

(19)



(10) **LT IP337 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

- (21) Paraiškos numeris: **IP337** (51) Int. Cl. (2006): **C03C 8/00**
C04B 35/111
(22) Paraiškos padavimo data: **1993 02 12** **C04B 35/626**
C04B 35/63
(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 06 15** **C04B 41/86**
C04B 41/87
(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: — **C09C 1/00**
C09C 3/06
(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
(30) Prioritetas: **431/92, 1992 02 13, CH**
(71) Pareiškėjas:
LONZA AG, Gampel/Wallis, 4002 Basel, CH
(72) Išradėjas:
Rudolf STRITTMATTER, DE
Reiner KUNZ, DE
Albert KERBER, DE
Bernhard VIERUS, DE
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Liudmila GERASIMOVICH, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis“,
Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Oksidų tipo kietos medžiagos dalelės, padengtos keramine spalvota
medžiaga, jų gamybos būdas ir panaudojimas
(57) Referatas:
—

Oksidų tipo kietos medžiagos dalelės, padengtos keramine
spalvota medžiaga, jų gamybos būdas ir jų panaudojimas

Šis išradimas liečia oksidų tipo kietos medžiagos daleles, ypač iš korundo, kurios padengtos keramine spalvota medžiaga, taip pat jų gamybos būdą. Be to, jis aprašo šių dalelių naudojimą kaip komponentų, suteikiančių spalvą, didinančių atsparumą dilimui ir šiurkštinančių paviršių, ypač keraminėse glazūrose, emalėse, lakuose ir dažuose ir plonasluoksnėse dangose.

Norint pagerinti mechanines savybes, ypač atsparumą dilimui ir sumažinti paviršiaus slidumą, į intensyviai eksploatuojamus paviršius dažnai įterpiamos kietos medžiagos dalelės. Tarp tokių paviršių paminėtini keraminės grindų plytelės arba jų glazūros, ypač drėgnų patalpų grindys, pavyzdžiui, viešose ar privačiose voniose ar pirtyse, arba atviruose baseinuose, arba grindų dangose iš kitų medžiagų, tokių kaip plastmasė, betonas (dirbtinis akmuo), kurie yra intensyviai eksploatuojami. Šiems tikslams kaip kietos medžiagos ypač naudotinos korundo granulės, kurias, skirtingai nuo neoksidinių kietųjų medžiagų, tokių kaip kietųjų lydinių ar silicio karbido, galima įterpti į glazūras ir emales be cheminės reakcijos; esant palankioms kainoms gaunamos patenkinamo tvirtumo ir atsparios dilimui dangos.

Standartinių korundo granulių trūkumas yra tai, kad galima gauti tik ribotą atspalvių bei paviršiaus piešinių kiekį, o tai gerokai riboja jų taikymą gyvenamose patalpose ir visuomeniniuose pastatuose. To priežastis - šių korundo granulių savita spalva: nuo baltos iki rudos arba nuo pilkos iki mėlynos, o atskiri

korundai yra nuo rausvos iki rubino raudonumo spalvos; be to, naudojant jas keraminėse glazūrose, degimo proceso metu tos spalvos dar gali pasikeisti. Todėl patenkinami rezultatai pasiekiami tik tada, jei glazūra yra maždaug tokios pat spalvos, o tai labai susiaurina spalvinę gamą. Dėl to neįmanoma gauti visų intensyvių spalvinių tonų. Padidinus spalvotos medžiagos kiekį glazūroje virš įprastinės normos, problema neišsprendžiama, nes korundo dalelės pagal savo paskirtį turi būti glazūros paviršiuje, be to, tai gerokai pabrangina gaminį. Pageidaujami paviršiaus ornamentai, pavyzdžiui, įvairiausių spalvų taškučiai tarp glazūros ir kietosios medžiagos, galimi tik labai ribotu mastu.

Todėl šio išradimo tikslas - pasiūlyti oksidų tipo kietos medžiagos daleles, kurios gali būti įterptos į bet kokios spalvos glazūras ir kitus paviršius, negadindamos spalvinio išpūdžio ir įgalinančios išplėsti spalvinę paletę, siekiant gauti homogenišką spalvos paskleidimą ir specialius paviršiaus ornamentus, pavyzdžiui, taškučius, matinį, melanžinį, marmurinį ir kitus ornamentus.

Pagal pateikiamą išradimą šis uždavinys sprendžiamas remiantis patento formulės p. 1, naudojant oksidų tipo kietos medžiagos daleles, padengtas keramine spalvota medžiaga.

Buvo nustatyta, kad oksidų tipo kietos medžiagos daleles galima padengti viena ar keliom keraminėm spalvotom medžiagom kartu su rišamąja medžiaga.

Taikant šį būdą, galima išnaudoti geras mechanines kietos medžiagos dalelių savybes, nesiaurinant spalvinės gamos ir nemažinant galimų išorės ornamentų skaičiaus tų gaminių, kuriuose naudojamos kietos medžiagos dalelės.

Keraminėmis spalvotomis medžiagomis mes laikome iš (neorganinių) oksidų degimo proceso metu pagamintus neorganinius junginius (pvz., rutiliai, špineliai, chromitai, aluminatai, fritos), kurie naudojami kaip dažantys komponentai ir pasižymi tuo, kad keraminėse glazūrose netirpsta arba labai mažai tirpsta.

Be to, priklausomai nuo specifinių vartojimo reikalavimų, galima panaudoti ir neorganinius pigmentus, pvz., vienafazius arba daugiafazius metalo oksidus, metalo miltelius ir pan., taip pat ir spalvotąsias fritas.

Apžvalgą šia tema pateikia B. Roempp, Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Band 4, 1991, G. Thieme Verlag Stuttgart, arba W. Heinz, Silicat-Lexikon, 1. Auflage 1985, Akademie-Verlag Berlin, S. 226.

Apskritai galioja tokia taisyklė, kad tiems paviršiams, kurie nebūna aukštesnėje nei 300°C temperatūroje, pvz., dažai, sintetinių medžiagų paviršiai ir betonas, galima be jokių problemų naudoti keramines spalvotas medžiagas pagal aukščiau pateiktą apibrėžimą.

Naudojant spalvotuosius stiklus, ypač grindų plytelių glazūrose, apie kietosios medžiagos branduolį susilydo ir susimaišo spalvotasis stiklas su glazūra; tokiu būdu gaunamas iš dalies pageidaujamas melanžinis efektas.

Naudojant glazūrose neorganinius pigmentus, reikia atskirais atvejais ištirti, koku mastu neorganiniai pigmentai inertiški degant glazūrą.

Išradime aprašytose oksidų tipo kietos medžiagos dalelėse, kurios padengtos keramine spalvota medžiaga, daugiausia naudojama aliuminio oksidas, cirkonio oksidas, silicio oksidas.

špineliai ar jų mišiniai, tam tikrais atvejais ir su įprastinėmis priemaisomis ir/arba priedais, payyždžiui, stabilizatoriais, arba aglomeruotomis pagalbinėmis medžiagomis.

Ypač tinkama naudoti pagrindinė medžiaga yra korundas, pirmiausia lydytas arba aglomeruotas.

Išradime aprašytų kietos medžiagos dalelių dydis yra nuo 0,03 iki 3 mm, ypač tinkamas dydis yra nuo 0,06 iki 0,5 mm. Pirmenybė teikiama siauroms kruopelių juostoms, kurios aprašytos FEPA standarte 42-D-1984 arba 43-D-1984.

Padengtos kietos medžiagos dalelės dėl jų specifinio dydžio yra labai lengvai apdorojamos, nes jos yra birios, nedulka ir neaglomeruoja.

Todėl jas galima panaudoti tiek sauso glazūravimo, tiek ir įprastinio šlapio glazūravimo procese, galima transportuoti ir dozuoti automatiniais įrengimais.

Naudojamos keraminės spalvotos medžiagos kiekis sudaro nuo 2 iki 20 svorio %, ypač nuo 5 iki 10 svorio %, skaičiuojant nuo dalelių kiekio prieš padengimą. Padengimo kiekis priklauso nuo spalvotosios medžiagos grūdelių dydžio, pageidaujamo spalvos intensyvumo, sodrumo, taip pat ir kietosios medžiagos dalelių grūdelių dydžio.

Naudojant smulkius grūdelius (pvz., F 220 pagal FEPA) keraminės glazūros gali būti taip nudažytos, kad susidaro homogeniškas vizualinis spalvinis išpūdis, kuris gaunamas įprastiniu būdu dažant glazūrą, į kurią įdedama spalvotos medžiagos priedų.

Tačiau pasirodė, kad naudojant išradime aprašytas kietos medžiagos daleles, užtenka daug mažesnio kiekio spalvotos medžiagos, norint gauti tą patį spalvos sodrumą kaip ir

įprastiniu būdu dažant glazūrą. Pavyzdžiui, pridedant 7 svorio % spalvota medžiaga dengtų korundo dalelių, kuriose yra maksimalus kiekis spalvotos medžiagos, t.y. 0,7 svorio % spalvotos medžiagos, skaičiuojant nuo visos sausos glazūros mišinio masės, yra gaunamas toks pat spalvos sodrumas kaip ir tiesiogiai įdedant 5 svorio % spalvotos medžiagos į tą pačią glazūrą.

Tuo būdu yra įmanoma smarkiai sumažinti sunkiųjų metalų kiekį glazūrose, neatsisakant kitų spalvotos medžiagos sudėtinių dalių.

Padengimui iš esmės tinka bet kuri rišamoji medžiaga, kuri pakankamai sudrėkina tiek kietąją medžiagą, tiek ir spalvotąją medžiagą, sudarydama pakankamai tvirtai limpantį sluoksnį ir kurią naudojant kaip padengtas daleles, pavyzdžiui, degant grindų plytelių glazūrą, nepastebima neigiamo poveikio.

Kaip rišamoji medžiaga ypač tinka silicio rūgštis, silicio rūgšties druskos, tiek su bespalvių stiklo fritų priedais, tiek ir be jų, aliuminio fosfatai ar šių medžiagų mišiniai. Ypač tinka šarminiai silikatai ("vandeniniai silikatai"), taip pat ir natrio silikatas.

Išradime aprašytos kietosios medžiagos dalelės gali būti gaminamos paprastu būdu ir be didelių išlaidų. Šiam tikslui, pavyzdžiui, kietos medžiagos dalelės, kurias reikia padengti, pirmiausia sudrėkinamos rišamosios medžiagos tirpalu ar suspensija. Tą galima padaryti įprastiniu būdu maišant standartiniame maišytuve arba apipurškiant judančias daleles. Patartina naudoti tokį tirpalą ar suspensiją, kuriuos sudaro vanduo ar kitas lengvai išgarinamas skystis. Rekomenduotina nevartoti gerokai daugiau rišančios medžiagos tirpalo ar suspensijos negu būtina norint tolygiai sudrėkinti kietos medžiagos daleles ir surišti numatytą spalvotos medžiagos kiekį.

Reikiamas kiekis priklauso nuo specifinio paviršiaus arba kietos medžiagos dalelių dydžio, taip pat ir nuo tirpalo ar suspensijos bei kietos medžiagos klampumo.

Šitaip sudrėkintos dalelės po to gerai sumaišomos su reikiamu kiekiu smulkiai sumaltos spalvotos medžiagos, kad susidarytų tolygi danga. Patartina pasirinkti tokius rišamosios medžiagos ir spalvotos medžiagos kiekybinius santykius, kad šios dangos išorėje iš esmės nebūtų rišamosios medžiagos pertekliaus, nes kitaip dalelės susiklijuoja sudarydamos aglomeratus. Uždėjus spalvotos medžiagos sluoksnį dalelės pirmiausia išdžiovinamos. Tolesnis terminis apdorojimas labai priklauso nuo pageidaujamo naudojimo ir apima tokias temperatūrų ribas:

- ne mažiau kaip 300°C naudojant plastmasių paviršiuose, betone, taip pat naudojant spalvotais stiklais padengtus korundus keraminės apdailos plytelėse, norint pasiekti melanžinį efektą.
- ne daugiau kaip 1200°C naudojant keraminėse apdailos plytelėse, jei reikalingi absoliučiai inertiški padengti korundai.

Pagaliau tam tikrais atvejais mišiniai dezaglomeruojami ir/arba sijojami, siekiant suardyti ir/arba pašalinti susidariusius aglomeratus.

Šiame išradime aprašytos kietos medžiagos dalelės daugiausia vartotinos kaip keraminių glazūrų arba emalių priedas. Dalelės pirmiausia skirtos didinti atsparumą dilimui, šiurkštinti paviršių ir tuo pat metu mažinti slydimo pavojų. Tokiems tikslams rekomenduotina daleles įterpti į glazūros ar emalės sluoksnio paviršių. Tą galima padaryti prieš išdegant ar degimo proceso metu užberiant daleles ant padengtos miltelių arba šlikerio pavidalo glazūros. Be to, dalelių priedai gali būti naudojami norint paveikti gatavo glazūros arba emalės sluoksnio išvaizdą, pavyzdžiui, pakeisti paviršiaus struktūrą suteikiant matinį

atspalvį, arba norint gauti taškučių ar panašius spalvinius efektus, jei glazūros arba emalės pagrindui ir dalelių padengimui pasirenkami skirtingi spalviniai tonai ir/arba skirtingo intensyvumo atspalviai.

Šiuo atveju, priklausomai nuo glazūros ar emalės skaidrumo, galima taip pat gauti gerą efektą daleles tolygiai paskirstant glazūros masėje arba panašiai kaip vadinamosiose poglazūrinėse spalvose pirmiausia uždedant ant substrato ir po to padengiant glazūra.

Ypač rekomenduotinas išradime aprašytų kietos medžiagos dalelių naudojimas keraminių grindų plytelių glazūrose, ypač, lauko sąlygomis, drėgnose patalpose ir intensyviai eksploatuojamoms grindims, ypač visuomeniniuose pastatuose ir pramonės įmonėse.

Kita prioritentinė išradime aprašytų kietos medžiagos dalelių panaudojimo sritis - sintetinių medžiagų ir plonasluoksnių dangų priedai, pavyzdžiui, grindų linoleumui ir sienų dangoms. Ir čia pasireiškia jų pranašumai: gaunamas tiek atsparumas dilimui, tiek ir pageidaujamas koloritas.

Išradime aprašytos kietos medžiagos dalelės yra ypač tinkami priedai dažų, kurie naudojami intensyviai mechanškai eksploatuojamoms dangoms dažyti.

Be to, išradime aprašytos kietos medžiagos dalelės gali būti taip pat panaudotos kaip betoninių blokų (dirbtinio akmens), betono ar tinko priedai.

Toliau pateikiami pavyzdžiai išsamiau paaikškina šio išradimo objektą.

1 pavyzdys

I 1 kg korundo (taurusis korundas, granulimetrinė sudėtis F-120 (d 50 = 110 mikronų) buvo įmaišyta 25 ml mišinio, į kurį įeina 60 tūrio % natrio silikato tirpalo (34,2 svorio % kietos medžiagos, 8 svorio % Na_2O , 26,2 svorio % SiO_2 , klampumas apie 70 mPa.s) ir po to įpilama 40 tūrio % vandens, po to maišoma apie 20 min. mentiniu maišytuvu. Tokiu būdu korundas tolygiai sudrėkinamas, po to įdedama 100 g spalvotosios medžiagos, pvz., špinelio tipo (grūdelių dydis 100% < 63 mikronai), tada maišoma dar 20 minučių. Taip padengtos korundo dalelės buvo džiovinamos esant 150°C temperatūrai kol likutinis drėgnumas neviršija 0,1 % (būgniniame džiovintuve 4 val. esant oro cirkuliacijai). Išdžiovinus sijojama per kontrolinį 212 mikronų sieta. Po to išdžiovintos dalelės, išskyrus viršutinį produktą, yra išdegamos 1000°C temperatūroje oksiduojančioje atmosferoje (oras) rotacinėje krosnyje. Vidutinis apdorojimo laikas sudarė 2 valandas.

Po ataušinimo dalelės buvo dezaglomeruotos vibraciniu sietu naudojant ebonito rutuliukus ir tuo pat metu išsijotos per 212 mikronų sieta, kad būtų atskirti likę aglomeratai. Gautas produktas yra birios granulės, kurios optiškai sudaro homogenišką spalvinį išpūdį.

2 pavyzdys

Kaip ir 1 pavyzdyje, korundo granulės padengiamos 10 svorio % keramine spalvota medžiaga. Buvo naudojama šių spalvų ir ir sudėties spalvota medžiaga (svorio %):

Žalia:	Cr_2O_3	95%
	Al_2O_3	3%
	SiO_2	2%

35

Ruda:	ZnO	50%
	Fe ₂ O ₃	25%
	Cr ₂ O ₃	25%

Mėlyna:	Co ₃ O ₄	20%
	Al ₂ O ₃	80%

Geltona:	Pb ₃ O ₄	40%
	Sb ₂ O ₃	40%
	ZnO	10%
	CaO	10%

Žemiau pateikiama lentelė rodo, palyginti su įprastine glazūros spalva, galimą junginių, neigiamai veikiančių aplinką, kiekio sumažėjimą (svorio %), jei pridedama išradime aprašytų kietos medžiagos dalelių.

Spalva	Aplinką veikiantis junginys	Tiesiogiai dažant su 5% svorio spalvota medžiaga (svorio%)*	Dažant su 7 sv. % išradime aprašytų dalelių (svorio%)
Žalia	Cr ₂ O ₃	4,75	0,67
Ruda	ZnO	2,50	0,35
	Cr ₂ O ₃	1,25	0,18
Mėlyna	Co ₃ O ₄	1,00	0,14

Geltona	Pb_3O_4	2,00	0,28
	Sb_2O_3	2,00	0,28
	ZnO	0,50	0,07

* Skirtumą palyginti su pateiktais 5% sudaro spalvotosios medžiagos sudėtinės dalys, kurios pačios nekelia pavojaus aplinkai (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3)

Patentinė formulė

1. Oksidų tipo kietos medžiagos dalelės, kurioms būdinga danga, turinti bent vieną keraminę spalvotą medžiagą ir ne mažiau kaip vieną rišamąją medžiagą.
2. Padengtos kietos medžiagos dalelės pagal p. 1. pasižymi tuo, kad pagrindinė medžiaga parinkta iš aliuminio oksido, cirkonio oksido, silicio oksido, špinelių ar šių oksidų mišinių.
3. Padengtos kietos medžiagos dalelės pagal p. 2 pasižymi tuo, kad pagrindinė medžiaga yra korundas.
4. Padengtos kietos medžiagos dalelės pagal vieną iš p. 1-3 pasižymi tuo, kad dalelių dydis yra nuo 0,03 iki 3 mm.
5. Padengtos kietos medžiagos dalelės pagal vieną ar keletą p. 1-4 pasižymi tuo, kad keraminės spalvotos medžiagos kiekis dangoje sudaro nuo 5 iki 10 svorio %, skaičiuojant nuo padengtų dalelių.
6. Padengtos kietos medžiagos dalelės pagal vieną ar keletą p. 1-5 pasižymi tuo, kad rišamoji medžiaga susideda iš silicio rūgšties, silicio rūgšties druskos, bespalvio stiklo fritų, aliuminio fosfato arba šių medžiagų mišinio.
7. Padengtos kietos medžiagos dalelės pagal p. 6 pasižymi tuo, kad rišamoji medžiaga yra šarminis silikatas.
8. Būdas, kuris taikomas gaminti padengtas kietos medžiagos daleles pagal vieną ar keletą p. 1-7, pasižymi tuo, kad padengiamos kietos medžiagos dalelės yra sudrėkinamos

rišamosios medžiagos tirpalu ar suspensija, po to sumaišomos su reikiamu kiekiu labai smulkiai sumaltos spalvotos medžiagos ir išdžiovinamos.

9. Būdas pagal p. 8, pasižymi tuo, kad rišamosios medžiagos tirpalui naudojamas vandeninis šarminio silikato tirpalas.
10. Būdas pagal p. 8 ar 9, pasižymi tuo, kad kietos medžiagos dalelių danga po džiovavimo esant temperatūrai nuo 300 iki 1200°C yra grūdinama arba degama.
11. Padengtų kietos medžiagos dalelių naudojimas pagal vieną ar keletą p. 1-7 kaip keraminių glazūrų ar emalių priedas.
12. Naudojimas pagal p. 11 kaip priedo, mažinančio keraminių apdailos plytelių glazūros paviršiaus dilimą ir/arba slidumą, ypač grindų plytelių paviršiams.
13. Padengtų kietos medžiagos dalelių naudojimas pagal vieną ar keletą p. 1-7 kaip dirbtinių medžiagų ar plonasluoksnių dangų masių priedų.
14. Padengtų kietos medžiagos dalelių naudojimas pagal vieną ar keletą p. 1-7 kaip dažų priedų.
15. Padengtų kietos medžiagos dalelių naudojimas pagal vieną ar keletą p. 1-7 kaip betono, betoninių blokų ar tinko priedų.