



(11) FREMLÆGGESESSKRIFT 141933

DANMARK

(51) Int. Cl.³ C 04 B 21/00



(21) Ansøgning nr. 3657/73 (22) Indleveret den 2. jul. 1973

(23) Løbedag 2. jul. 1973

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggesesskriftet offentliggjort den 21. jul. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(30) Prioritet begæret fra den
3. jul. 1972, 30945/72, GB

(71) EMTAN ANSTALT FUER VERFAHRENSTECHNIK, Obera-Haus, FL-9490 Vöduz,
P.O.Box 65, LI.

(72) Opfinder: Lajos Bihaly, 21 Addisland Court, Holland Villas Road,
London, W.14., GB.

(74) Fuldmægtig under søgens behandling:
Internationalt Patent-Bureau.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en porøs keramisk artikel.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en porøs keramisk artikel med mindst én ikke-porøs zone, ved hvilken fremgangsmåde en formbar keramisk blanding med plastpartikler fordelt i hele massen formes, så den i det væsentlige får den ønskede artikels form, plastpartiklerne fjernes fra den ønskede ikke-porøse zone af artiklen, og den formede blanding brændes til fjernelse af tilbageværende plastpartikler.

Det er kendt at fremstille porøse keramiske materialer, specielt sådanne byggematerialer, ved inkorporering i råmaterialet før brænding af et plastmateriale på partikelform. Ved brænding fortæres plastmaterialet og efterlader et hulrum. Produkter fremstillet efter de kendte metoder er porøse hele vejen igennem, specielt har de en porøs ydre overflade. Det er ikke ved disse kendte fremgangsmåder muligt at fremstille porøse keramiske produkter, der har en ikke-porøs ydre over-

flade, som er glat. Sådanne materialer ville imidlertid være nyttige, f.eks. til tagsten (af brændt ler), ydre og indre beklædninger for vægge og gulvbe-
klædninger af keramisk materiale.

En anden ulempe ved de kendte porøse materialer er, at de har en væsentlig lavere trykstyrke end produkter af det samme materiale, som ikke er porøse, og trykstyrken formindskes disproportionalt hurtigt i forhold til porøsitetsgraden. Det er derfor umuligt at anvende de kendte fremgangsmåder til fremstilling af et produkt med stor porøsitet og samtidig stor trykstyrke.

Der er nu udviklet en fremgangsmåde til fremstilling af porøse keramiske artikler, såsom byggematerialer, som har ikke-porøse zoner, f.eks. en ikke-porøs overflade.

Ifølge opfindelsen foreslås en fremgangsmåde, der er ejendommelig ved, at den formbare keramiske blanding, hvori er fordelt plastpartikler, ekstruderer til dannelsen af den ønskede artikel, ekstrudatet behandles på i det mindste en del af dets overflade med et opløsningsmiddel for plastmaterialet, og den med opløsningemidlet behandlede overflade glattes for at gøre den tættere, og fjerne hulrum efterladt af de opløste plastpartikler, hvorpå produktet brændes.

Ved de til den kendte teknik hørende fremgangsmåder tjener plastmaterialet i blandingen snarere som et substitut for de organiske midler, der tidligere blev anvendt til bibringelse af porøsitet, som f.eks. savsmuld, kulpulver og lignende, og giver som disse porøsitet i hele produktet og en cellulær struktur af produktets ydre overflade. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen gøres der for første gang brug af den opløselighed i kemiske opløsningsmidler, som plast udviser (i modsætning til de tidligere anvendte organiske midler), til at holde nøjagtigt definerede zoner af produktet fri for porer, og til tilvejebringelse af en porefri sammenhængende ydre overflade.

Fra tysk patentskrift 606.067 kendes ganske vist anvendelse af opløsningsmidler til fjernelse af poredannende flygtige materialer, såsom naphthalin, fra en keramisk artikel før brænding. Der er imidlertid i dette skrift ikke talt om fremstilling af artikler med ikke-porøse områder.

Tysk patentbeskrivelse nr. 1.126.302 nævner den mulighed at tilvejebringe en forskellig fordeling af et porøsitedannende middel i en blanding ved f.eks. at føre midlet ind i den centrale del af en blok af ler og udelukke det fra visse andre områder eller hele overfladen. Dette er imidlertid ikke praktisk muligt, da plastpartiklerne som følge af blandeprocessen og formningen, som nødvendigvis omfatter hele råmaterialet, ikke på tilfredsstillende måde tilsigtet kan inkorporeres i det rå lermateriale til tilvejebringelse af forskellig massefylde eller i begrænsede del-zoner. Følgelig beskriver den nævnte patentbeskrivelse ikke en praktisk metode til dette formål.

Fransk patentskrift 1.218.887 nævner den mulighed, at man drager omsorg for at det inkorporerede, porøsitetdannende middel fjernes fra en del af artiklen. Om den praktiske gennemførelse er imidlertid intet oplyst i dette skrift.

Endnu en til teknikens stade hørende publikation, DAS nr. 1.253.132, sigter udtrykkeligt yderligere på væskepermeabilitet gennem kontinuerlige og indbyrdes forbundne porer. Det er tydeligt, at denne fremgangsmåde kun er nyttig til fremstilling af siverør eller drænrør og andre produkter, der anvendes til filtrering, og at den ikke er anvendelig til fremstilling af vej- og vand-bestandige byggematerialer til vægge og keramiske produkter til vægbeklædning, tagdækning og gulve.

Der kan anvendes mange forskellige plastmaterialer. Sædvanligvis vil termoplastmaterialer være egnede, f.eks. polyvinylchlorid (PVC) og polystyren. Det vil let forstås, at hovedkriteriet er, at plastmaterialet er opløseligt i hensigtsmæssige opløsningsmidler. Polyolefiner, såsom polyethylen og polypropylen, er mindre egnede, fordi de kun er opløselige i aromatiske opløsningsmidler ved høj temperatur. Uopløselige termohærdende plastmaterialer er helt uanvendelige.

De foretrukne opløsningsmidler er sådanne, som har gunstige MWC-værdier (maximum work place concentration), og som har antændelsepunkt og kogepunkt på et acceptabelt niveau. Anvendes kan f.eks. aromatiske opløsningsmidler, såsom toluen eller xylen, ketoner, såsom cyclohexanon og acetone, butylacetat, methylenchlorid, carbontetrachlorid og lignende. Dimethylformamid viser sig at være særligt egnet. På grund af dets gode opløsende virkning kan det anvendes til de fleste af de sædvanlige plasttyper, specielt til polystyren og polyvinylchlorid (PVC). Det er ikke toksisk og ufarligt i henseende til brand- og eksplosionsfare. Fagmanden på området kan let ved hjælp af litteraturen konstatere, at andre opløsningsmidler kan anvendes, og konstatere, hvilket opløsningsmiddel, der er det mest hensigtsmæssige i hvert enkelt tilfælde.

Under visse omstændigheder kan det være fordelagtigt at nedsætte overfladespændingen for det vand, der anvendes til blødgøring af det keramiske materiale ved tilsætning af detergenter, for derved at understøtte opløsningsmidlets virkning ud over dets normale virkning.

Opløsningsmidlerne påføres på eller inkorporeres i det keramiske råmateriale i den nødvendige mængde og til dens ønskede dybde. Opløsningsmidlets virkning kan begrænses til overfladen af det støbte eller få lov at trænge ind til en præcist definerbar dybde i råmassen. Dette kan i princippet opnås på forskellige måder.

De porelignende indskæringer eller kaviteter, der dannes som resultat af opløsning af plastpartiklerne, bliver derefter udjævnet eller lukket på hensigtsmæssig måde, således at produkterne har en porefri struktur over et vist areal i de ønskede zoner i materialet, specielt i overfladezonen, og der kan dannes et sammenhængende brændt yderlag under brændingen.

En foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden er ifølge opfindelsen ejendommelig ved det i krav 2's kendetegnende del anførte, idet der hermed fås en hurtigere opløsning af plastpartikler til den ønskede dybde.

Når råmaterialet er ekstruderet, kan behandlingen med opløsningsmiddel og udjævningen af overfladen af det ekstruderede produkt udføres, f.eks. som følger.

Ved udgangen fra spidsen af matricen passerer lersøjlen, som skubbes fremad af ekstruder-snekken, gennem et system af organer, som går i indgreb med søjlen og i den overfladezone, der skal gøres ikke-porøs, til den ønskede dybde forsyner den med et tæt gitter af riller, der f.eks. kan ligne profilen af bildæk, idet formen, arrangementet og den indbyrdes afstand mellem rillerne vælges således, at de plastpartikler, der forefindes i den materialezone, der skal gøres ikke-porøs, i det væsentlige kan nås og opløses af det tilførte opløsningsmiddel. Disse organer, som går i indgreb med søjlen, kan være konstrueret som profiltromler, profilvalser eller profilhjul, som drejes med lersøjleens hastighed i dennes fremføringsretning.

For at lette indtrængningen af opløsningsmidlet i den materialezone, som skal gøres ikke-porøs, indføres opløsningsmidlet i umiddelbar forbindelse med profileringen af søjlens overflade. Til dette formål er organerne til tilførsel af opløsningsmidlet anbragt i kort afstand fra søjleoverfladen på en sådan måde, at de nødvendige mængder opløsningsmiddel i meget høj grad allerede indarbejdes i råmassen ved hjælp af de roterende organer, som griber ind i søjlen.

Den på denne måde behandlede lersøjle passerer derpå gennem et forskudt system af trykvalser, som også roterer med lersøjleens hastighed i dennes fremløbsretning, og som udjævner og homogent komprimerer den med opløsningsmiddel behandlede zone af lersøjlen og samtidig sikrer, at det uforbrugte opløsningsmiddel presses ud. Deformering af søjlen eller en sidelæns bevægelse af lermassen under trykbehandlingen undgås ved hjælp af ledeark monteret parallelt med trykretningen, hvilke ark tjener til føring af søjlen på grund af opløsningsmidlets smørende virkning.

Som en modifikation af den i det foregående beskrevne fremgangsmåde kan profileringen og behandlingen af den rå masse med opløsningsmidlet udføres straks efter udgangen af ekstrudersnekken, inde i dysen, hvis lermassen, som formes til en søjle, åbnes for opløsningsmiddel (i overfladezonen, som skal gøres ikke-porøs) med et system af indgribende organer anbragt i dysevæggen og drevet ved en hensigtsmæssig hastighed i søjlens vandringsretning. Samtidig pumpes opløsningsmidlet ind under overtryk gennem strålerørslignende åbninger i dysevæggen. Dette bevirker homogen inkorporering af den nødvendige mængde opløsningsmiddel i den overfladezone, der skal gøres porefri, og sikrer samtidig, at opløsningsmidlet tjener som smøremiddelfilm mellem lermassen, som skubbes fremad, og dysevæggen.

Overfladeudjævningen og komprimeringen af den på denne måde behandlede materialezone sker automatisk på grund af den kendsgerning, at dysen indsnævres konisk mod den ydre åbning, og på grund af det tryk, der derved dannes. Samtidig presses unødvendigt opløsningsmiddel ud, opsamles og ledes bort ved hjælp af hensigtsmæssige organer, når søjlen forlader dyseåbningen.

Behandlingen med et opløsningsmiddel kan også udføres på andre måder, f. eks. ved dypningsprocessen, hvor de indskæringer og kaviteter, der dannes ved opløsning af plastpartiklerne, udjævnes ved en påfølgende udjævningsproces.

Den foreliggende opfindelse gør det således muligt at opnå, at visse zoner af det færdige produkt har en ikke-porøs struktur, hvorved der opnås de fordele, der skyldes den brændte artikels porøsitet, selv i tilfælde af, at disse produkter må have en ikke-porøs overfladezone med et sammenhængende brændt yderlag, hvilke produkter ikke kan fremstilles ifølge de kendte fremgangsmåder, fordi den porøsitet, der dannes ved disse fremgangsmåder, strækker sig over hele artiklen, som f.eks. klinker, hårdt brændte mursten, splitklinker, keramiske lister, keramiske gulvfliser og tagsten af brændt ler.

Ved hensigtsmæssig udstrækning af den ikke-porøse overfladezone er det muligt under anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen at gøre ydersiderne af et porøst produkt til en tæt komprimeret beklædningsstruktur med en tykkelse, som kan fastsættes nøjagtigt og tilpasses specielle krav, hvilken struktur danner en helhed med produktets cellulære indre. På grund af den således opnåede forøgede trykstyrke opnås der en væsentlig udvidelse af anvendelsesfeltet selv for porøse produkter, som set ud fra den endelige anvendelse ikke kræver en ikke-porøs overfladezone med en sammenhængende brændt overflade, som f.eks. almindelige porøse mursten, hvilken udvidelse opnås i forbindelse med muligheden for at gøre det indre af artiklen, der er omgivet af den tryk-resistente beklædning, mere porøs, end det hidtil har været muligt.

Opfindelsen muliggør således fremstillingen af porøse keramiske produkter af enhver art og til enhver endelig anvendelse med et sammenhængende ikke-porøst brændt yderlag og/eller en ikke-porøs materialestruktur i visse zoner. Derfor gør fremgangsmåden ifølge opfindelsen det muligt at opnå fordele, der skyldes porøsiteten af den brændte artikel, i tilfælde hvor en ikke-porøs sammenhængende overflade og/eller delvis ikke-porøsitet af produktet er ønskelig eller en vigtig forudsætning for produktets egnethed og anvendelse.

De efterfølgende eksempler forklarer fremgangsmåden ifølge opfindelsen nærmere.

Eksempel 1

Ekspanderede polystyrenpartikler blev homogent blandet med rå ler med plastisk konsistens og med en massefylde på 2,0 kg pr. dm³ (8 kg polystyren pr.

m³ ler). Blandingen blev derefter ekstruderet i en ekstruder (murstenspresse) under anvendelse af et tryk på 10 ato til en søjle med et rektangulært tværsnit på 13,3 x 6,6 cm.

Umiddelbart efter sin udgang af dysen blev lersøjlen på sin øvre overflade ved hjælp af to profilvalser anbragt i serie og parallelt med dysen forsynet med et netværk af S-formede riller, anbragt i diagonale rækker, 6 mm dybe, 1 mm brede og 5 mm lange, hvis indbyrdes afstand kun var 2 mm på grund af den hensigtsmæssige indbyrdes forskydning af valseprofilerne. Valserne havde en diameter på 60 mm, og deres højde var indstillet, således at deres profiler gik ind i materialet fra søjlens øvre overflade i en dybde på 6 mm. De blev drevet i ekstruktionsretningen og med søjlens vandringshastighed.

Dimethylformamid blev anvendt som opløsningsmiddel. Opløsningsmidlet blev tilført gennem et fire gange indbyrdes forskudt kam-lignende system af grupper på 25 injektionsdyser, anbragt parallelt med profilvalserne, og bøjet nedad med en vinkel på 80° i forhold til søjlens vandringsretning. Udløbsåbningerne af den første og den tredje række dyser var i hvert tilfælde 8 mm før spidsen af profilvalserne, således at valserne blev holdt fugtige af det påsprøjtede opløsningsmiddel. Af de to andre rækker dyser var den ene anbragt mellem profilvalserne og den anden direkte bag den sidste valse, idet udgangsåbningerne for dyserækkerne var i en afstand på 2 mm fra den øvre overflade af søjlen, som skulle behandles. På denne måde opnåedes der i kombination med profileringen af søjlens øvre overflade en mellemrumsfri, tilstrækkelig dyb indføring og homogen inkorporering af opløsningsmidlet i kolonnen, og samtidig forhindredes partikler af råmassen i at klæbe til profildelen af valserne. Den tilførte mængde dimethylformamid var 0,15 cm³ pr. cm² søjleoverflade, der skulle behandles.

Udglatningen af søjlens øvre overflade og udjævningen af de porekaviteter, der dannedes ved opløsning af plastpartiklerne i den behandlede materialezone, blev udført umiddelbart efter den sidste række dyser ved hjælp af tre trykvalser med en diameter på 25 mm, anbragt i serie, drevet analogt med profilvalserne og anbragt således, at der opnåedes en forøget trykvirkning, tilstrækkelig til ikke-porøs komprimering af den opløsningsmiddel-behandlede overfladezone, hvilke valser samtidig pressede det uopbrugte opløsningsmiddel ud.

Sidelæns bevægelse af søjlen blev undgået med metaldeark anbragt på begge sider, hvilke ark på grund af opløsningsmidlets smørende virkning ikke betød nogen friktionsmodstand, som påvirkede søjlens bevægelse fremad.

Derefter blev der fra den på denne måde behandlede lersøjle skåret 63 mm tykke skiver, som blev tørret og derpå brændt i en elektrisk ovn ved ca. 900°C. De brændte udstøbninger havde en størrelse på 12,5 x 6,0 x 5,9 cm. De havde et fuldstændigt ikke-porøst, jævnt brændt yderlag på den med opløsningsmiddel behandlede øvre flade efterfulgt af en porefri og tæt-struktureret materialezone

med en gennemsnitlig tykkelse på 5 mm, som uden revner gik over i artiklens porøse indre del. Trykstyrken for udstøbningerne var gennemsnitlig 350-380 kp pr. cm^2 , og deres vægt var 705-710 g, svarende til en samlet massefylde for blokken på 1,6 kg pr. dm^3 .

Eksempel 2

Ekspanderede skum-polystyrenpartikler blev homogent blandet med rå ler med plastisk konsistens og med en massefylde på 1,8 kg pr. dm^3 (32 kg polystyren pr. m^3 ler). Blandingen blev ekstruderet i en ekstruder under anvendelse af tryk på 10 ato, hvilket gav en rektangulær søjle med en bredde på 13,3 cm og en tykkelse på 3,5 cm. Derefter blev den øvre overflade af søjlen behandlet på samme måde som i eksempel 1 med 0,4 cm^3 carbontetrachlorid som opløsningsmiddel pr. cm^2 , under anvendelse af de i eksempel 1 beskrevne tekniske midler. Efter udjævning af overfladen og komprimering af den med opløsningsmiddel behandlede zone blev der af søjlen skåret 13,3 cm lange udstøbninger, som blev tørret og brændt ved ca. 900°C i en elektrisk ovn. De brændte plader var 12,5 cm lange, 12,5 cm brede og 3 cm tykke og havde et porefrit, jævnt brændt yderlag på den øvre overflade, med en tilknyttet porefri og tæt struktureret materialezone af en tykkelse på 9-10 mm. Gennemsnitlig trykstyrke for pladerne var 215 - 220 kp pr. cm^2 , vægten 465 - 470 g pr. plade, svarende til en samlet massefylde for artiklerne på 1,0 kg pr. dm^3 .

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en porøs keramisk artikel med mindst én ikke-porøs zone, ved hvilken fremgangsmåde en formbar keramisk blanding med plastpartikler fordelt i hele massen formes, så den i det væsentlige får den ønskede artikels form, plastpartiklerne fjernes fra den ønskede ikke-porøse zone af artiklen, og den formede blanding brændes til fjernelse af tilbageværende plastpartikler, k e n d e t e g n e t ved, at den formbare keramiske blanding, hvori er fordelt plastpartikler, ekstruderes til dannelse af den ønskede artikel, ekstrudatet behandles på i det mindste en del af dets overflade med et opløsningsmiddel for plastmaterialet, og den med opløsningsmidlet behandlede overflade glattes for at gøre den tættere, og fjerne hulrum efterladt af de opløste plastpartikler, hvorpå produktet brændes.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man danner fordybninger i overfladen af ekstrudatet, som skal behandles med opløsningsmidlet, på en sådan måde, at disse fordybninger letter indtrængning af opløsningsmidlet i blandingen og opløsning af plastpartiklerne, og efter opløsningsmiddelbehandlingen udglatter fordybningerne og de ved opløsningen dannede hulrum.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at der som opløsningsmiddel anvendes dimethylformamid.

Fremdragne publikationer:

Fransk patent nr. 1218887
Tysk patent nr. 606067.