso de solubilidad de la fase vítrea durante el ciclo térmico de los revestimientos cerámicos. Los agregados son compuestos a base de carbonato apatitas. La función principal de estos agregados es disminuir la conductividad térmica del recubrimiento y por
 5 consecuencia su efusividad térmica. En otras palabras, mejoran la sensación térmica al tacto a través de diferentes mecanismos. Las partículas de tamaños entre 100 nanómetros y 50 micrones incrementan el número de fronteras de grano. Las partículas modifican la anisotropía térmica del esmalte y disminuyen la conductividad térmica por el gas atrapado dentro de ellas, ya
 10 que los gases son los mejores aislantes térmicos.

SUMARIO DE LA INVENCION

Es un objetivo principal de la presente invención el proporcionar revestimientos o recubrimientos cerámicos con una sensación térmica agradable al tacto similar al de la madera y buena resistencia al desgaste.

15 Es otro objetivo principal de la presente invención, el proporcionar un aditivo o agregado para aplicarse directamente en uno o más de los componentes de un revestimiento cerámico y que está constituido por partículas que se mantienen como agregados dentro de una matriz de silicoaluminatos a temperaturas de cocción de los revestimientos cerámicos.

20 Es un objetivo adicional, el proporcionar un aditivo o agregado de la naturaleza anteriormente descrita, en donde los agregados están constituidos de partículas de tamaños entre 100 nanómetros y 50 micrones.

Es otro objetivo adicional de la presente invención, el proporcionar un aditivo o agregado de la naturaleza anteriormente descrita, en donde los agregados
 25 son compuestos a base de carbonato apatitas naturales, carbonato apatitas sintéticas o mezclas de ellas.

Es otro objetivo de la presente invención, el proporcionar un aditivo o agregado de la naturaleza anteriormente descrita, en donde la función principal de estos agregados es disminuir la conductividad térmica del
 30 recubrimiento y por consecuencia su efusividad térmica.

Es otro objeto de la presente invención, el proporcionar un método para preparar un recubrimiento cerámico con propiedades seleccionadas del grupo que comprende: baja efusividad, resistencia al desgaste, resistencia al ataque químico y resistencia al manchado, en donde el recubrimiento cerámico comprende un cuerpo cerámico de soporte; una capa denominada esmalte que consiste en una capa vítrea que define las propiedades funcionales y decorativas del recubrimiento cerámico; una capa denominada engobe el cual permite una buena unión entre el esmalte y el cuerpo cerámico, en donde dicho método comprende agregar a la capa denominada esmalte, a la capa denominada engobe o a ambas de un 0.50% a un 30% en peso del aditivo o agregado durante la elaboración de dichos componentes en las etapas de incorporación de ingredientes dentro de cualquier proceso de producción conocido de recubrimientos cerámicos.

Estos y otros objetivos y ventajas de la presente invención se harán evidentes a las personas con conocimientos normales en el ramo mediante la siguiente descripción detallada de la invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un aditivo o agregado para aplicarse directamente en uno o más de los componentes de un revestimiento cerámico durante su proceso de producción, en donde dicho aditivo comprende:

un material seleccionado del grupo que comprende carbonato apatitas naturales, carbonato apatitas sintéticas, o mezclas de las mismas;

en donde las carbonato apatitas se encuentran en la forma de partículas de tamaños entre 100 nanómetros y 50 micras.

El aditivo de la presente invención permite que los revestimientos cerámicos mantengan sus propiedades estéticas y funcionales de acuerdo a los estándares utilizados en la industria. De esta manera es posible que los recubrimientos cerámicos mejoren su confort térmico al tacto y conserven sus especificaciones técnicas

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un revestimiento o recubrimiento cerámico con una sensación térmica agradable al tacto similar al de la madera y buena resistencia al desgaste.

El recubrimiento cerámico de la presente invención comprende:

5 un cuerpo cerámico de soporte

 una capa denominada esmalte que consiste en una capa vítrea que define las propiedades funcionales y decorativas del recubrimiento cerámico;

 una capa denominada engobe el cual permite una buena unión entre el esmalte y el cuerpo cerámico.

10 en donde el recubrimiento cerámico está caracterizado porque:

 la capa de esmalte contiene de un 0.50% a un 30% en peso del aditivo de la presente invención descrito anteriormente; y/o

 la capa de engobe contiene de un 0.50% a un 30% en peso del aditivo de la presente invención descrito anteriormente.

15 en donde acorde a la Norma ISO 13006 utilizada en la industria, en el caso de los productos prensados en seco, el recubrimiento cerámico se clasifica en los siguientes grupos:

 Grupo BI_a que tienen una capacidad de absorción de agua entre 0% y 0.5%;

20 Grupo BI_b que tienen una capacidad de absorción de agua entre 0.5% y 3.0%;

 Grupo BII_a que tienen una capacidad de absorción de agua entre 3.0% y 6.0%;

25 Grupo BII_b que tienen una capacidad de absorción de agua entre 6.0% y 10.0%;

Grupo BIII que tienen una capacidad de absorción de agua mayor a 10.0%;

en donde la absorción de agua está medida en % en peso, de acuerdo a la norma ISO 10454-3.

5 y en donde el recubrimiento de cerámico de la presente invención cuenta con las siguientes propiedades específicas:

una resistencia al desgaste igual o mayor a PEI 2 de acuerdo a la Norma ISO 13006 ensayo 10545-7;

10 una resistencia al ataque químico igual o superior a los estándares GA, GLA y GHA de acuerdo a la Norma ISO 13006 ensayo 10545-13;

una resistencia al manchado igual o superior a la clase 3 de acuerdo a la Norma ISO 13006 ensayo 10545-14; y

Una efusividad de entre: 700 $Ws^{1/2}/m^2K$ y 1,000 $Ws^{1/2}/m^2K$.

15 El recubrimiento cerámico de la presente invención cuenta con una sensación térmica al tacto similar al de la madera gracias a su baja efusividad y además presenta buena resistencia al desgaste, resistencia al ataque químico y resistencia al manchado.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un método para proporcionar a un recubrimiento cerámico propiedades seleccionadas del grupo que comprende: baja efusividad, resistencia al desgaste, resistencia al ataque químico y resistencia al manchado, en donde el recubrimiento cerámico comprende un cuerpo cerámico de soporte; una capa denominada esmalte que consiste en una capa vítrea que define las propiedades funcionales y decorativas del recubrimiento cerámico; una capa denominada engobe el cual permite una buena unión entre el esmalte y el cuerpo cerámico, en donde dicho método comprende agregar a la capa denominada esmalte de un 0.50% a un 30% en peso del aditivo o agregado durante la elaboración de dichos componentes en las etapas de incorporación de

20

25

ingredientes dentro de cualquier proceso de producción conocido de recubrimientos cerámicos.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un método para proporcionar a un recubrimiento cerámico propiedades seleccionadas del grupo que comprende: baja efusividad, resistencia al desgaste, resistencia al ataque químico y resistencia al manchado, en donde el recubrimiento cerámico comprende un cuerpo cerámico de soporte; una capa denominada esmalte que consiste en una capa vítrea que define las propiedades funcionales y decorativas del recubrimiento cerámico; una capa denominada engobe el cual permite una buena unión entre el esmalte y el cuerpo cerámico, en donde dicho método comprende agregar a la capa denominada engobe de un 0.50% a un 30% en peso del aditivo o agregado durante la elaboración de dichos componentes en las etapas de incorporación de ingredientes dentro de cualquier proceso de producción conocido de recubrimientos cerámicos.

En un quinto aspecto, la presente invención se refiere a un método para proporcionar a un recubrimiento cerámico propiedades seleccionadas del grupo que comprende: baja efusividad, resistencia al desgaste, resistencia al ataque químico y resistencia al manchado, en donde el recubrimiento cerámico comprende un cuerpo cerámico de soporte; una capa denominada esmalte que consiste en una capa vítrea que define las propiedades funcionales y decorativas del recubrimiento cerámico; una capa denominada engobe el cual permite una buena unión entre el esmalte y el cuerpo cerámico, en donde dicho método comprende agregar a la capa denominada esmalte de un 0.50% a un 30% en peso del aditivo o agregado; y agregar a la capa denominada engobe de un 0.50% a un 30% en peso del aditivo o agregado durante la elaboración de dichos componentes en las etapas de incorporación de ingredientes dentro de cualquier proceso de producción conocido de recubrimientos cerámicos.

El aditivo o agregado objeto de esta invención tiene en su estructura carbonatos (CO_3) que sustituyen parcialmente a grupos PO_4^{3-} en un 0.1% a un

8.0% en peso. Este aditivo, al someterse al ciclo de cocción típico de los revestimientos cerámicos reacciona térmicamente liberando CO_2 y O_2 lo cual genera una microporosidad cerrada como consecuencia de la descomposición parcial de los grupos de carbonatos remanentes que se encuentran en la estructura de las carbonatoapatitas. Esta microporosidad cerrada generada durante el proceso de cocción es la que le imparte a los revestimientos cerámicos su baja efusividad térmica.

10

EXPERIMENTOS

Durante el proceso de desarrollo del aditivo y del recubrimiento cerámico de la presente invención que cuenta con una baja efusividad térmica, se llevó a cabo la determinación de las propiedades térmicas de los recubrimientos que se comercializan actualmente utilizando un equipo adquirido ex profeso para las mediciones (C-Therm TCi Thermal Conductivity Analyzer). El equipo realiza la medición basándose en el principio de la “Fuente Transitoria y Plana de Calor” (“Transient Plane Source Method”) que consiste en analizar la transferencia de energía entre una fuente controlada de calor de forma plana y el material en estudio y en medir el cambio de temperatura de este último en función del tiempo.

La fuente de calor que a su vez sirve como detector resistivo de temperatura, es un sensor termoeléctrico altamente sensible que se coloca sobre la superficie del material cuyas propiedades térmicas se quiera evaluar. Al aplicar una corriente eléctrica conocida y constante al sensor, se produce una pequeña cantidad de calor que resultará en un incremento de temperatura en la interfaz entre el mismo y el material a medir.

La velocidad con la que aumente la temperatura en la interfaz dependerá de lo rápido que el calor se propague en el material que se mide. Conocida y

constante la corriente aplicada, el incremento de temperatura se reflejará a su vez en una variación del potencial del sensor que se registra en función del tiempo; mediante modelos matemáticos adecuados, estos datos junto a la variación de temperatura con el tiempo y el flujo de calor, permiten calcular las propiedades termofísicas del material sin necesidad de realizar experimentación adicional alguna.

El equipo permite determinar de forma rápida y simultánea la *conductividad térmica* y la *efusividad térmica* de materiales en diferente estado de agregación; la *efusividad* es precisamente la propiedad que se utiliza para evaluar la sensación térmica al tacto de los materiales.

Para llevar a cabo la medición, la cara de la muestra cuyas propiedades térmicas se deseaban analizar, se coloca sobre el sensor que está a su vez montado en una base que lo sostiene fijo en posición vertical. Sobre la muestra se coloca un peso para asegurar un buen contacto con el sensor y entre ambos se agrega una pequeña cantidad de un agente de contacto con buena conductividad térmica para evitar fugas de calor que alteren la medición. Las mediciones de conductividad y efusividad se realizaron por triplicado; el valor tomado en cada prueba fue además el promedio de 5 repeticiones.

Antes de analizar las muestras, se calibró y comprobó el buen funcionamiento del sensor usando un material de referencia estándar suministrado por el fabricante, con un valor certificado de conductividad térmica. En este caso, el material estándar utilizado fue Pyroceram 9606™ que es un vitro cerámico desarrollado en la década de los 50 por la compañía Corning Glass Works (ahora Corning Inc) para la NASA y que se usa por presentar unas propiedades térmicas confiables y extraordinariamente estables.

Para analizar la contribución de cada componente (cuerpo cerámico, engobe y esmalte) a las propiedades térmicas del revestimiento, se determinó la conductividad y la efusividad en cuerpos cerámicos calcinados sin engobe ni esmalte, así como en otros cuerpos cerámicos que solo contaban con el engobe o con ambos engobe y esmalte (producto terminado).

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de algunas losetas cerámicas de productos naturales y de revestimientos cerámicos comerciales sin la incorporación de carbonato apatitas los cuales se usaron como referencia.

- 5
- En la tabla 2 se muestran las mediciones de efusividad y conductividad térmicas realizadas a revestimientos de losetas sin agregados y con agregados de carbonato apatitas de acuerdo con la presente invención. Como lo muestra la tabla 2, en todos los casos se encontró que los revestimientos cerámicos con agregados de carbonato apatitas mostraron menores valores de efusividad térmica.
- 10

Tabla 1. Valores de efusividad y conductividad térmica de algunos revestimientos cerámicos comerciales, productos naturales y productos sintéticos.

TIPO DE MATERIAL	EFUSIVIDA D	CONDUCTIVIDA D
	(Ws ^{1/2} /m ² K)	k (W/mK)
REVESTIMIENTOS CERÁMICOS CLASIFICADOS ACORDE A LA NORMA ISO 13006		
Grupo Bla	1698	1.467
Grupo Blla	1599	1.289
Grupo Blll	1218	0.916
PRODUCTOS NATURALES		
Granito	2479	2.960
Mármol	2055	2.140
Madera	684	0.310
PRODUCTOS SINTÉTICOS		
Pisos termoplásticos celulósicos	948	0.573
Piso vinílico	622	0.251

15

Tabla 2. Valores de efusividad y conductividad térmica de algunos prototipos de revestimientos cerámicos sin agregados de carbonato apatitas y con agregados de carbonato apatitas de acuerdo a la presente invención.

TIPO DE MATERIAL QUE SE AGREGA	EFUSIVIDAD (Ws ^{1/2} /m ² K)	CONDUCTIVIDAD k (W/mK)
ENGOBE MODIFICADO Y ESMALTE ESTANDAR		
Sílice nanométrica	1528	1.177
Alúmina nanométrica	1567	1.238
Fibra refractaria de Al-Si-Zr	1573	1.247
Fibra refractaria de Al-Si	1572	1.245
Con adición de carbonato apatitas	1044	0.674
ENGOBE ESTANDAR Y ESMALTE MODIFICADO		
Sílice nanométrica	1559	1.223
Alúmina nanométrica	1564	1.218
Fibra refractaria de Al-Si-Zr	1548	1.204
Fibra refractaria de Al-Si	1563	1.230
Con adición de carbonato apatitas	1122	0.758
ENGOBE Y ESMALTE MODIFICADOS		
Fibra refractaria de Al-Si-Zr	1560	1.225
Fibra refractaria de Al-Si	1548	1.207
Con adición de carbonato apatitas	941	0.565

Como se puede apreciar en la tabla 2, la presencia de agregados de carbonato apatitas en los diferentes tipos de revestimientos cerámicos disminuye de forma notable la conductividad térmica y la efusividad de los recubrimientos cerámicos.

En la tabla 3 se muestran valores de efusividad y de conductividad térmica para revestimientos cerámicos clasificados dentro del Grupo BIa (capacidad de absorción de agua entre 0% y 0.5%); los cuales fueron procesados a temperaturas máximas de cocción entre 1170°C y 1210°C. También en la Tabla 3 se muestran valores de efusividad y de conductividad térmica para revestimientos cerámicos clasificados dentro del Grupo BIIa (capacidad de absorción de agua entre 3.0% y 6.0%), los cuales fueron procesados a temperaturas máximas de cocción entre 1125 y 1170°C. En ambos tipos de

revestimientos se adicionaron agregados de carbonato apatitas de acuerdo a la presente invención.

Tabla 3. Revestimientos cerámicos clasificados como Grupo Bla que tienen una capacidad de absorción de agua entre 0% y 0.5% y del Grupo BIIa, que tienen una capacidad de absorción de agua entre 3.0% y 6.0% con agregados de carbonato apatitas de acuerdo a la presente invención.

10

MUESTRA	EFUSIVIDAD (Ws ^{1/2} /m ² K)	CONDUCTIVIDAD k (W/mK)	PARTE DEL REVESTIMIENTO O DONDE SE AGREGÓ
REVESTIMIENTOS CERÁMICOS DEL GRUPO Bla (capacidad de absorción de agua entre 0% y 0.5%)			
Estándar	1698	1.467	N/A
Prototipo 160226-3 con carbonato apatitas	1098	0.732	ENGOBE
Prototipo 160226-4 con carbonato apatitas	934	0.558	ENGOBE + BASE
REVESTIMIENTOS CERÁMICOS DEL GRUPO BIIa (capacidad de absorción de agua entre 3.0% y 6.0%).			
Estándar	1496	1.110	NA
Prototipo 150521-6 con carbonato apatitas	1141	0.779	ENGOBE
Prototipo 151104-2 con carbonato apatitas	901	0.520	ENGOBE + BASE
Prototipo 151104-3 con carbonato apatitas	852	0.470	ENGOBE + BASE

Como se puede apreciar en la tabla 3, la presencia de agregados de carbonato apatitas disminuye de forma notable la conductividad térmica y la efusividad de los recubrimientos clasificados acorde a Norma ISO 13006 como Grupo Bla que tienen una capacidad de absorción de agua entre 0% y 0.5% y del Grupo BIIa, que tienen una capacidad de absorción de agua entre 3.0% y 6.0%.

15

En el caso de revestimientos cerámicos clasificados como Grupo BIII que tienen una capacidad de absorción de agua mayor a 10.0%, también se adicionaron agregados de carbonato apatitas de acuerdo a la presente invención y fueron tratados a temperaturas máximas de cocción entre 1100°C y 1140°C obteniendo valores de efusividad y conductividad térmica similares a los de los revestimientos cerámicos clasificados Grupo BIIa, que tienen una capacidad de absorción de agua entre 3.0% y 6.0% dentro de la misma Norma ISO 13006.

Una de las normas internacionales más utilizada es la Norma ISO 13006; específicamente para evaluar el desgaste de los recubrimientos cerámicos el método más utilizado es el PEI (Porcelain Enamel Institute); mediante el cual y de acuerdo a la Norma ISO 10545-7 se determina la resistencia a la abrasión de la superficie esmaltada.

A través de la Norma ISO 10545-14 se determina la resistencia a las manchas y mediante la Norma ISO 10545-13 se determina la resistencia química. En la tabla 4 se muestran los resultados de estas dos pruebas realizadas a revestimientos cerámicos preparados con agregados de carbonato apatitas de acuerdo con la presente invención.

Tabla 4. Resultados de ensayos de acuerdo a la Norma ISO-10545 (resistencia a la abrasión, resistencia a las manchas y resistencia a productos químicos) practicados a revestimientos comerciales (estándar) y a revestimientos con agregados de carbonato apatitas de acuerdo con la presente invención.

	Estándar	Prototipo 151104-3 con carbonato apatitas
RESISTENCIA A LA ABRASIÓN DE LA SUPERFICIE (ENSAYO ISO 10545-7)		
Resistencia PEI	IV	IV
RESISTENCIA A LAS MANCHAS (ENSAYO ISO 10545-14)		
Yodo en alcohol	Clase 5	Clase 5

Agente verdoso (Cr2O3)	Clase 5	Clase 5
Aceite de oliva	Clase 5	Clase 5
Azul de metileno 1%	Clase 5	Clase 5
RESISTENCIA A PRODUCTOS QUÍMICOS (ENSAYO ISO 10545-13)		
Hipoclorito de sodio	GA	GA
Cloruro de Amonio 100 g/l	GA	GA
Ácido Cítrico 100 g/l	GLA	GLA
HCl 3 %	GLA	GLA
HCl 18 %	GHA	GHA
KOH 30 g/l	GLA	GLA
KOH 100 g/l	GHA	GHA
Ácido Láctico 5 %	GHA	GHA

CLASIFICACIÓN PARA AGENTES MANCHANTES

- *Clase 1= No se elimina la mancha por ningún medio
- *Clase 2= Se elimina la mancha con disolvente apropiado de fuerte actividad durante 24 h.
- *Clase 3= Se elimina la mancha por medios mecánicos (cepillo giratorio) y agente limpiador de fuerte actividad.
- *Clase 4= Se elimina la mancha con agente limpiador de débil actividad (jabón común)
- *Clase 5= Se elimina la mancha con agua corriente.

CLASIFICACIÓN PARA SOLUCIONES DE SALES PARA PISCINA

- *GA= Sin efecto visible
- *GB= Clara modificación de aspecto.
- *GC= Efecto visible en lados cortados, lados no cortados y en la superficie.

CLASIFICACION PARA SOLUCIONES DEBILES DE ACIDOS Y BASES

- *GLA= Sin efecto visible
 - *GLB= Clara modificación de aspecto.
 - *GLC= Efecto visible en lados cortados, lados no cortados y en la superficie.
- CLASIFICACION PARA SOLUCIONES FUERTES DE ACIDOS Y BASES

- *GHA= Sin efecto visible
- *GHB= Clara modificación de aspecto.
- *GHC= Efecto visible en lados cortados, lados no cortados y en la superficie.

CLASIFICACIÓN PEI PARA BALDOSAS CERÁMICAS ESMALTADAS

Defecto visible a # de revoluciones	Clase
100	0
150	I
600	II
750,1500	III
2100, 6000, 12000	IV
MAYOR A 12001	V

- 5 Finalmente deberá entenderse que el aditivo y revestimiento cerámico de la presente invención, no está limitado exclusivamente a las modalidades descritas e ilustradas anteriormente y que las personas que tienen habilidades ordinarias en el arte pueden, con las enseñanzas proporcionadas por la invención, efectuar modificaciones al aditivo y revestimiento cerámico de la
- 10 presente invención, las cuales quedarán claramente dentro del concepto inventivo y alcance de la invención que se reivindica en las siguientes reivindicaciones.