

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238295**  
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413668**

(22) Data zgłoszenia: **26.08.2015**

(51) Int. Cl.

**C04B 33/00 (2006.01)**

**C04B 33/30 (2006.01)**

**C04B 33/32 (2006.01)**

**C04B 41/49 (2006.01)**

**C04B 41/84 (2006.01)**

(54) **Sposób wytwarzania hydrofobowych płytek klinkierowych  
oraz hydrofobowa płytka klinkierowa**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**27.02.2017 BUP 05/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**02.08.2021 WUP 18/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**KLINKIER PRZYSUCHA SPÓŁKA AKCYJNA,  
Skrzyńsko, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARZENA PANKOWSKA BEDNARSKA,  
Przysucha, PL  
EDYTA PIĄTEK, Skarżysko-Kamienna, PL  
MAŁGORZATA GORZAŁCZYŃSKA,  
Skrzyńsko, PL  
MAREK SZYMKOWIAK, Żary, PL  
ZBIGNIEW POLAK, Skrzyńsko, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Adam Pawłowski**

**PL 238295 B1**

## Opis wynalazku

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania hydrofobowych płytek klinkierowych oraz hydrofobowej płytki klinkierowej.

Typowa masa klinkierowa zawiera składnik plastyczny – glinę, składnik schudzający – najczęściej surowce kamionkowe takie jak piasek, oraz topnik dodawany do masy w celu zmniejszenia porowatości wyrobów – jako topniki najczęściej stosuje się surowce skaleniowe.

W celu wyrobienia plastycznej masy klinkierowej składniki masy łączy się w odpowiednich proporcjach i wyrabia się masę z dodatkiem wody, co pozwala na uzyskanie w zależności od potrzeb plastycznej lub półplastycznej masy, z której można formować wyroby klinkierowe o odpowiednim kształcie, które następnie wypala się w celu uzyskania wymaganych własności wytrzymałościowych oraz użytkowych, w tym odporności na działanie warunków atmosferycznych, a także walorów wizualnych.

Typowo, proces produkcji wyrobów klinkierowych obejmuje przygotowanie masy ceramicznej z surowców oraz wody w ilości niezbędnej do uzyskania wymaganego stopnia plastyczności masy, rozdrobnienia surowców i ujednolodnienie masy za pomocą urządzeń kruszących, takich jak kruszarki: szczękowe, walcowe czy stożkowe, oraz urządzeń mielących takich jak kołognioty, młyny kulowe czy młyny rurowe. Po uzyskaniu odpowiedniego stopnia ujednolodnienia, masę transportuje się, typowo za pomocą przenośników taśmowych, do dołownika, w którym masa leżakuje przez okres kilku lub kilkunastu tygodni celem dalszego ujednolodnienia (homogenizacji). Po homogenizacji oraz uzyskaniu odpowiedniej wilgotności, masę wyrabia się w prasie ślimakowej (prasa pasmowa) skąd masa wychodzi w postaci pasma bez końca, które tną się na odpowiedniej długości odcinki – stanowiące klinkierowy wyrób surowy. Kolejno wyroby surowe suszy się celem obniżenia wilgotności, przykładowo za pomocą typowej suszarni tunelowej, w której ułożony na wózkach wyrób przemieszcza się w przeciwnym kierunku do gorącego powietrza, przy czym parametry suszenia standardowo dobiera się tak, aby szybkość dyfuzji wody z wnętrza półwyrobu równała się szybkości odparowywania wody z powierzchni półwyrobu. Po wysuszeniu półwyrobów wypala się, typowo w piecu tunelowym z podziałem na strefy temperaturowe: dosuszania, podgrzewania, wypalania właściwego oraz studzenia, przy czym temperatura wypalania właściwego typowo wynosi około 1050°C dla wyrobów klinkierowych z gliny czerwonej. Po wyjściu z pieca i wystudzeniu otrzymuje się wyroby gotowe, które pakuje się w opakowania zbiorcze.

Wyroby klinkierowe charakteryzują się nasiąkliwością na poziomie do 6%, ze względu na obecność niewielkich porów na powierzchni oraz w strukturze wypalonego klinkieru, co może sprzyjać erozji wodnej wyrobu, a zatem przyczyniać się do przyspieszonej degradacji oraz pogorszenia parametrów użytkowych klinkieru, w tym: zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej oraz pogorszenia walorów estetycznych – co ma szczególne znaczenie w przypadku klinkierowych elementów dekoracyjnych takich jak płytki czy cegły ozdobne.

W celu poprawy niektórych właściwości użytkowych, wyroby klinkierowe pokrywa się różnymi substancjami, których zadaniem jest poprawa wybranych własności użytkowych wyrobu.

Przykładowo, z europejskiego opisu patentowego EP1072572 znany jest sposób wytwarzania wyrobów klinkierowych takich jak płytki dekoracyjne o samoczyszczącej powierzchni, w którym na powierzchnię wyrobu klinkierowego nanosi się kompozycję substancji powłokotwórczej składającej się z materiału proszkowego takiego jak glina czy SiC oraz opcjonalnie spoiwa na przykład karboksymetylocelulozy (CMC) i ogrzewa się wyrób w warstwą w celu związania substancji proszkowej z podłożem ceramicznym, a następnie hydrofobizuje się uzyskaną powierzchnię ceramiczną.

Z europejskiego opisu patentowego EP1507751 znany jest sposób wytwarzania wyrobów klinkierowych o samoczyszczącej powierzchni pod wpływem działania wody, w którym na powierzchnię klinkierową nanosi się fotoaktywną kompozycję w postaci zawiesiny zawierającej dwutlenek tytanu oraz spoiwo i utwardza się kompozycję na powierzchni ceramicznej z wytworzeniem fotoaktywnej warstwy ochronnej.

Niemniej jednak, znane wyroby klinkierowe z naniesioną warstwą powłoki nie wykazują zwiększonej hydrofobowości oraz obniżonej nasiąkliwości wody, co umożliwiłoby ograniczenie degradacji wodnej wyrobów klinkierowych oraz wydłużenie czasu ich użytkowania w tym między innymi wyrobów przeznaczonych do użytkowania w zmiennych warunkach atmosferycznych oraz warunkach zwiększonej wilgotności.

Celowym byłoby zatem opracowanie wyrobu klinkierowego o zwiększonej hydrofobowości oraz sposobu wytwarzania wyrobu klinkierowego o zwiększonej hydrofobowości.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania hydrofobowych płytek klinkierowych, w którym sporządza się masę klinkierową, którą poddaje się homogenizacji i z której formuje się surowe płytki, które suszy się i wypala. Sposób charakteryzuje się tym, że masę klinkierową sporządza się z: mieszanki ceramicznej zawierającej glinę białą w ilości od 70 do 80% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej; surowiec krzemionkowy w ilości od 15 do 25% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej oraz topnik w ilości od 3 do 5% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej; oraz wody w ilości nie przekraczającej 16% wag. w odniesieniu do całkowitej masy zhomogenizowanej masy klinkierowej. Po procesie wypalania, na płytki klinkierowe, w obecności wilgoci, nanosi się trialkoksylanową kompozycję powłokotwórczą zawierającą co najmniej jeden związek trialkoksylanowy wybrany z grupy składającej się z: metylotrialkoksylanu, trimetoksyetylosilanu, trietoksyoktylosilanu oraz trimetoksisilo-propylo-etylenodiaminy w ilości od 4 do 10% wag. oraz rozpuszczalnik węglowodorowy w uzupełnieniu do 100% wag. i utrzymuje się płytki klinkierowe z naniesioną trialkoksylanową kompozycją powłokotwórczą w temperaturze wynoszącej od 5 do 25°C przez czas od 40 do 80 godzin do momentu utwardzenia trialkoksylanowej kompozycji powłokotwórczej i jej związania z powierzchnią płytek klinkierowych.

Korzystnie, płytki klinkierowe suszy się w temperaturze nie wyższej niż 90°C w czasie nie krótszym niż 60 godzin.

Korzystnie, płytki klinkierowe wypala się w temperaturze nie niższej niż 1140°C.

Korzystnie, trialkoksylanową kompozycję powłokotwórczą utwardza się przez czas 72 godzin w temperaturze w zakresie od 5 do 15°C lub przez czas 48 godzin w temperaturze w zakresie od 16 do 25°C.

Korzystnie, jako składnik na masę klinkierową stosuje się glinę białą składającą się z  $\text{SiO}_2$  w ilości 60,69% wag.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 33,85% wag.,  $\text{TiO}_2$  w ilości 1,46% wag.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w ilości 1,1% wag.,  $\text{CaO}$  w ilości 0,37% wag.,  $\text{MgO}$  w ilości 0,48% wag.,  $\text{Na}_2\text{O}$  w ilości 0,09% wag. oraz  $\text{K}_2\text{O}$  w ilości 1,95% wag.

Korzystnie, jako surowiec krzemionkowy na masę klinkierową stosuje się piasek szklarski płukany o uziarnieniu 0,2/0,16/0,32.

Korzystnie, jako topnik stosuje się mączkę skaleniową składającą się z  $\text{SiO}_2$  w ilości od 74 do 78% wag.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości od 12,5 do 14% wag.,  $\text{TiO}_2$  w ilości nie przekraczającej 0,05% wag.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w ilości od 0,2 do 0,5% wag.,  $\text{CaO}$  w ilości nie przekraczającej 0,5% wag.,  $\text{MgO}$  w ilości nie przekraczającej 0,5% wag., oraz  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  łącznie w ilości wynoszącej co najmniej 4% wag.

Przedmiotem wynalazku jest ponadto hydrofobowa płytka klinkierowa z wypalanej masy klinkierowej pokrytej powłoką hydrofobową, charakteryzująca się tym, że masa klinkierowa na płytkę klinkierową zawiera: mieszankę ceramiczną zawierającą glinę białą w ilości od 70 do 80% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej; surowiec krzemionkowy w ilości od 15 do 25% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej oraz topnik w ilości od 3 do 5% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej oraz wodę w ilości nie przekraczającej 16% wag. w odniesieniu do całkowitej masy zhomogenizowanej masy klinkierowej. Powłoka hydrofobowa zawiera polisiloksan wytworzony na powierzchni płytki klinkierowej i związany kowalencyjnie z powierzchnią płytki klinkierowej, będący składnikiem trialkoksylanowej kompozycji powłokotwórczej, zawierającej co najmniej jeden związek trialkoksylanowy wybrany z grupy składającej się z: metylotrialkoksylanu, trimetoksyetylosilanu, trietoksyoktylosilanu oraz trimetoksisilo-propylo-etylenodiaminy w ilości od 4 do 10% wag. oraz rozpuszczalnik węglowodorowy w uzupełnieniu do 100% wag. zawierającej, która po nałożeniu na powierzchnię płytek klinkierowych jest utrzymywana w obecności wilgoci w temperaturze wynoszącej od 5 do 25°C przez czas od 40 do 80 godzin do momentu utwardzenia trialkoksylanowej kompozycji powłokotwórczej i jej związania z powierzchnią płytek klinkierowych.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania na rysunku na którym:

Fig. 1 przedstawia schematycznie sposób wytwarzania wyrobów klinkierowych z gliny białej.

Fig. 2A przedstawia schematycznie mechanizm polimeryzacji trialkoksylanowej kompozycji powłokotwórczej.

Fig. 2B przedstawia schematycznie mechanizm wiązania polisiloksanu z podłożem klinkierowym.

Fig. 3 przedstawia wyniki badań nasiąkliwości wybranych wyrobów ceramicznych.

Fig. 4 przedstawia poglądowe porównanie wielkości cząstek trialkoksylanów oraz znanych substancji powłokotwórczych.

Na Fig. 1 przedstawiono schematycznie sposób wytwarzania wyrobów klinkierowych według wynalazku. Sposób wytwarzania wyrobów klinkierowych obejmuje kolejno: sporządzenie masy klinkierowej w kroku 11, przerób i homogenizację masy klinkierowej w kroku 12, formowanie surowych wyrobów

klinkierowych w kroku 13, suszenie surowych wyrobów klinkierowych w kroku 14, wypalanie wyrobów klinkierowych w kroku 15, nanoszenie na wypalone wyroby klinkierowe trialkoksylanowej kompozycji powłokotwórczej w kroku 16 oraz utwardzenie powłoki polisiloksanowej w kroku 17.

Sporządzenie masy klinkierowej 11 obejmuje: przygotowane surowców polegające na: odważeniu składników masy, rozdrobnieniu surowców do wymaganej w procesie technologicznym wielkości ziaren, oraz właściwe leżakowanie masy klinkierowej.

Przygotowanie masy klinkierowej polega na połączeniu surowców to jest: gliny białej (składnik plastyczny masy) w ilości wynoszącej od 70 do 80% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej, a korzystnie w ilości wynoszącej 76% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej, surowca krzemionkowego (stanowiącego składnik schudzający masy) w ilości wynoszącej od 15 do 25% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej, a korzystnie w ilości wynoszącej 20% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej oraz topnika w ilości wynoszącej od 3 do 5% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej, korzystnie surowca skaleniowego, na przykład mączki skaleniowej, korzystnie w ilości wynoszącej 4% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej.

Jako składnik plastyczny na masę klinkierową według wynalazku korzystnie stosuje się glinę białą, przykładowo o następującym składzie chemicznym:  $\text{SiO}_2$  (dwutlenek krzemu) w ilości 60,69%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tlenek glinu) w ilości 33,85%,  $\text{TiO}_2$  (dwutlenek tytanu) w ilości 1,46%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tlenek żelaza (III)) w ilości 1,1%,  $\text{CaO}$  (tlenek wapnia) w ilości 0,37%,  $\text{MgO}$  (tlenek magnezu) w ilości 0,48%,  $\text{Na}_2\text{O}$  (tlenek sodu) w ilości 0,09% oraz  $\text{K}_2\text{O}$  (tlenek potasu) w ilości 1,95%. W celu sporządzenia masy można przykładowo stosować glinę białą Borkowice (której złoża znajdują się w Borkowicach w województwie mazowieckim).

Jako składnik schudzający (surowiec krzemionkowy), korzystnie stosuje się piasek, taki jak na przykład piasek szklarski płukany o zawartości wody wynoszącej około 6–7%, korzystnie o uziarnieniu: 0,2/0,16/0,32.

Natomiast jako topnik – surowiec skaleniowy, stosuje się korzystnie mączkę skaleniową MS 071D/01 o następującym składzie chemicznym:  $\text{SiO}_2$  w ilości 74–78% wag.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 12,5–14% wag.,  $\text{TiO}_2$  w ilości nie przekraczającej 0,05% wag.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w ilości 0,2–0,5% wag.,  $\text{CaO}$  w ilości nie przekraczającej 0,5% wag.,  $\text{MgO}$  w ilości nie przekraczającej 0,5% wag., oraz  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  łącznie w ilości wynoszącej co najmniej 4% wag.

Surowce na masę, to jest: glinę białą, surowiec krzemionkowy oraz topnik miesza wstępnie na mokro za pomocą ładowarki kołowej.

Proces przerobu masy prowadzony w kroku 12 jest realizowany zgodnie ze standardowymi procedurami przerobu mas klinkierowych za pomocą urządzeń umożliwiających ujednoludnienie masy. Przykładowo, proces przerobu 12 może obejmować homogenizację wstępną, w której masę przepuszcza się kolejno przez kołogniot, przecierak, korzystnie o średnicy oczek 12 mm (okrągłe), walce wstępne o szczeliny 1,6–1,8 mm, a następnie walce gładkie o szczeliny 0,5 mm, z jednoczesnym dowlżaniem masy celem uzyskania końcowej wilgotności masy nie przekraczającej 16% wag. w odniesieniu do całkowitej masy ujednoludnionej masy klinkierowej. Po procesie przerobu prowadzi się proces homogenizacji właściwej, w którym masę klinkierową umieszcza się w dołowniku na okres co najmniej dwóch tygodni.

Po procesie homogenizacji, w kroku 13 z masy formuje się surówkę, to jest wyrób klinkierowy surowy ukształtowany (przed wypaleniem). Formowanie surówki obejmuje wyrobienie masy w prasie ślimakowej próżniowej w próżni wynoszącej 0,94–0,98 atmosfery z uformowaniem pasma bez końca za pomocą ustnika (wylotnika) stanowiącego ostatni element geometryczny prasy ślimakowej o wymiarach szczeliny wylotowej ustnika uwzględniających całkowitą skurczliwość wyrobu – wynoszącą około 9%. Uformowany wyrób tnę się następnie na odpowiedniej wielkości odcinki, uzyskując surowy wyrób klinkierowy, przykładowo w kształcie płytek czy cegiełek – w zależności od końcowego przeznaczenia wyrobu. W formowania w zależności od struktury pasmo z prasy ślimakowej może być poddane powierzchniowemu oddziaływaniu strumienia pary wodnej. Zastosowanie generatora pary wodnej uelastycznia powierzchnie lica pasma, ułatwiając aplikacje angob sypkich.

Po procesie formowania surowy wyrób klinkierowy suszy się w kroku 14. W celu wysuszenia, surowy wyrób klinkierowy można układać na ramkach suszarnianych w elewatorze, przykładowo za pomocą robota i wprowadzać wyrób do komory suszącej, w której prowadzi się suszenie surowego wyrobu, za pomocą gorącego powietrza, przez czas nie krótszy niż 60 godzin, w temperaturze maksymalnej nie przekraczającej 90°C.

W kroku 15 wysuszony wyrób klinkierowy wprowadza się do pieca tunelowego z podziałem na strefy temperaturowe i wypala się. Piec tunelowy ma postać konwencjonalnego pieca z podziałem na strefę podgrzewania, strefę wypalania właściwego, o temperaturze maksymalnej 1140°C oraz strefę chłodzenia, z której oddawane przez wyroby ciepło może być odzyskiwane i wykorzystywane w innych procesach grzewczych. Całkowity czas wypalania wyrobów w piecu może wynosić od 50 do 60 godzin. Po wypaleniu oraz schłodzeniu w piecu, na wyroby klinkierowe nanosi się trialkoksylanową kompozycję powłokotwórczą, to jest kompozycję zawierającą trialkoksylany – o wzorze ogólnym  $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$ , gdzie R oznacza podstawnik wybrany z grupy składającej się z: węglowodorów alifatycznych, węglowodorów alicyklicznych, węglowodorów aromatycznych oraz amin alifatycznych, przykładowo R może oznaczać podstawnik metylowy:  $-\text{CH}_3$ , podstawnik etylowy:  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , podstawnik cykloheksylowy, podstawnik fenylowy czy dimetyloaminowy. Przykładowo, według wynalazku można stosować kompozycję na bazie metylotrialkoksylanu ( $\text{H}_3\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$ ), trimetoksyetylosilanu, trietoksyetylosilanu czy trimetoksisilo-propylo-etylenodiaminy lub też mieszaninę różnych związków trialkoksylanowych. Korzystnie stężenie trialkoksylanów w kompozycji powłokotwórczej wynosi od 4 do 10%, natomiast jako rozpuszczalniki, w uzupełnieniu do 100%, można stosować konwencjonalne rozpuszczalniki węglowodorowe, przykładowo benzynę ekstrakcyjną lub benzynę ekstrakcyjną zmieszaną z wodą. Kompozycję na bazie trialkoksylanów można nanosić w kroku 16 na wybrany fragment powierzchni wyrobów klinkierowych, za pomocą różnych technik nanoszenia, takich jak na przykład natryskiwanie lub oblewanie, w zależności od potrzeb i możliwości aparaturowych. Przykładowo, dla wyrobów klinkierowych w postaci płytek, kompozycję według wynalazku można nanosić za pomocą urządzenia natryskującego na wypaloną powierzchnię licową płytki.

Po naniesieniu trialkoksylanowej kompozycji powłokotwórczej wyrób klinkierowy odstawia się na czas niezbędny do utwardzania powłoki 17, przy czym utwardzenie powłoki obejmuje: polimeryzację związków trialkoksylanowych zawartych w kompozycji oraz kowalencyjne wiązanie wytworzonych w procesie polimeryzacji makrocząsteczek z podłożem: powierzchnią wyrobu klinkierowego. Proces utwardzania powłoki 17 prowadzi się w obecności wilgoci, w temperaturze w zakresie od 5 do 25°C, w czasie niezbędnym na utwardzenie powłoki, a korzystnie wynoszącym od 40 do 80 godzin.

Na Fig. 2A – 2B przedstawiono schematycznie proces polimeryzacji trialkoksylanowej kompozycji powłokotwórczej oraz proces wiązania produktu reakcji polimeryzacji z podłożem klinkierowym. Reakcja polimeryzacji w warunkach prowadzonego utwardzania powłoki 17 przebiega dwuetapowo: z hydrolizą związków trialkoksylanowych zawartych w kompozycji – w pierwszym etapie – której to hydrolizie towarzyszy polikondensacja nietrwałych silanoli (hydrolizie ulegają ugrupowania alkoksylowe), natomiast miejsce grup alkoksylowych przy atomie krzemu zajmują ugrupowania hydroksylowe ( $-\text{OH}$ ); oraz w drugim etapie – jonową redystrybucją wiązań siloksanowych w układach oligomerycznych – jak przedstawiono na Fig. 2A.

Cząsteczki wody biorące udział w procesie hydrolizy mogą być dostarczane do środowiska reakcji w różny sposób. Przykładowo, woda może pochodzić z wilgoci zawartej w powietrzu (para wodna), powierzchnie klinkierowe można także odpowiednio zwilżać przed naniesieniem kompozycji trialkoksylanowej w kroku 17. Wodę można także nanosić na uprzednio naniesioną na podłoże klinkierowe – trialkoksylanową kompozycję powłokotwórczą.

Na stopień polimeryzacji mają wpływ: ilość wody doprowadzona do reakcji polimeryzacji oraz rodzaj podstawnika hydrofobowego (R-) w łańcuchu polimerowym, przy czym dla trialkoksylanów, które po dodaniu do wody wykazują małą rozpuszczalność otrzymuje się polimery o wysokim stopniu polimeryzacji.

Wytworzony w procesie polimeryzacji – polisiloksan: ulega kolejno reakcji z podłożem klinkierowym. Proces wiązania polisiloksanu z podłożem klinkierowym, którego mechanizm przedstawiono schematycznie na Fig. 2B, obejmuje dwa etapy: etap pierwszy – wytworzenia wiązań wodorowych pomiędzy polisiloksanem a ugrupowaniami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni podłoża klinkierowego (ceramicznego) oraz etap drugi: dehydratację układu makrocząsteczka-podłoże z utworzeniem wiązań kowalencyjnych pomiędzy polisiloksanem, a powierzchnią wyrobu klinkierowego – jak schematycznie przedstawiono na Fig. 2B.

Na proces wiązania polisiloksanu z podłożem ceramicznym ma między innymi wpływ starzenie powierzchni klinkierowej wyrobu, co jest związane z warunkami prowadzenia procesu utwardzania powłoki polisiloksanowej. Najkorzystniej proces utwardzania powłoki prowadzi się w temperaturze od 5 do 25°C, w czasie wynoszącym od 40 do 80 godzin, a bardziej korzystnie proces utwardzania powłoki

proceedzi się w temperaturze w zakresie od 5 do 15°C przez czas 72 godzin, lub w temperaturze w zakresie od 16 do 25°C przez czas 48 godzin.

Po utwardzaniu powłoki, gotowe wyroby klinkierowe mogą być pakowane w opakowania zbiorcze oraz składowane lub też wysyłane bezpośrednio do odbiorców.

Nieoczekiwanie okazało się, iż powłoka wytworzona na podłożu klinkierowym sposobem według wynalazku wykazuje lepszą adhezję do podłoża klinkierowego, natomiast sam wyrób klinkierowy z powłoką wykazuje wydłużone w czasie właściwości hydrofobowe oraz mniejszą nasiąkliwość w stosunku do innych znanych wyrobów klinkierowych, oraz wydłużony czas użytkowania.

W celu określenia stopnia nasiąkliwości wyrobów klinkierowych wykonanych sposobem według wynalazku przeprowadzono szereg badań nasiąkliwości różnych wyrobów ceramicznych, których wyniki zestawiono w postaci wykresu słupkowego na Fig. 3. Badania przeprowadzono na próbkach wykonanych z wyrobów klinkierowych według wynalazku (z gliny białej) – przed oraz po naniesieniu powłoki, a także w celach porównawczych, z cegły tradycyjnej oraz cegły ręcznie formowanej bez powłoki hydrofobowej oraz z naniesioną powłoką hydrofobową. Wszystkie próbki kondycjonowano, zważono, a następnie całkowicie zanurzono w wodzie na okres 24 godzin, po czym ponownie zważono. Z uzyskanych danych wyliczono nasiąkliwość próbek. Otrzymane wyniki badań wyrobów klinkierowych potwierdziły znaczne obniżenie nasiąkliwości wyrobów z powłoką polisiloksanową utwardzoną zgodnie ze sposobem według wynalazku. Wyroby klinkierowe bez powłoki hydrofobowej wykazują nasiąkliwość na poziomie 6,3%, natomiast wyroby z naniesioną powłoką hydrofobową wykazują nasiąkliwość na poziomie 0,10%, co oznacza, iż, powłoka polisiloksanowa umożliwia obniżenie nasiąkliwości o ponad 6% co w odniesieniu do całkowitego obniżenia nasiąkliwości stanowi 98% – dla wyrobów klinkierowych z gliny białej z powłoką.

Nieoczekiwanie okazało się, iż powłoka według wynalazku zapewnia obniżenie nasiąkliwości także innych wyrobów ceramicznych: odpowiednio cegły historycznej z 17,3% do 0,16% – dla wyrobów z powłoką oraz cegły ręcznie formowanej z 9,9% do 0,14% – dla wyrobów z powłoką hydrofobową.

Znaczne obniżenie nasiąkliwości może być spowodowane rodzajem związku wyselekcjonowanego do syntezy polisiloksanu, to jest związków trialkoksyilanowych ( $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$  – jako monomerów. Na Fig. 4 przedstawiono obrazowo porównanie wielkości cząstek trialkoksyilanów 41 oraz znanych substancji powłokotwórczych: siloksanów i silikonów 42 a także farb i polimerów 43, w odniesieniu do rozmiarów porów 44 występujących na powierzchni wypalonych wyrobów klinkierowych 40. Trialkoksyilany wykazują właściwości hydrofobowe oraz mają stosunkowo niewielkie wymiary, co umożliwia ich szybkie wnikanie w pory spieczonej powierzchni ceramicznej – a zatem penetrację chropowatości powierzchni materiału – jeszcze przed inicjacją reakcji polimeryzacji oraz kowalencyjnego wiązania się z podłożem powstałych makrocząsteczek, co może wpływać na wynikową zwiększoną adhezję wytworzonej powłoki polisiloksanowej, trwałość powłoki w czasie użytkowania wyrobów klinkierowych oraz zmniejszenie nasiąkliwości materiałów ceramicznych o ponad 90%.

Zaletą wyrobów klinkierowych według wynalazku jest zatem zwiększona hydrofobowość, a w konsekwencji obniżona nasiąkliwość wyrobu klinkierowego wytwarzanego sposobem według wynalazku, zapewniając wydłużenie użytkowania wyrobu, a zatem poprawę jego użyteczności. Utwardzona na podłożu klinkierowym warstwa polisiloksanowa zapewnia ograniczenie procesów erozji wodnej wyrobu oraz związanej z tym destrukcji, co ma wpływ na przedłużone zachowanie walorów estetycznych, a także wytrzymałościowych wyrobu.

Ponadto, także wykorzystanie gliny białej jako składnika plastycznego masy do produkcji wyrobów klinkierowych zapewniło uzyskanie dodatkowych walorów funkcjonalnych – wyroby charakteryzują się białym kolorem z odcieniem kremowym.

Zastosowanie gliny białej (białowypalającej się z okolicy Borkowic) ze skalaniem nieoczekiwanie umożliwiło także obniżenie temperatury wypalania z konwencjonalnych 1180–1200°C do 1140°C dla wyrobów z gliny białej, co wpłynęło na poprawę wydajności energetycznej procesu w skali roku, a zatem zmniejszenie całkowitych kosztów produkcji wyrobów klinkierowych.

Wyroby klinkierowe wytworzone sposobem według wynalazku charakteryzują się zatem zwiększoną funkcjonalnością – ze względu na poprawę hydrofobowości mogą być wykorzystywane zarówno do zabudowy zadaszonej, jak i na zewnątrz – w zmiennych warunkach atmosferycznych. Dodatkowo hydrofobowe wyroby z masy białej są zdecydowanie mniej podatne na zabrudzenia podczas aplikacji wyrobu gotowego na elewacji budynku (odporność na zabrudzenia klejem, fugą).

## PRZYKŁAD WYKONANIA WYNAŁAZKU

7600 kg gliny białej Borkowice wymieszano z 2000 kg piasku szklarskiego płukanego oraz 400 kg mączki skaleniowej MS071D/01 – wszystkie składniki w przeliczeniu do suchej masy. Skład zastosowanej gliny białej to  $\text{SiO}_2$  w ilości 60,69% wag.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 33,85% wag.,  $\text{TiO}_2$  w ilości 1,46% wag.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w ilości 1,1% wag.,  $\text{CaO}$  w ilości 0,37% wag.,  $\text{MgO}$  w ilości 0,48% wag.,  $\text{Na}_2\text{O}$  w ilości 0,09% wag. oraz  $\text{K}_2\text{O}$  w ilości 1,95% wag. Skład zastosowanej mączki skaleniowej to  $\text{SiO}_2$  w ilości 78% wag.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 14% wag.,  $\text{TiO}_2$  w ilości 0,05% wag.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w ilości 0,5% wag.,  $\text{CaO}$  w ilości 0,5% wag.,  $\text{MgO}$  w ilości 0,5% wag., oraz  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  łącznie w ilości 6,45% wag. Składniki połączono z wodą oraz homogenizowano dowilżając masę do uzyskania wilgotności na poziomie 16%. Tak przygotowaną masę umieszczono w dołowniku na okres 2 tygodni. Następnie masę przepuszczono przez prasę ślimakową próżniową. Pas masy opuszczający prasę ślimakową pocięto na odpowiedniej wielkości wyroby surowe, które następnie suszono przez minimum 60 godzin w temperaturze maksymalnej  $90^\circ\text{C}$  i wypalano w piecu tunelowym w temperaturze maksymalnej  $1140^\circ\text{C}$  i schłodzono. Następnie licową powierzchnię wyrobu klinkierowego zwilżono wodą, a na zwilżoną powierzchnię naniesiono natryskowo kompozycję trialkoksylanową o składzie: metylotrialkoksylan ( $\text{H}_3\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$ ) w ilości 5% oraz benzynę ekstrakcyjną w uzupełnieniu do 100%. Wyroby następnie pozostawiono w temperaturze utrzymywanej w zakresie  $5\text{--}15^\circ\text{C}$ , na 72 godziny. Następnie wyroby zapakowano w opakowania zbiorcze.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania hydrofobowych płytek klinkierowych, w którym sporządza się masę klinkierową, którą poddaje się homogenizacji i z której formuje się surowe płytki, które suszy się i wypala, **znamienny tym**, że:
  - masę klinkierową sporządza się z:
    - mieszanki ceramicznej zawierającej glinę białą w ilości od 70 do 80% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej; surowiec krzemionkowy w ilości od 15 do 25% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej oraz topnik w ilości od 3 do 5% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej;
    - oraz wody w ilości nie przekraczającej 16% wag. w odniesieniu do całkowitej masy zhomogenizowanej masy klinkierowej;
  - przy czym po procesie wypalania, na płytki klinkierowe, w obecności wilgoci, nanosi się trialkoksylanową kompozycję powłokotwórczą zawierającą co najmniej jeden związek trialkoksylanowy wybrany z grupy składającej się z: metylotrialkoksylanu, trimetoksyetylosilanu, trietoksyetylosilanu oraz trimetoksisilo-propylo-etylenodiaminy w ilości od 4 do 10% wag. oraz rozpuszczalnik węglowodorowy w uzupełnieniu do 100% wag., i utrzymuje się płytki klinkierowe z naniesioną trialkoksylanową kompozycją powłokotwórczą w temperaturze wynoszącej od  $5$  do  $25^\circ\text{C}$  przez czas od 40 do 80 godzin do momentu utwardzenia trialkoksylanowej kompozycji powłokotwórczej i jej związania z powierzchnią płytek klinkierowych.
2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że płytki klinkierowe suszy się w temperaturze nie wyższej niż  $90^\circ\text{C}$  w czasie nie krótszym niż 60 godzin.
3. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że płytki klinkierowe wypala się w temperaturze nie wyższej niż  $1140^\circ\text{C}$ .
4. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że trialkoksylanową kompozycję powłokotwórczą utwardza się przez czas 72 godzin w temperaturze w zakresie od  $5$  do  $15^\circ\text{C}$  lub przez czas 48 godzin w temperaturze w zakresie od  $16$  do  $25^\circ\text{C}$ .
5. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako składnik na masę klinkierową stosuje się glinę białą składającą się z  $\text{SiO}_2$  w ilości 60,69% wag.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 33,85% wag.,  $\text{TiO}_2$  w ilości 1,46% wag.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w ilości 1,1% wag.,  $\text{CaO}$  w ilości 0,37% wag.,  $\text{MgO}$  w ilości 0,48% wag.,  $\text{Na}_2\text{O}$  w ilości 0,09% wag. oraz  $\text{K}_2\text{O}$  w ilości 1,95% wag.
6. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako surowiec krzemionkowy na masę klinkierową stosuje się piasek szklarski płukany o uziarnieniu 0,2/0,16/0,32.
7. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako topnik stosuje się mączkę skaleniową składającą się z  $\text{SiO}_2$  w ilości od 74 do 78% wag.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości od 12,5 do 14% wag.,  $\text{TiO}_2$  w ilości nie przekraczającej 0,05% wag.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w ilości od 0,2 do 0,5% wag.,  $\text{CaO}$

w ilości nie przekraczającej 0,5% wag., MgO w ilości nie przekraczającej 0,5% wag., oraz Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O łącznie w ilości wynoszącej co najmniej 4% wag.

8. Hydrofobowa płytka klinkierowa z wypalanej masy klinkierowej pokrytej powłoką hydrofobową, **znamienna tym**, że:
- masa klinkierowa na płytkę klinkierową zawiera:
    - mieszankę ceramiczną zawierającą glinę białą w ilości od 70 do 80% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej; surowiec krzemionkowy w ilości od 15 do 25% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej oraz topnik w ilości od 3 do 5% wag. w odniesieniu do suchej masy mieszanki ceramicznej;
    - oraz wodę w ilości nie przekraczającej 16% wag. w odniesieniu do całkowitej masy zhomogenizowanej masy klinkierowej;
  - natomiast powłoka hydrofobowa zawiera polisiloksan wytworzony na powierzchni płytki klinkierowej i związany kowalencyjnie z powierzchnią płytki klinkierowej, będący składnikiem trialkoksylanowej kompozycji powłokotwórczej, zawierającej co najmniej jeden związek trialkoksylanowy wybrany z grupy składającej się z: metylotrialkoksylanu, trimetoksyetylosilanu, trietoksyetylosilanu oraz trimetoksyetylo-propylo-etylenodiaminy w ilości od 4 do 10% wag. oraz rozpuszczalnik węglowodorowy w uzupełnieniu do 100% wag.

## Rysunki

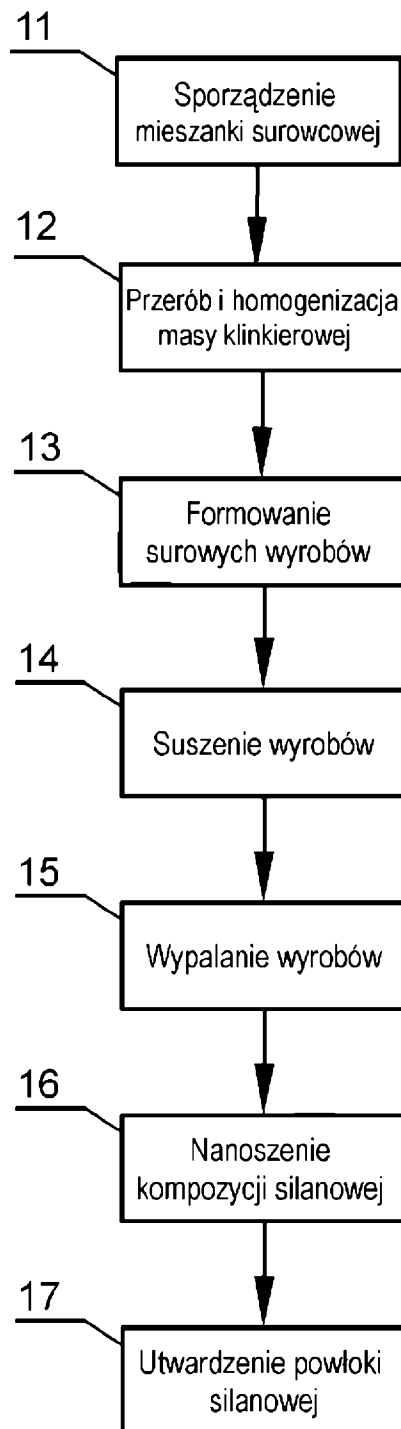


Fig. 1

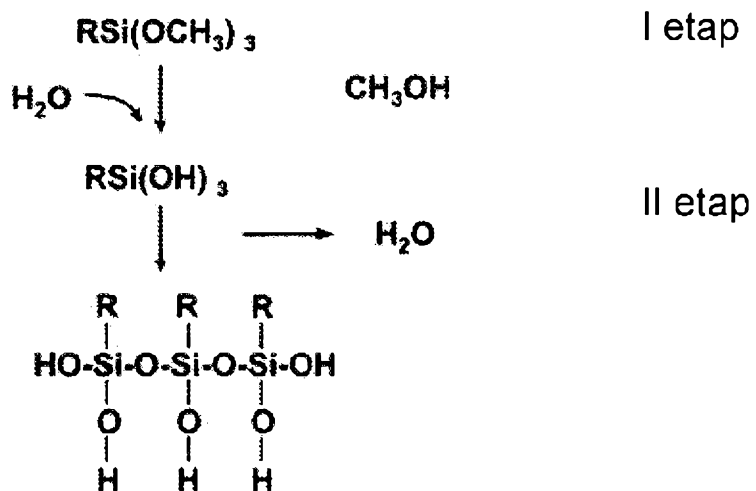


Fig. 2A

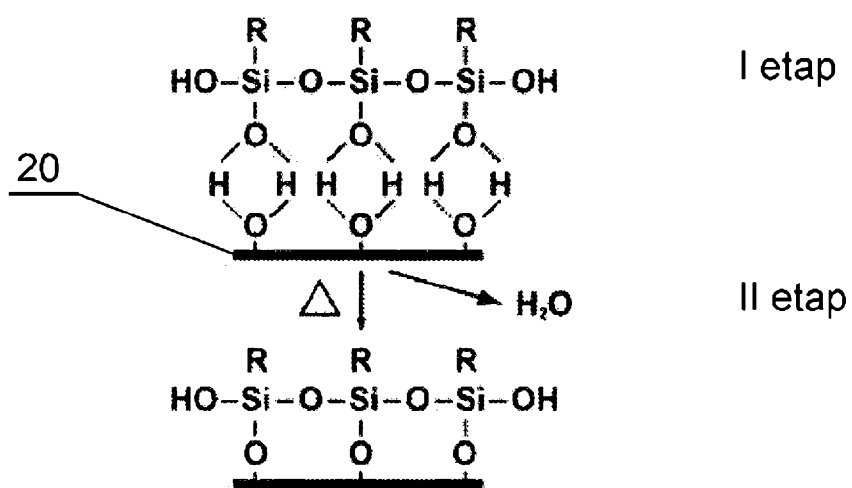
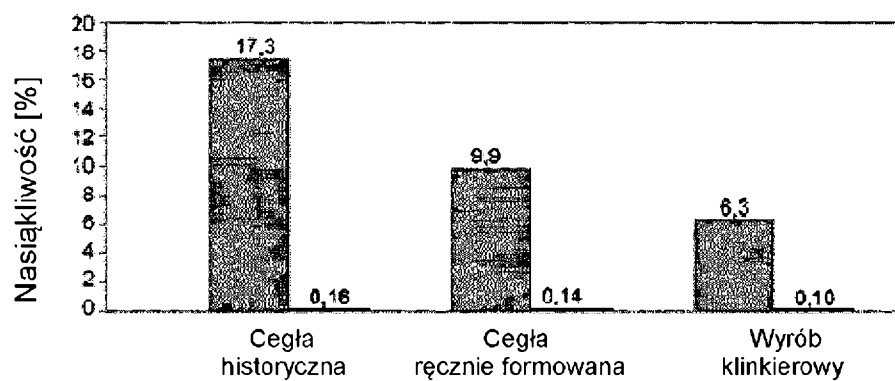


Fig. 2B



- Wyrób bez powłoki hydrofobowej
- Wyrób z naniesioną powłoką hydrofobową

Fig. 3

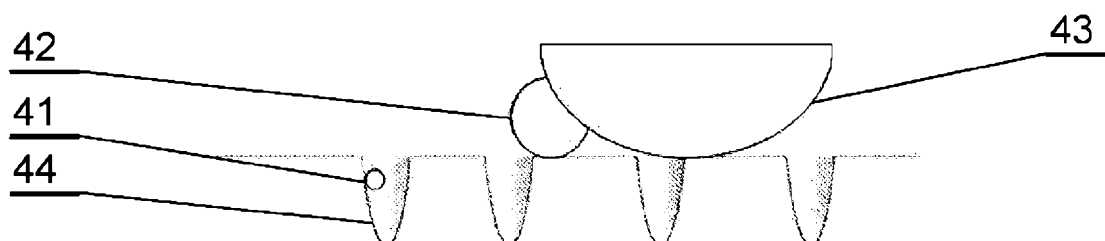
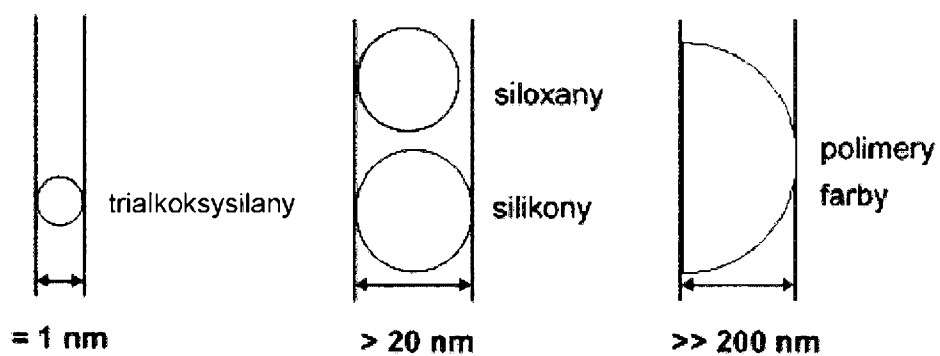


Fig. 4