

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 182 680**

(21) Número de solicitud: 200100390

(51) Int. Cl.⁷: **C09D 11/02**

B41M 1/34

(12)

PATENTE DE INVENCION

B1

(22) Fecha de presentación: **21.02.2001**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2003**

Fecha de la concesión: **27.05.2004**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **01.07.2004**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.07.2004

(73) Titular/es: **TAULELL, S.A.**
c/ Cuadra la Torta 2
12006 Castellón de La Plana, Castellón, ES
FRITTA, S.A.,
FUCHS LUBRICANTES, S.A.,
TALLERES FORO, S.A. y
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA CERÁMICA

(72) Inventor/es: **Sánchez Vilches, Enrique;**
Sanz Solana, Vicente y
Rodríguez Grabalosa, Nuria

(74) Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

(54) Título: **Vehículos y tintas serigráficas en base acuosa.**

(57) Resumen:

Vehículos y tintas serigráficas en base acuosa. Comprende una frita cerámica (30-60% en peso), un pigmento (0-50% en peso) y un vehículo serigráfico (20-70% en peso). Dicho vehículo serigráfico comprende como componente mayoritario agua, además de un poliglicol de bajo peso molecular, derivados celulósicos de elevada capacidad de retención de agua y otros aditivos (antiespumantes, bactericidas, etc.).

Se utiliza para la decoración de baldosas cerámicas por serigrafía y su uso en la fabricación de dichas baldosas disminuye los problemas de impacto medioambiental.

ES 2 182 680 B1

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

DESCRIPCION

Vehículos y tintas serigráficas en base acuosa.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un vehículo serigráfico cuyo componente mayoritario es agua, y que además contiene un poliglicol de bajo peso molecular, un poliglicol de alto peso molecular, derivados celulósicos de elevada capacidad de retención de agua y otros aditivos (antiespumantes, bactericidas, etc.). La presente invención también se refiere a las tintas serigráficas obtenidas a partir de los mencionados vehículos cuyos componentes sólidos son fritas y pigmentos cerámicos.

Estas tintas se aplican sobre baldosas cerámicas por serigrafía y su uso en la fabricación de dichas baldosas disminuye los problemas de impacto medioambiental y reduce o incluso puede hasta eliminar el defecto de corazón negro.

Antecedentes de la invención

El proceso de fabricación de baldosas cerámicas comprende varias etapas: una primera etapa que consiste en el conformado del soporte a partir del material arcilloso, una segunda etapa en la que, opcionalmente, dependiendo del proceso empleado, se realiza la cocción de la pieza obtenida, una tercera etapa que consiste en la aplicación de capas sucesivas de engobe y esmalte sobre la superficie de la pieza, una cuarta etapa en la que se lleva a cabo la decoración de la baldosa y finalmente, una última etapa de cocción de la pieza tras la cual el producto adquiere sus propiedades finales.

La serigrafía es la técnica decorativa más extendida en la fabricación de baldosas cerámicas. Las tintas serigráficas más utilizadas en la actualidad en dicha fabricación son suspensiones concentradas de sólidos. Dichos sólidos están compuestos por fritas cerámicas y pigmentos que les proporcionan la fundencia y el color adecuados, siendo el resto un líquido suspensivante denominado vehículo serigráfico. Este último compuesto proporciona a la tinta las características adecuadas para su aplicación y se elimina durante la etapa de cocción.

Los vehículos serigráficos se encuentran compuestos mayoritariamente por poliglicoles de bajo peso molecular, los cuales pueden ir mezclados o no con otros componentes orgánicos e inorgánicos en menor proporción. La aplicación, por término medio de poliglicol sobre una baldosa cerámica cruda es de alrededor de 75 g/m², lo que supone una importante incorporación de materia orgánica en la pieza. Por otro lado, el número elevado de aplicaciones serigráficas con las que se decora la baldosa cerámica (entre 3 y 6 aplicaciones) junto con los constantes cambios de modelo en una línea de aplicación industrial implica que la limpieza de los cabezales serigráficos tenga que ser muy frecuente y en consecuencia gran parte de estos vehículos se incorporen a las aguas residuales de la fábrica, lo que complica enormemente su depuración.

De lo anterior se deduce que el uso extensivo de vehículos orgánicos en la fabricación de baldosas cerámicas provoca importantes inconvenientes de índole medioambiental. En primer lugar, debido a la incompleta degradación del poliglicol en las plantas de depuración aumenta la DBO y la DQO del agua. En segundo lugar, las cantidades considerables de materia orgánica aportadas ocasionan dificultades en el reciclado del agua depurada del proceso de fabricación, debido a los olores que se generan en la descomposición bacteriana de dicha materia orgánica. Este hecho repercute en la seguridad e higiene laboral. Finalmente, existe un aumento del impacto medioambiental como consecuencia de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV) por la chimenea de humos del horno industrial. Estos COV son productos intermedios de la combustión del poliglicol que no han podido reaccionar hasta los compuestos totalmente oxidados (CO₂ y H₂O) debido a que son arrastrados por los gases que circulan en contrarriorrente al sentido de avance de las piezas cerámicas en el interior del horno.

Por otro lado, el uso de un poliglicol de bajo peso molecular también origina ciertos inconvenientes técnicos durante el proceso de fabricación. Esto es debido a la absorción de los poliglicoles por el soporte cerámico crudo. Esta absorción provoca la aparición de una coloración oscura en el interior de la pieza, relacionada con la presencia de materia orgánica que no se ha eliminado completamente durante la cocción. A este defecto se le denomina corazón negro y aparte de ocasionar una pérdida de imagen (calidad) en el producto cocido, se incrementa el riesgo de obtener baldosas defectuosas por los siguientes motivos: hinchamiento y deformaciones en las piezas, pinchados y depresiones en la superficie vidriada, cambios de tono de la superficie vista de la pieza, etc.

Se conoce que los poliglicoles de bajo peso molecular, aunque no presentan niveles de toxicidad altos, no pueden considerarse inocuos y por lo tanto, requieren unas normas de manipulación más o menos rigurosas desde el punto de vista de la seguridad e higiene en el trabajo.

Las composiciones de vehículos serigráficos contienen poliglicoles de bajo peso molecular en una proporción superior al 65 % en peso. No se tiene constancia del empleo de poliglicoles de elevado peso molecular (superior a 1000) en la formulación de estos vehículos. El resto de disolvente es agua. Tampoco se tiene ninguna constancia de que actualmente existan vehículos serigráficos que contengan proporciones de agua en su composición superiores al 50 %, y mucho menos que alcancen una proporción tan elevada (75 %) como la que se ha conseguido alcanzar en la presente invención.

Asimismo, algunas composiciones contienen derivados celulósicos en una proporción variable entre el 0,5 y el 2,5 % dependiendo de su peso molecular. Generalmente se utiliza la hidroxietilcelulosa (HEC) dada su excelente compatibilidad con el poliglicol y el agua. No obstante, existen otros derivados celulósicos, como la metilhidroxipropilcelulosa (MHPC), con gran capacidad de retención de agua que pueden ser también compatible con ambos tipos de disolventes, de la cual tampoco se tiene constancia de su uso en la composición de los vehículos serigráficos actuales. El resto de componentes del vehículo pueden ser otros aditivos como resinas, antiespumantes, bactericidas y emulgentes.

En el estado de la técnica se encuentran documentos referidos a tintas serigráficas de estas características. En la patente US3,996,179 se describe una formulación compuesta por espesantes (alginatos), disolventes orgánicos como etilenglicol, dietilenglicol y glicerina, además de agua y otros ligantes (acrilatos y vinil derivados) junto con cargas minerales sólidas (cuarzo, óxidos, silicatos, etc). No obstante, estas tintas se utilizan para un proceso de decoración completamente distinto como es la impresión por calcas. Este proceso requiere previamente serigrafiar la tinta sobre un sustrato no cerámico que luego se transfiere sobre el soporte final y se elimina, por lo que el proceso de serigrafiado no es directo sobre la pieza. En estas composiciones no se emplean ni derivados celulósicos de elevada capacidad de retención de agua ni poliglicoles de alto peso molecular. Ambos compuestos son la base de la presente invención. Otras patentes que hacen referencia al mismo proceso de decoración son las patentes WO 98/55327 y JP62039275. En ambos casos se utilizan tintas con un vehículo serigráfico que contiene en su composición polímeros (poliacrilatos), además de otros ingredientes. Dicho vehículo comprende, por tanto, composiciones distintas a las descritas en la presente invención.

Entre las patentes revisadas se han encontrado algunas, como las que a continuación se indican, en las que se pretende conseguir el mismo objetivo que en la presente invención, es decir, la disminución del impacto medioambiental. En estos casos la aplicación de las tintas es sobre sustratos no cerámicos (papel, cartón y similares), en el que no es necesaria la cocción posterior, y en los que se emplean procesos de decoración distintos a la serigrafía. La patente US5,972,088 describe una composición en la que el disolvente mayoritario es agua pero que introduce como ligantes resinas y emulsiones acrílicas junto con otros aditivos distintos a los que se describen en la presente solicitud. Además, se refiere a un proceso de decoración por huecogrado sobre un soporte no cerámico. En la patente US6,060,537 también se describe la utilización de agua como componente mayoritario en la tinta junto con un disolvente orgánico de tipo glicólico además de resinas poliméricas y otros aditivos para el acondicionamiento de la tinta. Esta patente se refiere a un proceso de decoración consistente en la inyección de tinta sobre un sustrato no cerámico. Finalmente, la patente (5,560,769) utiliza tintas en base acuosa con una composición diferente a la utilizada en la presente solicitud. En dicha patente las tintas se utilizan en el recubrimiento de superficies metálicas que posteriormente se marcan con láser. El método de aplicación no consta en la patente.

Algunas de las patentes revisadas se refieren a finalidades similares a las propuestas en la presente solicitud pero utilizan procedimientos diferentes. En la patente ES2123891 la disminución de la materia orgánica contenida en la tinta se lleva a cabo utilizando un vehículo que permite alcanzar un contenido en sólidos muy alto con una viscosidad baja. La composición de este vehículo incluye como agentes modificadores de la viscosidad, éteres celulósicos y como disolventes, poliglicoles, además de otros aditivos diferentes a los utilizados en la presente solicitud. Sin embargo, la composición no contiene agua. La patente EP 0670290 utiliza un vehículo acuoso que contiene como ligantes compuestos inorgánicos coloidales y que ha sido obtenido por vía sol-gel.

Descripción de la invención

Las composiciones de los vehículos y tintas formuladas en la presente patente permiten trabajar en condiciones similares a las utilizadas habitualmente en la industria, es decir, contenidos en sólidos eleva-

dos con un amplio intervalo de densidades. Por otra parte, también permiten variar el comportamiento reológico, bien modificando la proporción de los ingredientes del vehículo o bien, adicionando un dispersante a la tinta ya formulada.

5 La presente invención se caracteriza por disminuir el impacto medioambiental derivado del empleo de vehículos serigráficos cuyo disolvente mayoritario es poliglicol, así como reducir o eliminar el problema del corazón negro, y los defectos asociados a su presencia en baldosas cerámicas.

10 Preferiblemente, el vehículo serigráfico, de la invención, es del tipo que contiene agua, un poliglicol de alto peso molecular, un poliglicol de bajo peso molecular y derivados celulósicos y se caracteriza porque comprende:

- a) Agua en una proporción entre el 50 y el 75 % en peso.
- 15 b) Un poliglicol de bajo peso molecular o una mezcla de dicho poliglicol con glicerina en una proporción entre el 0 y el 40 % en peso.
- c) Un poliglicol de alto peso molecular en una proporción entre el 0 y el 15 % en peso, y
- 20 d) Derivados celulósicos de elevada capacidad de retención de agua.

25 Este vehículo se aplica a tintas serigráficas. Los componentes del vehículo son necesarios para proporcionar un comportamiento adecuado al sistema y evitar el secado demasiado rápido de la tinta. Los compuestos higroscópicos utilizados por su poder de retención de agua son poliglicoles de bajo peso molecular y glicerina, además de derivados celulósicos. Dichos derivados tienen además un efecto espesante y ligante sobre las partículas sólidas de la tinta. Esta misma característica también la presenta el poliglicol de alto peso molecular empleado en la composición del vehículo. Finalmente se han utilizado otros aditivos como antiespumantes y bactericidas.

30 El vehículo serigráfico comprende como componente (c) un poliglicol de masa molecular media elevada o bien una mezcla de poliglicoles de elevado peso molecular, preferentemente superiores a 2000 y 1000 respectivamente. Preferentemente dicho componente (c) se encuentra en una proporción entre el 0 y el 15 % en peso. El componente (d) es un éter celulósico de elevada capacidad de retención de agua o bien, una mezcla de éteres de celulosa que también presentan dicha característica. Dichos éteres celulósicos se seleccionan preferentemente entre metilhidroxi -propilcelulosa e hidroxietilcelulosa con un intervalo de viscosidad entre 300-12000 mPa.s a 20°C, Brookfield RV. Dicho intervalo de viscosidad es el que confiere a los vehículos de la presente invención las características reológicas adecuadas. Preferentemente, el componente (d) se encuentra en una proporción entre 0 y 0,5 % en peso.

40 Las tintas descritas en la presente invención son del tipo "tintas vitrificables". Se denominan así porque adquieren sus propiedades finales tras ser sometidas a una cocción a temperatura elevada.

45 Las tintas serigráficas descritas en la presente solicitud para la aplicación sobre sustratos cerámicos se caracterizan por el hecho que comprenden una suspensión concentrada de sólidos compuestos por (a) fritas cerámicas, (b) pigmentos y (c) un vehículo serigráfico. La composición preferente en peso del componente (a) está entre 30-80 %, el componente (b) entre 0-50 % y el componente (c) entre 20-70 %.

50 En la composición de la tintas serigráficas se han utilizado pigmentos inorgánicos cuya estructura y composición depende del color deseado. Las fritas utilizadas tienen una composición variable dependiendo de la fundencia deseada. También pueden utilizarse una mezcla de materias primas sin fritar como materiales fundentes.

55 La tinta resultante de la presente invención comprende un contenido en agua superior al que se conoce en el estado de la técnica (hasta un 40 % más). Este hecho se traduce en una reducción del impacto medioambiental, una mejora de la seguridad e higiene en el trabajo y una reducción, en ocasiones una total eliminación, del defecto del corazón negro. La aplicación de dichas tintas se realiza por serigrafía.

Ejemplos

60 A continuación se exponen algunos ejemplos del campo de la invención. En primer lugar se describen ejemplos de composiciones de vehículos serigráficos y el estudio de los niveles de DQO. La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se define, según el estado de la técnica, como la cantidad de oxígeno que es equivalente a la cantidad de dicromato consumido por las materias disueltas y en suspensión, cuando la

muestra es tratada por dicho oxidante, en las condiciones definidas.

La DQO de una muestra puede considerarse como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno, que es la cantidad de oxígeno consumido para la oxidación total de los componentes de la muestra, tanto orgánicos como inorgánicos.

Vehículos serigráficos

1. *Formulación del campo de la técnica (std):*

Agua	20 %
Poliglicol PM bajo	77,4 %
Derivado celulósico	2,5 %
Bactericida	0,1 %

2. *Formulación de la invención:*

EJEMPLO 1 (V-75)

Agua	75 %
Poliglicol PM bajo	12,1 %
Poliglicol PM alto	12,2 %
Antiespumante	0,1 %
Derivado celulósico	0,5 %
Bactericida	0,1 %

EJEMPLO 2 (V-50)

Agua	50 %
Poliglicol PM bajo	37,1 %
Poliglicol PM alto	12,2 %
Antiespumante	0,1 %
Derivado celulósico	0,5 %
Bactericida	0,1 %

Los resultados del análisis de DQO se expresan en la tabla I:

TABLA (I)

	DQO (MgO ₂ /L)
Vehículo del campo de la técnica (std)	1,4·10 ⁶ -1,7· 10 ⁶
Vehículo de la invención	5·10 ⁵ -9·10 ⁵

Estos resultados indican una importante reducción de la cantidad de materia orgánica en la formulación del vehículo y por lo tanto del impacto medioambiental asociado al uso de dichos vehículos serigráficos según se ha indicado en los antecedentes de la presente invención.

Tintas serigráficas obtenidas a partir de los vehículos anteriores

Con las composiciones V-75 y V-50 se prepararon tintas serigráficas (tV-75 y tV-50) y se realizaron pruebas industriales en comparación con una tinta serigráfica elaborada con el vehículo estándar (t-std). Las pruebas industriales se realizaron sobre diferentes tipos de baldosas cerámicas (pavimento gresificado y revestimiento poroso) y para cada tipo de producto sobre diferentes modelos en los que se combinaban un número de cabezales serigráficos no inferior a 4.

1. *Tinta serigráfica obtenida a partir del vehículo std (tV-std)*

63 % en peso de frita,
7.4 % en peso de agua
28.6 % en peso de poliglicol de PM bajo
0,9 % en peso de éter de celulosa
0,05 % en peso de bactericida
0,05 % en peso de antiespumante

2. **Formulación de la invención**

Ejemplo 1 *Tinta serigráfica obtenida a partir del vehículo V-75 (tV-75)*

63 % en peso de frita,
28 % en peso de agua
4,4 % en peso de poliglicol de PM alto
4,3 % en peso de poliglicol de PM bajo
0,2 % en peso de éter de celulosa
0,05 % en peso de bactericida
0,05 % en peso de antiespumante

Ejemplo 2 *Tinta serigráfica obtenida a partir del vehículo V-50 (tV-50)*

63 % en peso de frita,
18.5 % en peso de agua
4.5 % en peso de poliglicol de PM alto
13.7 % en peso de poliglicol de PM bajo
0,2 % en peso de éter de celulosa
0,05 % en peso de bactericida
0,05 % en peso de antiespumante

Las condiciones de aplicación (densidad y viscosidad) de las tintas se encontraban dentro de los intervalos habituales de trabajo en la industria. Así mismo, el comportamiento durante la etapa de decoración serigráfica fue totalmente satisfactorio, y muy similar a su vez al de la tinta estándar.

Con el objeto de evaluar el espesor de corazón negro en las baldosas obtenidas de forma comparativa, se cocieron piezas de un mismo modelo de pavimento gresificado (en este tipo de baldosas el defecto de corazón negro se manifiesta mas intensamente) que habían sido almacenadas durante diferentes períodos de tiempo previamente a su cocción, con el fin de facilitar la penetración de los vehículos serigráficos hacia el interior de las baldosas. Las piezas se partieron transversalmente para medir el espesor que presentaba la coloración oscura (corazón negro). En la figura (I) se representa la evolución del espesor de corazón negro con el tiempo transcurrido desde la aplicación serigráfica hasta la cocción de las piezas para las dos tintas obtenidas a partir de los vehículos de la presente invención (tV-75 y tV-50) y la tinta formulada a partir del vehículo estándar (t-std). Como puede observarse, la reducción del corazón negro es prácticamente proporcional a la disminución de la cantidad de poliglicol (aumento de la proporción de agua) en el vehículo. El espesor de corazón negro en el caso de la tinta tV-75 se reduce a menos de la mitad del obtenido con la tinta t-std, y además dicho espesor es prácticamente independiente del tiempo de almacenamiento de las piezas previo a su cocción.

Con las tintas anteriores se fabricaron diferentes modelos de producción por lo que ha sido necesario utilizar diversos contenidos de sólidos o densidades, cubriendo un amplio intervalo de viscosidades de trabajo. Asimismo se han utilizado soportes cerámicos de distinto tipo, tanto de revestimiento, como de pavimento y la aplicación se ha realizado mediante pantallas serigráficas de diferente paso y con un diseño correspondiente cada uno a un modelo industrial distinto. En todos los casos las piezas obtenidas con las tintas formuladas a partir de los vehículos V-75 y V-50 presentaban un menor (y en ocasiones nulo) espesor de corazón negro en comparación con las piezas obtenidas con las tintas con las que se fabricaban los respectivos modelos (tintas del campo de la técnica) Véase la Figura 1 adjunta.

Cabe destacar que las nuevas composiciones formuladas permiten trabajar con la maquinaria disponible sin introducir variaciones en la misma, es decir, las condiciones de trabajo del cabezal serigráfico son las mismas que para las tintas serigráficas actuales. Mientras la manipulación de las tintas por parte del

operario es más segura puesto que se ha disminuido sustancialmente la proporción de disolvente orgánico (poliglicol).

5 El proceso de decoración se realizó en una línea de producción industrial siguiendo el proceso de fabricación, es decir, las baldosas previamente esmaltadas se recubrieron con un ligante en disolución y se transportaron mediante correas hasta los cabezales serigráficos. La aplicación serigráfica se llevó a cabo utilizando las tintas anteriormente expuestas. Para cada tinta se realizaban al menos cuatro aplicaciones serigráficas consecutivas con pantallas diferentes para reproducir el diseño del modelo correspondiente. Previamente a cada aplicación se recubrieron las baldosas con la disolución ligante, a continuación se
10 realizó la decoración serigráfica. Una vez depositada la tinta sobre la baldosa se produce el secado de la misma durante el cual el recubrimiento adquiere la consistencia necesaria para ser sometido a una nueva decoración.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Vehículo serigráfico que contiene agua, un poliglicol de bajo peso molecular y derivados celulósicos, **caracterizado** por el hecho de que comprende:

- a) Agua en una proporción entre el 50 y el 75 % en peso.
- b) Un poliglicol de bajo peso molecular o una mezcla de dicho poliglicol y glicerina en una proporción entre el 0 y el 40 % en peso.
- c) Un poliglicol de alto peso molecular, y
- d) Derivados celulósicos de elevada capacidad de retención de agua.

2. Vehículo serigráfico según la reivindicación 1, donde el componente (c) es un poliglicol de masa molecular media elevada, preferentemente superior a 2000.

3. Vehículo serigráfico según la reivindicación 1, donde el componente (c) es una mezcla de poliglicoles de elevado peso molecular, preferentemente superior a 1000.

4. Vehículo serigráfico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el componente (c) se encuentra en una proporción entre 0 y 15 % en peso.

5. Vehículo serigráfico según la reivindicación 1, donde el componente (d) son éteres celulósicos de elevada capacidad de retención de agua.

6. Vehículo serigráfico según la reivindicación 1, donde el componente (d) es una mezcla de éteres de celulosa de elevada capacidad de retención de agua.

7. Vehículo serigráfico según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, donde dichos éteres celulósicos se seleccionan preferentemente entre metilhidroxipropil celulosa y hidroxietilcelulosa.

8. Vehículo serigráfico, según la reivindicación 7, donde dichos éteres celulósicos se seleccionan con un intervalo de viscosidad entre 300 y 12000 mPa.s.

9. Vehículo serigráfico según cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 o 6, donde el componente (d) se encuentra en una proporción entre un 0 y 0,5 % en peso.

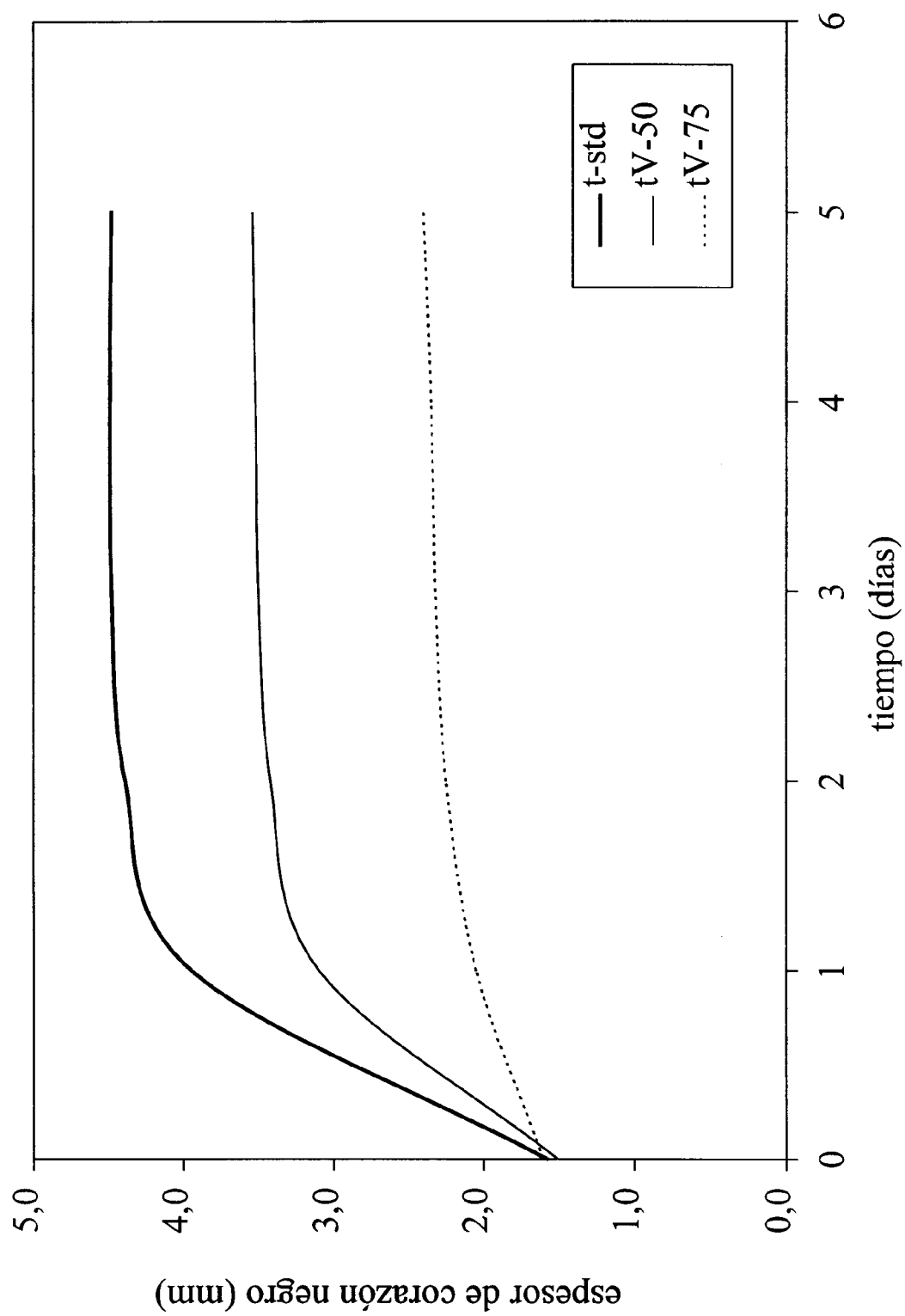
10. Tinta serigráfica para la aplicación sobre sustratos cerámicos, **caracterizada** por el hecho que comprende una suspensión concentrada de sólidos compuestos por (a) fritas cerámicas, (b) pigmentos y (c) un vehículo serigráfico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

11. Tinta serigráfica según la reivindicación 9, en la que el componente (a) comprende entre un 30-80 %, el componente (b) entre un 0-50 % y el componente (c) entre un 20-70 %, siendo dichos porcentajes en peso.

12. Aplicación de una tinta serigráfica según las reivindicaciones 9 o 10 para la decoración de baldosas cerámicas por serigrafía.

13. Aplicación de una tinta serigráfica según las reivindicaciones 9 o 10 para la reducción del impacto medioambiental.

FIGURA 1





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 182 680

⑫ Nº de solicitud: 200100390

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 21.02.2001

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C09D 11/02, B41M 1/34

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 670290 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 06.09.1995, página 6, columna 9, ejemplo 5.	1-13
A	GB 676373 A (DICK CO AB) 23.07.1952, página 5, ejemplos I,II.	1-13
A	BE 847824 A (INTREPRINDEREA DE STICLARIE SI FAIANTA SIGHISOARA) todo el documento.	1-13
A	EP 911372 A (TOYO INK M. CO. & TOYO F.C.C. CO) 28.04.1999, página 5, ejemplo 1.	1-13
A	WO 9215648 A (BRITISH CERAMIC RESEARCH LTD) 17.09.1992, páginas 14,15; ejemplos 2,3.	1-13

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

E. Albarrán Gómez

Página

1/1