



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 154 526**

⑫ Número de solicitud: 009702443

⑬ Int. Cl.⁷: C04B 35/00

C04B 41/52, C04B 41/83

C08F 20/10, C08F 265/06

C09D 11/10, B41M 1/34

⑭

ADICION A LA PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **21.11.1997**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2001**

Fecha de concesión: **23.08.2001**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.11.2001**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.11.2001

⑲ Número de solicitud de la patente principal:
009602488

⑳ Titular/es: **ASOCIACION DE INVESTIGACION
DE LAS INDUSTRIAS CERAMICAS A.I.C.E.
Ctra. de Borriol, Km. 0,7-Campus Universitario
12004 Castellón, ES
KERABEN, S.A.**

㉑ Inventor/es: **Sanz Solana, Vicente;
Benavent Estrems, Rafael;
Sánchez Vilches, Enrique y
Arrébola Jiménez, Cristóbal**

㉒ Agente: **Ungría López, Javier**

㉓ Título: **Mejoras introducidas en la solicitud de patente de invención n° P-9602488/7, por: "Vehículos y tintas endurecibles por una radiación ultravioleta y procedimiento de utilización de los mismos en la fabricación de baldosas cerámicas".**

㉔ Resumen:

Mejoras introducidas en la solicitud de patente de invención n° P-9602488/7, por: "Vehículos y tintas endurecibles por una radiación ultravioleta y procedimiento de utilización de los mismos en la fabricación de baldosas cerámicas".

Las mejoras se caracterizan porque el oligómero empleado en la formulación de los vehículos y tintas, se utiliza en forma de emulsión, principalmente acuosa. Aplicación en el sector de la industria cerámica.

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

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 154 526 B1

DESCRIPCION

Mejoras introducidas en la solicitud de patente de invención n° P-9602488/7, por: "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 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 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 la obtención de la imagen deseada. Todo ello obliga a realizar paradas frecuentes en la línea productiva.

El aumento del tiempo de secado provocado por estas disoluciones 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.

Además, en muchas de las patentes revisadas consideran que el soporte es termoestable, por trabajar con piezas cerámicas terminadas a las que solo les falta la decoración.

En la solicitud de patente principal número P-9602488/7, los inventores proporcionan nuevas tintas vitrificables, caracterizadas por incluir, además de los pigmentos y materiales fundentes o fritas necesarios, un vehículo que incluye productos químicos capaces de polimerizarse por acción de una radiación ultravioleta.

A diferencia de las patentes expuestas en dicha solicitud, 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.

Descripción detallada de la invención

La patente de invención, tal y como se indica en su enunciado, se refiere a Mejoras introducidas en la solicitud de patente de invención n° P-9602488/7, por: Vehículos y tintas endurecibles por una radiación ultravioleta y procedimiento de utilización de los mismos en la fabricación de baldosas cerámicas.

Conforme a lo expuesto en la memoria de la referida solicitud de patente, dichas 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 ultra-

violeta.

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 (coinciadores, 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 está compuesto por 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 elaboración de la baldosa 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.

El solicitante continuando con su trabajo investigador sobre los diferentes aspectos que se acaban de exponer, ha comprobado que el prepolímero, que podía utilizarse disuelto en el resto de los componentes líquidos del vehículo, debe emplearse preferiblemente en forma de emulsión. El uso del prepolímero en emulsión es especialmente ventajoso porque se evita en gran medida su penetración en el interior de las baldosas, permitiendo con ello el empleo de cantidades mucho menores del mismo que si se emplea disuelto.

De acuerdo con lo anterior, las mejoras propuestas en este Certificado de Adición sobre el contenido de la solicitud de patente principal P-96024887, se caracterizan porque el prepolímero es un oligómero acrílico que se utiliza en forma de emulsión, por ejemplo, de emulsión acuosa.

Este oligómero acrílico proporciona unos resultados idóneos cuando su peso molecular es superior a 100.000 y se encuentra en una emulsión acuosa o con una elevada proporción de agua.

La proporción de oligómero en la emulsión, antes de su mezcla con el resto de los componentes, es superior al 40 % en peso.

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:

57 %	en peso de frita,
0,5 %	en peso de pigmento,
31 %	en peso de polietilenglicol.
10 %	en peso de un oligómero acrílico en emulsión acuosa.
2 %	en peso de fotoiniciador.

La proporción de oligómero presente en la emulsión fue del 45 %.

El comportamiento reológico de esta composición de tinta fue adecuado para su utilización en serigrafía.

Las baldosas, previamente engobadas y esmaltadas se recubrieron con un ligante en disolución y se decoraron por serigrafía con la tinta mencionada anteriormente. Después de la decoración, la baldosa succiona el vehículo de la tinta,

reteniéndose el oligómero en la superficie y formando una película sobre las partículas. Inmediatamente después, se transporta la baldosa, al dispositivo de irradiación donde se produce la reticulación. 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 UV con una potencia 80 W/cm.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en la solicitud de Patente de Invención No. P-9602488/7 por: vehículos y tintas endurecibles por una radiación ultravioleta y procedimiento de utilización de los mismos en la fabricación de baldosas cerámicas, estando constituidos dichos vehículos por

(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 polimeri-

zación, 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;

cuyas mejoras se **caracterizan** porque el componente (a) se encuentra en forma de emulsión.

2. Mejoras según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque dicho componente (a) es un oligómero acrílico.

3. Mejoras según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque dicha emulsión es una emulsión acuosa.

4. Mejoras según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque dicho componente (a) tiene un peso molecular superior a 100.000 y una temperatura mínima de formación de película comprendida entre 5 y 60°C.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 154 526
⑫ N.º solicitud: 009702443
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 21.11.1997
⑭ Fecha de prioridad: 25.11.1996

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C04B 35/00, 41/52, 41/83, C08F 20/10, 265/06, C09D 11/10, B41M 1/34

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 106628 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED) 25.04.1984, reivindicaciones; ejemplos 1-4.	1-3
X	EP 345993 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED) 13.12.1989, reivindicaciones; columna 4, línea 52 - columna 6, línea 58.	1
Y		4
Y	US 4306012 A (SHEVE, BERNARD J) 15.12.1981, reivindicaciones.	1,4
Y	US 5212212 A (FONDA, JAMES B) 18.05.1993, reivindicaciones; columna 9, línea 8 - columna 10, línea 18.	1-4
Y	ES 2041440 A (CIBA-GEIGY AG) 16.11.1993, reivindicaciones.	1-4

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 26.02.2001	Examinador M. Cornejo Muñoz	Página 1/1
--	--------------------------------	---------------