

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 37568 A1** (51) Cl. internationale : **C09D 11/00; B41M 1/34**
(43) Date de publication : **29.02.2016**

(21) N° Dépôt : **37568**
(22) Date de Dépôt : **21.11.2014**
(30) Données de Priorité : **24.04.2012 ES P201230602**
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/ES2013/070224 08.04.2013**
(71) Demandeur(s) : **ESMALGLASS, SAU, Ctra. CV-20 km 2.3 - Aptdo. 194 E-12540 Villarreal (castellon De La Plana) (ES)**
(72) Inventeur(s) : **APARISI VENTURA, Juan Francisco ; MARTÍNEZ BORRAS, Natalia ; BLASCO FUENTES, Antonio ; BAGÁN VARGAS, Vicente ; FERNÁNDEZ VALENZUELA, Jesús**
(74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY TMP AGENTS**

(54) Titre : **ENCRE ÉMAIL NUMÉRIQUE**

(57) Abrégé : La présente invention concerne une encre email numérique, un procédé de préparation de cette encre et l'utilisation de l'encre email numérique pour réaliser le revêtement fonctionnel et/ou décoratif d'un matériau céramique et/ou métallique.

ABRÉGÉ

La présente invention concerne une encre émail numérique, la méthode de préparation de celle-ci et l'utilisation de l'encre émail numérique pour le recouvrement fonctionnel et/ou décoratif de matériau céramique et/ou métallique.

ENCRE ÉMAIL NUMÉRIQUE

29 FEV 2016

Domaine de l'invention

La présente invention est encadrée de manière générale dans le domaine des émaux et concrètement elle concerne une encre émail numérique de haute décharge.

5 Etat de l'art

En céramique, les émaux apportent au produit fini, entre autres, un recouvrement imperméable sans porosité, finitions esthétiques (brillance, mat, satinage...), coloration (fond), une interface opaque homogène sur le support en argile pour le décor par sérigraphie, le propre décor (dessin par sérigraphie) et effet (lustre, métallisé...), et également résistance à l'abrasion de la décoration superficielle.

La forme la plus habituelle d'appliquer de manière industrielle des émaux céramiques est réalisée à température ambiante par le biais de rideau à cloche ou des techniques analogiques par contact comme des sérigraphies à plat ou rotatives, l'héliogravure et la flexographie.

15 De manière générale, le même fabricant de revêtement céramique prépare les émaux par simple mélange en partant d'émaux secs en poudre, de pigments céramiques en poudre, de véhicules sérigraphiques et de l'eau. Dans ces cas, on utilise des encres dont el comportement rhéologique est nettement pseudoplastique, plus ou moins prononcée en fonction du procédé d'application mais nécessaire pour contrôler la sédimentation des
20 particules solides, elles se caractérisent également par des valeurs de viscosité moyennes supérieures à 600cP à des gradients de cisaillement élevés et des valeurs de tension superficielle supérieures à 35 mN/m.

De manière générale, dans la céramique il est habituel d'appliquer une couche d'émail avec des particules solides d'une dimension moyenne de plusieurs micromètres y une dimension
25 maximale (d_{100}) d'au moins 45 micromètres, avec une couverture d'environ 1 kg/m² d'émail.

Dans les dernières années, la technologie inkjet a prouvé être une alternative viable pour appliquer des matériaux très divers sans contact sur une large variété de supports. Depuis l'année 2005, la technologie inkjet DropOnDemand (DOD) permet d'appliquer des encres colorées pigmentées pour la décoration industrielle de revêtement céramique. Depuis lors, et
30 surtout dans les trois dernières années, le inkjet céramique est en train de remplacer les sérigraphies conventionnelles avec des écrans plats et des rotatives avec des rouleaux en silicone.

Les encres colorées pigmentées céramiques ne contiennent pas d'émail, en outre elles sont du type "ready to use" de base apolaire ou de faible polarité et elles doivent accomplir des spécifications très strictes dans des intervalles les plus étroits possibles.

5 Les valeurs de viscosité à la température de travail des têtes d'impression inkjet, entre 35 et 55°C, ne dépassent pas d'habitude 20 cP à des gradients de cisaillement supérieurs à 1000/s, en outre, les valeurs de tension superficielle sont également faibles avec des valeurs d'environ 30 mN/m. Du fait du diamètre réduit et limité des buses des têtes inkjet DOD, la plupart inférieure à 50 µm, la dimension de particules de la partie solide ne doit pas dépasser 0,5 µm.

10 Les manières les plus communes d'intégrer les encres colorées pigmentées céramiques dans le procédé de décoration industrielle de supports argileux pressés, avant le traitement thermique entre 500 et 1300°C, sont soit sur une base émaillée, soit sur l'engobe de la base ou directement sur la base colorée en masse et postérieurement en appliquant une couche fine d'émail comme protection contre l'usure. Les engobes, émaux et protections continuent
15 à être appliqués avec des procédés conventionnels (cloche et disques principalement) du fait qu'il n'existe pas encore de techniques alternatives viables industriellement et plus économiques.

Cependant, la céramique n'est pas la seule couleur ou graphique, elle est également un jeu de matières, de contrastes, de touchers, de brillances, de textures, qui lui apporte cette
20 différenciation par rapport à d'autres revêtements. Dans le group Esmalglass-itaca, *Esmaltes Digitales para un proceso de esmaltación y decoración totalmente digital*, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. Vol 50.2, mars-avril 2011, pp. XXIII-XXVI on décrit des émaux de base huile "ready to use" qui peuvent être appliqués par des têtes inkjet DOD utilisées en céramique (Seiko, Xaar, Dimatix par exemple), et permettant de décorer et d'émailler de manière
25 simultanée et même de manière synchronisée et pouvoir de la sorte apporter des effets matiéristes à la décoration céramique avec tous les avantages des systèmes numériques.

Toutefois, la quantité appliquée est habituellement d'environ 10 g/m² par tête DOD et la teneur en solides est limité par les exigences rhéologiques. Tout cela conjointement avec la dimension réduite de particules, à l'échelle nanométrique, permet uniquement l'obtention
30 d'une couche mince de matériau dont le rendement céramique a besoin de développements d'émaux nouveaux et exclusifs. L'application d'émaux avec ces caractéristiques est appropriée pour l'obtention d'effets décoratifs esthétiques, comparables mais encore limités

par rapport aux émaux conventionnels, mais en aucun cas la superposition de couches fines jusqu'à l'obtention d'une couche épaisse résulte viable pour un procédé industriel.

À ce point, il manque encore combler le vide entre les techniques conventionnelles et inkjet pour reproduire industriellement un carreau intégralement avec une technologie numérique, s'étendant au reste des matériaux céramiques celles-ci et de nombreux avantages offrant la numérisation pour la couleur et la graphique. Ledit vide correspond concrètement au fait de pouvoir appliquer de manière numérique, avec tous les avantages de flexibilité et versatilité reconnues de la technologie inkjet, des décharges élevées d'émail qui dépassent les 100 g/m² d'une seule passe avec la productivité industrielle actuelle et avec un coût suffisamment faible pour que le carreau fini soit compétitif dans le marché céramique.

L'application de grammages élevés d'émaux doit permettre l'obtention non seulement d'effets esthétiques décoratifs (brillance sur mat et vice-versa, satinages, lustres, métallisations, etc....) et des couches épaisses pour des effets d'épaissis identiques à ceux obtenus avec des sérigraphies d'écrans plats ou de rouleaux en silicone, mais également une multitude de reliefs qui actuellement ne sont obtenus qu'avec les moules de presse.

Tout cela, qui ne peut être atteint par la technologie inkjet DOD du fait de ses limitations techniques ou économiques, permettrait de profiter des énormes avantages qu'apporte la technologie numérique au secteur céramique pour pouvoir appliquer de la matière et ainsi compléter une ligne d'émaillage complètement numérique, avec laquelle on obtiendra une grande innovation du procédé industriel.

Finalement, du fait des grammages importants à appliquer, au moins dix fois supérieur à celui des encres colorées, les émaux numériques et son procédé de fabrication correspondant doivent être très compétitifs pour leur utilisation industrielle. En outre du fait de ces grammages élevés, la décomposition du solvant (ou mélange de ceux-ci) à des températures de cuisson céramiques (entre 500-1300°C) doit être bonne, pour qu'il ne se produise pas d'effets de "piquage", "cœur noir", etc., produits par un mauvais dégazage (comme c'est le cas avec les systèmes des oléofines actuelles des encres DOD).

Récemment on a développé d'autres technologie numériques alternatives, à large spectre d'application, permettant de déposer des matériaux dans des quantités suffisantes, à l'échelle de kg/m², pour obtenir des recouvrements comparables à ceux obtenus avec des technologies conventionnelles, mais avec tous les avantages productifs qu'apporte la technologie numérique bien que sans la haute définition de l'inkjet (haute résolution avec une petite taille de point). Lesdites technologies sont décrites dans les demandes de brevets:

WO99/46126, WO2006/027212 et EP2085225 par exemple, dans lesquelles on entend que l'on pourrait appliquer les mêmes encres que pour les systèmes conventionnels ou tout simplement les diluer avec un médium.

5 Toutefois, concrètement dans le cas de la céramique, on n'obtient pas de résultats optimaux en utilisant des émaux traditionnels, seulement avec des encres d'émaux numériques à Haute Décharge dont les propriétés sont différentes on obtient de bonnes applications, et par conséquent elles font l'objet de la présente demande de brevet. Les principales propriétés comme la rhéologie, viscosité et dimension de particule, ainsi que l'utilisation d'un milieu polaire aqueux constituent l'innovation présentée.

10 Il existe alors la nécessité d'une encre émail solutionnant les problèmes ci-dessus :

- Granulométrie, rhéologie et viscosités appropriées.
- Haute décharge avec des coûts compétitifs et sans problèmes de dégazage.

Description de l'invention

15 Ainsi, après un premier aspect, la présente invention concerne une encre émail numérique (ci-après, encre émail de la présente invention), qui comprend une partie solide composée de matériaux organiques et/ou inorganiques dispersée dans une partie liquide polaire et/ou aqueuse caractérisée en ce que:

- 1) la partie solide est comprise entre 10-70% du poids total de l'encre, la dimension de particule solide est inférieure à 40 μm et elle est composée de:
 - 20 - au moins un matériau fondant, une matière première céramique ou fritte
 - au moins un antisédimentant
- 2) la partie liquide comprend:
 - de l'eau dans un pourcentage d'au moins 5% du poids total de l'encre,
 - 25 - au moins 5% du poids total d'un ou plusieurs solvants polaires non aqueux
 - des additifs

Dans un aspect plus particulier de l'invention, le matériau fondant, la matière première céramique ou fritte de l'encre émail de la présente invention est au moins un élément sélectionné parmi les frites, sables, feldspaths, alumines, argiles, silicate de zirconium,
30 oxyde de zinc, dolomite, calcite, kaolin, quartz, silice, carbonate de baryum, wollastonite, oxyde d'étain, néphéline, oxyde de bismuth, colemanite, carbonate de calcium, oxyde de

cérium, oxyde de cobalt, oxyde de cuivre, oxyde de fer, phosphate d'aluminium, carbonate de fer, oxyde de manganèse, fluorure de sodium, oxyde de chrome, carbonate de strontium, carbonate de lithium, spodumène, talc, oxyde de magnésium, cristobalite, rutil, anatase ou un mélange de ceux-ci.

5 Dans un aspect plus particulier de l'invention, le matériau antisédimentant de l'encre émail de la présente invention est sélectionnée parmi le noir de fumée, argile, kaolin, silicate d'aluminium, carboxyméthylcellulose, bentonite, oxyde et hydroxyde colloïdal de magnésium, calcium, strontium, baryum, wolfram, zinc, aluminium, silicium, étain et antimoine.

Dans un aspect plus particulier, l'encre émail de la présente invention comprend un pigment
10 céramique sélectionné parmi les oxydes colorants naturels et/ou synthétiques.

Dans un aspect plus particulier de la présente invention, les solvants polaires non aqueux de l'encre émail de la présente invention sont sélectionnés parmi les alcools, alcools gras aliphatiques, glycols, polyglycols, esters de glycols, éthers de glycols, phénols, alkylphénols, acides gras, alcools terpéniques, huiles terpéniques, et copolymères de la vinylpyrrolidone,
15 de préférence, les solvants polaires non aqueux de l'encre émail de la présente invention sont les glycols et la glycérine.

Dans un aspect plus particulier de la présente invention, les additifs de l'encre émail de la présente invention sont sélectionnés parmi les dispersants, modificateurs rhéologiques, tensioactifs, antimoussants, tampon pour contrôler le pH, bactéricides, fongicides,
20 conservateurs.

Dans un aspect plus particulier, l'encre émail de la présente invention a une viscosité comprise entre 5-70 cP à la température de travail.

Dans un aspect plus particulier, l'encre émail de la présente invention a un pH compris entre 5-12.

25 Encre émail numérique selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle a une tension superficielle à température ambiante supérieure à 30 mN/m.

Dans un deuxième aspect, la présente invention concerne une méthode pour la préparation de l'encre émail numérique de la présente invention comprenant les étapes suivantes :

- a) mélange des matières premières solides,
- 30 b) introduction dans le broyeur des solides de l'étape a) avec une partie de l'eau, des solvants et des additifs.

- c) broyage,
- d) contrôle de la dimension de la particule pour vérifier l'obtention de la distribution granulométrique appropriée,
- e) addition du reste de l'eau, des solvants et des additifs liquides,
- 5 f) décharge du broyeur avec tamisage et filtrage,
- g) contrôle et ajustement de la viscosité,

Dans un aspect plus particulier, l'étape c) est réalisée pendant un temps compris entre 5-15 heures.

10 Dans un aspect plus particulier, l'étape d) est réalisée au moyen de la diffraction des rayons laser par voie humide.

Dans un aspect plus particulier, le tamisage de l'étape f) est réalisé à 80 μm et le filtrage à 40 μm .

Dans un aspect plus particulier, l'ajustement de la viscosité est réalisé par le biais d'eau et/ou d'additifs.

15 Dans un aspect plus particulier, le broyage de l'étape c) a lieu dans un broyeur à billes.

Dans un troisième aspect, la présente invention concerne l'utilisation de l'encre émail de la présente invention pour le recouvrement fonctionnel et/ou décoratif de matériau céramique et/ou métallique. Dans un aspect plus particulier de la présente invention, le recouvrement du matériau céramique et/ou métallique est réalisé par le biais d'un système numérique
20 d'encre.

Description détaillée de l'invention

Les émaux numériques à Haute Décharge de la présente invention applicable à la décoration industrielle, sont caractérisés par le fait que la composition contient une partie solide formée par des matériaux inorganiques et organiques, et une partie liquide polaire
25 et/ou aqueuse qui sont homogénéisées, et qui une fois appliqué sur le support céramique est cuit à des températures comprises entre 500°C et 1300°C.

L'aspect céramique dont les encres de la présente invention fournissent aux produits céramiques non seulement ne limitent pas le fait de colorer la surface céramique ou l'émail sur lequel ils sont appliqués, mais il lui donne une finition (brillance, mate, rugosité, lustre,
30 métallisé, relief, etc.) qui jusqu'à présent ne fournissait pas les encres à jet d'encre.

En ce qui concerne la formulation de l'émail numérique à Haute Décharge, la principale différence par rapport aux encres céramiques à jet d'encre actuelles est l'utilisation d'eau dans sa formulation. Bien que la partie liquide va également avoir un autre type de solvants polaires et/ou additifs, l'eau va faire partie des émaux numériques, et par conséquent ils
5 seront plus respectueux de l'environnement, dans des pourcentages supérieurs à 5% du poids total de l'encre.

Le composant polaire non aqueux de l'encre est un mélange d'un ou plusieurs composés choisis parmi des alcools gras aliphatiques, glycols, polyglycols, esters de glycols, éthers de glycols, phénols, alkyphénols, acides gras, alcools terpéniques, huiles terpéniques, et des
10 copolymères de la vinylpyrrolidone. Le composant polaire non aqueux va faire partie de l'encre dans des pourcentages supérieurs à 5% du poids total.

Pour la formulation de la partie solide on va employer les matières premières qui sont actuellement utilisées pour la formulation d'émaux céramiques qui sont appliqués avec des techniques traditionnelles comme le sont: frites, sables, feldspaths, alumines, argiles,
15 silicate de zirconium, oxyde de zinc, dolomite, calcite, kaolin, etc.): conjointement avec des matériaux qui agissent comme des antisédimentants : noir de fumée, argile, kaolin, silicate d'aluminium, carboxyméthylcellulose, bentonite, oxyde et hydroxyde colloïdal de magnésium, calcium, strontium, baryum, wolfram, zinc, aluminium, silicium, étain et antimoine. La partie solide des émaux numériques représente entre 10% et 70% en poids, de préférence entre
20 20% et 50% en poids en fonction de l'effet céramique et matiériste nécessaire. Il est logique que s'il est nécessaire une couche plus épaisse, plus grand devra être la teneur en solides et le grammage appliqué.

Lorsque l'encre est colorée on emploiera des pigments céramiques étant un mélange d'un ou plusieurs composants choisis parmi des oxydes colorants naturels ou synthétiques
25 conventionnels.

La dimension de particules des émaux numériques à Haute Décharge de la présente invention est supérieure à celle des encres céramiques colorées à jet d'encre actuelles, laquelle est sous-micronique, mais beaucoup plus fine que les applications traditionnelles, qui ont un d_{100} de 45 μm ou supérieur. Par conséquent, une étape de broyage, par voie
30 humide ou sèche bien que de préférence par voie humide, es nécessaire pour la préparation de l'émail numérique à haute décharge. La dimension la plus épaisse dans une distribution granulométrique de particules (d_{100} , 100% des particules est sous cette valeur) est de 3 à 40 μm et la dimension sous laquelle se trouve 90% en volume des particules est de 1 à

11 μm , en outre, la distribution granulométrique doit être la plus étroite possible. Par rapport aux encres et aux émaux inkjet pour têtes DOD, la dimension plus épaisse va permettre une épargne énergétique et économique considérable lors de l'étape de broyage de la dispersion de solides et favorisera par conséquent l'expansion de la technique.

- 5 On peut utiliser des additifs comme des dispersants, modificateurs rhéologiques, tensioactifs, antimoussants, tampon pour contrôler le pH, bactéricides, fongicides, etc... habituellement utilisés dans la préparation de toute encre ou émail.

En outre, aussi bien le procédé de fabrication que la composition chimique des émaux numériques à Haute décharge résultent économiquement comparables aux encres
10 conventionnelles et totalement viables pour l'application numérique à l'échelle industrielle, tout en pouvant mieux respecter l'environnement. Toutefois, la principale caractéristique des émaux numériques à Haute Décharge est dans leurs propriétés physiques, comme une viscosité supérieure à 5 cP à la température d'application et une tension superficielle supérieure à 30 mN/m, comme il est détaillé à la suite.

- 15 Les propriétés physiques optimales et caractéristiques des émaux numériques à Haute Décharge sont :

- Distribution de dimensions de particules céramiques (% en volume): $0,5 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 4,5 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 11 \mu\text{m}$ y $3 \mu\text{m} \leq d_{100} \leq 40 \mu\text{m}$
- Viscosité à la température d'application (20-40°C): de 5 à 70 cP
- 20 - Comportement rhéologique: légèrement pseudoplastique.
- Tension superficielle à température ambiante $\geq 30 \text{ mN/m}$
- Densité à 20°C $\geq 1 \text{ g/ml}$
- Teneur en solides: entre 10 et 70% en poids, de préférence entre 20 et 50% en poids
- pH: entre 5 et 12
- 25 - Sans sédimentation dure et facilement redispersable
- Totalement miscible avec l'eau
- Totalement compatibles avec les matériaux du système d'impression numérique.

Ces émaux numériques à Haute Décharge peuvent être utilisés dans les têtes d'impression numérique, décrites dans le brevet EP2085225A2 et conçues pour la décoration de produits
30 céramiques. Ils peuvent également être utilisés dans tout type de tête comme celles décrites

dans les documents WO99/46126 et WO2006/027212, ou admettant l'utilisation d'encres polaires et/ou aqueuses avec les propriétés physiques mentionnées ci-dessus. Par ailleurs, elles sont spécialement formulées pour être appliquées sur des supports poreux pouvant absorber la partie liquide des encres et pour qu'elles développent l'effet céramique voulu lorsqu'elles se cuisent entre 500 et 1300°C. Toutefois, elles peuvent également être appropriées pour être appliquées sur des supports non poreux, comme le verre, et le métal, en incorporant un fixateur organique ou un/des solvant(s) volatile(s) en dessous de 100°C pour que l'émail numérique se sèche rapidement avant le traitement thermique (500 à 800°C).

Ces propriétés ne sont pas obtenues par un simple mélange de produits céramiques habituels ni par une simple dilution d'une encre sérigraphique céramique conventionnelle due au fait qu'on devrait réduire considérablement la teneur en solides et par conséquent l'effet d'épaissi se perdait et en outre la suspension serait instable pendant l'application à cause de la grande dimension de particules. Par ailleurs, les propriétés physiques optimales des émaux numériques ne seraient pas non plus appropriées pour une application conventionnelle du fait de la faible viscosité et de la faible pseudoplasticité.

Comme avec les encres pigmentées céramique inkjet, les encres émaux numériques sont "ready to use", du fait des nombreux avantages pour l'utilisateur final, mais à base polaire complètement compatible avec l'eau pour un nettoyage facile du système d'application numérique.

Les émaux numériques peuvent être colorés ou non avec des pigments céramiques en fonction des exigences de l'application.

Les émaux numériques à Haute Décharge de la présente invention non seulement ont des performances optimales dans le système d'impression mais ils peuvent également être déposés avec des grammages d'entre 10 g/m² y 3 kg/m², par conséquent ils permettent l'obtention de couches épaisses avec un développement parfait de l'aspect céramique nécessaire après les cycles de cuisson à hautes températures entre 500 et 1300°C.

Exemple 1: encre émail numérique

La table 1 montre différents exemples d'encre émail numérique de la présente invention

30

MATIÈRES PREMIÈRES	ÉMAUX (%)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Fritte	6	10	8	10	10	10	6	6
Kaolin	2	3	6	2.8	3	2.8	4	4

Feldspath de sodium	8	14.2	10.6				8.4	8.4
Quartz	18.4	8.6	12.2	8		8	9.2	9.2
Silicate de Zr micronisé de 5 µm	2.0				12			
Alumine	3.6	4.2	3.2				3.2	3.2
Wollastonite				8		8	9.2	9.2
Feldspath de potassium				7.6		7.6		
Dolomite				3.6		3.6		
Oxyde d'étain					15			
EAU	32.3	38.3	20.7	32.58	20.45	5	32.46	52.38
Monoéthylèneglycol	25.4		37.0	25.0	37.0	52.5		
Diéthylèneglycol							25	
Glycérine		19						5
Antimoussant	2	2	2	2	2	2	2	2
Dispersant	0.2	0.6	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4
Carboxyméthylcellulose	0.08	0.08	0.08	0.1	0.13	0.08	0.12	0.2
Bactéricide	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

Tabla 1: Encre émail numérique

Le tableau 2 montre les propriétés physiques des encres de la présente invention

5

Propriétés physiques	Email 1	Email 2	Email 3	Email 4	Email 5	Email 6	Email 7	Email 8
CS (%)	40	40	40	40	40	40	40	40
D50 (µm)	2.7	2.5	2.6	2.6	1.1	2.5	2.6	2.8
D90 (µm)	8.1	7.5	7.8	7.6	4.2	7.6	8.0	8.5
D100 (µm)	20.6	20.6	20.6	20.6	17.4	20.6	20.6	24.6
Densité (20°C) (g/cm ³)	1.44	1.43	1.43	1.42	1.56	1.45	1.42	1.38
Vis (20°C) (cP)	31.0	34.0		27.0			42.3	26.0
Vis (35°C) (cP)			35.0		34.6	66		
Tension Superficielle (mN/m) (25°C)	38	40	36	38	36	38	36	38

Table 2: propriétés physiques des encres de la présente invention

Exemple 2: procédé de préparation de l'encre émail numérique de la présente invention

Le procédé général de préparation de l'encre émail numérique de la présente invention comprend les étapes suivantes:

10

- Mélange des matières premières solides.
- Introduction dans le broyeur des solides avec toute ou une partie de l'eau et tout ou une partie du reste de composants liquides de l'émail numérique (solvants et additifs liquides).

- Broyage dans un broyeur à billes pendant un temps compris entre 5-15 h, avec une charge de billes dont la distribution de dimension est spécifique pour obtenir la dimension de particule voulue.
 - Contrôle de la dimension de particule en la mesurant par le biais d'un équipement de diffraction des rayons laser par voie humide, pour vérifier que l'on obtient la distribution granulométrique appropriée.
 - Addition du reste d'eau et de composants liquides (solvants et additifs liquides) n'ayant pas été introduits dans el broyage de départ.
 - Décharge du broyeur avec un tamisage du matériau à 80 μm et un postérieur filtrage à 40 μm pour éliminer la possible existence de particules épaisses pouvant produire des obturations et endommager la tête avec laquelle on va émailler.
 - Contrôle de la viscosité pour vérifier qu'elle a la valeur optimale de travail, qui sera déterminée par la tête avec laquelle on va l'utiliser. Ajustement de cette propriété si nécessaire par le biais de l'utilisation d'eau ou d'additifs.
- 15 Dans le cas concret de l'encre émail 1, le procédé est de la manière suivante :
- Mélange de la fritte, feldspath de sodium, quartz, silicate de zirconium, alumine, dispersant, carboxyméthylcellulose.
 - Introduction dans le broyeur des solides et de l'eau (environ 75% de l'eau totale de la formule).
 - Broyage jusqu'a atteindre un $d_{90} \approx 8 \mu\text{m}$ mesuré par le biais de laser par voie humide
 - Addition du monoéthylèneglycol, de l'antimoussant, du bactéricide et de l'eau restante.
 - Décharge du broyeur avec un tamisage du matériau à 80 μm et postérieur filtrage à 40 μm .
 - Vérification du fait que l'on a obtenu la viscosité voulue, et ajustement de cette propriété si nécessaire par le biais de l'utilisation d'additifs ou d'eau.

REIVINDICACIONES

1.- Encre émail numérique comprenant une partie solide composée de matériaux organiques et/ou inorganiques dispersée dans une partie liquide polaire et/ou aqueuse caractérisée en ce que:

5 la partie solide est comprise entre 10-70% du poids total de l'encre, la dimension de particule solide est inférieure à 40 μm et elle est composée de:

- au moins un matériau fondant, une matière première céramique ou fritte
- au moins un antisédimentant

la partie liquide comprend:

- 10
- de l'eau dans un pourcentage d'au moins 5% du poids total de l'encre,
 - au moins 5% du poids total d'un ou plusieurs solvants polaires non aqueux
 - des additifs

2.- Encre émail numérique selon la revendication 1, où le matériau fondant, la matière première céramique ou fritte est au moins un élément sélectionné parmi les frites, sables, 15 feldspaths, alumines, argiles, silicate de zirconium, oxyde de zinc, dolomite, calcite, kaolin, quartz, silice, carbonate de baryum, wollastonite, oxyde d'étain, néphéline, oxyde de bismuth, colemanite, carbonate de calcium, oxyde de cérium, oxyde de cobalt, oxyde de cuivre, oxyde de fer, phosphate d'aluminium, carbonate de fer, oxyde de manganèse, fluorure de sodium, oxyde de chrome, carbonate de strontium, carbonate de lithium, 20 spodumène, talc, oxyde de magnésium, cristobalite, rutile, anatase ou un mélange de ceux-ci.

3.- Encre émail numérique selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le matériau antisédimentant est sélectionnée parmi le noir de fumée, argile, kaolin, silicate d'aluminium, carboxyméthylcellulose, bentonite, oxyde et hydroxyde colloïdal de magnésium, 25 calcium, strontium, baryum, wolfram, zinc, aluminium, silicium, étain et antimoine.

4.- Encre émail numérique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un pigment céramique sélectionné parmi les oxydes colorants naturels et/ou synthétiques.

5.- Encre émail numérique selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les 30 solvants polaires non aqueux sont sélectionnés parmi les alcools, alcools gras aliphatiques, glycols, polyglycols, esters de glycols, éthers de glycols, phénols, alkylphénols, acides gras, alcools terpéniques, huiles terpéniques, et copolymères de la vinylpyrrolidone.

6.- Encre email numérique selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les additifs sont sélectionnés parmi les dispersants, modificateurs rhéologiques, tensioactifs, antimoussants, tampon pour contrôler le pH, bactéricides, fongicides, conservateurs.

5 7.- Encre email numérique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a une viscosité comprise entre 5-70 cP à la température de travail.

8.- Encre email numérique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a un pH compris entre 5-12.

10 9.- Encre email numérique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a une tension superficielle à température ambiante supérieure à 30 mN/m.

10.- Méthode pour la préparation de l'encre email numérique selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes:

- a) mélange des matières premières solides,
- 15 b) introduction dans le broyeur des solides de l'étape a) avec une partie de l'eau, des solvants et des additifs.
- c) broyage,
- d) contrôle de la dimension de la particule pour vérifier l'obtention de la distribution granulométrique appropriée,
- e) addition du reste de l'eau, solvants et additifs liquides,
- 20 f) décharge du broyeur avec tamisage et filtrage,
- g) contrôle et ajustement de la viscosité.

11.- Méthode selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'étape c) est réalisée pendant un temps compris entre 5-15 heures.

25 12.- Méthode selon l'une quelconque des revendications 10-11, caractérisée en ce que l'étape d) est réalisée au moyen de la diffraction des rayons laser par voie humide.

13.- Méthode selon l'une quelconque des revendications 10-12, caractérisée en ce que le tamisage de l'étape f) est réalisé à 80 μm et le filtrage à 40 μm .

14.- Méthode selon l'une quelconque des revendications 10-13, caractérisée en ce que l'ajustement de la viscosité est réalisé par le biais d'eau et/ou d'additifs.

15.- Utilisation de l'encre émail selon l'une quelconque des revendications 1-9, pour le recouvrement fonctionnel et/ou décoratif de matériau céramique et/ou métallique.

16.- Utilisation selon la revendication 15, où le recouvrement du matériau céramique et/ou métallique est réalisé par le biais d'un système numérique d'encre.

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97
relative à la protection de la propriété industrielle)**

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 37568	Date de dépôt : 08/04/2013
Déposant : ESMALGLASS, SAU	Date d'entrée en phase nationale : 21/11/2014
	Date de Priorité : 24/04/2012
Intitulé de l'invention : Encre email numérique	
<p>Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.</p> <p>Les documents cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document</p> <p>Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :</p> <p>Partie 1 : Considérations générales</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés</p> <p>Partie 2 : Rapport de recherche</p> <p>Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention</p>	
Examineur: BRINI Abdelaziz	Date d'établissement du rapport : 06/05/2015
Téléphone: 0522586400	

Partie 1 : Considérations générales*Cadre 1 : base du présent rapport*

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
1-11 Pages
- Revendications
16
- Planches de dessin
Aucune

Partie 2 : Rapport de recherche**Classement de l'objet de la demande :**

CIB : C09D11/00, B41M1/34

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Espacenet, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US2011232524A1; KIM J I HOON [KR] ET AL; 29-09-2011 Document en entier	1-16
X	EP2083052A1; ECKART GMBH [DE]; 29-07-2009 Document en entier	1-16
X	US2007084379A1; BALAZS LASZLO [HU] et al; 19-04-2007 Document en entier	1-16
X	WO2012035226A1; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; 22-03-2012 Document en entier	1-16

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs

-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications aucune Revendications 1-16	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-16	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-16 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US2011232524A1

D2 : EP2083052A1

D3 : US2007084379A1

D4 : WO2012035226A1

1. Nouveauté (N) & Activité inventive (AI) :

Le document D1 décrit une encre d'email numérique comprenant une partie solide composée de matériaux organiques et inorganiques, dispersés dans un liquide polaire aqueux et/ou caractérisé en ce que : la partie solide est comprise entre 10 à 70% du poids total de l'encre, le solide la taille des particules est inférieure à 40 µm et comprend:

- Au moins un matériau fondant, une matière première céramique ou une fritte
- Au moins un anti-sédiment

la partie liquide comprend:

- De l'eau dans une proportion d'au moins 5% du poids total de l'encre,
- Au moins 2% du poids total d'un ou plusieurs solvants non aqueux polaires
- additifs

Une telle encre est prévue par D1 (les exemples et des revendications 4 et 5), D2 (exemples), D3 (exemples et des revendications), D4 (exemples).

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 n'est pas nouveau et n'implique pas d'activité inventive conformément aux articles 26 et 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Le même raisonnement peut être appliqué à l'objet des revendications indépendantes 10 et 15, qui sont similaires à l'objet de la revendication 1. Par conséquent, l'objet des revendications indépendantes 10 et 15 n'est pas nouveau et n'implique pas d'activité inventive conformément aux articles 26 et 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 2-9, 11-14 et 16 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définissent un objet satisfaisant aux exigences concernant la nouveauté et l'activité inventive conformément aux articles 26 et 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'elles sont déjà décrites dans les documents cités D1-D4 ou qu'elles sont déduite d'une façon implicite desdits documents D1-D4.

2. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.