

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 147 066**

(21) Número de solicitud: 009602488

(51) Int. Cl.⁷: C08F 299/00
C04B 41/86

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **25.11.1996**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2000**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.08.2000

(71) Solicitante/s: **KERABEN, S.A.** (titular al 70%)
Ctra. Valencia-Barcelona, Km. 44,5
12520 Nules, Castellón, ES
ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE LAS
INDUSTRIAS CERÁMICAS (AICE) (titular al 30%)

(72) Inventor/es: **Sanz Solana, Vicente;**
Benavent Estrems, Rafael;
Sánchez Vilches, Enrique y
Arrebola Jiménez, Cristóbal

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

(54) Título: **Vehículos y tintas endurecibles por una radiación ultravioleta y procedimiento de utilización de los mismos en la fabricación de baldosas cerámicas.**

(57) Resumen:

Vehículos y tintas endurecibles por una radiación ultravioleta y procedimiento de utilización de los mismos en la fabricación de baldosas cerámicas.

Se describe un nuevo tipo de vehículos y tintas se-
rigráficas, que no requiere el uso de agentes ligantes
externos. Asimismo, se describe el procedimiento de
utilización de los mismos en la fabricación de baldos-
sas decoradas.

La composición de estos vehículos es: prepolíme-
ro (0,1-30%), monómero (0-30%), fotoiniciador (0-
15%), líquido no reactivo (50-99%). La composi-
ción de la tinta es: frita (30-80%), pigmento (0-
50%), vehículo (20-70%).

El procedimiento consiste en aplicar una radiación
ultravioleta a la tinta después de su aplicación para
provocar su endurecimiento. La repetición de esta
acción sobre diferentes tintas permite obtener la deco-
ración deseada, que finalmente se somete a eleva-
das temperaturas para que el conjunto de la baldosa
adquiera sus propiedades finales. El procedimiento
también es válido cuando el soporte cerámico haya
sido previamente cocido, pero no los recubrimientos
de engobe y esmalte sobre los que se aplica la deco-
ración.

ES 2 147 066 A1

DESCRIPCION

Vehículos y tintas endurecibles por una radiación ultravioleta y procedimiento de utilización de los mismos en la fabricación de baldosas cerámicas.

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de la fabricación de baldosas cerámicas.

Más concretamente, la presente invención se refiere a los materiales y al procedimiento empleado en la decoración de las baldosas durante su fabricación.

Estado de la técnica anterior a la invención

La producción en serie de las baldosas cerámicas esmaltadas comprende una primera etapa de moldeo del soporte arcilloso, una segunda etapa opcional de cocción de la pieza obtenida, una tercera etapa en la que se recubre la superficie con capas sucesivas de engobe y esmalte, una cuarta etapa en la que se efectúa la decoración de la baldosa, y una etapa final en la que se cuece el conjunto, produciéndose las transformaciones físicas y químicas en el soporte y en los distintos recubrimientos que les confieren sus propiedades en el producto final.

Por lo general, la decoración de las baldosas cerámicas se realiza empleando la técnica de la serigrafía. Hasta la fecha, las tintas empleadas para la decoración han estado compuestas por mezclas de fritas y pigmentos, que le confieren la fundencia y el color deseado, suspendidos en diferentes tipos de vehículos líquidos (generalmente poliglicoles), que proporcionan a la tinta la fluidez necesaria para su aplicación y que se eliminan posteriormente durante la cocción del producto.

Las tintas descritas no poseen suficiente cohesión para soportar sin deterioro la aplicación de capas sucesivas de tinta, por lo que es una práctica generalizada pulverizar materiales ligantes en disolución (como el alcohol de polivinilo y/o el acetato de polivinilo) después de cada aplicación de tinta. Este objetivo no siempre se consigue, ya que estos materiales únicamente actúan como ligantes cuando se secan, lo que es difícil de controlar industrialmente debido a que las condiciones de secado dependen mucho de la cantidad y concentración de la disolución aplicada, de la temperatura de la pieza y de diversos factores accidentales no controlables. Cuando ocurre esto, la tinta se acumula progresivamente sobre la superficie inferior de la pantalla, impidiendo el paso de tinta por dichas zonas y, por tanto, impidiendo por obturación de la pantalla la realización de la imagen deseada. Todo ello obliga a realizar paradas frecuentes en la línea productiva.

El aumento del tiempo de secado provocado por estas suspensiones condiciona la velocidad del proceso completo de decoración y obliga a utilizar líneas decorativas de gran longitud.

Además, la aplicación de agua sobre los puntos de la serigrafía provoca su distorsión y, como consecuencia, una reducción en la definición de las decoraciones.

En la actualidad no se tiene conocimiento de la existencia de otros tipos de tintas serigráficas utilizables directamente en el proceso de fabricación

de las baldosas cerámicas.

Algunas de las patentes encontradas (EP 0330619, EP 0345993, US 5034244, US 4306012, US 4390565, US 4649062) utilizan tintas que incluyen materiales fotosensibles en su composición; sin embargo, éstas se aplican sobre piezas cerámicas terminadas, ya que indican que se trata de soportes termoestables. La patente US 4416974, no hace ninguna referencia a que el soporte tenga que ser termoestable; sin embargo, las composiciones empleadas no permiten la introducción de diluyentes no reactivos, y exige la introducción de monómeros reactivos. Otras patentes hacen referencia al recubrimiento o decoración de piezas cerámicas con tintas fotocurables sin que sea necesaria una cocción posterior (US 4072592, US 4319811, US 4071425, US 4070262, US 4507188, US 4072770, US 3989609), por lo que se trata realmente de un recubrimiento orgánico sobre una pieza cerámica.

En muchas de las patentes revisadas consideran que el soporte es termoestable, por tratarse de piezas cerámicas terminadas a las que les falta la decoración, mientras que en la presente invención la decoración se realiza sobre piezas cerámicas no terminadas, que no son termoestables, debido a que se producen importantes cambios físicos y químicos tanto en el soporte como en los diferentes recubrimientos aplicados previamente a la decoración y que no poseen compuestos fotosensibles.

Por otra parte, la composición de los vehículos y de las tintas formuladas con los mismos, permite la utilización de elevadas proporciones de diluyentes no reactivos, aspecto no contemplado en ninguna de las patentes revisadas. Este aspecto hace que las composiciones de los vehículos y de las tintas también supongan un importante aspecto innovador.

En otros sectores industriales también existen tintas en las que se introducen sustancias polimerizables por radiaciones ultravioleta pero éstas no son utilizables para decorar baldosas cerámicas, ya que son sistemas completamente orgánicos, que adquieren sus propiedades durante la reticulación.

Frente a los inconvenientes anteriormente expuestos, el solicitante ha fabricado y diseñado unos nuevos vehículos y tintas que contienen elementos reticulables frente a la radiación ultravioleta, que cumplen todas las exigencias para ser aplicables sobre baldosas y que solucionan los problemas expuestos existentes en la actualidad.

Paralelamente el solicitante ha diseñado el procedimiento adecuado para la utilización de este tipo de tintas, consiguiendo que la efectividad de los materiales sea máxima.

Descripción detallada de la invención

La presente invención, tal y como se indica en su enunciado, se refiere a vehículos y tintas endurecibles por una radiación ultravioleta así como al procedimiento de fabricación de baldosas cerámicas decoradas utilizando dichos vehículos y tintas.

Las nuevas tintas proporcionadas por la presente invención se encuadran dentro del tipo de las denominadas "tintas vitrificables", llamadas así porque adquieren sus propiedades finales al

ser sometidas a elevadas temperaturas.

Estas nuevas tintas se caracterizan por incluir, además de los pigmentos y materiales fundentes o fritas necesarios, un vehículo que incluya los productos químicos capaces de polimerizarse por la acción de una radiación ultravioleta.

La composición de estas tintas es la siguiente:

- Frita:	30-80 %
- Pigmento	0-50 %
- Vehículo reticulable	20-70 %

Por otra parte, los elementos reticulables que deben incorporarse al vehículo son prepolímeros u oligómeros reactivos capaces de polimerizarse o reticularse por acción de la radiación ultravioleta. Además, debe incluirse un fotoiniciador, que genera los radicales libres que inician la reacción de fotopolimerización.

Además, estas tintas pueden incluir, opcionalmente, un disolvente, que puede ser de los de tipo reactivo (monómeros), pudiendo ser también no reactivo, y otras sustancias que, en pequeñas proporciones modifiquen el comportamiento reológico de las tintas (humectantes, desfloculantes), que potencien la efectividad del fotoiniciador (co-iniciadores, fotoaceleradores) o que aumenten la estabilidad de la tinta (estabilizantes).

La composición de los vehículos es la siguiente:

- Prepolímero	0,1-30 %
- Monómero	0-30 %
- Diluyente	50-99 %
- Fotoiniciador	0-15 %
- Aditivos	0-5 %

Los pigmentos utilizados son de naturaleza inorgánica y su estructura y composición depende del color deseado.

El material fundente utilizado son fritas cuya composición química determina la fundencia buscada. También podría utilizarse una mezcla de materiales fundentes sin fritar.

El prepolímero utilizado es un compuesto orgánico perteneciente a cualquiera de las siguientes familias: epoxi, poliéster, uretanos, acrílico o que incluya los correspondientes grupos funcionales además del grupo funcional reactivo a la radiación, que podrá ser la función acrilato, metacrilato o vinilo. Más concretamente, el prepolímero estará seleccionado entre un poliéster diacrilato, un poliéster triacrilato, un poliéster dimetacrilato, un poliéster trimetacrilato, un poliéster diacrilato, un poliéster triacrilato, un poliéster dimetacrilato, un poliéster trimetacrilato, un poliéster-poliéster diacrilato, un poliéster-poliéster triacrilato, un poliéster-poliéster dimetacrilato, un poliéster-poliéster trimetacrilato, un poliuretano diacrilato, un poliuretano triacrilato, un poliuretano dimetacrilato, un poliuretano trimetacrilato, un poliéster-poliuretano diacrilato, un poliéster-poliuretano triacrilato, un poliéster-poliuretano dimetacrilato, un poliéster-poliuretano trimetacrilato, un acrílico diacrilato, un acrílico dimetacrilato, un acrílico triacrilato, un acrílico trimetacrilato.

El fotoiniciador estará compuesto de cualquier sustancia capaz de generar radicales libres con la

energía adecuada para iniciar la reacción cuando es sometida a la radiación ultravioleta. Preferentemente, dicho sistema iniciador está constituido por:

- (i) un derivado de una tioxantona de sustitución,
- (ii) un derivado amínico,
- (iii) derivado de la acetofenona,

combinados en cualquier proporción y sin que necesariamente estén los tres presentes.

Por último, el diluyente puede ser tanto de los de tipo reactivo como de lo de tipo no reactivo. Su naturaleza puede ser agua o cualquier sustancia orgánica compatible con el sistema reactivo, como los poliglicoles.

El procedimiento de la presente invención se caracteriza porque comprende una primera fase de aplicación de la tinta, definida en los párrafos anteriores, sobre el soporte o baldosa cerámico, que puede o no haberse cocido previamente, mediante la técnica de la serigrafía, a la que sigue de forma inmediata una segunda fase de endurecimiento de la tinta aplicada, por acción de una fuente de radiación ultravioleta; pudiendo existir una fase intermedia entre ambas de eliminación de agua de la tinta aplicada. Finalmente, se cuece el conjunto a una temperatura superior a los 500°C para adquirir las propiedades finales deseadas.

En las condiciones de la presente invención, el endurecimiento de la tinta se produce en tiempos inferiores a un segundo.

El proceso de endurecimiento se realiza en frío, a temperaturas comprendidas entre 10 y 80°C, cuando se somete la tinta durante un tiempo suficiente, que depende de la intensidad de la radiación, a una radiación de intensidad superior a 20 W/cm.

Modos de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente ejemplo, el cual no es en absoluto limitativo de su alcance.

Ejemplo

Se empleó una tinta con la siguiente composición:

- 20 % en peso de frita,
- 30 % en peso de pigmento,
- 10 % en peso de un líquido formado por una mezcla de poliéster acrilato,
- 15 % en peso de triacrilato de trimetilolpropano,
- 20 % en peso de dietilenglicol,
- 5 % en peso de 1-hidrox ciclohexilfenil cetona con benzofenona.

El comportamiento reológico de esta composición de tinta se mostró adecuado para su utilización en decoraciones serigráficas.

Las baldosas, previamente esmaltadas, se recubrieron con un ligante en disolución y se transportaron mediante correas hasta el sistema de cabezal serigráfico, donde se decoraron por serigrafía con la tinta mencionada anteriormente. Inmediatamente después de la decoración, se transportó la baldosa al dispositivo de irradiación donde se produjo la reticulación o polimerización de los componentes de la tinta en un período de

un segundo. En este momento, la baldosa está en condiciones de someterse a una nueva decoración con otra tinta, en la que se repetirían las operaciones anteriormente descritas.

La fuente de radiación empleada fue un emisor

5

de radiación ultravioleta con una potencia de 80 W/cm consistente en una lámpara de descarga de alta presión. El dispositivo de radiación se diseñó adecuadamente para que no se produjeran fugas de radiación que podrían resultar perjudiciales.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un vehículo curable por aplicación de una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas que comprende

- (a) uno o varios oligómeros polimerizables que contienen grupos funcionales terminales reactivos del tipo acrilato o metacrilato, seleccionables entre un poliéster, un poliuretano, un acrílico o cualquier combinación entre estos,
- (b) opcionalmente, uno o varios monómeros polimerizables que contienen grupos funcionales reactivos del tipo acrilato o metacrilato, pudiendo ser monofuncionales o polifuncionales,
- (c) un sistema fotoiniciador compuesto capaz de iniciar efectivamente la reacción de polimerización, tanto en el interior como superficialmente, por exposición a una radiación ultravioleta,
- (d) uno o varios líquidos no reactivos, en los que se diluyen o se dispersan los componentes anteriores.

2. Un vehículo curable por aplicación de una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 1, en el que el componente

(a) es un poliéster diacrilato, un poliéster triacrilato, un poliéster dimetacrilato, un poliéster trimetacrilato, un poliéster diacrilato, un poliéster triacrilato, un poliéster dimetacrilato, un poliéster trimetacrilato, un poliéster-poliéster diacrilato, un poliéster-poliéster triacrilato, un poliéster-poliéster dimetacrilato, un poliéster-poliéster trimetacrilato, un poliuretano diacrilato, un poliuretano triacrilato, un poliuretano dimetacrilato, un poliuretano trimetacrilato, un poliéster-poliuretano diacrilato, un poliéster-poliuretano triacrilato, un poliéster-poliuretano dimetacrilato, un poliéster-poliuretano trimetacrilato, un acrílico diacrilato, un acrílico dimetacrilato, un acrílico triacrilato, un acrílico trimetacrilato.

3. Un vehículo curable por aplicación de una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 1, en el que el componente (b) es un monómero reactivo con funciones acrilato o metacrilato.

4. Un vehículo curable por aplicación de una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 1, en el que el componente (c) está compuesto por:

- (i) un derivado de una tioxantona de sustitución,
- (ii) un derivado amínico,
- (iii) derivado de la acetofenona,

combinados en cualquier proporción y sin que necesariamente estén los tres presentes.

5. Un vehículo curable por aplicación de una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 1, en el que el componente (d) es un líquido no reactivo, como los poliglicoles o el agua, o una mezcla de líquidos.

6. Un vehículo curable por aplicación de una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 1, en el que la proporción

de componente (a) es de 0,1-30 %, el componente (b) está en una proporción del 0-30 %, el componente (c) está en una proporción del 0-15 %, el componente (d) en una proporción de 50-99 %.

7. Un vehículo curable por aplicación de una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 1, que contiene además uno o varios agentes de dispersión que facilitan el mojado y la dispersión de los componentes sólidos en el vehículo.

8. Un vehículo curable por aplicación de una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 7, en el que la concentración de los agentes de dispersión es de 0-5 % en peso.

9. Un vehículo curable por aplicación de una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 1, que contiene además uno o varios agentes estabilizantes que eviten el inicio efectivo de la polimerización cuando el vehículo no es sometido a una radiación ultravioleta.

10. Un vehículo curable por aplicación de una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 9, en el que la concentración de los agentes estabilizantes oscila entre 0-1 % en peso.

11. Una tinta de recubrimiento endurecible cuando es sometida a una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas compuesta por:

- (a) una frita cerámica o una mezcla de varias fritas cerámicas, que aporta la fundencia necesaria,
- (b) un pigmento o una mezcla de pigmentos cerámicos, que permiten obtener el color deseado,
- (c) un ligante o vehículo endurecible por la acción de una radiación ultravioleta.

12. Una tinta de recubrimiento endurecible cuando es sometida a una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 11 en la que el componente (a) puede ser de naturaleza vítrea o vitrocristalina.

13. Una tinta de recubrimiento endurecible cuando es sometida a una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 11, en la que el componente (b) es un pigmento de naturaleza inorgánica.

14. Una tinta de recubrimiento endurecible cuando es sometida a una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 11 en la que el componente (c) es un vehículo según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10.

15. Una tinta de recubrimiento endurecible cuando es sometida a una radiación ultravioleta para baldosas cerámicas según la reivindicación 11 en la que el componente (a) está en un 30-80 %, el componente (b) en 0-50 %, y el componente (c) en 20-70 %.

16. Un procedimiento de decoración de las baldosas cerámicas que comprende

- (1) aplicación de la tinta de recubrimiento, según las reivindicaciones 11, 12, 13, 14 y 15, sobre la superficie del último recubrimiento de esmalte efectuado sobre la baldosa,

- (2) endurecimiento del recubrimiento aplicado mediante la aplicación de una radiación ultravioleta,
 - (3) secado y cocción de la baldosa con sus recubrimientos hasta una temperatura adecuada para que el soporte adquiriera sus propiedades mecánicas finales, los recubrimientos intermedios sufran las transformaciones adecuadas, y que se queme la materia orgánica del vehículo y los sólidos del mismo se integren en el seno de la capa de esmalte.
17. Un procedimiento de decoración de las baldosas cerámicas que comprende:
- (1) aplicación de la tinta de recubrimiento, según las reivindicaciones 11, 12, 13, 14 y 15, sobre la superficie del último recubrimiento de esmalte efectuado sobre la baldosa,
 - (2) eliminación de una elevada proporción de los líquidos no reactivos,
 - (3) endurecimiento del recubrimiento aplicado mediante la aplicación de una radiación ultravioleta,
 - (4) secado y cocción de la baldosa con sus re-

cubrimientos hasta una temperatura adecuada para que el soporte adquiriera sus propiedades mecánicas finales, los recubrimientos intermedios formen los recubrimientos finales, y que se queme la materia orgánica del vehículo y los sólidos del mismo se integren en el seno de la capa de esmalte.

18. Un procedimiento de decoración de las baldosas cerámicas según la reivindicación 16, en el que se repiten los pasos (1) y (2) un máximo de diez veces, realizándose finalmente el paso (3).

19. Un procedimiento de decoración de las baldosas cerámicas según la reivindicación 17, en el que se repiten los pasos (1), (2) y (3) un máximo de diez veces, realizándose finalmente el paso (4).

20. Un procedimiento de decoración de las baldosas cerámicas según las reivindicaciones 16 y 17 en el que se aplica una disolución de un material ligante sobre la superficie del último recubrimiento realizado, previo a la decoración.

21. Un procedimiento de decoración de baldosas cerámicas, según las reivindicaciones 16, 17, 18, 19 y 20, en el que se realiza una aplicación de un recubrimiento de esmalte, posterior a la decoración y previo a la cocción.

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 147 066
⑫ N.º solicitud: 009602488
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 25.11.1996
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C08F 299/00, C04B 41/86

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2041440 T3 (CIBA-GEIGY AG) 30.08.1989, página 3, líneas 6-48; página 4, líneas 25-51; ejemplos 1,2; reivindicaciones.	1-5,11-16
A	US 4390565 A (JAMES B. FONDA) 28.06.1983, todo el documento.	1-21
A	US 4649062 A (CIBA-GEIGY CORP.) 10.03.1987, todo el documento.	1-21

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe 09.06.2000	Examinador R. Rodríguez Díaz	Página 1/1
--	---------------------------------	---------------