



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 277 718**

⑫ Número de solicitud: 200500084

⑮ Int. Cl.:
C03C 8/14 (2006.01)

E04D 1/28 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **18.01.2005**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2007**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.07.2007

⑰ Solicitante/s: **CERÁMICA LA ESCANDELLA, S.A.**
Ctra. de Novelda, Km. 2,5
03698 Agost, Alicante, ES

⑱ Inventor/es: **Sánchez Vilches, Enrique;**
Moreno Berto, Arnaldo Vicente;
Román Pellín, Francisco Noe y
Román Canto, Juan José

⑲ Agente: **Ungría López, Javier**

⑳ Título: **Esmalte cerámico, método para la obtención de tejas esmaltadas resistentes al envejecimiento, y teja fabricada con este método.**

㉑ Resumen:

Esmalte cerámico, método para la obtención de tejas esmaltadas resistentes al envejecimiento, y teja fabricada con este método.

El esmalte cerámico es del tipo de los que contienen agua, una frita o mezcla de fritas fundentes, un pigmento y caolín, presentando la siguiente composición:

a) agua en una proporción del 30 al 40% en peso.

b) Frita o mezcla de fritas de elevada fundencia, en proporción del 50 al 65% en peso.

c) Pigmento que desarrolla un color similar al del sustrato cocido en una proporción entre 0 y 5% en peso y

d) Caolín en una proporción del 3 al 8% en peso.

En su aplicación al esmaltado cerámico sobre tejas para adquirir la calidad de resistencia al envejecimiento, el método presenta las siguientes fases:

- aplicar sobre la teja cerámica cruda, un esmaltado cerámico con la composición anteriormente dicha,

- someter las tejas a un ciclo de cocción habitual,

- tratar la superficie con una solución limpiadora,

- recubrir las tejas cocidas con un recubrimiento inorgánico fotocatalítico con TiO_2 , y

- dar un tratamiento térmico de 5 a 20 minutos a temperaturas entre 100 y 200°C

ES 2 277 718 A1

DESCRIPCIÓN

Esmalte cerámico, método para la obtención de tejas esmaltadas resistentes al envejecimiento, y teja fabricada con este método.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a la obtención de tejas cerámicas con una superficie impermeable, resistente a la colonización biológica y que posee propiedades autolimpiantes. La superficie se obtiene con un esmalte cerámico impermeable y de aspecto similar al del sustrato que recubre (rojo o blanco), sobre el que se desarrolla un recubrimiento nanoestructurado cuyo componente principal es dióxido de titanio. La presente invención también se refiere a los métodos de preparación, aplicación y tratamiento térmico, sobre las tejas cerámicas, necesarios para la obtención de la citada superficie.

Estos recubrimientos se desarrollan sobre tejas cerámicas y su uso en la fabricación de las mismas permite evitar los problemas de deterioro del aspecto estético y funcional de las tejas debidos a su exposición a la intemperie.

Antecedentes de la invención

El proceso de fabricación de tejas cerámicas consta de una serie de etapas encadenadas: la primera de ellas consiste en la dosificación de las distintas materias primas y molienda vía seca de la mezcla durante el tiempo necesario para alcanzar una determinada distribución del tamaño de partícula. Seguidamente, la mezcla es amasada con la cantidad de agua necesaria para poder ser moldeada en una extrusora. En el caso de la fabricación de tejas con relieves, la columna extruída es moldeada posteriormente en una prensa revolver para darle la forma final. A continuación, las piezas son secadas y luego sometidas a un proceso de cocción, generalmente llevado a cabo en hornos túnel. Si se trata de fabricar tejas esmaltadas, la aplicación del esmalte se realiza sobre la teja cocida y posteriormente el conjunto es sometido a una segunda cocción, en este caso de forma más rápida en un horno de rodillos. No obstante, en determinados tipos de esmaltes o engobes (capas de naturaleza intermedia entre el soporte y el esmalte) se sigue la técnica de monococción, en la que, las tejas son esmaltadas tras el secado y posteriormente se cuece simultáneamente el soporte y el esmalte en una única cocción.

Un problema que se presenta en relación con los materiales constructivos de cubierta como las tejas es la colonización por comunidades biológicas pioneras, tales como cianobacterias, algas y líquenes. Estos organismos favorecen la invasión de comunidades heterótrofas secundarias (bacterias, hongos, musgos) e incluso pueden llegar en posteriores estadios, al crecimiento de plantas vasculares que pueden dar lugar a la ruina del edificio.

Estudios anteriores han demostrado que el problema de la colonización biológica no está relacionado con la materia orgánica en descomposición, como por ejemplo, las hojas. Éstas se eliminan mediante precipitaciones fuertes, pero no así el biofilm que se encuentra adherido fuertemente a la teja y favorece la acumulación de suciedad, constituyendo un excelente nicho para la colonización secundaria de todo tipo de organismos.

Actualmente, una forma de minimizar el problema de envejecimiento de las tejas es mediante la aplicación de hidrofugantes orgánicos (siliconas), pero este sistema presenta una serie de problemas:

- La impermeabilización no es completa, quedando agua ocluida en su interior, lo que disminuye la resistencia a la helada, siendo éste el principal problema.

- Por tratarse de un compuesto orgánico, este recubrimiento se deteriora con el paso del tiempo, perdiendo las propiedades que le confiere a las tejas. La duración depende del tipo de tratamiento realizado.

La presencia de una superficie esmaltada sobre las tejas cocidas, impermeabiliza la superficie, impidiendo la penetración de humedad y dotándola de un ángulo de mojado elevado que dificulta la adhesión de los organismos colonizadores y partículas de suciedad en general.

Sin embargo, esta actuación no es suficiente. Por lo tanto, la prevención del fenómeno debe estar relacionada con la creación de una superficie de buenas propiedades autolimpiantes. De esta manera se evitaría la formación del biofilm y subsecuente protosuelo, mejorando las propiedades funcionales del sistema.

Las superficies autolimpiantes se obtienen mediante la aplicación de suspensiones de nanopartículas que dan lugar a un recubrimiento con una estructura y composición que favorece la autolimpieza de la superficie. Las propiedades de esta superficie son consecuencia de un efecto químico denominado fotocatalisis que se caracteriza porque en presencia de luz ultravioleta (UV) produce una oxidación que elimina la materia orgánica en contacto con la superficie.

La fotocatalisis viene dada por el dióxido de titanio (TiO_2) que es el componente principal de los recubrimientos autolimpiantes. Este material es un semiconductor capaz de acceder a un estado de alta energía por la acción de la luz UV.

Además de la actividad fotocatalítica, estos materiales confieren otra propiedad a la superficie que consiste en que, por la acción de la luz ultravioleta, son capaces de reducir el ángulo de contacto del agua con la superficie, así en lugar de gotas el agua forma una lámina, lo que evita el ensuciamiento y facilita la limpieza.

5 No se tiene constancia del uso de un sistema que combine la impermeabilización mediante un recubrimiento inorgánico y el efecto fotocatalítico del recubrimiento de TiO_2 nanoestructurado.

La presente invención, que consiste en el desarrollo de un recubrimiento compuesto sobre teja cerámica, puede dividirse básicamente en una primera capa de naturaleza inorgánica, de aspecto similar al sustrato que recubre (teja
10 cerámica roja y teja blanca), y una segunda capa, que consiste en una aplicación de una disolución que contiene el material fotosensible (TiO_2). En la revisión del estado de la técnica no se ha encontrado ninguna patente que haga referencia al desarrollo de recubrimientos inorgánicos, basados en la mezcla de materias primas de naturaleza vítrea (fritas) y cristalina, que a la temperatura de cocción de la teja sean impermeables y con un aspecto estético casi idéntico al del sustrato que recubren.

15 En lo que se refiere al recubrimiento fotocatalítico, desde el descubrimiento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la década de los 60, se han publicado numerosas patentes sobre las aplicaciones de esta importante propiedad: autolimpiante, bactericida, oxidante, etc. Centrándonos en la aplicación de autolimpieza, es en 1995 con el descubrimiento de la superhidrofília que el TiO_2 desarrolla sobre la superficie, cuando se abren nuevas expectativas en cuanto a la aplicación de este tipo de materiales. Este descubrimiento ha sido patentado por la empresa japonesa TOTO (WO9629375 y WO9723572). En estos documentos se describen los métodos de obtención de los recubrimientos sobre diversos tipos de superficies, entre las que se incluyen cerámica y vidrio. De esta patente existen además numerosas licencias y acuerdos de explotación, ya que el producto puede fácilmente adquirirse en el mercado europeo. En la presente invención, se hace uso de uno de esos productos comerciales para, en conjunción con el recubrimiento inorgánico
25 anteriormente descrito, obtener una superficie con propiedades mejoradas.

La propiedad de autolimpieza también se describe en otras muchas patentes, en las que además no se hace uso de materiales fotocatalíticos como el TiO_2 . En un primer grupo, a cargo de la empresa alemana ERLUS (EP0909747, EP1072572, EP1095923 y EP1106315) se describen los métodos para desarrollar recubrimientos con superficies que
30 generan elevaciones hidrófobas de densidad y altura predeterminadas, que evitan la conectividad de las partículas de suciedad y polvo depositadas sobre la superficie. En un segundo grupo (WO 01/79142 A1, US 6,486,245 B1, WO 2004/039896 A2 y WO 2004/037936 A1), la empresa alemana Nanogate ha desarrollado recubrimientos para facilitar la limpieza de la superficie, potenciando su carácter repelente del agua y la suciedad en general. El problema que presenta este tipo de recubrimientos hidrófobos es que se degradan con el tiempo de exposición a la intemperie,
35 perdiendo su efectividad.

Finalmente, en las patentes WO 01/79141 y WO 03/101912 A1 se describen el procedimiento y el producto cerámico resultante de la aplicación de un recubrimiento fotocatalítico de TiO_2 , para dotar a la superficie de propiedades autolimpiantes. Entre estos productos cerámicos se incluye la teja. No obstante, en estas patentes se especifica que el
40 recubrimiento se aplica sobre un sustrato poroso, lo que sin duda restará eficiencia a la aplicación. Aquí es precisamente donde radica la principal diferencia con la presente invención, ya que, para obtener las propiedades finales, y en consecuencia, para que el recubrimiento fotocatalítico desarrolle con plenitud y eficacia sus prestaciones, se han desarrollado los mencionados recubrimientos inorgánicos impermeables rojo y blanco.

45 Descripción de la invención

Las composiciones de los esmaltes inorgánicos formulados en la presente patente permiten obtener superficies impermeables de tejas cerámicas, con un acabado mate similar al soporte que recubren (rojo o blanco), trabajando en condiciones similares a las utilizadas en la industria en un proceso de monococción.

50 La presente invención se caracteriza por evitar los problemas de deterioro del aspecto estético y funcional de las tejas cerámicas debidos a su exposición a la intemperie.

Preferiblemente, el esmalte de la invención, es del tipo que contiene agua, una frita o mezcla de fritas fundentes, un pigmento y caolín y se caracteriza porque comprende:

- a) Agua en una proporción entre el 30 y el 40% en peso.
- b) Una frita o mezcla de fritas de carácter fundente en una proporción entre el 50 y el 65% en peso.
- 60 c) Un pigmento (amarillo o rojo) que desarrolla un color similar al del sustrato en una proporción entre el 0 y el 5% en peso, y
- d) Caolín en una proporción entre el 3 y el 8% en peso.

65 Este esmalte se aplica a tejas cerámicas. Los componentes del esmalte son los necesarios para proporcionar el comportamiento reológico y la fundencia adecuados y un acabado similar al del soporte una vez cocida la teja. El componente mayoritario (b) es una frita o una mezcla de fritas con la composición necesaria para proporcionar fun-

dencia al esmalte. Estas fritas contienen una elevada proporción de óxidos alcalinotérreos lo que permite la cocción de la teja y el esmalte en un único proceso de cocción (monococción) y la obtención de un vidriado mate o escasamente brillante. Preferentemente dicho componente (b) se encuentra en una proporción entre el 50 y el 65% en peso. El componente (c) es un pigmento o bien, una mezcla de pigmentos, que confieren la coloración adecuada al vidriado.

5 Dichos pigmentos se seleccionan entre los que proporcionan una coloración roja o amarilla.

Preferentemente el componente (c) se encuentra en una proporción entre el 0 y el 5% en peso. El componente (d) es un caolín que actúa como suspensivante y que junto con otros aditivos como espesantes y desfloculantes proporcionan a la suspensión de esmalte el comportamiento reológico adecuado para su aplicación. Preferentemente el componente

10 (d) se encuentra en una proporción entre el 3 y el 8% en peso.

El esmalte descrito en la presente invención es del tipo "vitrificable". Se denomina así porque adquiere sus propiedades finales tras ser sometido a una cocción.

15 El recubrimiento inorgánico impermeable se obtiene mediante la aplicación por pulverización de la suspensión de esmalte sobre la teja cerámica y posterior cocción de la teja esmaltada a una temperatura entre 800-1000°C.

El recubrimiento fotocatalítico descrito en la presente invención es del tipo que contiene como componente principal dióxido de titanio.

20

La obtención del recubrimiento nanoestructurado requiere la aplicación de capas excepcionalmente finas (entre 1-10 micrómetros de espesor) distribuidas de forma homogénea sobre la superficie vitrificada. La aplicación se realiza sobre la teja esmaltada mediante un sistema de pulverización con generación de microgotas.

25 Posteriormente a la aplicación, se realiza el curado del recubrimiento autolimpiante para la fijación del mismo al soporte cerámico esmaltado. Para ello se somete la teja aplicada a un ciclo térmico manteniendo el sistema a una temperatura entre 100-200°C durante un tiempo de entre 5 y 20 minutos. El tratamiento térmico puede realizarse utilizando lámparas de infrarrojo o mediante un horno eléctrico o de gas.

30 Para facilitar la comprensión de las características de la invención y formando parte integrante de esta memoria descriptiva, se acompaña una hoja de planos en cuyas figuras, con carácter ilustrativo y no limitativo se han expuesto ejemplos del campo de la invención.

Breve descripción de los dibujos

35

Figura 1.- Es un diagrama de la variación de concentración de azul de metileno (AM) en la disolución con el tiempo de exposición a la luz UV (teja con esmalte rojo y recubrimiento fotocatalítico).

40 Figura 2.- Es un diagrama de la disminución del ángulo de contacto del agua sobre la superficie de la teja aplicada con ácido esteárico, con el tiempo de exposición a la luz ultravioleta (teja con esmalte blanco y recubrimiento fotocatalítico).

Figura 3.- Es un diagrama de la disminución del ángulo de contacto del agua sobre la superficie de la teja, con el tiempo de exposición a la luz ultravioleta (teja con esmalte rojo y recubrimiento fotocatalítico).

45

Descripción de unos ejemplos prácticos de la invención

Haciendo referencia a los diagramas representados en las figuras, vemos en primer lugar cómo se describen ejemplos de obtención de recubrimientos impermeables y autolimpiantes sobre tejas cerámicas. También se incluyen ejemplos de las propiedades de autolimpieza: la fotocatalisis y la hidrofília de la superficie.

50

El esmalte cerámico rojo presenta la siguiente composición:

55	Agua	35%
	Frita fundente	56%
	Pigmento rojo	3.6%
	Caolín	5%
60	Espesante (Derivado celulósico)	0.2%
	Desfloculante	0.2%

65

ES 2 277 718 A1

El esmalte blanco tiene la siguiente composición:

	Agua	35%
5	Frita fundente	60.2%
	Pigmento amarillo	0.5%
	Caolín	4%
	Espesante (Derivado celulósico)	0.15%
10	Desfloculante	0.15%

Los esmaltes se aplicaron por pulverización sobre la teja cerámica cruda. Las condiciones de aplicación (densidad y viscosidad) se encontraban dentro de los intervalos habituales de trabajo en la industria. Las tejas esmaltadas se sometieron al ciclo de cocción habitualmente utilizado para la cocción de las tejas sin esmaltar.

Las tejas cocidas se recubrieron con la suspensión que contiene el precursor del material fotocatalítico mediante un sistema de pulverización con generación de microgotas, obteniéndose un espesor de capa aplicada de aproximadamente 5 micrómetros. Posteriormente se trataron térmicamente en un sistema con lámparas de infrarrojo manteniéndolas durante 15 minutos a una temperatura entre 100 y 200°C. Previamente, la superficie fue tratada con una solución limpiadora para facilitar el anclaje del material fotocatalítico sobre el sustrato cerámico esmaltado.

A continuación se describe un ejemplo desarrollado de fotocátalisis de la superficie de las tejas para alcanzar la calidad de autolimpieza.

La fotocátalisis de las tejas obtenidas se comprobó determinando la progresiva degradación que sufre la materia orgánica en contacto con la superficie cuando se expone a la luz ultravioleta. Para ello, según lo representado en la figura 1, se utilizó como fuente de materia orgánica una disolución acuosa de azul de metileno (AM), y se determinó su degradación a través de la decoloración de la disolución tras diferentes tiempos de insolación con luz ultravioleta. El color de la disolución se determinó midiendo su absorbancia en un espectrofotómetro ultravioleta-visible. En la figura 1 se indica la variación de la concentración de azul de metileno en la disolución con el tiempo de exposición a la luz ultravioleta para la teja con el esmalte rojo y el recubrimiento fotocatalítico.

La función fotocatalítica de los recubrimientos obtenidos se comprobó también a través de la degradación de una capa de un ácido graso depositada sobre el recubrimiento, que se determina por la disminución progresiva del ángulo de contacto del agua sobre la superficie. Así en esta determinación se utilizó, como fuente de materia orgánica ácido esteárico. Para ello se aplicó sobre la teja con el esmalte blanco y el recubrimiento fotocatalítico una disolución al 2% en peso de ácido esteárico en etanol.

La degradación de la materia orgánica por el recubrimiento, se evaluó mediante la determinación del ángulo de contacto del agua sobre la superficie tras distintos tiempos de exposición a la luz ultravioleta.

En la figura 2 se indica la disminución progresiva del ángulo de contacto del agua, indicativa de la degradación del ácido graso, sobre la superficie de la teja con el esmalte blanco y el recubrimiento fotocatalítico, con el tiempo de exposición a la luz UV.

Según la figura 3, la hidrofília de la superficie autolimpiante se comprobó determinando el ángulo de contacto del agua sobre la superficie de la teja recubierta con el esmalte rojo y el recubrimiento fotocatalítico, tras distintos tiempos de exposición a la luz ultravioleta.

En la figura 3 se muestra la disminución del ángulo de contacto del agua que alcanza valores próximos a 0°, como consecuencia de la exposición de la superficie a la luz ultravioleta.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Esmalte cerámico, que contiene agua, una frita o mezcla de fritas fundentes, un pigmento y caolín y se **caracte-**
riza porque comprende:
- a) Agua en una proporción entre el 30 y el 40% en peso.
 - b) Una frita o mezcla de fritas de elevada fundencia, en una proporción entre el 50 y el 65% en peso.
 - 10 c) Un pigmento que desarrolla un color similar al del sustrato cocido en una proporción entre el 0 y el 5% en peso, y
 - d) Caolín en una proporción entre el 3 y el 8% en peso.
- 15 2. Esmalte cerámico, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el pigmento (c) es rojo.
3. Esmalte cerámico, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el pigmento (c) es amarillo.
- 20 4. Esmalte cerámico, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el pigmento (c) es una mezcla de pigmentos.
5. Esmalte cerámico, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque es aplicado para el esmaltado de tejas cerámicas por pulverización.
- 25 6. Método para la fabricación de tejas esmaltadas resistentes al envejecimiento, **caracterizado** porque incluye las siguientes fases:
- aplicar sobre la pieza cerámica cruda, un esmaltado cerámico según las reivindicaciones 1 a 4,
 - someterlas a un ciclo de cocción habitual,
 - 30 - tratamiento de la superficie con una solución limpiadora,
 - recubrir las tejas cocidas con un recubrimiento inorgánico fotocatalítico con TiO_2 ,
 - 35 - dar un tratamiento térmico con infrarrojos o en horno, durante cinco a veinte minutos a temperatura de 100-200°C
- 40 7. Teja esmaltada resistente al envejecimiento, **caracterizada** porque lleva aplicado un esmaltado cerámico según las reivindicaciones 1 a 4 y un tratamiento de cocción para impermeabilización de la teja cerámica.
8. Teja esmaltada resistente al envejecimiento, según reivindicación 7, **caracterizada** porque incluye además un recubrimiento inorgánico fotocatalítico que contiene como componente principal dióxido de titanio.
- 45 9. Teja esmaltada resistente al envejecimiento, según reivindicación 8, **caracterizada** porque el recubrimiento inorgánico fotocatalítico se efectúa mediante un sistema de pulverización con generación de microgotas.
10. Teja esmaltada resistente al envejecimiento, según reivindicación 9, **caracterizada** porque incluye además un tratamiento térmico durante aproximadamente 15 minutos a una temperatura entre 100 y 200°C para su curado.
- 50 11. Teja esmaltada resistente al envejecimiento, según reivindicación 8, **caracterizada** porque incluye un tratamiento previo de la superficie con una solución limpiadora para la obtención de una superficie autolimpiante e hidrofílica.

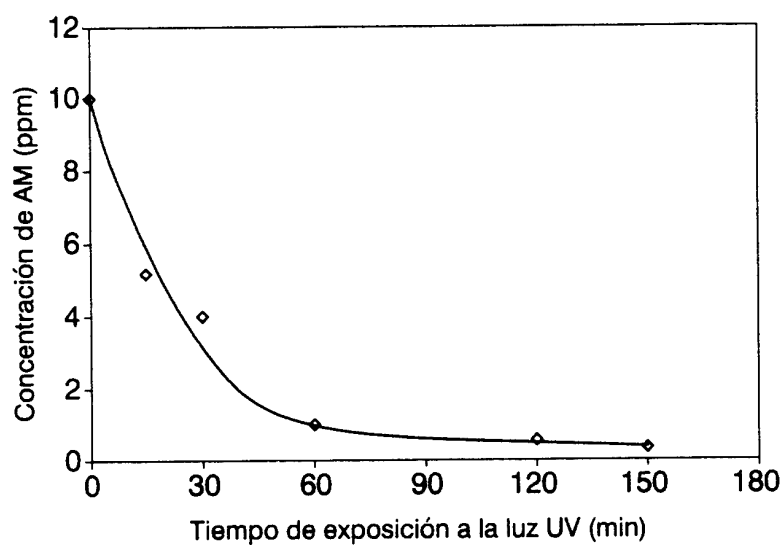


FIG. 1

FIG. 2

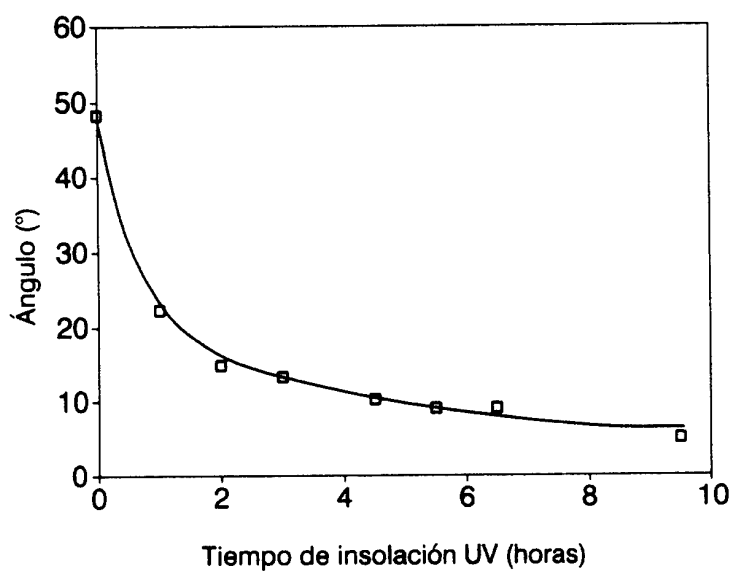
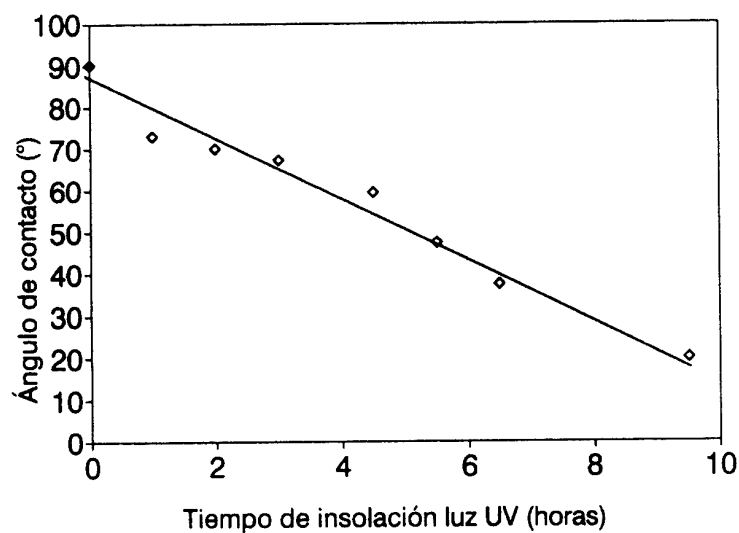


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 277 718

⑫ Nº de solicitud: 200500084

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 18.01.2005

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **C03C 8/14** (2006.01)
E04D 1/28 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	BR 9301424 A (INDUSTRIA DE AZULEJOS DE BAHIA) 20.12.1994, resumen.	1-5
A	BR 9301424 A (INDUSTRIA DE AZULEJOS DE BAHIA) 20.12.1994, todo el documento.	6-11
A	ES 320248 A1 (J.P. LEPICARD et al.) 01.03.1967, reivindicaciones.	1-11

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

18.06.2007

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1