

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24.07.2002**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č: 3/2004)

(21) Číslo dokumentu:

2002-2585

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :
C03C 3/00
C04B 30/00
E04C 2/00
E04C 2/02
E04F 13/14

(71) Přihlašovatel:
PRT-PROGRESSIVE TECHNOLOGIES S. R. O.,
Praha, CZ
SYNER, SPOLEČNOST S RUČENÍM OMEZENÝM,
Liberec, CZ
MEGA A. S., Stráž pod Ralskem, CZ

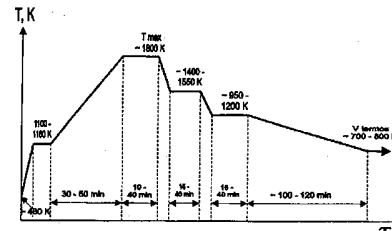
(72) Původce:
Linhart Stanislav Ing., Praha, CZ

(74) Zástupce:
Reichel Pavel Ing., Lopatecká 14, Praha 4, 14700

(54) Název přihlášky vynálezu:
Deskový dekorativní obkladový materiál a způsob jeho výroby

(57) Anotace:
Deskový dekorativní obkladový materiál, jehož základními složkami jsou oxidy hliníku, křemíku, vápníku, barevné a/nebo bezbarvé sklo, obsahuje homogenní, objemově rovnoměrně rozdělenou směs jemně disperzních prášků o velikosti částic do 5 μm o složení 45 až 70 % obj. Al_2O_3 a/nebo $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a/nebo hlinitanu K, Mg, Na, Ca, 10 až 25 % obj. CaO , 7 až 10 % obj. SiO_2 , s doplňujícími složkami 0 až 5 % obj. B_2O_3 , 0 až 5 % obj. LiCl , 5 až 10 % obj. LiF a přísadami krystalizujícími sklo a/nebo barvicími přísadami na základě oxidů kovů. Horní vrstva o tloušťce 1/5 - 1/3 celkové tloušťky materiálu obsahuje 40 až 70 % celkového objemu krystalizujícího se skla a/nebo barvicí přísady na základě oxidů kovů, přičemž vnitřní struktura je částečně krystalická s mezerami, které jsou vyplněny amorfni fází. Způsob výroby dekorativního obkladového materiálu zahrnuje přípravu výchozího polotovaru smícháním jednotlivých komponent s přidáním 2 až 7 % obj. vodného skla, následně se polotovar zakládá do žáruvzdorné formy v rovnoměrné vrstvě o tloušťce 10 až 20 mm a tepelně zpracovává zahříváním na teplotu 1650 až 1800 K a následně ochlazuje na pokojovou teplotu, poté se do původního polotovaru přidá 3 až 5 % obj. 25 až 40 %-ního roztoku LiOH nebo NaOH , následně se provádí ohřev nejprve rychlostí 30 až 50 K/min na teplotu 1100 až 1150 K, při které následuje prodleva po dobu, potřebnou k vyrovnání teplot v celém objemu výchozího polotovaru, pak další ohřev rychlostí 15 až 25 K/min na teplotu 1650 až 1800 K a prodleva při této maximální teplotě po dobu 10 až 40 min., načež se provádí prudké ochlazení na

teplotu 1400 až 1500 K, dále druhá prodleva při této teplotě po dobu, potřebnou k vyrovnání teplot v celém objemu materiálu, následně se provádí další prudké ochlazení materiálu na teplotu 950 až 1200 K, dále třetí prodleva při této teplotě po dobu, potřebnou ke vzniku krystalické fáze v části materiálu, objemově rovnoměrně rozdělené, poté se materiál ochlazuje rychlostí do 5 K/min na dolní chladicí teplotu skla, ze kterého se materiál skládá a potom se výrobek při teplotě 700 až 800 K ochlazuje v termoizolační nádobě na pokojovou teplotu.



Deskový dekorativní obkladový materiál a způsob jeho výroby.

Oblast techniky

Předložený vynález se týká deskového dekorativního obkladového materiálu, většinou z oxidů různých kovů, silikátů, odpadů průmyslové výroby, určeného zejména pro vnitřní i vnější úpravu budov, a způsobu jeho výroby.

Dosavadní stav techniky

Pod názvem „cryoxalin“ je znám dekorativní obkladový materiál zvýšené pevnosti a způsob jeho výroby. Tento materiál obsahuje 50 až 70 % Al_2O_3 ve formě jemně disperzního prášku o velikosti částic pod $0,1\mu\text{m}$, rovnoměrně rozděleného po celém objemu. Dále jsou známa barevná skla, jednoduché a složité silikáty, chemicky inertní látka o teplotě tání $350-550^\circ\text{C}$ a katalyzátor krystalizace skla (například EA Patent č.001529, MPT C 03C 10/00, 2001.04.23). Nevýhodou výše uvedeného materiálu, který je nejbližším ze stavu techniky k předloženému řešení, je jeho vysoká výrobní cena, která je daná délkou jeho tepelného zpracování, v jehož průběhu musí v materiálu vzniknout velký počet dostatečně velkých (do 1,5 mm) krystalů speciálního krystalizujícího se skla, které mezi sebou váže jednotlivé částice Al_2O_3 . Za tímto účelem se v průběhu výroby tohoto materiálu provádí časově i nákladově náročná etapa směrové krystalizace, vyžadující velmi pomalý průchod polotovaru teplotní zónou při vysoké teplotě a velmi přísné dodržení absolutní hodnoty této teploty.

Je rovněž znám způsob výroby deskového keramického materiálu, obsahujícího 10 až 50 % Al_2O_3 , 30 % SiO_2 a 50 až 60 % směsi CaO , MgO a B_2O_3 ve formě jemně disperzního slinutého prášku. Tento způsob spočívá v tavení výchozí suroviny při teplotě 850 až 1000°C a následném chlazení na pokojovou teplotu (viz Patent EP 0242226 A2).

Nedostatkem tohoto způsobu je nutnost používat při tepelném zpracování přísně kontrolovanou okysličenou atmosféru, což tento způsob značně komplikuje a při konstrukci vyžaduje použití zařízení, materiálů a jednotlivých těles, včetně topných, která jsou schopna dlouho pracovat v okysličené atmosféře. Navíc se v případě konečného produktu vzhledem k nevysoké tavící teplotě jedná o slinutý kompozitní materiál s poměrně nízkými pevnostními vlastnostmi, které neumožňují jeho použití v mnoha oblastech stavebního průmyslu.

Podstata vynálezu

Nevýhody současného stavu techniky jsou do značné míry odstraněny složením a způsobem výroby deskového dekorativního materiálu, obsahujícího jako základní složky oxidy hliníku, křemíku, vápníku, barevné a/nebo bezbarvé sklo podle tohoto předloženého vynálezu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že deskový dekorativní materiál obsahuje homogenní, objemově rovnoměrně rozdělenou směs jemně disperzních prášků o velikosti částic do 5 μm o složení 45 až 70 % obj. Al_2O_3 , a/nebo $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a/nebo hlinitanu K, Mg, Na, Ca, 10 až 25 % obj. CaO , 7 až 10 % obj. SiO_2 , s doplňujícími složkami 0 až 5 % obj. B_2O_3 , 0 až 5 % obj. LiCl , 5 až 10 % obj. LiF a přísadami krystalizujícími sklo a/nebo barvícími přísadami na základě oxidů kovů, kde horní vrstva o tloušťce 1/5 – 1/3 celkové tloušťky materiálu obsahuje 40 až 70 % celkového objemu krystalizujícího se skla a/nebo barvící přísady na základě oxidů kovů, přičemž vnitřní struktura je částečně krystalická s mezerami, které jsou vyplněny amorfní fází.

Je výhodné, že při ohřevu tohoto materiálu při dostatečně nízkých teplotách se vytvářejí taveniny některých přísad. Zejména LiCl má teplotu tání 887 K, LiF – 1121 K a B_2O_3 má teplotu krystalizace 723 K. Tím dochází při ohřevu ke vzniku taveniny, která zaplňuje prostor mezi granulami výchozí vsázky, čímž se zvyšuje hustota konečného výrobku. Při ochlazování jako jeden z posledních krystalizuje oxid boru, v souvislosti s tím teplotní napětí, která vznikají při vyšších teplotách, se na tavenině tohoto materiálu uvolňují a zbytková napětí v konečném výrobku jsou minimalizována. Ekonomickou výhodou je skutečnost, že základní složkou je kysličník hlinitý, který vzniká jako vedlejší produkt, přičemž náklady na použité přísady jsou velmi nízké, zejména to platí o CaO .

Způsob výroby uvedeného dekorativního obkládového materiálu zahrnuje přípravu výchozího polotovaru smícháním jednotlivých komponent s přidáním 2 až 7 % obj. vodného skla, následně se polotovar zakládá do žáruvzdorné formy v rovnoměrné vrstvě o tloušťce 10 až 20 mm a tepelně zpracovává zahříváním na teplotu přibližně v rozsahu od 1700 do 1825 K, načež se ochlazuje na pokojovou teplotu. Potom se do původního polotovaru přidá 3 až 5 % obj. 25 až 40%-ního roztoku LiOH nebo NaOH , následně se provádí ohřev nejprve rychlostí 30 až 50 K/min na teplotu 1100 až 1150 K, při které následuje prodleva po dobu, potřebnou k vyrovnání teplot v celém objemu výchozího polotovaru, pak další ohřev rychlostí 15 až 25 K/min na teplotu 1650 až 1800 K a prodleva při této maximální teplotě po dobu 10 až 40 min, načež se provádí prudké ochlazení na teplotu 1400 až 1500 K, dále druhá prodleva při této teplotě po dobu, potřebnou k vyrovnání teplot v celém objemu materiálu. Následně se provádí další prudké ochlazení materiálu na teplotu 950 až 1200 K, dále třetí

prodleva při této teplotě po dobu, potřebnou ke vzniku krystalické fáze v části materiálu, objemově rovnoměrně rozdělené, poté se materiál ochlazuje rychlostí do 5 K/min na dolní chladicí teplotu skla, ze kterého se materiál skládá a výrobek se při teplotě 700 až 800 K ochlazuje v termoizolační nádobě na pokojovou teplotu.

Ochlazování v termoizolační nádobě je pomalým procesem, který umožňuje vyhnout se vzniku teplotních napětí v hotovém výrobku. Kromě toho takový postup umožňuje značně snížit cenu zařízení, protože není zapotřebí žádného regulačního procesu snižování teploty. Celková délka výrobní linky se zkracuje asi na 25 procent, eliminují se složité systémy řízení ochlazování. Termoizolační nádoba je tvořena tepelně izolačním víkem, které zakryje formu s hotovým výrobkem.

Při prodlevě při teplotě 1100 až 1150 K během ohřevu výchozího polotovaru se může provádět jeho stlačení pod tlakem 2 až 5 · 10⁻¹ MPa. Protože se ve výchozí vsázce v daném okamžiku nachází omezené množství kapalně fáze materiálů přísad, umožňuje stlačování na jedné straně zvýšit hustotu materiálu polotovaru a na druhé straně vyrovnat povrch a zvýšit rovnoměrnost rozdělení teploty na povrchu polotovaru.

Po uložení výchozí směsi polotovaru do formy se po dobu nejméně 30 sekund s výhodou může provádět její vibrační utěsnění. Maximálně se tak zmenšují vzduchové mezery mezi zrny výchozí vsázky.

Bezprostředně před prvním ohřevem se může provádět předběžný prohřev směsi polotovaru při teplotě 400 až 480 K v atmosféře CO₂. Při této teplotě dochází k intenzivnímu vzniku gelu kyseliny křemičité.

Žárovzdorná forma pro výrobu deskového dekorativního obkladového materiálu je z materiálu, jehož koeficient tepelné roztažnosti je menší než u vyráběného materiálu, tak, aby po ukončení tepelného zpracování materiálu se bočnice formy volně oddělily od formy. Forma může být z keramického materiálu, například na bázi kysličníku zirkonu.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude blíže vysvětlen pomocí připojených výkresů a následujícího popisu příkladů jeho provedení. Na obrázku 1 je schematicky znázorněna struktura hotového deskového obkladového materiálu, na obrázku 2 časově - teplotní křivka technologického procesu; na obrázku 3 je příklad uspořádání rozebíratelné žárovzdorné formy pro výrobu deskového obkladového materiálu podle tohoto vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1.

Nejdříve se zhotoví výchozí směs jemně disperzních prášků následujícího složení: 55 % obj. Al_2O_3 , 20 % obj. CaO , 7 % obj. SiO_2 , 3 % obj. LiCl , 5 % obj. LiF , 7 % obj. krystalizující barevné sklo, která se smíchá se 2 až 7 % vodního skla, až vznikne homogenní směs. Připravená směs se nasype do žáruvzdorné formy, přičemž při sypání je do horní vrstvy přidáno ještě 3 % obj. krystalizujícího barevného skla. Nasypaná směs se navlhčí 3 až 5 % obj. 30%-ního roztoku LiOH . Poté se provádí vibrační utěsnění směsi ve formě a následně předběžný prohřev v atmosféře CO_2 na teplotu 470K. Při tomto procesu vzniká gel kyseliny křemičité, který vyplňuje prostor mezi částicemi jiných složek směsi a spojuje je, čímž zvyšuje mechanickou pevnost směsi. Přídavek roztoku LiOH převádí veškerý volný SiO_2 do aktivního stavu.

Tímto způsobem připravená forma s výchozí směsí vstupuje do pece, kde probíhá předběžný prohřev rychlostí 30 – 50 K / min na teplotu 1100 – 1150 K. Při této teplotě nastává prodleva, potřebná k roztavení LiF a LiCl , jejichž tavenina vyplňuje volný prostor mezi částicemi, navíc probíhá proces iontové výměny na částicích sklogranulátu, který je ve směsi rovněž obsažen.

Poté probíhá ohřev na maximální teplotu 1650 – 1825 K, jejíž hodnota je dána obsahovým poměrem Al_2O_3 – CaO – SiO_2 ve výchozím polotovaru. Doba trvání prodlevy při této teplotě je určena tloušťkou výchozího polotovaru a je zpravidla 10 – 40 minut. Dále probíhá prudké ochlazení na teplotu 1400 – 1550 K, při které rovněž nastává prodleva, aby sklo, jež má ještě dostatečně nízkou viskozitu, bylo rovnoměrně objemově rozděleno ve formě kapalně amorfni fáze. V závislosti na tloušťce polotovaru trvá prodleva 15 – 40 minut. Druhé prudké ochlazení je na teplotu 950 – 1200 K; při této teplotě rovněž nastává prodleva po dobu 15 – 40 minut, během níž probíhá růst krystalů skla (částečná krystalizace) na částicích Al_2O_3 , které slouží jako krystalizační centra.

Pak se provádí chlazení výrobku na teplotu o málo (zpravidla o 20 – 50 K) nižší než je dolní chladicí teplota skla, použitého ve směsi (700 – 800 K) a dále hotový výrobek i s formou se umístí do termoizolační nádoby pro konečné ochlazení na pokojovou teplotu. Poté je výrobek vyndán z formy, která je použitelná pro další cyklus.

Na obrázku 1 je schematicky znázorněna struktura hotového deskového obkladového materiálu, kde vztahovou značkou 1 jsou označeny granule jemně disperzního prášku s mikrokristaly 2 krystalizujícího skla, vytvářející strukturu Sitalového typu. Mezery mezi částicemi Al_2O_3 a mikrokristaly 2 jsou vyplněny amorfni fází 3. Na částicích Al_2O_3 , je povlak

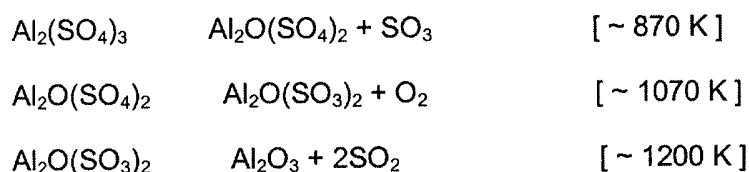
4, vzniklý v důsledku různých chemicko – fyzikálních procesů během tepelného zpracování výchozí formy.

Na obrázku 2 je znázorněna časově - teplotní křivka výše popisovaného technologického procesu, s popisem popsány hodnoty teplot prodlev, a na ose τ jsou uvedeny časové úseky jednotlivých ohřevů a prodlev.

Na obrázku 3 je schematicky vyobrazena žáruvzdorná forma se dnem 5 a rozebíratelnými bočnicemi 6. Forma je z keramického materiálu, s výhodou na bázi kysličníku zirkonu.

Příklad 2.

Zhotoví se výchozí směs analogicky jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že namísto Al_2O_3 se použije 70 % $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 10 % CaO , 10 % SiO_2 , 5 % B_2O_3 a 5 % LiF . Při teplotě přibližně 450 K ztrácí kamenec hlinitoamonný všech 12 molekul krystalové vody, a při teplotách 650 – 850 K se síran hlinitoamonný rozkládá na síran hlinitý a plynný amoniak. Při dalším zvýšení teploty postupně probíhá rozklad podle rovnic:



Tímto způsobem ještě před maximální teplotou tepelného zpracování v sestavě výchozí suroviny vzniká potřebné množství kysličníku hlinitého. Režim tepelného zpracování se přitom nemění, s výjimkou první prodlevy, která tvoří 10 až 15 minut, přičemž maximální teplota prodlevy se nachází v rozsahu od 1650 do 1700 K a trvá 20 až 30 minut. Žhánění získaného produktu se nemění.

Příklad 3.

Je připravována výchozí směs o složení, analogickém Příkladu 1, s tím rozdílem, že namísto 3 % LiCl je použito stejné množství (3 %) B_2O_3 , který má teplotu tání (krystalizace) 723 K. Všechny předběžné kroky probíhají stejně jako v Příkladu 1, avšak při první prodlevě při ohřevu výchozího polotovaru je prováděno horké stlačení pod tlakem 2 až $5 \cdot 10^{-1}$ MPa. Díky tomu, že při dané teplotě je přítomno přibližně 8 % taveniny LiF a B_2O_3 , po stlačení vzniká pevnější struktura výchozího polotovaru. Všechny další kroky tepelného zpracování i jejich sled zůstávají beze změny.

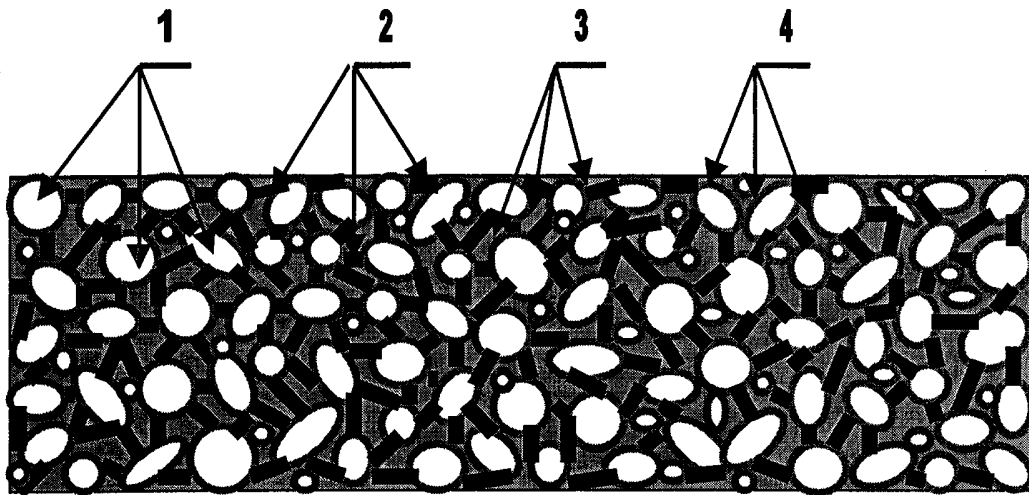
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Deskový dekorativní obkladový materiál, obsahující jako základní složky oxidy hliníku, křemíku, vápníku, barevné a/nebo bezbarvé sklo, vyznačující se tím, že obsahuje homogenní, objemově rovnoměrně rozdělenou směs jemně disperzních prášků o velikosti částic do 5 μm o složení 45 až 70 % obj. Al_2O_3 , a/nebo $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a/nebo hlinitanu K, Mg, Na, Ca, 10 až 25 % obj. CaO, 7 až 10 % obj. SiO_2 , s doplňujícími složkami 0 až 5 % obj. B_2O_3 , 0 až 5 % obj. LiCl, 5 až 10 % obj. LiF a přísadami krystalizujícími sklo a/nebo barvícími přísadami na základě oxidů kovů, kde horní vrstva o tloušťce 1/5 – 1/3 celkové tloušťky materiálu obsahuje 40 až 70 % celkového objemu krystalizujícího se skla a/nebo barvící přísady na základě oxidů kovů, přičemž vnitřní struktura je částečně krystalická s mezerami, které jsou vyplněny amorfní fází.
2. Způsob výroby dekorativního obkladového materiálu podle nároku 1, zahrnující přípravu výchozího polotovaru smícháním jednotlivých komponent s přidáním 2 až 7 % obj. vodného skla, následně se polotovar zakládá do žáruvzdorné formy v rovnoměrné vrstvě o tloušťce 10 až 20 mm a tepelně zpracovává zahříváním na maximální teplotu, dosaženou při tepelném zpracování směsi a následně ochlazuje na pokojovou teplotu, vyznačující se tím, že do původního polotovaru přidá 3 až 5 % obj. 25 až 40%-ního roztoku LiOH nebo NaOH, následně se provádí ohřev nejprve rychlostí 30 až 50 K/min na teplotu 1100 až 1150 K, při které následuje prodleva po dobu, potřebnou k vyrovnaní teplot v celém objemu výchozího polotovaru, pak další ohřev rychlostí 15 až 25 K/min na teplotu 1650 až 1800 K a prodleva při této maximální teplotě po dobu 10 až 40 min, načež se provádí prudké ochlazení na teplotu 1400 až 1500 K, dále druhá prodleva při této teplotě po dobu, potřebnou k vyrovnaní teplot v celém objemu materiálu, následně se provádí další prudké ochlazení materiálu na teplotu 950 až 1200 K, dále třetí prodleva při této teplotě po dobu, potřebnou ke vzniku krystalické fáze v části materiálu, objemově rovnoměrně rozdělené, poté se materiál ochlazuje rychlostí do 5 K/min na dolní chladicí teplotu skla, ze kterého se materiál skládá a potom se výrobek při teplotě 700 až 800 K ochlazuje v termoizolační nádobě na pokojovou teplotu.
3. Způsob výroby podle nároku 2, vyznačující se tím, že při prodlevě při teplotě 1100 až 1150 K během ohřevu výchozího polotovaru se provádí jeho stlačení pod tlakem 2 až $5 \cdot 10^{-1}$ MPa.

4. Způsob výroby podle nároku 2 nebo 3, vyznačující se tím, že po uložení výchozí směsi polotovaru do formy se po dobu nejméně 30 sekund provádí její vibrační utěsnění.
5. Způsob výroby podle některého z nároků 2 až 4, vyznačující se tím, že bezprostředně před prvním ohřevem se provádí předběžný prohřev směsi polotovaru při teplotě 400 až 480 K v atmosféře CO_2 .
6. Žáruvzdorná forma pro výrobu deskového dekorativního obkladového materiálu podle některého z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že je z materiálu, jehož koeficient tepelné roztažnosti je menší než u vyráběného materiálu, tak, že po ukončení tepelného zpracování materiálu jsou bočnice (6) formy volně oddělitelné od formy.
7. Žáruvzdorná forma podle nároku 6, vyznačující se tím, že je z keramického materiálu, například na bázi kysličníku zirkonu.

113

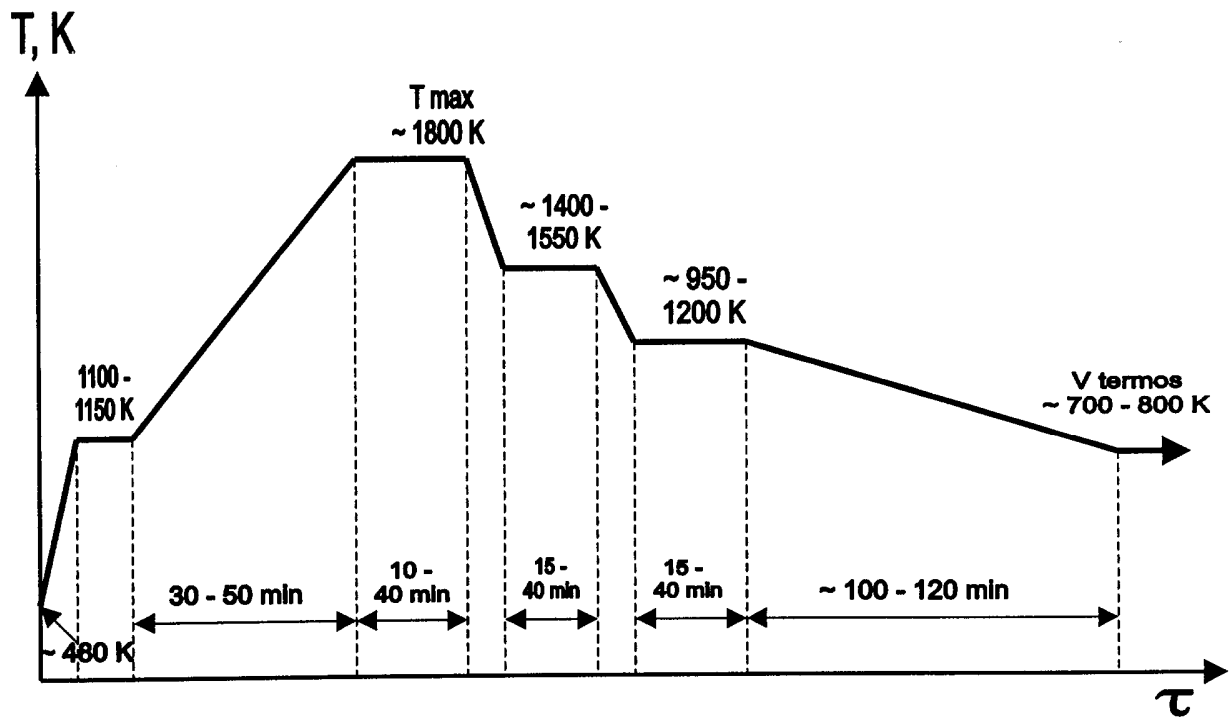
PV 2002-2585
24.07.02



Obr. 1

2/3

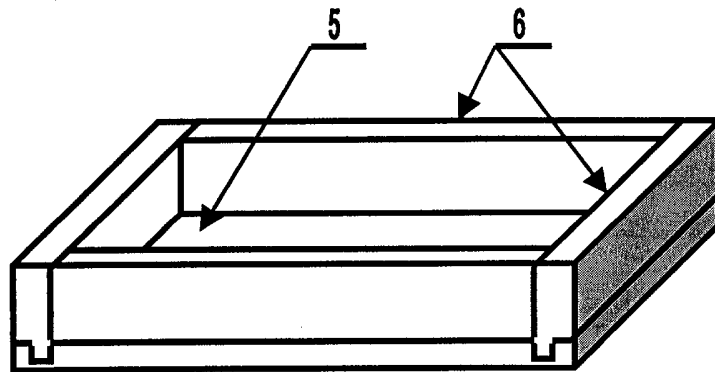
PI 2002-2585
24-07-02



Obr. 2

3/3

PV 2002-2585
24.07.02



Obr. 3