



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 351 329**

⑫ Número de solicitud: 200930449

⑮ Int. Cl.:
C04B 41/50 (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)
C04B 41/86 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **14.07.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **03.02.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
03.02.2011

⑰ Solicitante/s: **ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE
LAS INDUSTRIAS CERÁMICAS A.I.C.E.
Campus Universitario
Ctra. de Borriol, Km. 0,7
12004 Castellón de la Plana, ES**

⑱ Inventor/es: **García Ten, Francisco Javier;
Monfort Gimeno, Eliseo;
Gómez Tena, María Pilar y
Celades López, Irina**

⑲ Agente: **Ungría López, Javier**

⑳ Título: **Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas durante su fabricación y composiciones de recubrimiento empleadas en el mismo.**

㉑ Resumen:

Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas durante su fabricación y composiciones de recubrimiento empleadas en el mismo.

La presente invención se refiere a un procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas durante su fabricación y a composiciones empleadas en el mismo con el fin de disminuir emisiones de compuestos ácidos, preferiblemente de flúor, azufre y cloro, durante la etapa de cocción de las piezas. Dicho procedimiento comprende preparar y aplicar una composición en forma de recubrimiento sobre la superficie de la pieza, con anterioridad a la etapa de cocción, que es capaz de retener los compuestos ácidos que se emiten durante dicha etapa.

Las composiciones de recubrimiento objeto de la presente invención comprenden: (a) al menos una materia prima o compuesto que aporte al menos un elemento seleccionado del grupo compuesto por calcio, bario, estroncio y aluminio y cualquier combinación de los mismos, y opcionalmente (b) al menos una sustancia ligante que confiera consistencia al recubrimiento y adhesión a la superficie de las piezas. La presente invención tiene aplicación en el sector cerámico, para la disminución de las emisiones de compuestos ácidos durante la cocción de baldosas y tejas cerámicas.

ES 2 351 329 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas durante su fabricación y composiciones de recubrimiento empleadas en el mismo.

Sector de la técnica

La invención se encuadra dentro del campo técnico de los procedimientos, métodos y productos destinados a la fabricación de baldosas y tejas cerámicas, concretamente a los destinados a la reducción de las emisiones de compuestos ácidos emitidos durante la etapa de cocción de baldosas y tejas cerámicas. Más concretamente, en lo que se refiere a las emisiones de compuestos gaseosos de flúor, cloro y azufre.

Estado de la técnica

Bajo el término baldosas cerámicas se incluyen aquellas piezas constituidas por un soporte cerámico, de naturaleza arcillosa, recubiertas o no de un esmalte de naturaleza inorgánica u orgánica, que se utilizan como recubrimiento de superficies tales como suelos, paredes y fachadas, independientemente de sus dimensiones, formas, características técnicas y decorativas.

Bajo el término tejas cerámicas se incluyen aquellas piezas constituidas por un soporte cerámico, de naturaleza arcillosa, recubiertas o no de un esmalte o engobe de naturaleza inorgánica u orgánica, que se utilizan normalmente para impermeabilizar o como recubrimiento decorativo en tejados de edificios, independientemente de sus dimensiones, formas, características técnicas y decorativas.

El proceso de fabricación de estos productos cerámicos comprende generalmente las siguientes etapas: preparación de las composiciones de soporte (y esmaltes en productos esmaltados), conformado de la pieza, secado, esmalado/decoración (en productos esmaltados) y cocción.

Desde el punto de vista de las emisiones contaminantes de compuestos ácidos, la cocción es indudablemente la fase más compleja y relevante por la cantidad y variedad de contaminantes presentes.

Las emisiones gaseosas asociadas a la cocción de baldosas y tejas cerámicas constan, además de los gases que se originan en la combustión, de componentes que se volatilizan con el calentamiento de la pieza que se está cociendo. Estas emisiones contienen componentes gaseosos ácidos cuya cantidad depende, entre otros factores, de su concentración en las materias primas, del ciclo de cocción utilizado, de la temperatura máxima alcanzada y del tipo de producto fabricado.

Estas emisiones están normalmente reguladas directa (normativa sobre emisiones industriales) o indirectamente (normativa sobre calidad de aire), por lo que las empresas deben cumplir unos niveles de emisión inferiores a los valores límite establecidos por la legislación que les sea aplicable.

Actualmente, la solución que se adopta para reducir las emisiones de compuestos ácidos que se emiten durante la cocción de las baldosas y tejas cerámicas hasta los límites legales es la implantación de sistemas de depuración de las corrientes gaseosas emitidas a la atmósfera (soluciones *end-of-pipe*).

De entre los sistemas de depuración existentes, los más utilizados son los que se basan en poner en contacto los gases con algún reactante o mezclas de ellos (los más utilizados son $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3) de forma que por reacción con los compuestos ácidos gaseosos se forme un sólido que puede ser retenido directamente en el sistema donde se produce la reacción química (torres de relleno o de lecho), o bien es separado de la corriente gaseosa por un sistema convencional de depuración de sólidos (filtro de mangas, filtro rígido o precipitador electrostático).

Existen soluciones alternativas también basadas en la depuración de la corriente gaseosa emitida en los hornos, como la depuración vía húmeda de los gases en la que los compuestos ácidos se eliminan por absorción.

Los principales inconvenientes de estos sistemas son sus elevados costes tanto de instalación como de mantenimiento, y la generación de residuos sólidos contaminados que deben gestionarse adecuadamente.

Un procedimiento alternativo a la instalación de sistemas de depuración de gases se basa en la modificación de los hornos industriales para favorecer la adsorción de los gases contaminantes durante la fase de precalentamiento. Este método está basado en la existencia de fenómenos de adsorción con y sin reacción química de los compuestos ácidos de flúor y azufre durante el precalentamiento por parte de las piezas, debido a que los gases circulan en contracorriente respecto a éstas.

En la bibliografía científica se describen procedimientos basados en la adición de ciertos aditivos, habitualmente CaCO_3 , a la mezcla de materias primas, para de este modo retener los compuestos ácidos en el propio producto cerámico en forma de CaF_2 , CaSO_4 , etc. Este procedimiento se ha empleado en la fabricación de tejas y ladrillos, aunque puede modificar algunas de sus propiedades finales como son la porosidad, color y resistencia mecánica.

Asimismo, según se indica en la literatura científica este método deja de ser efectivo a temperaturas superiores a 1000°C, a la cual se cuecen las baldosas cerámicas (1100°C-1220°C).

En cuanto a los sistemas patentados basados en la fijación de los contaminantes en el propio producto, únicamente se tiene constancia de la solicitud de patente internacional WO9712842, en la que se describe un método para reducir las emisiones de fluoruros producidas durante la cocción de ladrillos, consistente en adicionar hidroxiapatito u otros materiales apatíticos o fosfáticos a la mezcla de materias utilizadas en la fabricación de ladrillos.

No se tiene, por tanto, conocimiento de la existencia de un procedimiento de reducción de emisiones de compuestos ácidos durante el proceso de fabricación de baldosas y tejas cerámicas como el aquí descrito, basado en la aplicación de capas superficiales de recubrimiento sobre dichos productos cerámicos.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas durante su fabricación, y a las composiciones de recubrimiento empleadas en dicho procedimiento para disminuir la emisión de compuestos ácidos que tiene lugar durante la etapa de cocción.

El primer objeto de la invención es proporcionar composiciones de recubrimiento superficial de baldosas y tejas cerámicas capaces de retener los compuestos ácidos, preferiblemente de flúor, azufre y cloro, que se emiten durante la cocción.

El segundo objeto de la invención es el procedimiento a emplear para la preparación y utilización de las citadas composiciones, que comprende una etapa de aplicación de las mismas en forma de recubrimiento sobre la superficie de las baldosas y tejas cerámicas después de su conformado y antes de la etapa de cocción.

Las composiciones de recubrimiento superficial de baldosas y tejas cerámicas objeto de la presente invención se caracterizan porque comprenden al menos un compuesto que comprende y aporta al menos un elemento seleccionado del grupo compuesto por calcio, bario, estroncio y aluminio y cualquier combinación de los mismos, y sin que necesariamente estén todos presentes. De esta forma, dicho compuesto o compuestos, bien sean de Ca, Ba, Sr, Al o cualquier combinación de los mismos, pueden desde aparecer en pequeñas cantidades hasta constituir el 100% de la formulación del recubrimiento, encontrándose preferiblemente entre 1% y 100%, incluidos ambos límites. Se ha probado que cuanto mayor es dicho porcentaje, más eficaz es el recubrimiento en la retención de gases ácidos producidos durante la etapa de cocción.

Cuando el al menos un compuesto es de Ca, preferentemente se encuentra en la formulación en un porcentaje comprendido entre 60%-100% del total de la formulación, y más preferiblemente entre 80%-100%. También preferentemente, cuando el al menos un compuesto es de Ba, se encuentra en la formulación en un porcentaje comprendido entre 20%-80% del total de la formulación, más preferiblemente entre 40%-60%; mientras que cuando es de Sr, preferentemente se encuentra en la formulación en un porcentaje comprendido entre 10%-100% del total de la formulación, más preferiblemente entre 30%-90%. También preferentemente, cuando el al menos un compuesto es de Al, se encuentra en la formulación en un porcentaje comprendido entre 10%-100% del total de la formulación, más preferiblemente entre 40%-80%.

Preferiblemente, el compuesto o compuestos están en forma de óxidos, hidróxidos, sulfatos, nitratos, carbonatos o fosfatos y cualquier combinación de los mismos, es decir pueden estar combinados entre si y sin que necesariamente estén todos presentes.

A modo de ejemplo, y sin que sean limitantes del alcance de la invención, algunos de estos compuestos pueden ser: carbonato de calcio, carbonato de bario, carbonato de estroncio, nitrato de calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de estroncio, fosfato de calcio, fosfato de bario, fosfato de estroncio, hidroxiapatito, hidróxido de aluminio y alúmina.

Opcionalmente, las composiciones de recubrimiento superficial de baldosas y tejas cerámicas pueden además comprender al menos un compuesto que ejerza funciones de ligante para conferir consistencia al recubrimiento y adhesión a la superficie de las baldosas y tejas cerámicas. Preferiblemente, dicho al menos un compuesto ligante se encuentra en un porcentaje en peso del total de la formulación del recubrimiento inferior o igual a 10%. Puede emplearse cualquier tipo de ligante en la composición. A modo de ejemplo, y sin que sean limitantes del alcance de la invención, algunos compuestos ligantes que pueden utilizarse son los correspondientes a la familia de los minerales arcillosos, como caolines, arcillas y bentonitas; celulosas, como carboximetil celulosa; alcoholes polimerizados, como polivinil alcohol o poliacrilamida; metacrilatos, lignosulfonatos y boratos.

También opcionalmente, las composiciones de recubrimiento pueden además comprender al menos un aditivo, preferentemente seleccionado del grupo compuesto por floculantes, desfloculantes, espesantes y dispersantes, y cualquier combinación de los mismos.

ES 2 351 329 A1

En otras realizaciones preferidas, la composición química del recubrimiento de baldosas y tejas cerámicas, expresada en tanto por ciento en peso, comprende al menos:

5	Compuestos que aportan bario	40-60
	Compuestos que aportan estroncio	40-60
	Carboximetil celulosa (ligante)	0-1,0

10 o bien:

15	Compuestos que aportan bario	20-40
	Compuestos que aportan estroncio	60-80
	Carboximetil celulosa (ligante)	0-1,0

o bien:

20	Compuestos que aportan bario	60-80
	Compuestos que aportan estroncio	20-40
25	Carboximetil celulosa (ligante)	0-1,0

o bien:

30	Compuestos que aportan aluminio	60-80
	Compuestos que aportan estroncio	20-40
	Carboximetil celulosa (ligante)	0-1,0

35 o bien:

40	Compuestos que aportan aluminio	90-98
	Arcilla (ligante)	2-10

La presente invención se refiere también a un procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas durante su fabricación, comprendiendo dicha fabricación al menos una etapa de conformado y una etapa de cocción, caracterizado porque el procedimiento se realiza entre ambas etapas y comprende al menos:

a) preparar una composición de recubrimiento como la descrita anteriormente, que comprende al menos un compuesto que comprende al menos un elemento seleccionado del grupo compuesto por calcio, bario, estroncio y aluminio y cualquier combinación de los mismos; y

b) aplicar la composición en forma de recubrimiento sobre la superficie de las baldosas y tejas cerámicas, con el fin de retener los compuestos ácidos que se generan en la etapa de cocción y disminuir así su emisión a la atmósfera. Como se ha dicho, la aplicación de la composición en forma de recubrimiento se realiza entre la etapa de conformado de las tejas y baldosas crudas y la etapa de cocción.

En una realización preferida, las etapas a) y b) de preparación y aplicación de la composición en forma de recubrimiento comprenden las siguientes subetapas:

(a.1) dispersar en agua el al menos un compuesto que comprende al menos un elemento seleccionado del grupo compuesto por Ca, Ba, Sr y Al y cualquier combinación de los mismos;

(a.2) ajustar las propiedades reológicas de la suspensión obtenida en la etapa a.1) a un dispositivo empleado para la aplicación de la composición de recubrimiento que permite depositar dicha composición de forma homogénea sobre la superficie de la teja o baldosa; y

(b) aplicar la composición de recubrimiento en forma de suspensión sobre la superficie de baldosas o tejas crudas mediante el citado dispositivo.

ES 2 351 329 A1

En otra realización preferida, en la etapa a.1) el al menos un compuesto se muele con agua en lugar de dispersarse. Preferiblemente, en la etapa a.1) el al menos un compuesto se dispersa y se muele con agua. También preferiblemente, la suspensión formada por el agua y el al menos un compuesto que se obtiene en la etapa a.1) presenta un contenido de sólidos comprendido entre 20% y 80%, incluidos ambos límites.

De acuerdo con lo indicado anteriormente, el al menos un compuesto que comprende al menos un elemento seleccionado del grupo compuesto por calcio, bario, estroncio y Al y cualquier combinación de los mismos pueden desde aparecer en pequeñas cantidades hasta constituir el 100% de la formulación del recubrimiento, encontrándose preferiblemente entre el 1% y el 100% en peso.

En otra realización preferida, en la etapa a.1) o en la etapa a.2) puede adicionarse al menos un compuesto ligante para conferir consistencia al recubrimiento y adhesión a la superficie de las baldosas y tejas cerámicas, preferiblemente en un porcentaje en peso del total de la formulación inferior o igual a 10%.

También preferentemente, en la etapa a.1) puede emplearse además al menos un aditivo para ajustar las propiedades reológicas de la suspensión al dispositivo, y más preferentemente dicho al menos un aditivo puede emplearse en la etapa a.2). El al menos un aditivo es preferentemente seleccionado del grupo compuesto por floculantes, desfloculantes, espesantes y dispersantes, y cualquier combinación de los mismos.

El dispositivo empleado en la etapa b) para aplicar la composición de recubrimiento puede ser de cualquier tipo, siempre que permita una distribución homogénea de dicha composición sobre la superficie de las piezas cerámicas a tratar. A modo de ejemplo, y sin que sean limitantes del alcance de la invención, algunos de los dispositivos que se pueden emplear son pistolas pulverizadoras, como aerógrafos, y rodillos.

El espesor del recubrimiento aplicado sobre la superficie de las tejas y baldosas oscila entre 10 μm y 400 μm , preferentemente entre 30 y 200 μm .

Descripción de ejemplos de realización

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

Ejemplo 1

Proporción de compuestos que forman la composición del recubrimiento:

- 99,7% de CaCO_3 , y
- 0,3% de ligante.

El ligante utilizado fue una carboximetil celulosa.

La composición se preparó a temperatura ambiente (20-25°C) y presión atmosférica por mezclado vía húmeda con agua del carbonato de calcio, que presentaba un tamaño de partícula inferior a 100 μm , con el ligante, en un tanque agitado durante un periodo de 30 minutos. El contenido de sólidos de la suspensión obtenida fue del 60% en peso y su viscosidad de 500 cP.

La suspensión se aplicó por pulverización sobre probetas conformadas a partir de una composición de soporte empleada en la fabricación de baldosas cerámicas. El espesor del recubrimiento aplicado fue de 150 μm .

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el ensayo de determinación de la emisión de HF, HCl y SO_2 a 1180°C, expresados como F, Cl y S. Estos ensayos se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido acoplado a un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (TG-DSC-FTIR).

Contaminante	Contenido en la pieza cruda (ppm)	Emisión sin recubrimiento (%)	Emisión con recubrimiento (%)
F	735	15	8
Cl	280	85	30
S	327	80	15

ES 2 351 329 A1

Ejemplo 2

Proporción de materias primas que forman la composición:

- 99,7% de SrCO_3
- 0,3% de ligante

El ligante utilizado fue una carboximetil celulosa.

La composición se preparó a temperatura ambiente (20-25°C) y presión atmosférica por mezclado vía húmeda con agua del carbonato de estroncio, que presentaba un tamaño de partícula inferior a $100\text{ }\mu\text{m}$, con el ligante, en un tanque agitado durante un periodo de 30 minutos. El contenido de sólidos de la suspensión obtenida fue del 60% en peso y su viscosidad de 600 cP.

La suspensión se aplicó por pulverización sobre probetas conformadas a partir de una composición de soporte empleada en la fabricación de baldosas cerámicas. El espesor del recubrimiento aplicado fue de $100\text{ }\mu\text{m}$.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el ensayo de determinación de la emisión de HF, HCl y SO_2 a 1180°C , expresados como F, Cl y S. Estos ensayos se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido acoplado a un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (TG-DSC-FTIR).

Contaminante	Contenido en la pieza cruda (ppm)	Emisión sin recubrimiento (%)	Emisión con recubrimiento (%)
F	735	15	5
Cl	280	85	15
S	327	80	15

Ejemplo 3

Proporción de materias primas que forman la composición:

- 69,7% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- 30% de BaCO_3
- 0,3% de ligante

El ligante utilizado fue una bentonita.

La composición se preparó a temperatura ambiente (20-25°C) y presión atmosférica por mezclado vía húmeda con agua del hidróxido de calcio y el carbonato de bario, que presentaban un tamaño de partícula inferior a $100\text{ }\mu\text{m}$, con el ligante, en un tanque agitado durante un periodo de 45 minutos. El contenido de sólidos de la suspensión obtenida fue del 55% en peso y su viscosidad de 800 cP.

La suspensión se aplicó por pulverización sobre probetas conformadas a partir de una composición de soporte empleada en la fabricación de baldosas cerámicas. El espesor del recubrimiento aplicado fue de $80\text{ }\mu\text{m}$.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el ensayo de determinación de la emisión de HF, HCl y SO_2 a 1180°C , expresados como F, Cl y S. Estos ensayos se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido acoplado a un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (TG-DSC-FTIR).

ES 2 351 329 A1

Contaminante	Contenido en la pieza cruda (ppm)	Emisión sin recubrimiento (%)	Emisión con recubrimiento (%)
F	735	15	7
Cl	280	85	20
S	327	80	25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas durante su fabricación, comprendiendo dicha fabricación al menos una etapa de conformado y una etapa de cocción, **caracterizado** porque el procedimiento se realiza entre ambas etapas y comprende al menos:
 - a) preparar una composición de recubrimiento que comprende al menos un compuesto que comprende al menos un elemento seleccionado del grupo compuesto por calcio, bario, estroncio y aluminio y diferentes combinaciones de los mismos; y
 - b) aplicar la composición en forma de recubrimiento sobre la superficie de las baldosas y tejas cerámicas.
2. Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque las etapas a) y b) de preparación y aplicación de la composición en forma de recubrimiento sobre las baldosas y tejas cerámicas comprenden las siguientes subetapas:
 - (a.1) someter el al menos un compuesto que comprende al menos un elemento seleccionado del grupo compuesto por Ca, Ba, Sr y Al y diferentes combinaciones de los mismos a uno de los métodos seleccionados entre dispersión en agua, molienda en agua o una combinación de ambos métodos;
 - (a.2) ajustar las propiedades reológicas de la suspensión obtenida en la etapa a.1) a un dispositivo empleado para la aplicación de la composición de recubrimiento que permite depositar dicha composición de forma homogénea sobre la superficie de la teja o baldosa; y
 - (b) aplicar la composición de recubrimiento en forma de suspensión sobre la superficie de baldosas o tejas crudas mediante dicho dispositivo.
3. Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque la suspensión formada por el agua y el al menos un compuesto que se obtiene en la etapa a.1) presenta un contenido de sólidos comprendido entre 20% y 80%, incluidos ambos límites.
4. Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el al menos un compuesto se encuentra en un porcentaje en peso del total de la formulación comprendido entre 1% y 100%.
5. Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado** porque en la etapa a.1) o en la etapa a.2) se adiciona además al menos un compuesto ligante a la composición.
6. Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque el compuesto ligante se adiciona en un porcentaje en peso del total de formulación igual o inferior al 10%.
7. Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado** porque en la etapa a.1) o en la etapa a.2) se adiciona además al menos un aditivo.
8. Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque el al menos un aditivo es seleccionado del grupo compuesto por floculantes, desfloculantes, dispersantes y espesantes y cualquier combinación de los mismos.
9. Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado** porque la composición de recubrimiento se aplica con un espesor comprendido entre 10 μm y 400 μm .
10. Procedimiento para recubrir baldosas y tejas cerámicas de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque la composición de recubrimiento se aplica con un espesor comprendido entre 30 y 200 μm .
11. Composición de recubrimiento superficial de baldosas y tejas cerámicas para disminuir la emisión de compuestos ácidos durante la cocción de las mismas en un procedimiento como el descrito en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, **caracterizado** porque dicha composición de recubrimiento comprende al menos un compuesto que comprende al menos un elemento seleccionado del grupo compuesto por calcio, bario, estroncio y aluminio y diferentes combinaciones de los mismos.
12. Composición de recubrimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el al menos un compuesto está en forma de óxido, hidróxido, sulfato, nitrato, carbonato o fosfato, o cualquier combinación de los mismos.

ES 2 351 329 A1

13. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, **caracterizado** porque el al menos un compuesto se encuentra en un porcentaje en peso del total de la formulación comprendido entre 1% y 100%.

5 14. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado** porque cuando el al menos un compuesto es de calcio, se encuentra en un porcentaje en peso del total de la formulación comprendido entre 60% y 100%.

10 15. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado** porque cuando el al menos un compuesto es de bario, se encuentra en un porcentaje en peso del total de la formulación comprendido entre 20% y 80%.

15 16. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado** porque cuando el al menos un compuesto es de estroncio, se encuentra en un porcentaje en peso del total de la formulación comprendido entre 10% y 100%.

20 17. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado** porque cuando el al menos un compuesto es de aluminio, se encuentra en un porcentaje en peso del total de la formulación comprendido entre 10% y 100%.

18. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, **caracterizado** porque dicha composición comprende al menos un compuesto que ejerce funciones de ligante.

25 19. Composición de recubrimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque el compuesto ligante se adiciona en un porcentaje en peso del total de formulación igual o inferior al 10%.

30 20. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11, 12, 13, 18 y 19, **caracterizado** porque la composición de recubrimiento comprende al menos los siguientes componentes, expresados en tanto por ciento en peso:

Compuestos que aportan bario	40-60
Compuestos que aportan estroncio	40-60
Carboximetil celulosa (ligante)	0-1, 0

40 21. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11, 12, 13, 18 y 19, **caracterizado** porque la composición de recubrimiento comprende al menos los siguientes componentes, expresados en tanto por ciento en peso:

Compuestos que aportan bario	20-40
Compuestos que aportan estroncio	60-80
Carboximetil celulosa (ligante)	0-1, 0

50 22. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11, 12, 13, 18 y 19, **caracterizado** porque la composición de recubrimiento comprende al menos los siguientes componentes, expresados en tanto por ciento en peso:

Compuestos que aportan bario	60-80
Compuestos que aportan estroncio	20-40
Carboximetil celulosa (ligante)	0-1, 0

60 23. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11, 12, 13, 18 y 19, **caracterizado** porque la composición de recubrimiento comprende al menos los siguientes componentes, expresados en tanto por ciento en peso:

Compuestos que aportan aluminio	60-80
Compuestos que aportan estroncio	20-40
Carboximetil celulosa (ligante)	0-1, 0

ES 2 351 329 A1

24. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11, 12, 13, 18 y 19, **caracterizado** porque la composición de recubrimiento comprende al menos los siguientes componentes, expresados en tanto por ciento en peso:

5

Compuestos que aportan aluminio	90-98
Arcilla (ligante)	2-10

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930449

②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.07.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2037836 T3 (INAX CORPORATION) 01.07.1993, página 2, líneas 40-60; página 4, líneas 8-9,23-25,30-38,49-61.	1-14,17-24
X	US 4256497 A (CHAMPION SPARK PLUG CO) 17.03.1981, resumen; ejemplos.	11-14,16-17,20-24
X	US 2003228967 A1 (COLOROBIA ITALIANA SPA) 11.12.2003, párrafo [35], tabla 1, ejemplo 2, tabla 22.	1-8,11-15,17-24
X	EP 1845073 A1 (CONSORZIO INTERUNIVERSITARIO P) 17.10.2007, párrafos 10-23.	11-17,20-24

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
13.01.2011

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B41/50 (01.01.2006)**C04B41/87** (01.01.2006)**C04B41/86** (01.01.2006)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, TXTUS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.01.2011

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 14, 20-24
Reivindicaciones 1-13, 15-19

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-24

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2037836 T3 (INAX CORPORATION)	01.07.1993
D02	US 4256497 A (CHAMPION SPARK PLUG CO)	17.03.1981
D03	US 2003228967 A1 (COLOROBIA ITALIANA SPA)	11.12.2003
D04	EP 1845073 A1 (CONSORZIO INTERUNIVERSITARIO P)	17.10.2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una composición para recubrir baldosas y tejas así como el procedimiento por el cual se lleva a cabo el recubrimiento de dichas superficies cerámicas.

El documento D01 divulga un método de obtención de azulejos donde el esmalte que se aplica a los cuerpos crudos contiene al menos un 22% óxido de calcio, al menos un 10% de óxido de aluminio y menos de un 10% de arcilla pudiendo llegar a tener un 9% de óxido de estroncio. Asimismo indica que para preparar el esmalte de azulejos se suspenden los componentes requeridos, previamente triturados, en agua con ayuda de un agente de suspensión. El esmalte se aplica a los cuerpos crudos de manera que su espesor sea 100 micras-2 mm, se deja secar y se cuecen (ver página 2, líneas 40-60; página 4, líneas 8-9, 23-25, 30-38, 49-61).

El documento D02 divulga un vidriado cerámico con un contenido en óxido de estroncio y en óxido de aluminio de más del 10% en peso (ver ejemplos).

El documento D03 divulga un vidriado cerámico con un contenido en óxido de bario superior al 20% en peso, así como su preparación mezclando todos los componentes, un fluidizador e hidroximetilcelulosa como ligante. Una vez preparado se aplica sobre el bizcocho y se cuece la pieza (ver párrafo [35], tabla 1, ejemplo 2, tabla 22).

El documento D04 divulga la composición de una frita que contiene óxido de calcio (del 0-60%), óxido de estroncio (del 0-20%), óxido de bario (del 0-55%) y óxido de aluminio (del 0-45%).

A la luz de lo divulgado en los documentos D01-D04, las reivindicaciones 1-13, 15-19 carecen de novedad según lo establecido en el Artículo 6.1 de la Ley de Patentes.

Por otro lado no se puede reconocer actividad inventiva a las reivindicaciones dependientes 14, 20-24 dado que los rangos de composición cubiertos por las mismas son muy amplios y en ausencia de ejemplos que permitan apreciar un efecto técnico, se consideran meras selecciones arbitrarias del amplio rango de composiciones.

Por todo lo anterior se considera que invención tal y como se define en las reivindicaciones 14, 20-24 de la solicitud carecen de actividad inventiva según lo establecido en el Artículo 8.1 de la Ley de Patentes.