



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 181 527**  
(21) Número de solicitud: 200000722  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C09D 11/10**  
B41M 1/34

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN

B1

(22) Fecha de presentación: **24.03.2000**  
(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2003**  
Fecha de la concesión: **26.04.2004**  
(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2004**  
(45) Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2004**

(73) Titular/es: **KERABEN, S.A.** (Titular Al 70%)  
Ctra Valencia-Barcelona, Km 44,3  
12520 Nules, Castellón, ES  
**Asociación de Investigación de las Industrias  
Cerámicas A.I.C.E.** (Titular Al 30%)  
(72) Inventor/es: **Sanz Solana, Vicente;**  
**Monzo Fuster, María;**  
**Arrebola Jiménez, Cristóbal;**  
**Gargallo Higueras, Laura y**  
**Martínez Adsuara, María Teresa**  
(74) Agente: **Ungría López, Javier**

(54) Título: **Vehículos y tintas autoendurecibles para la decoración de baldosas cerámicas.**

(57) Resumen:

Vehículos y tintas autoendurecibles para la decoración de baldosas cerámicas.  
Dichos vehículos comprenden una resina acrílica en emulsión acuosa, agua, un poliglicol y un éster celulósico.  
Dichas tintas comprenden una frita cerámica, un pigmento inorgánico y un vehículo como el mencionado anteriormente.  
Aplicación en la Industria cerámica, especialmente para la fabricación de baldosas cerámicas decoradas.

ES 2 181 527 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Vehículos y tintas autoendurecibles para la decoración 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 empleados 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 de mezclas de fritas y pigmentos, que les 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 o el aceato de polivinilo) después de cada aplicación de tinta.

El aumento del tiempo de secado producido por esta disolución 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 pérdida de definición.

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.

Las emulsiones acrílicas y los esteres celulósicos como ligantes ya se han utilizado como ligantes en otras aplicaciones (pinturas, adhesivos, etc), pero no se habían utilizado previamente en la preparación de tintas serigráficas del tipo empleado en la fabricación de baldosas cerámicas. Por otra parte, no se tiene constancia, en ninguna aplicación, de la utilización conjunta de ambos ligantes con el fin de aprovechar el efecto sinérgico entre ellos, y potenciar así su poder ligante considerablemente.

Alguna de las patentes encontradas, utilizan como ligante una resina acrílica en emulsión, sin embargo, las aplicaciones en las que se emplean son diferentes a la de la presente invención. Así, la patente CN1080940 utiliza la emulsión acrílica

en una pintura, en la que el resto de los componentes es diferente a los utilizados en la presente solicitud, y la finalidad es obtener una capa superficial de elevado brillo. En la patente EP0092431, se introduce una resina acrílica en emulsión acuosa en la composición de un esmalte. Aunque en dicha patente se hace referencia a su posible aplicación en vehículos de decoración, en ningún momento se habla de la utilización de un éster celulósico como potenciador del efecto ligante proporcionado por la resina. En la patente GB2141726 se introduce una composición a partir de una emulsión acuosa de un polímero (que puede ser un copolímero acrílico), agua, sólidos y un espesante. La finalidad de la aplicación contemplada en dicha patente es muy diferente a la tratada en la presente invención, ya que se trata de composiciones de adhesivos y además se aplican sobre piezas cerámicas terminadas, mientras que en la presente patente la aplicación se realiza sobre soporte vitrificable, y posteriormente a la aplicación se lleva a cabo su cocción a temperaturas mayores de 500°C. En la patente EP0543385 se introduce una tinta de impresión de base acuosa en cuya composición se incluye una dispersión acuosa de un copolímero, glicoles, agua, pigmentos y diferentes aditivos (humectantes, neutralizadores, antiespumantes). Aunque en principio esta composición puede parecer similar a la utilizada en la presente patente, los materiales utilizados no son los mismos. Dicha patente está desarrollada para imprimir sobre sustratos diferentes al cerámico (papel, cartón y similares), en los que además, como en el caso de la patente GB2141726, no es necesaria la cocción posterior, por lo que queda fuera del campo de aplicación de la presente patente. En la patente US3988405 también se utiliza una emulsión acuosa de un polímero acrílico, pero en ningún momento se hace referencia a la utilización conjunta de un éster celulósico. Además, la finalidad de esta aplicación es formar capas flexibles y con suficiente resistencia en crudo, por lo que las propiedades requeridas por estas capas no son las mismas que en la presente patente. La finalidad de esta patente es conseguir un producto totalmente diferente a las baldosas cerámicas decoradas, ya que se trata de elementos para aplicaciones eléctricas. En la patente DE19533189 se introduce una dispersión de un copolímero en una tinta de base acuosa para realizar diseños, sobre vidrio o cerámica, que posteriormente deben ser cocidos. En cambio, la composición de estas tintas es diferente de la composición de las tintas de la presente patente, además no hace referencia en ningún lugar a la utilización de un éster celulósico como ligante, y mucho menos del efecto sinérgico de éste y la resina, introduciendo otros componentes.

Otras patentes revisadas hacen referencia al recubrimiento o decoración de piezas cerámicas con tintas sin que sea necesaria una cocción posterior, por lo que se trata realmente de un recubrimiento orgánico sobre una pieza cerámica. En estas patentes se utilizan resinas de distinta naturaleza, que no están en dispersión acuosa. Estas resinas pueden ser termoplásticas (patentes US-3872044, EP0604815, US4280939), o curables por

radiación UV (patentes EP0346570, EP0106628, EP0877008, DE19752224, JP62043472).

Además, las patentes anteriores 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 posteriormente se producen importantes cambios físicos y químicos tanto en el soporte como en los diferentes recubrimientos aplicados.

Por otra parte, la composición de los vehículos y de tintas formuladas en la presente patente, permite la utilización de contenidos en sólidos elevados, permitiendo trabajar en las mismas condiciones de trabajo habituales sin este tipo de vehículos, además se puede aprovechar el efecto sinérgico de los dos ligantes utilizados en la viscosidad, pudiendo modificar esta propiedad variando las proporciones entre estos componentes. Este aspecto no está contemplado en ninguna de las patentes revisadas, en las que habitualmente se menciona necesario el uso de un modificador de viscosidad. 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 ligantes pero éstas no son utilizables para realizar este tipo de decoración en baldosas cerámicas, ya que son sistemas completamente orgánicos.

#### Descripción detallada de la invención

La presente invención, tal y como se indica en su enunciado, se refiere a los vehículos y tintas autoendurecibles para la decoración de baldosas cerámicas.

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 endurecer la tinta durante su secado.

La composición de estas tintas es la siguiente:

frita (30-80 % peso),  
pigmento (0-50 % peso) y  
vehículo (20-70 % peso).

Por otra parte, los elementos ligantes que deben incorporarse al vehículo son oligómeros acrílicos y ésteres celulósicos, capaces de formar un entramado ligante con las partículas sólidas de la tinta durante el secado.

La composición de los vehículos es la siguiente:

poliglicol (0-80 % peso),  
agua (0-40 % peso),  
emulsión acrílica (5-60 % peso) y  
éster celulósico (0,1-5 % peso).

Los pigmentos utilizados son de naturaleza inorgánica y su estructura y composición dependen 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.

En las condiciones de la presente invención, el secado y posterior endurecimiento de la tinta se produce en tiempos inferiores a 8 segundos, variando éstos en función de las características de la aplicación y de la cantidad de tinta depositada sobre la baldosa. Estos tiempos de secado y endurecimiento permiten una reducción de la longitud de las líneas actuales de producción en la zona de serigrafía en un 75 % aproximadamente, reduciendo al mismo tiempo los problemas actuales por pegado en las pantallas serigráficas debidos a la deficiente cohesión de las tintas habituales.

#### Modos de realización de la invención

Mediante los siguientes ejemplos se ilustra adicionalmente la presente invención, sin ser dichos ejemplos en absoluto limitativos de su alcance.

##### Ejemplo 1

Se empleó una tinta con la siguiente composición:

40 % en peso de frita,  
20 % en peso de pigmento inorgánico,  
15 % en peso de una emulsión acuosa de una resina acrílica,  
20 % en peso de dietilenglicol,  
4,9 % en peso en agua,  
0,1 % en peso de hidroxietilcelulosa.

El contenido en sólidos de trabajo de esta tinta fue 60 % en peso. Para este contenido en sólidos, presentaba una densidad de 1556 g/cm<sup>3</sup>, y un tiempo de vaciado en Copa Ford (número 6) de más de 3 minutos, indicativo de un comportamiento marcadamente pseudoplástico. La aplicación se realizó en una pantalla de serigrafía plana con una densidad de 68 hilos/cm<sup>2</sup>. La aplicación se realizó de forma adecuada, produciéndose el endurecimiento de la tinta pasados 3 segundos de la aplicación y por lo tanto permitiendo realizar la posterior aplicación rápidamente y sin problemas.

##### Ejemplo 2

Se empleó una tinta con la siguiente composición:

55,1 % en peso de frita,  
0,7 % en peso de pigmento inorgánico 1,  
2,3 % en peso de pigmento inorgánico 2,  
14,4 % en peso de una emulsión acuosa de una resina acrílica,  
20,2 % en peso de dietilenglicol,  
6,7 % en peso de agua,  
0,6 % en peso de hidroxietilcelulosa.

El contenido en sólidos de trabajo de esta tinta fue 58,1% en peso. Para este contenido en sólidos presentaba una densidad de 1616 g/cm<sup>3</sup>, y un tiempo de vaciado en Copa Ford (número 6) de 1 minuto y 20 segundos. En este ejemplo se decoraron baldosas de monococción, previamente esmaltadas y engobadas. Se utilizó una pantalla serigráfica plana, con una densidad de 72 hilos/cm<sup>2</sup>, consiguiendo que la tinta aplicada presentara la consistencia necesaria para realizar la siguiente aplicación sin problemas 4 segundos después de la presente serigrafía.

**Ejemplo 3**

Se empleó una tinta con la siguiente composición:

58,3% en peso de frita,  
 0,2% en peso de pigmento inorgánico 3,  
 1,5% en peso de pigmento inorgánico 4,  
 2,0% en peso de pigmento inorgánico 5,  
 15,5% en peso de una emulsión acuosa de una resina acrílica,  
 16,5% en peso de dietilenglicol,  
 5,6% en peso de agua,  
 0,4% en peso de hidroxietilcelulosa.

El contenido en sólidos de trabajo de esta tinta fue 62% en peso. Para este contenido en sólidos presentaba una densidad de 1842 g/cm<sup>3</sup>, y un tiempo de vaciado en Copa Ford (número 6) de 41 segundos. Esta tinta se aplicó sobre baldosas ya

cocidas, posteriormente esmaltadas y engobadas. La pantalla serigráfica utilizada fue una pantalla plana con 66 hilos/cm<sup>2</sup>. En este caso se producía el endurecimiento de la tinta pasados 6 segundos de la aplicación.

El comportamiento reológico de estas composiciones de tintas se mostraron en todos los casos adecuados para su utilización en decoraciones serigráficas. Como se puede observar, en los diferentes ejemplos se han introducido contenidos en sólidos diferentes y densidades y viscosidades de trabajo también diferentes. Estas variaciones en las características finales de las tintas dependen principalmente, de la naturaleza de los sólidos con los que se está trabajando.

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 las correspondientes tintas mencionadas anteriormente. Inmediatamente después de la decoración, durante el transporte de la baldosa en las correas, el vehículo es en parte absorbido por el soporte cerámico y en parte evaporado, produciéndose el conveniente endurecimiento de la tinta. Este endurecimiento se produce ya que la combinación de la resina acrílica y el éster celulósico introducidos en la composición del vehículo actúan como ligantes de las partículas sólidas, aumentando la cohesión de la capa de tinta depositada sobre las baldosas cerámicas. Siendo este aumento de la cohesión mayor que el que se produciría en el caso de utilizar ambos componentes por separado.

En este momento, la baldosa está en condiciones de someterse a una nueva decoración con otra tinta.

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un vehículo autoendurecible para baldosas cerámicas que comprende:

- (a) una resina acrílica en emulsión acuosa
- (b) agua
- (c) un poliglicol
- (d) un éster celulósico.

2. Un vehículo autoendurecible para baldosas cerámicas según la reivindicación 1, en el que el componente (a) es una emulsión acuosa al 20-80 % de una resina acrílica.

3. Un vehículo autoendurecible para baldosas cerámicas según la reivindicación 1, en el que el componente (c) es propilenglicol, monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, u otro polietilenglicol de mayor peso molecular o una mezcla de ellos.

4. Un vehículo autoendurecible para baldosas cerámicas según la reivindicación 1, en el que el componente (d) es hidroxietilcelulosa, carbonometilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa o metilcelulosa o una mezcla de ellas.

5. Un vehículo autoendurecible para baldosas cerámicas según la reivindicación 1, en el que la proporción en peso de componente (a) es de 5-60 %, el componente (b) está en una proporción del 0-40 % el componente (c) está en una propor-

ción del 0-80 %, el componente (d) está en una proporción del 0,1-5 %.

6. Una tinta de recubrimiento autoendurecible para baldosas cerámicas compuesta por:

5 (a) una frita cerámica o una mezcla de varias fritas cerámicas, que aporta la fundencia necesaria,

10 (b) un pigmento o una mezcla de pigmentos inorgánicos, que permiten obtener el color deseado,

15 (c) un ligante o vehículo autoendurecible, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores.

7. Una tinta de recubrimiento autoendurecible para baldosas cerámicas según la reivindicación 6 en la que el componente (a) puede ser de naturaleza vítreo o vitrocrystalina.

8. Una tinta de recubrimiento autoendurecible para baldosas cerámicas según la reivindicación 6, en la que el componente (b) es un pigmento de naturaleza inorgánica.

9. Una tinta de recubrimiento autoendurecible para baldosas cerámicas según reivindicación 6, en la que el componente (a) está en un 30-80 %, el componente (b) en 0-50 %, y el componente (c) en 20-70 %, siendo dichos porcentajes en peso.

10. Aplicación de los vehículos y tintas según se describen en las anteriores reivindicaciones 1 a 9, para la fabricación de baldosas cerámicas decoradas.

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

(11) ES 2 181 527  
(21) Nº de solicitud: 200000722  
(22) Fecha de presentación de la solicitud: 24.03.2000  
(32) Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) Int. Cl.7: C09D 11/10, B41M 1/34

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 4261749 A (RONALD E. JOHNSON) 14.04.1981, columna 1, líneas 13-40; columna 3, líneas 5-60; columna 5, líneas 1-35.	1,3,4,6-8, 10
X	US 5407474 A (ANTHONY C. AIREY et al.) 18.04.1995, columna 2, líneas 60-62; columna 3, líneas 9-52; columna 5, ejemplo 1, líneas 53-59.	1-3,6,8,10
A	US 4472537 A (RONALD E. JOHNSON et al.) 18.09.1984, columna 1, líneas 13-55; columna 7, líneas 8-51; columna 8, líneas 35-48; columna 9, líneas 40-42; columna 11, líneas 35-37; columna 12, tabla 1.	1-10

#### 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 nº:

Fecha de realización del informe 15.01.2003	Examinador A. Colomer Nieves	Página 1/1
--	---------------------------------	---------------