

# Use of plasticisers/tougheners in large-size bodies

## Uso di plastificanti - tenacizzanti negli impasti per grandi formati

Paolo Prampolini - Lamberti (Gallarate, Italy)

In recent years, the ceramic industry has seen a growing need for bodies with higher levels of green plasticity/toughness. This applies not only to the sanitaryware and tableware sectors, which require ever larger products with increasingly complex geometries, faster production cycles and higher levels of performance, but also to the tile sector. The latest product developments include large panels and slabs with thicknesses ranging from 3 to 20 mm and lengths of more than 3 metres, which are currently formed using bodies that in many cases diverge considerably from classic compositions.

All the industrial techniques used for shaping ceramic products display some similar characteristics. In particular there is an initial phase in which the body contains the quantity of water (at least 5-6%) necessary to ensure the success of the shaping operation, but which gives the green piece a certain fragility. This is sometimes incompatible with the dimensions and complexity of the product or with the subsequent handling operations. The drying stage strengthens the piece, increasing its modulus of rupture (MOR) by up to 3 or 4 times with respect to the green MOR value and modifying the surface porosity according to the needs of the subsequent glazing and decoration stages. The possibility of increasing the

Nell'industria ceramica si è via via consolidata l'esigenza di disporre di impasti con caratteristiche di plasticità/tenacità in crudo sempre maggiori. Questo è vero sia nei comparti sanitari e stoviglieria, dove si realizzano pezzi sempre più grandi e a geometrie più complesse, con cicli produttivi più veloci e maggiori prestazioni, sia nel caso delle piastrelle: qui parliamo ormai di grandi lastre, con spessore variabile da 3 a 20 mm e lunghezza superiore ai 3 metri, la cui formatura, attualmente, avviene con impasti anche molto diversi dalle composizioni classiche.

Tutte le tecniche industriali di formatura dei pezzi ceramici hanno alcune

dimensioni e la complessità dell'oggetto o con le successive operazioni di movimentazione. La fase successiva di essiccazione irrobustisce il pezzo, incrementando il Modulo di Rottura (MOR) anche di 3 - 4 volte il valore di MOR verde e regolando la porosità superficiale in funzione delle applicazioni seguenti di smaltatura e decorazione. La possibilità di incremento del MOR essiccato, mediante l'introduzione di leganti temporanei a base di polimeri organici filmogeni, non presenta sostanziali novità rispetto al passato. Risulta perfettamente possibile incrementare il modulo fino ad oltre il 100% del valore iniziale senza particolari limiti tecnologici. I veri limiti industriali sono di natura economica e, soprattutto, legati alla difficoltà di combustione completa delle sostanze organiche durante il ciclo di cottura. Come è noto, l'incompatibilità fra la velocità del ciclo in fase di preriscaldamento e la velocità di decomposizione delle sostanze organiche (già presenti nelle materie prime, oltre a quelle apportate dall'additivo) porta al fenomeno del "cuore nero".

Vi sono diverse motivazioni che rendono utile, se non indispensabile, avere un MOR essiccato più alto. Tra queste, a parità di impasto o di condizioni, vi è la possibilità di:

- realizzare pezzi più grandi o di forma più complessa,
- realizzare pezzi più sottili,
- realizzare lastre ad alto spes-

FIG. 1. TENAGREEN INORGANIC AND SUPERPLASTICISER: EXPERIMENTAL RESULTS FOR GREEN MOR  
Tenagreen inorganico e superplastificante: risultati sperimentali relativi al MOR in verde



std = standard; Copolim acrilico = acrylic polymer / polimero acrilico



dried MOR by introducing temporary film-forming organic polymer-based binders is not a new idea. It is perfectly possible to increase the modulus of rupture by up to 100% of the initial value or more without any particular technological constraints. The real limitations in industrial applications are economic in nature and above all concern the difficulty of achieving complete combustion of organic substances during the firing cycle. The incompatibility between the speed of the cycle during the preheating stage and the rate of decomposition of organic substances (which includes both substances already present in the raw materials and those supplied by the additive) lead to the well-known phenomenon of black core defect.

There are various reasons why it is useful, if not essential, to have a higher dried MOR. For the same body and conditions, these include the possibility of:

- producing larger or more complex shaped pieces,
- producing thinner pieces,
- producing high-thickness slabs with a low specific pressure,
- using raw materials that are less valuable, less expensive (with lower plasticity), geographically closer to the manufacturer and susceptible to fewer problems in terms of supply and logistics.

Nonetheless, the problem of green strength remains.

### » Increasing green strength

For these reasons, the researchers at Lamberti asked themselves how they could increase the green mechanical strength of ceramic articles by using binding additives, and more specifically plasticisers/tougheners. Observing that the majority of binders act only when water is evaporated, they developed specific plasticisers that would begin to act in the presence of water, exploiting the binding effects of temporarily inhibited organically-modified smectites. Alongside plasticisers/tougheners, other products that are being developed and evaluated include special high-molecular-weight polymers synthesised in an emulsion, which also act in the presence of water and exploit the binding mechanisms (adsorption, coalescence and diffusion on the surface of the granules).

sore con bassa pressione specifica,

- usare materie prime meno pregiate, meno care (e meno plastiche), geograficamente più vicine al produttore e con minori problemi legati alla logistica e all'approvvigionamento.

Rimane tuttavia il problema della resistenza in verde.

### » Aumentare la resistenza in verde

Alla luce di quanto finora descritto, Lamberti si è posta la domanda di come incrementare la resistenza meccanica in crudo dei manufatti ceramici attraverso l'utilizzo di additivi leganti, nella fattispecie i pla-

stificanti - tenacizzanti.

Dato che la maggior parte dei leganti agisce solo quando l'acqua è evaporata, si è giunti allo sviluppo di additivi plastificanti specifici che iniziano ad agire in presenza d'acqua, sfruttando gli effetti leganti delle smectiti temporaneamente inibite, che vengono modificate organicamente. Ai plastificanti - tenacizzanti si aggiungono inoltre prodotti in fase di perfezionamento di cui è in corso la valutazione: si tratta di alcuni speciali polimeri ad alto peso molecolare, che agiscono anche in presenza d'acqua, sintetizzati in emulsione, di cui si sfruttano le proprietà dei loro meccanismi leganti (adsorbimento, coalescenza e diffusione sulla super-

FIG. 2 - TENAGREEN INORGANIC AND SUPERPLASTICISER: EXPERIMENTAL RESULTS FOR DRIED MOR

Tenagreen inorganico e superplastificante: risultati sperimentali relativi al MOR in essiccato



std = standard; Copolim acrilico = acrylic polymer / polimero acrilico

But why is it necessary to increase green strength? Generally speaking, higher green strength is needed for the same reasons as higher dried strength, namely both technical and economic factors. This aspect has become particularly important following the development of fully digitalised lines, starting out from the shaping of large tiles and panels. From a strictly technical point of view, it is questionable whether it still makes sense to position the dryer immediately after the press, a layout that was originally designed for traditional production activities involving vigorous handling operations, conveyor belts, screen printing and rotary decorations involving direct contact, and application of water-based engobes and glazes (which have been found to be the only products capable of reducing MOR at the dryer exit by 10% each). Moving this part of the plant to a pre-kiln position would have the advantage of being able to glaze and decorate green products at low temperature, without the need to cool the pieces prior to digital applications. On the other hand, the chemical and physical conditions of the surface would be considerably modified, especially in terms of green porosity and absorption. In any case, we can be reasonably certain that a change of layout of this kind is feasible considering that large extruded or pressed slabs are currently produced according to this model, although some adaptations are required due to the change in surface properties. A higher green strength would certainly help to achieve the expected results.

### » The Tenagreen system

Lamberti has focused on products capable of having a positive effect on both green and dried MOR. The aim was to reproduce the overall effect of adding highly plastic clay systems while using:

- very low dosages without undesirable effects;
- a product in a physical form (a stable pumpable liquid) that can be easily dosed at any time and at suitably chosen positions within the plant;
- raw materials of natural origin with a low environmental impact and a low organic content.

ficie dei granuli). Ma perché è necessario incrementare la resistenza in verde? In linea generale, le motivazioni sono analoghe a quelle che rendono necessario aumentare la resistenza in essiccato, quindi di ordine tecnico ed economico. Inoltre, un maggiore interesse verso questo tema emerge dall'analisi degli sviluppi tecnici delle linee completamente digitalizzate, a partire dalla formatura di grandi lastre. Da un punto di vista strettamente tecnico è lecito chiedersi se abbia ancora senso il posizionamento dell'essiccatoio appena dopo la pressa, layout che è retaggio di produzioni tradizionali basate su movimentazioni "energiche", trasporto su cinghie, decorazioni serigrafiche e rotocalco a contatto, applicazioni di engobbi e smalti all'acqua (è stato misurato che solo queste ultime possono ridurre il MOR all'uscita essiccatoio di un 10% ognuna). Spostare questa parte dell'impianto in posizione di preforno, produrrebbe invece il vantaggio di poter smaltare e decorare sul verde, a bassa temperatura, senza la necessità di raffreddare i pezzi, condizione richiesta dalle applicazioni digitali. Per contro, verrebbero

le proprietà superficiali. Certamente, una maggior resistenza in verde aiuterebbe il conseguimento dei risultati attesi.

### » Il sistema Tenagreen

L'attenzione di Lamberti si è concentrata su prodotti in grado di influenzare positivamente sia il MOR verde che il MOR essiccato. L'obiettivo è stato quello di riprodurre l'effetto globale dell'aggiunta di sistemi argillosi molto plastici, ma:

- a dosaggi molto bassi e senza effetti indesiderati;
- in una forma fisica tale (liquido pompabile stabile nel tempo) da essere facilmente dosabile in ogni momento e in diverse posizioni dell'impianto, da scegliere opportunamente;
- utilizzando materie prime di origine naturale, a basso impatto ambientale e a basso contenuto di sostanze organiche.

Il risultato è il sistema Tenagreen (la cui procedura brevettata è in corso), già utilizzato da oltre un anno sull'intera produzione di un'azienda ceramica italiana e che pertanto può rappresentare un caso di studio tra i più interessanti. L'azienda produce circa 3 milioni mq/anno di piastrelle in gres porcellanato, soprattutto smaltato (vi è una piccola quota di gres porcellanato tecnico). Le piastrelle sono prodotte nei formati 30x60, 60x60, 45x90 e 60x120 cm con spessore 9-10 mm e i cicli di cottura vanno dai 46 minuti a temperatura 1215 °C ai 54 minuti a temperatura 1220 °C. Obiettivo dell'azienda era ridurre i costi di produzione attraverso una riformulazione dell'impasto ottenuta diminuendo la percentuale di argilla plastica e ripristinando le precedenti condizioni di resistenza in crudo (MOR verde + MOR essiccato) con l'aggiunta del plastificante - tenacizzante Tenagreen. La tabella 1 riporta la composizione e le caratteristiche dell'im-

**TAB. 1 CASE HISTORY: STANDARD BODY VS. BODY WITH TENAGREEN**  
Impasto standard vs. impasto modificato con addizione di Tenagreen

	Original standard body	Body modified with Tenagreen
Plastic clay ~ Argilla plastica	24%	8%
Other clays ~ Altre argille	16%	31%
Total clays ~ Totale argille	40%	39%
Fluxes + aggregates ~ Fondenti + inerti	60%	61%
Tenagreen	0%	0.6%
Density (g/l) ~ Densità (g/l)	1750	1810
Percentage water difference ~ Differenza percentuale acqua	0	-3.5
Green MOR (kg/cm <sup>2</sup> ) ~ MOR verde (Kg/cm <sup>2</sup> )	8.2	9.1
Dried MOR (kg/cm <sup>2</sup> ) ~ MOR essiccato (Kg/cm <sup>2</sup> )	35-37	36-39

Saving in total cost of the formula (including Tenagreen): 2 €/ton ~ Risparmio nel costo totale della formula (incluso Tenagreen): 2 €/ton

Saving in consumption of natural gas: 10-15%, corresponding to -3.5% evaporated water ~ Risparmio nel consumo di gas metano: 10-15%, corrispondente a -3.5% di acqua evaporata

Increase in production: approx. +3% ~ Aumento di produzione: +3% circa

The result is the Tenagreen system (patent applied for). One particularly interesting case history is that of an Italian ceramic company which has used the system for more than a year for its entire output. The company produces around 3,000,000 sq.m a year of porcelain tiles, most of which are glazed (along with a small portion of full-body porcelain). The tiles are produced in 30x60 cm, 60x60 cm, 45x90 cm and 60x120 cm sizes with a thickness of 9-10 mm, while firing cycles range from 46 minutes at a temperature of 1215°C to 54 minutes at 1220°C. The company's goal was to reduce production costs by reformulating the body. This involved reducing the percentage of plastic clay and recreating the previous conditions of green MOR and dried MOR by adding Tenagreen plasticiser/toughener. Table 1 shows a comparison between the composition and characteristics of the original body and those of the modified body. In the present case, the body reformulation does not include modifications to either the type or percentage of deflocculant used, so the relevant costs have remained unchanged while achieving greater plant efficiency and lower gas consumption.

### » New developments

Lamberti laboratory researchers are currently engaged in developing the Tenagreen range, which consists of three categories:

- **Tenagreen inorganic**, which has a total organic content of below 4% compared to 40-50% in a conventional toughener and 10-15% in Tenagreen;
- **Tenagreen semisynthetic**, which contains a portion of synthetic polymers with specific plasticising properties and a wider range of action;
- **Tenagreen superplasticisers**, containing emulsion polymers that display an interesting synergy with the inorganic fraction and greater ease of decomposition in fast firing cycles.

For the Tenagreen semisynthetic family we can already present the results of an industrial case history. In this case the ceramic company's aim was to keep the body unchanged while achieving higher green and dried strengths for the production of extremely large glazed porcelain tiles using unconventional pressing. Table 2 shows the average results after a few months of operation and a production of 500,000 sq.m. As for the Tenagreen inorganic and Tenagreen superplasticiser range, we can provide some experimental laboratory results obtained with real standard bodies but with a low degree of plasticity to further accentuate the differences. As can be seen from figures 1 and 2, the results are interesting and justify further study both in the laboratory and in industrial applications. A further area of research of the Lamberti R&D laboratories is that of applying the specific properties of Tenagreen in other sectors. Tests were performed:

- on red bodies, to reduce the percentage of higher-plasticity clays which give rise to fluidisation difficulties in wet grinding and black core defect;
- on sanitaryware, formed by casting, especially at high pressure, to increase the casting rate (thickness formation) and green mechanical strength (cracking);
- on tableware.

Although only laboratory results are currently available, they are encouraging.

×

pasto originale, confrontato con quelle dell'impasto modificato. Nel caso in esame, nella riformulazione dell'impasto non si sono modificati né il tipo né la percentuale di deflocculante utilizzata, quindi i costi relativi sono rimasti gli stessi, privilegiando invece la maggior efficienza dell'impianto e il minor consumo di gas.

### » Nuovi sviluppi

La ricerca dei laboratori Lamberti è attualmente impegnata nello sviluppo della gamma Tenagreen, sintetizzabile in tre categorie:

- **Tenagreen inorganico**, con un contenuto in sostanze organiche totali inferiore al 4%, confrontato al 40-50% di un tenacizzante tradizionale, e al 10-15% del Tenagreen;
- **Tenagreen semisintetici**, contenenti una parte di polimeri sintetici dotati di una particolare proprietà plastificante e di uno spettro di azione più ampio;
- **Tenagreen superplasticificanti**, contenenti polimeri in emulsione, che presentano un interessante effetto sinergico con la frazione inorganica e una maggiore facilità di decomposizione nei cicli rapidi di cottura.

Relativamente alla famiglia dei Tenagreen semisintetici è già possibile presentare i risultati di una case history industriale. In questo caso, l'obiettivo dell'azienda ceramica era di mantenere inalterato l'impasto raggiungen-

do però una maggiore resistenza in verde e in essiccato, in funzione della produzione di grandissimi formati in gres porcellanato smaltato realizzati con pressatura non convenzionale. La tabella 2 riporta i risultati medi dopo alcuni mesi di produzione e circa 500.000 mq prodotti. Per quanto riguarda invece la gamma di Tenagreen inorganici e Tenagreen superplasticificanti, si possono riportare alcuni risultati sperimentali di laboratorio, eseguiti con impasti standard reali, ma particolarmente poco plastici per evidenziare maggiormente le differenze.

Come si può desumere dalle figure 1 e 2, i risultati appaiono interessanti e meritevoli di ulteriori approfondimenti sia di laboratorio che industriali. Un ulteriore campo di indagine dei laboratori R&S Lamberti riguarda l'applicazione delle proprietà peculiari di Tenagreen anche in altri settori. Sono state condotte prove:

- su impasti rossi, per ridurre la percentuale delle argille più plastiche, causa di difficoltà di fluidificazione nella macinazione ad umido e causa di cuore nero;
- nei sanitari, formati per colaggio, soprattutto ad alta pressione, per aumentare la velocità di casting rate (formazione dello spessore) e la resistenza meccanica in crudo (crepa);
- nella stoviglieria.

I risultati, per ora solo di laboratorio, sono incoraggianti.

×

**TAB. 2 STANDARD BODY VS. MODIFIED BODY WITH TENAGREEN SEMISYNTHETIC**  
Impasto standard vs. impasto modificato con aggiunta di Tenagreen semisintetici

	Original standard body	Body modified with Tenagreen
Tenagreen	0%	0.6%
Green MOR (kg/cm <sup>2</sup> ) ~ MOR verde (Kg/cm <sup>2</sup> )	7.9	9.0
Dried MOR (kg/cm <sup>2</sup> ) ~ MOR essiccato (Kg/cm <sup>2</sup> )	34	40