
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 3

ISSN 1899-3230

Rok II

Warszawa–Opole 2009

Podwyższenie efektywności procesu wytwarzania kalki ceramicznej przez wprowadzenie mediów fotoutwardzalnych

W artykule omówiono badania realizowane w celu podwyższenia efektywności procesu wytwarzania kalki ceramicznej za pomocą wprowadzenia medium reagującego na promieniowanie UV. Szczególną uwagę poświęcono zagadnieniom wytwarzania past oraz laków błonotwórczych na bazie mieszanin zawierających dodatek mediów fotoutwardzalnych. Opisano problemy występujące w czasie utwardzania powłok farbowych i lakowych metodą fotopolimeryzacji oraz scharakteryzowano otrzymane kalki i gotowe dekoracje po procesie wypalania.

1. Wprowadzenie

Kalkomania jest znaną od wielu lat metodą zdobienia naczyń ceramicznych i wyrobów szklanych, stosowaną szczególnie w wyrobach o skomplikowanych kształtach.

Proces druku kalki ceramicznej składa się z wielu operacji. Na wstępie proszek farbowy należy przez wymieszanie z zaprawiaczem doprowadzić do konsystencji pasty. Zaprawiaczem jest w tym przypadku roztwór polimeru w rozpuszczalniku organicznym. Tak przygotowaną pastę farbową nanosi się na sito ze wzorem i przy pomocy rakla przeciska się na papier odbijankowy. Przed nałożeniem kolejnego koloru należy kalkę podsuszyć na tyle, żeby nie następowało rozmazywanie rysunku. Po naniesieniu wszystkich przewidzianych wzorem kolorów następuje powolny proces suszenia, polegający na odparowaniu rozpuszczalnika. Urządzenia klimatyzacyjne w pomieszczeniach produkcyjnych zapewniają powtarzalne warunki procesu suszenia i stałą temperaturę, która ma zabezpieczać wydruk przed skurczem papieru.

Suche wydruki pokrywa się następnie lakiem błonotwórczym, będącym również roztworem polimeru w rozpuszczalniku organicznym. Nałożony lak łączy się

*Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

z warstwą farby i po odparowaniu rozpuszczalnika tworzy przezroczystą, elastyczną powłokę. Powłoka ta po wysuszeniu nie może się kleić i winna być odporna na zarysowania. W procesie nanoszenia kalki na wyroby ceramiczne następuje oddzielenie w wodzie warstwy błonotwórczej laku z naniesionym wzorem od papieru.

Wadą całego procesu jest długi czas schnięcia druku. Stąd na początku lat dziewięćdziesiątych XX w. producenci kalki w firmach zachodnich zaczęli interesować się technologiami pozwalającymi na przyspieszenie procesu druku, a co za tym idzie zwiększeniem jego wydajności. Wykorzystano do tego celu promieniowanie UV i metodę fotopolimeryzacji [1]. Technologia UV wymaga stosowania odpowiednich zaprawiaczy utwardzanych pod wpływem światła UV. W zależności od składu chemicznego tych zaprawiaczy proces utwardzania może przebiegać wolnorodnikowo lub kationowo. W przypadku częściej stosowanego mechanizmu rodnikowego emitowane promieniowanie wzbudza fotoinicjatory, powodując ich rozpad na rodniki, które inicjują reakcję fotopolimeryzacji, w efekcie czego następuje utwardzanie farb lub lakierów. Promieniowaniu świetlnemu lampy towarzyszy często również ciepło. Zakres promieniowania UV musi być tak dobrany, aby wysoka temperatura nie powodowała skurczu papieru odbijankowego, a wyemitowane promieniowanie przenikało przez warstwę farby, całkowicie ją utwardzając.

Farby utwardzane promieniowaniem UV to najnowsze rozwiązanie techniczne pozwalające na uzyskanie wielokolorowego druku w bardzo krótkim czasie. Stanowią one mieszaniny ciekłych monomerów lub żywic fotopolimeryzujących o zmiennych lepkościach, fotoinicjatorów, pigmentów i frys. Ważną cechą tych farb jest brak rozpuszczalników w ich składzie. Dotychczasowy, tradycyjny zaprawiacz jest zastąpiony medium UV. Czas utwardzania farby UV zależy od jej rodzaju, grubości nałożonej warstwy, mocy lampy, zakresu emitowanego promieniowania i odległości lampy od powierzchni naświetlanej.

Stwierdzono, że korzyści, jakie osiąga się z zastosowania technologii UV to przede wszystkim: natychmiastowy proces utwardzania i możliwość kolejnego nadruku, możliwość bezpośredniego składowania arkuszy bez stosowania przekładek i brak emisji rozpuszczalników.

Na rynku oferowane są media UV firmy Ferro, które przeznaczone są do zaprawiania farb fotoutwardzalnych [2]. Mimo ich dostępności nie znajdują jednak odbiorców wśród producentów kalki ceramicznej. Produkty tej firmy są bowiem drogie, dlatego stosowanie ich w czystej postaci handlowej nie jest korzystne. Znaczne obniżenie kosztów można byłoby uzyskać, gdyby zastosować wyżej wymienione media jako dodatki do tańszego i stosowanego już wcześniej zaprawiacza organicznego 63/23, dlatego m.in. media te stały się przedmiotem badań [3].

Ze względu na to, że kolejnym etapem procesu wytwarzania kalki ceramicznej jest długotrwały proces suszenia laku błonotwórczego nałożonego na powłokę farbowa, można byłoby również spróbować wykorzystać media UV firmy Ferro jako dodatki do tradycyjnie stosowanych laków błonotwórczych [4]. Zagadnienie to jest tym ciekawsze, że na rynku nie istnieją dostępne handlowo fotoutwardzalne laki błonotwórcze, które można by stosować same lub jako dodatki do tradycyjnych laków.

2. Media UV jako składniki mieszanin zaprawiających – badania składu fotoutwardzalnych past

Stosowanym powszechnie zaprawiaczem do wytwarzania kalek ceramicznych jest zaprawiacz organiczny 63/23 angielskiej firmy Johnson Matthey, będący roztworem polimeru w mieszaninie rozpuszczalników organicznych. Wytworzenie kalki w oparciu o ten zaprawiacz wymaga długiego czasu oczekiwania na wyschnięcie każdej wydrukowanej warstwy.

W celu skrócenia czasu utrwalaania powłok farbowych zastosowano dodatki mediów fotoutwardzalnych, zdolnych do wytworzenia trwałej powłoki już po kilku sekundach naświetlania światłem UV. Spośród szerokiego asortymentu produktów do badań wytypowano cztery media firmy Ferro, różniące się reaktywnością i konsystencją. Symbole i charakterystykę wybranych zaprawiaczy przedstawiono w tabeli 1.

Jak podaje producent, wszystkie wybrane media mogą być zastosowane do zaprawienia farb używanych do dekorowania ceramiki. Zawierają one w swoim składzie wyłącznie substancje nietłotne, stanowiące polimeryzujące związki akrylanowe.

T a b e l a 1

Charakterystyka wybranych mediów fotoutwardzalnych firmy Ferro

Nazwa produktu	Lepkość (23°C) [1. mPas 50 1/s 2. mPas 200 1/s]	Konsystencja	Reaktywność	Plastyczność	Zastosowanie
803017	1. 320 2. 320	płynna	wysoka	niska	płynne medium do płaszczyzn i linii, dobrze oddające detale
803018	1. 970 2. 674	wysoce tiksotropowa	wysoka	niska	czterokolorowy druk rastrowy
803022	–	płynna	średnia	średnia	płynne medium do płaszczyzn i linii, dobrze oddające detale
803023	–	wysoce tiksotropowa	średnia	średnia	czterokolorowy druk rastrowy

Przy ustalaniu składu fotoutwardzalnych mieszanin zaprawiających należy kierować się zawartością procentową medium UV, która powinna być na tyle duża, aby w krótkim czasie następowało utwardzenie wydruku i jednocześnie na tyle mała, aby cena otrzymanego produktu była konkurencyjna. Ustalenie nowego składu mieszanin zaprawiających wpływa również na konieczność dobrania odpowiedniego stosunku zaprawienia (ilość farby: ilości mieszaniny zaprawiającej) pasty, gwarantującego jej dobrą możliwość druku.

Do badań określających skład nowych mieszanin zaprawiających zastosowano mieszanki o różnych zawartościach zaprawiacza 63/23 i mediów UV. Do ustalenia stosunku zaprawienia nowych past wytypowano farbę 1X-J1. Nadruki wykonywano na sitach 100T na papierze odbijankowym. Oceny możliwości druku otrzymanych past dokonywano wizualnie, przez sprawdzanie jakości jednolitej powierzchni barwnej. Dane liczbowe stosunków zaprawienia przedstawia tabela 2.

T a b e l a 2

Skład past z udziałem mediów fotoutwardzalnych

Symbol pasty	Skład mieszaniny zaprawiającej		Zaprawienie (ilość części mieszaniny zaprawiającej na 10 części farby 1X-J1)
	zawartość medium UV [%]	zawartość zaprawiacza 63/23 [%]	
803022-63/23 A	1 000	–	5,47
803022-63/23 B	70	30	5,96
803022-63/23 C	50	50	6,41
803023-63/23 A	100	–	8,07
803023-63/23 B	70	30	7,66
803023-63/23 C	50	50	6,79
803017-63/23 A	100	–	6,03
803017-63/23 B	70	30	6,18
803017-63/23 C	50	50	6,39
803017-63/23 D	30	70	6,425
803018-63/23 A	100	–	9,62
803018-63/23 B	70	30	8,76
803018-63/23 C	50	50	8,21
803018-63/23 D	30	70	6,78

Z danych zawartych w tabeli 2 wynika, że ze wzrostem ilości płynnych mediów UV: 803017 i 803022 w mieszaninie zaprawiającej, zaprawienie farby ulega zmniejszeniu. W przypadku dodatku mediów tiksotropowych 803018 i 803023, wzrost ich ilości w mieszaninie zaprawiającej powoduje konieczność zwiększenia zaprawienia w celu uzyskania dobrej możliwości druku pasty.

2.1. Badania czasu utwardzania past skomponowanych z udziałem mediów UV

Wydrukowane na papierze kalkowym wzory z nowo opracowanych past sitodrukowych poddano badaniom czasu naświetlania potrzebnego do uzyskania trwałych powłok. Do naświetlania użyto lampy UV firmy Lasertex, emitującej promieniowanie o dużej mocy, z zakresu UV-A (320–450 nm), umieszczonej od wydruku w odległości 2 cm. Pełną charakterystykę lampy przedstawia tabela 3.

Tabela 3

Charakterystyka lampy UV firmy Lasertex

Parametry techniczne lampy UV firmy Lasertex	
Typ	UV, bez wydzielania ozonu
Rodzaj	metalo-halogenkowa
Moc	460 W
Pasmo promieniowania	320–450 nm
Natężenie promieniowania	130 mW/cm ²
Cechy	czas naświetlania: 5–90 s, co 5 s, detekcja uszkodzeń lampy

Wyniki badań czasu utwardzania przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Ocena powierzchni w zależności od czasu naświetlania past na bazie mieszanin zaprawiających zawierających w swym składzie media UV

Symbol pasty	Czas naświetlania [s]						
	10	20	30	40	50	60	80
803022-63/23 A	v	v	v	v	v	v	v
803022-63/23 B	#	*	v	v	v	v	v
803022-63/23 C	#	#	*	v	v	v	v
803023-63/23 A	v	v	v	v	v	v	v
803023-63/23 B	#	*	v	v	v	v	v
803023-63/23 C	#	#	*	v	v	v	v
803017-63/23 A	v	v	v	v	v	v	v
803017-63/23 B	*	v	v	v	v	v	v
803017-63/23 C	#	*	v	v	v	v	v
803017-63/23 D	#	*	*	v	v	v	v
803018-63/23 A	v	v	v	v	v	v	v
803018-63/23 B	*	v	v	v	v	v	v
803018-63/23 C	#	*	v	v	v	v	v
803018-63/23 D	#	*	*	v	v	v	v

- nieutwardzona, lepka warstwa,

* - słabo utwardzona warstwa, dająca się łatwo zarysować metalowym ostrzem,

v - dobrze utwardzona, sucha warstwa.

Trwałość wydrukowanych wzorów rośnie wraz ze wzrostem czasu naświetlania, czyli z postępem procesu fotopolimeryzacji. Ze wzrostem ilości medium UV w mieszaninach zaprawiających czas utwardzania maleje. Czas utwardzania past na bazie mieszanin zaprawiających zawierających w swym składzie wysokoreaktywne media UV jest krótszy, niż w przypadku past na bazie mieszanin zawierających media UV średnioreaktywne. Nie zauważono różnic między czasem utwardzania past skomponowanych z udziałem dwóch różnych mediów UV średnioreaktywnych lub dwóch różnych mediów UV wysokoreaktywnych.

Wyniki przedstawione w tabeli 4 wskazują, że możliwe jest uzyskanie utwardzenia już przy czasie naświetlania od 20 do 40 s przy stosowaniu mieszanin z udziałem średnioreaktywnych mediów UV i od 30 do 40 s przy stosowaniu mieszanin z udziałem wysokoreaktywnych mediów UV, przy odległości źródła światła od wydruku równej 2 cm. Dalsze naświetlanie miało na celu ustalenie wpływu czasu naświetlania na elastyczność otrzymanych powłok. Wraz ze wzrostem czasu naświetlania elastyczność powłok farbowych malała. Nie zauważono jednakże, aby powłoki utwardzane przez 80 s były łamliwe. Fakt ten może ogrywać bardzo ważną rolę zarówno w przypadku klasycznej techniki sitodruku (farby nakładane obok siebie), jak i techniki druku czterokolorowego (farby nakładane jedna na drugą).

2.2. Ustalenie składu i czasu utwardzania past na bazie mieszaniny zaprawiającej: medium 803017 (50%) – zaprawiacz 63/23 (50%) oraz farb naszkliwnych w różnych kolorach

Przedstawione uprzednio wyniki badań sugerują, iż optymalne właściwości posiada mieszanka zaprawiająca o składzie 50/50 medium UV 803017 do zaprawiacza 63/23. Dlatego na kolejnym etapie pracy postanowiono przeprowadzić analogiczne badania wielkości zaprawienia i czasu naświetlania dla past zawierających farby w innych kolorach.

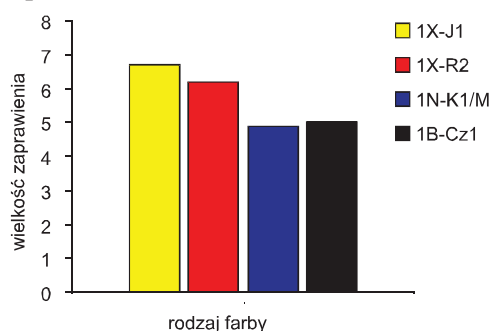
Do badań zastosowano farby naszkliwne w trzech kolorach podstawowych (żółty, czerwony, niebieski) oraz w kolorze czarnym, produkowane w Zakładzie Środków Zdobniczych i stosowane w zakładach porcelany oraz u producentów kalki ceramicznej. Pełną charakterystykę użytych farb przedstawiono w tabeli 5.

T a b e l a 5

Charakterystyka wytypowanych farb naszkliwnych

Symbol farby	Baza surowcowa (charakterystyka farby)		
	pigment/producent	topnik/producent	zawartość PbO w farbie [%]
1X-J1	CD3003/Permedia	DX/ISCMOİB	12,3
1X-R2	6069/Basf ST-1/Permedia	DX/ISCMOİB	12,3
1N-K1/M	P-107 B/ISCMOİB	DN/ISCMOİB	24,6
1B-Cz1	14808/ISCMOİB	B/ISCMOİB	40,4

Wyniki badań stosunku zaprawienia od rodzaju zastosowanej farby przedstawia rycina 1. Różnice w stosunku zaprawienia dla poszczególnych farb wynikają przede wszystkim z ich składu chemicznego. Farby żółta i czerwona o niskiej zawartości ołowiu wymagają większej ilości zaprawiacza, natomiast farby niebieska i czarna o zdecydowanie większej zawartości ołowiu tworzą pasty z mniejszą ilością zaprawiacza.



Ryc. 1. Zależność stosunku zaprawienia od rodzaju farby

Wyniki badań czasu utwardzania zobrazowano na rycinie 2. Zaobserwować można wyraźną zależność czasu naświetlania od wielkości zaprawienia past. Dla pasty żółtej i czerwonej, które zawierają większe ilości zaprawiacza, czas naświet-

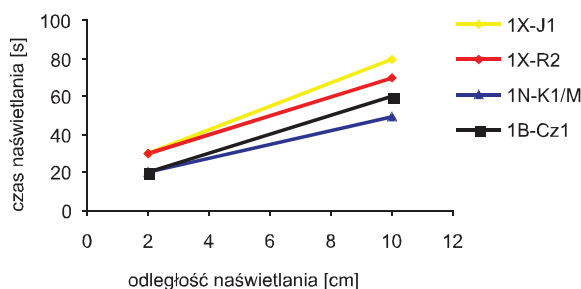


Ryc. 2. Zależność czasu naświetlania potrzebnego do utwardzenia powłok od rodzaju farby

tlania potrzebny do uzyskania trwałej powłoki jest dłuższy, niż w przypadku pasty niebieskiej i czarnej o mniejszych zawartościach zaprawiacza.

2.3. Wpływ odległości naświetlania na szybkość utwardzania

W praktyce przemysłowej lampy generujące światło UV znajdują się zazwyczaj na większych odległościach od wydrukowanych powłok niż 2 cm. Ponieważ wraz ze zwiększeniem odległości źródła światła od przedmiotu naświetlanego, maleje intensywność światła, postanowiono wyznaczyć wpływ odległości naświetlania na szybkość utwardzania past opisanych w rozdziale 2.2. Naświetlanie z większej odległości pozwala też na ograniczenie wpływu emisji wydzielanego przez lampę ciepła, a zatem szybkości parowania rozpuszczalników zawartych w zaprawiaczu 63/23 na uzyskane wyniki. W tym celu otrzymane wydruki poddawano naświetlaniu lampą UV z odległości 10 cm. Wyniki badań przedstawia rycina 3.



Ryc. 3. Wpływ odległości naświetlania na czas utwardzania powłoki

Zwiększenie odległości naświetlania powoduje wydłużenie czasu utwardzania powłok. W przypadku farby 1X-J1 jakość powierzchni naświetlanych w czasie 80 s z odległości 10 cm jest porównywalna pod względem elastyczności do jakości powierzchni uzyskiwanych przez naświetlanie w czasie 30 s z odległości 2 cm. Nieco inaczej przedstawiają się dane odnośnie do innych farb. Zaobserwowane różnice świadczą o tym, że należy dobrać warunki utwardzania (odległość naświetlania i czas naświetlania) indywidualnie dla każdej farby. Pozwoli to wybrać optymalne warunki dla klasycznej techniki sitodruku (farby nakładane obok siebie) i techniki druku czterokolorowego (farby nakładane jedna na drugą).

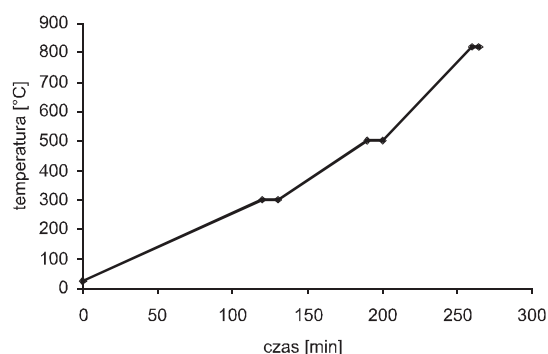
2.4. Ocena współdziałania laku błonotwórczego z fotoutwardzalnymi pastami

Kolejnym etapem wytwarzania kalki ceramicznej jest pokrycie utwardzonych wydruków powłoką laku błonotwórczego. Do badań użyto dwa laki błonotwórcze: L406 firmy Hereus, stosowany powszechnie u wytwórców kalki ceramicznej oraz Lak F firmy ICSO Chemical Production – Kędzierzyn-Koźle.

Zaobserwowano, że w przypadku stosowania mieszanin zaprawiających złożonych z mediów UV oraz zaprawiacza 63/23, nałożone warstwy laku wysychały na wydrukach, a utworzone kalki były gładkie i nie posiadały pęknięć. W przypadku, kiedylakiem pokrywane były wydruki z past, w których zaprawiaczami były wyłącznie media UV, już po ok. 1 min od nałożenia laku powierzchnia powłok ulegała pomarszczeniu. Wynik ten był taki sam dla obu rozpatrywanych laków. Stosowanie mediów UV w mieszaninach z zaprawiaczem 63/23 jest zatem korzystnym rozwiązaniem z technologicznego punktu widzenia, gdyż nowo utworzona mieszanina zaprawiająca jest kompatybilna z powszechnie stosowanymi lakami błonotwórczymi.

2.5. Wpływ procesu wypalania na jakość powierzchni farbowych

Po wysuszeniu powłok lakowych i przeniesieniu utwardzonych kalek na podłoże ceramiczne, poddano je wypalaniu w piecu komorowym firmy Nabert-herm w warunkach temperaturowych przedstawionych na rycinie 4.



Ryc. 4. Krzywa wypalania powłok farbowych

Wypalone próby poddano ocenie wizualnej pod względem jakości powierzchni. Wszystkie otrzymane dekoracje z wyjątkiem farby 1N-K1/M charakteryzowały się dobrą jakością, posiadały połysk, podłoże było równomiernie pokryte, a kontury rysunku ostre.

Przedstawione powyżej wyniki badań świadczą o tym, iż znaleziono rozwiązanie pozwalające na otrzymanie szybko utwardzalnych w świetle UV past współdziałających z lakiem błonotwórczym. Pomimo uzyskania krótkiego czasu utrwalania powłoki farbowej, wciąż długim czasem schnięcia charakteryzują się jednak powszechnie stosowane laki błonotwórcze, co znacznie wydłuża całkowity czas powstawania kalki. Dlatego właśnie na kolejnym etapie pracy postanowiono zastosować media fotoutwardzalne jako dodatki do laków błonotwórczych i utwardzać powstałe powłoki przy użyciu lampy UV.

3. Media UV jako składniki mieszanek z lakami błonotwórczymi – badania czasu utwardzania

W celu uzyskania fotoutwardzalnych mieszanek lakowych sporządzono mieszanki o różnych zawartościach laków błonotwórczych i mediów UV, które nałożono za pomocą rakla na papier kalkowy i poddano naświetlaniu. W czasie naświetlania odległość lampy od naświetlanych powierzchni wynosiła 2 cm. Otrzymane wyniki przedstawiają tabele 6 i 7.

Tabela 6

Ocena powierzchni w zależności od czasu naświetlania powłok lakowych z dodatkiem średnioreaktywnych mediów wrażliwych na światło UV

Skład mieszaniny lakowej z udziałem średnioreaktywnych mediów UV		Czas naświetlania [s]							
803022 [%]	L406 [%]	10	20	30	40	50	60	70	80
30	70	#	#	#	*	*	v	v	v
50	50	#	#	*	*	v	v	v	v
70	30	#	#	*	*	v	v	v	v
803022 [%]	Lak F [%]								
30	70	#	#	#	*	*	*	v	v
50	50	#	#	#	*	*	v	v	v
70	30	#	#	*	*	v	v	v	v
803023 [%]	L406 [%]								
30	70	#	#	#	*	*	v	v	v
50	50	#	#	*	*	v	v	v	v
70	30	#	#	*	*	v	v	v	v
803023 [%]	Lak F [%]								
30	70	#	#	#	*	*	*	v	v
50	50	#	#	#	*	*	v	v	v
70	30	#	#	*	*	v	v	v	v

- nieutwardzona, lepka warstwa,

* - słabo utwardzona warstwa, dająca się łatwo zarysować metalowym ostrzem,

v - dobrze utwardzona, sucha warstwa.

Tabela 7

Ocena powierzchni w zależności od czasu naświetlania powłok lakowych z dodatkiem wysokoreaktywnych mediów wrażliwych na światło UV

Skład mieszaniny lakowej z udziałem wysokoreaktywnych mediów UV		Czas naświetlania [s]							
803017 [%]	L406 [%]	10	20	30	40	50	60	70	80
30	70	#	*	*	*	v	v	v	v
50	50	#	*	*	v	v	v	v	v
70	30	#	*	*	v	v	v	v	v
803017 [%]	Lak F [%]								
30	70	#	*	*	*	*	v	v	v

cd. tab. 7

50	50	#	*	*	*	v	v	v	v
70	30	#	*	*	*	v	v	v	v
803018 [%]	L406 [%]								
30	70	#	#	*	*	v	v	v	v
50	50	#	*	*	*	v	v	v	v
70	30	*	*	*	*	v	v	v	v
803018 [%]	Lak F [%]								
30	70	#	#	*	*	*	v	v	v
50	50	#	#	*	*	v	v	v	v
70	30	#	*	*	*	v	v	v	v

- nieutwardzona, lepka warstwa,

* - słabo utwardzona warstwa, dająca się łatwo zarysować metalowym ostrzem,

v - dobrze utwardzona, sucha warstwa.

Trwałość naniesionych na papier kalkowy powłok lakowych rośnie wraz ze wzrostem czasu naświetlania, czyli wraz z postępem procesu fotopolimeryzacji. Nie zauważono różnic pomiędzy czasem utwardzania powłok skomponowanych na bazie różnych średnioreaktywnych mediów UV (803022 i 803023) i takiego samego laku błonotwórczego (L406 lub Lak F). W przypadku wysokoreaktywnych mediów UV, dla tego samego laku obecnego w mieszance, proces utwardzania zaczyna się nieco wolniej dla medium tiksotropowego 803018, jednak całkowite utwardzenie powierzchni również następuje po tym samym czasie, co dla medium 803017. Istotną różnicą pomiędzy mieszankami na bazie wysokoreaktywnych mediów UV a mieszankami na bazie średnioreaktywnych mediów UV jest obecność pęcherzyków powietrza w powłokach dla mieszanek lakowych zawierających media tiksotropowe. Nawet dłuższe (30 min) sezonowanie zarówno mieszanek lakowych zawierających tiksotropowe media UV, jak również naniesionych już na papier kalkowy powłok lakowych nie pozwala pozbyć się utworzonych pęcherzyków powietrza. Wyklucza to możliwość użycia mediów tiksotropowych jako dodatków do mieszanek lakowych, z których powłoki powinny charakteryzować się jednolitą powierzchnią pokrywającą całą dekorację barwną.

Różnica pomiędzy czasem utwardzania powłok na bazie wysokoreaktywnych mediów UV a powłok na bazie średnioreaktywnych mediów UV, dla takich samych zawartości i takich samych laków błonotwórczych, wynosi ok. 10 s na korzyść mediów wysokoreaktywnych. Uzasadniony jest zatem wybór do dalszych badań mieszanek lakowych zawierających wysokoreaktywne medium UV 803017. Ze wzrostem ilości medium UV w mieszaninach lakowych czas utwardzania maleje.

Czas utwardzania powłok na bazie laku L406 jest ok. 10 s krótszy w stosunku do czasu utwardzania powłok na bazie Laku F, przy takich samych zawartościach takich samych mediów UV. Jest to najprawdopodobniej spowodowane różnicami w zawartości polimeru rozpuszczonego w rozpuszczalnikach organicznych, a zatem różnicami w szybkości odparowywania tych rozpuszczalników z powłok.

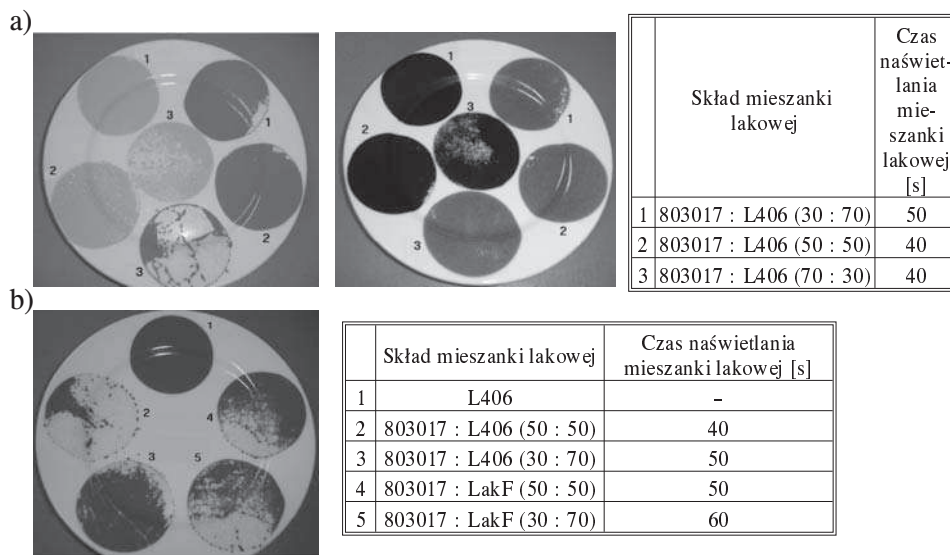
3.1. Ocena współdziałania fotoutwardzalnych mieszanek lakowych z powłokami farbowymi

Otrzymane fotoutwardzalne mieszanki lakowe nałożono za pomocą rakla w postaci powłok na suche powłoki farbowe, wcześniej uzyskane z wyżej opisanych past fotoutwardzalnych, a także na powłoki farbowe z past schnących na powietrzu, czyli bez dodatku mediów UV.

Po utwardzeniu światłem UV nałożonych powłok lakowych, zarówno w przypadku powłok farbowych fotoutwardzalnych, jak również powłok farbowych schnących na powietrzu, wszystkie otrzymane kalki charakteryzowały się dobrą jakością, były równomiernie pokryte lakiem, a kontury rysunku pozostawały ostre, co świadczy o wzajemnej kompatybilności fotoutwardzalnych mieszanek lakowych z pastami fotoutwardzalnymi oraz schnącymi na powietrzu.

3.2. Wpływ procesu wypalania na jakość powierzchni farbowych

Otrzymane kalki przeniesiono na podłoże ceramiczne i wypalono w piecu komorowym w warunkach opisanych w rozdziale 2.5. Wypalone próby poddano ocenie wizualnej dotyczącej jakości powierzchni. Wszystkie otrzymane dekoracje posiadały na wypalanej powierzchni pęknięcia i dziury, a powłoki farbowe były w tych miejscach skurczone, niezależnie od rodzaju farby, składu zaprawiacza, czasu naświetlania oraz składu mieszanki lakowej (ryc. 5).



Ryc. 5. Wypalone na podłożu ceramicznym dekoracje powstałe przez nanoszenie fotoutwardzalnych mieszanek lakowych na powłoki farbowe:

a) – na bazie fotoutwardzalnych past, b) – na bazie past suszonych na powietrzu

To niepowodzenie na ostatnim etapie procesu wytwarzania kalki może być spowodowane współdziałaniem dwóch powłok polimerowych, znajdujących się jedna na drugiej, oraz ich nierównoczesnym spalaniem się, co powoduje wyrywanie powłoki farbowej z powierzchni ceramicznej w trakcie wypalania.

Powyższe wyniki badań wskazują, że dodatek rozpatrywanych mediów UV do powszechnie stosowanych laków błonotwórczych nie daje pozytywnych wyników w zakresie poprawy efektywności procesu wytwarzania kalki ceramicznej.

4. Badania możliwości wykorzystania mediów UV do jednoetapowego procesu druku kalki ceramicznej

Stosowane w pracy media UV są przez producenta określane jako fotoutwardzalne zaprawiacze, co sprawiło, że postanowiono wykorzystać opracowane wcześniej fotoutwardzalne mieszanki lakowe (medium UV/lak błonotwórczy) do wytworzenia barwnych powłok kalkowych w jednym etapie.

Założono, że mieszanki zawierające medium UV, traktowane jak zaprawiacz, oraz lak błonotwórczy, będą działały jednocześnie jako te dwa surowce. Dzięki obecności w zaprawiaczu UV, np. środków poślizgowych, możliwe będzie wytworzenie pasty oraz wydruk wzoru, a obecność związków akrylanowych i fotoinicjatorów pozwoli na uzyskanie w czasie naświetlania powłoki polimerowej utrzymującej proszek farbowy w powstającej cienkiej warstwie. Skład laku błonotwórczego umożliwi natomiast przeniesienie powstałej dekoracji z papieru odbijankowego na podłoże ceramiczne.

4.1. Badanie składu i czasu utwardzania past na bazie fotoutwardzalnych lakowych mieszanek zaprawiających

Sporządzanie past do kalk ceramicznych na podstawie mieszanin skomponowanych z laku błonotwórczego i medium UV wymaga ustalenia zarówno składu fotoutwardzalnej lakowej mieszaniny zaprawiającej, jak również wielkości zaprawienia pasty. Optymalna zawartość procentowa medium UV w mieszaninie powinna być na tyle duża, aby możliwe było wytworzenie pasty oraz wydruk wzoru, który w krótkim czasie ulegałby utwardzeniu, a jednocześnie na tyle mała, aby można było przenieść gotowy wzór z papieru odbijankowego na podłoże ceramiczne. Biorąc pod uwagę powyższe wytyczne oraz wcześniejsze spostrzeżenia i wyniki opisane w rozdziale 3, do dalszych badań wytypowano mieszankę o składzie: lak L406/medium UV 803017 – 50%/50%. Ustalenie składu lakowej mieszaniny zaprawiającej wymusiło konieczność dobrania odpowiedniego stosunku zaprawienia (ilość farby: ilość lakowej mieszaniny zaprawiającej) past, gwarantującego dobrą drukowość (tab. 8).

Tabela 8

Wielkość zaprawienia fotoutwardzalnych past na bazie lakowej mieszaniny
zapraviającej zawierającej lak L406/medium UV 803017 – 50%/50%

Symbol farby	Zaprawienie (ilość części lakowej mieszaniny zapraviającej na 10 części farby)
1X-J1	8,70
1X-R2	8,70
1N-K1/M	6,25
1B-Cz1	6,25

Różnice w stosunku zaprawienia dla poszczególnych farb wynikają przede wszystkim z ich składu chemicznego. Farby żółta i czerwona o niskiej zawartości ołowiu wymagają większej ilości zaprawiacza, natomiast niebieska i czarna o zdecydowanie większej zawartości ołowiu tworzą pasty z mniejszą ilością zaprawiacza.

Otrzymane i wydrukowane fotoutwardzalne pasty na bazie lakowych mieszanin zaprawiających poddano badaniom czasu naświetlania potrzebnego do uzyskania trwałych wzorów. W czasie naświetlania odległość lampy od wydruku wynosiła 2 cm. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9

Ocena powierzchni w zależności od czasu naświetlania past na bazie fotoutwardzalnych lakowych mieszanin zaprawiających i od rodzaju farby

Rodzaj farby	Czas naświetlania [s]						
	10	20	30	40	50	60	80
1X-J1	#	v	v	v	v	v	v
1X-R2	#	v	v	v	v	v	v
1N-K1/M	*	v	v	v	v	v	v
1B-Cz1	*	v	v	v	v	v	v

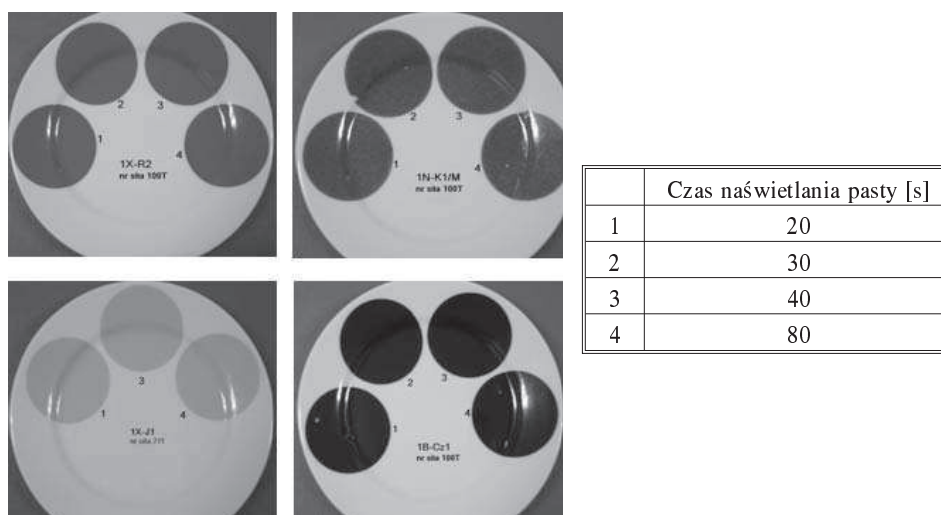
- nieutwardzona, lepka warstwa,

* - słabo utwardzona warstwa, dająca się łatwo zarysować metalowym ostrzem,

v - dobrze utwardzona, sucha warstwa.

Możliwe jest uzyskanie utwardzenia już przy czasie naświetlania równym 20 s. Dalsze naświetlanie miało na celu ustalenie wpływu czasu naświetlania na elastyczność otrzymanych powłok, a tym samym na możliwość przenoszenia kalki z papieru odbijankowego na podłoże ceramiczne. Okazało się, że kalki otrzymane w czasie 20 s naświetlania były bardzo elastyczne, a ich struktura na tyle delikatna, że bardzo trudno było przenieść je bez uszkodzenia dekoracji z jednego podłoża na drugie. Wraz ze wzrostem czasu naświetlania elastyczność powłok farbowych malała, a struktura kalek ulegała wzmocnieniu na skutek tworzenia się gęstej sieci polimerowej. Optymalną długością czasu naświetlania było 40 s, kiedy to przeniesienie dekoracji na podłoże ceramiczne nie sprawiało problemów. Po dłuższym od 40 s czasie naświetlania kalki charakteryzowały

się zbyt małą elastycznością, były za kruche i zbyt łamliwe, aby bez trudu przenieść je z papieru odbijankowego na podłoże ceramiczne (ryc. 6).



Ryc. 6. Wypalone na podłożu ceramicznym dekoracje powstałe z fotoutwardzalnych past na bazie lakowych mieszanin zaprawiających

4.2. Wpływ procesu wypalania na jakość powierzchni farbowych po wypaleniu

Próby wypalania przeprowadzono w sposób analogiczny do opisanego w rozdziale 2.5. Wypalone wzory poddano ocenie wizualnej pod względem jakości powierzchni. Wszystkie otrzymane dekoracje charakteryzowały się dobrą jakością, posiadały połysk, podłoże było równomiernie pokryte, a kontury rysunku ostre (ryc. 6).

5. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że:

- możliwe jest podwyższenie efektywności procesu wytwarzania kalki ceramicznej na etapie przed lakowaniem za pomocą wprowadzenia medium reagującego na promieniowanie UV. Czas procesu schnięcia powłoki farbowej na bazie zaprawiacza bez dodatku medium UV wynosi ok. 24 godz., podczas gdy czas procesu utrwalania powłoki farbowej na bazie mieszaniny zaprawiającej fotoutwardzalnej wynosi 10–30 s;
- zastosowanie jako zaprawiacza mieszaniny medium UV z tradycyjnym zaprawiaczem oleistym pozwala uzyskać cenę niższą niż w przypadku stosowania samego medium fotoutwardzalnego;

- opracowana fotoutwardzalna mieszanina zaprawiająca jest kompatybilna z powszechnie stosowanym lakiem L-406, podczas gdy same media fotoutwardzalne nie wykazują tej cechy;
- wraz ze wzrostem czasu naświetlania elastyczność powłok farbowych na bazie fotoutwardzalnych mieszanin zaprawiających maleje. Nie zauważono, aby powłoki utwardzane nawet przez 80 s były łamliwe, co może mieć duże znaczenie w przypadku druku wielokolorowego (nanoszenie kilku powłok na siebie);
- możliwe jest podwyższenie efektywności procesu wytwarzania kalki ceramicznej przez wykorzystanie mediów fotoutwardzalnych do jednoetapowego procesu druku kalki ceramicznej;
- czas procesu schnięcia kalki na etapie suszenia przed lakowaniem, w przypadku zastosowania tradycyjnego zaprawiacza, wynosi ok. 24 godz. Kolejne 24 godz. w trakcie powszechnie znanego procesu wytwarzania kalki ceramicznej to suszenie po etapie lakowania. Natomiast całkowity czas jednoetapowego procesu wytwarzania kalki ceramicznej, polegającego na zastosowaniu lakowej mieszaniny zaprawiającej składającej się z laku błonotwórczego i medium UV, wynosi ok. 40 s;
- w przypadku stosowania fotoutwardzalnej lakowej mieszaniny zaprawiającej bardzo ważny jest dobór odpowiedniego czasu naświetlania dekoracji na papierze odbijankowym, ze względu na elastyczność powstających powłok farbowych i możliwość ich przenoszenia na podłoże ceramiczne. Wraz ze wzrostem czasu naświetlania struktura powłok farbowych staje się mocniejsza, ale już po 40 s ich elastyczność maleje na tyle, że powłoki stają się kruche i łamliwe, co może mieć znaczenie w przypadku druku wielokolorowego;
- nie uzyskano pozytywnych wyników skrócenia procesu wytwarzania kalki ceramicznej na etapie lakowania z równoczesnym skróceniem czasu schnięcia kalki na etapie przed lakowaniem, przez zastosowanie w obu etapach dodatku mediów wrażliwych na promieniowanie UV;
- nie uzyskano również pozytywnych wyników podwyższenia efektywności procesu wytwarzania kalki ceramicznej na etapie lakowania przez zastosowanie dodatku medium UV do laku błonotwórczego, w przypadku gdy przed lakowaniem powłoka farbowa ulegała suszeniu na powietrzu.

Literatura

- [1] H e s s e P., *UV-Technologie für die Dekoration von Glas und Porzellan*, „Keramische Zeitschrift” 2004, Nr. 56, s. 370–375.
- [2] W a l t e r F., *UV-härtende Abziehbilder zur Dekoration von Geschirrkemik – neueste Entwicklungen*, „Keramische Zeitschrift” 2004, Nr. 56, s. 376–378.

- [3] B i e r n a t M., Praca realizowana w ramach działalności statutowej ISCMOIB 2007: „Badanie możliwości wprowadzenia do procesu wytwarzania kalki ceramicznej zaprawiacza reagującego na promieniowanie UV, w celu podwyższenia efektywności tego procesu”.
- [4] B i e r n a t M., Praca realizowana w ramach działalności statutowej ISCMOIB 2008: „Badanie możliwości wprowadzenia do procesu wytwarzania kalki ceramicznej zaprawiacza reagującego na promieniowanie UV, w celu podwyższenia efektywności tego procesu”.

MONIKA BIERNAT

INCREASING OF EFFICIENCY OF CERAMIC TRANSFER PAPER
MANUFACTURING PROCESS BY MEANS OF ADDITION OF UV
HARDENING MEDIA

In the article research conducted in order to increase of the efficiency of manufacturing process of ceramic transfer paper by means of adding UV medium were discussed.

The special attention to manufacturing of pasts and transfer wax on the basis of mixtures with addition of photohardening media was payed. Problems occurring in the photohardening of paint coating and transfer wax coating were described and the obtained transfer papers as well as finished decors after burning were characterized.