



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 414 282**

⑯ Número de solicitud: 201230067

⑮ Int. Cl.:

B82Y 40/00 (2011.01)
C09D 5/14 (2006.01)
A01N 25/28 (2006.01)



PATENTE DE INVENCIÓN

B1

⑯ Fecha de presentación:

18.01.2012

⑯ Fecha de publicación de la solicitud:

18.07.2013

Fecha de la concesión:

06.05.2014

⑯ Fecha de publicación de la concesión:

13.05.2014

⑯ Titular/es:

ENDEKA CERAMICS, S.A. (100.0%)
Ctra. Cabanes - Vall d'Alba, Km. 4
12194 Vall d'Alba (Castellón) ES

⑯ Inventor/es:

CABEDO BAGÁN, José;
ZARAGOZA BARCELÓ, Jesús Hugo;
NOS TRILLES, Verónica;
PALACIOS TEJERO, María Dolores;
MESTRE BELTRÁN, Sergio y
SANZ SOLANA, Vicente

⑯ Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

⑯ Título: **Nanocomposite de plata para tinta de piezas cerámicas, tintas bactericidas multifuncionales obtenidas a partir de los mismos, y método de preparación**

⑯ Resumen:

Nanocomposite de plata para tinta de piezas cerámicas, tintas bactericidas multifuncionales obtenidas a partir de los mismos, y método de preparación.

La presente invención se refiere a un nanocomposite de plata para tinta de piezas cerámicas que comprende nanopartículas de plata protegidas por cápsulas de un óxido, un oxihidróxido o cualquier combinación de ambos. También es objeto de la presente invención las tintas apta para la impresión digital por chorro de tinta que comprenden dicho nanocomposite, y que contienen materiales sólidos de tamaño menor a una micra, una mezcla de líquidos y distintos aditivos, que permiten obtener las propiedades físicas y la estabilidad adecuada para su impresión. La fracción sólida de las tintas puede contener elevadas proporciones de pigmento, junto con un nanocomposite de plata, que le confiere una actividad bactericida adicional. La aplicación de estas tintas puede realizarse tanto sobre sustratos cerámicos crudos como cocidos. Mediante el tratamiento térmico correspondiente al sustrato se obtienen las superficies multifuncionales aportadas por la tinta.

ES 2 414 282 B1

DESCRIPCIÓN

Nanocomposite de plata para tinta de piezas cerámicas, tintas bactericidas multifuncionales obtenidas a partir de los mismos, y método de preparación

SECTOR DE LA TÉCNICA

5 Fabricación de nanocomposites de plata con propiedades bactericidas para tintas multifuncionales y decoración con dichas tintas de superficies cerámicas, como por ejemplo baldosas cerámicas, mediante impresión digital, concretamente por chorro de tinta (inkjet).

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 En los últimos años la industria cerámica se enfrenta al reto de obtener nuevas funcionalidades en las superficies cerámicas. Debido al uso habitual de las baldosas cerámicas, las propiedades de autolimpieza, bactericidas y fungicidas son de máximo interés.

15 Los metales nobles son sustancias biocidas que se han usado en campos como la medicina desde hace décadas. Actualmente, como resultado del desarrollo de la nanotecnología, se sabe que las nanopartículas de estos metales poseen propiedades distintas y en la mayoría de los casos mejoradas con respecto a los materiales a escala macroscópica. Aunque no está muy claro qué mecanismo es el responsable de la actividad bactericida, se ha comprobado que las nanopartículas de plata exhiben esta propiedad cuando tienen un tamaño (por debajo de 100 nm), una forma y una dispersión superficial determinada.

20 En ocasiones las sustancias activas que generan la funcionalidad suelen tener un precio muy elevado, por lo que es necesaria la aplicación de la menor cantidad posible de las mismas para alcanzar la funcionalidad deseada. Las aplicaciones mediante inmersión, pulverización u otro método similar de un precursor preferentemente líquido sobre la superficie de un sustrato cerámico puede requerir una cantidad de sustancia activa muy alta.

25 Otro factor que debe considerarse es la necesidad de no alterar el proceso de producción. Como ejemplo, en el caso de las baldosas, el proceso de monococción es el más utilizado en la industria cerámica y el más económico. Sin embargo, los tratamientos superficiales encarecen mucho el producto final y dificultan la viabilidad económica de las nuevas funcionalidades. La aplicación de la sustancia bactericida sobre el sustrato crudo sería lo más adecuado y si esta aplicación se realiza a la vez que la propia decoración, resultaría el modo más acertado de obtener superficies cerámicas bactericidas.

30 Previamente se han otorgado algunas patentes en las que se pretende conseguir el mismo objetivo que en la presente invención desde aproximaciones diferentes. En la solicitud de patente internacional WO 2008/103621-A1 se describe el desarrollo de superficies cerámicas funcionales utilizando, entre otros, Ag como agente bactericida. Sin embargo, estas propiedades se han obtenido mediante la incorporación de este agente, sólo o en combinación con otros, en la composición de un esmalte cerámico aplicado mediante técnicas tradicionales. La cantidad de plata utilizada por unidad de superficie es extremadamente alta, lo que hace inviable su uso.

35 Asimismo, en la patente US 7,201,888-B2 se describe el método de preparación de tintas estables con propiedades bactericidas, a partir de nanopartículas sintetizadas de Ag_2O . No son tintas multifuncionales ya que no contienen pigmentos y la plata no se encuentra protegida, por lo que no se podría utilizar a temperaturas altas.

40 Por otra parte, en la solicitud de patente US 2006/0246149-A1 se describe el método de obtención de pigmentos bactericidas mediante el recubrimiento de las partículas inorgánicas de pigmento con capas de materiales capaces de conferir dichas propiedades a los sistemas a los que son incorporados. Estas tintas no soportan altas temperaturas, ya que exponen directamente el agente bactericida al vidriado. Es justo lo contrario de lo que se propone en la presente invención. La introducción de nanopartículas de plata en los esmaltes ha resultado una cuestión delicada, ya que éstas por sí solas no resisten incólumes un tratamiento térmico típico de productos cerámicos, que suele alcanzar temperaturas mayores de 1000°C, y cuyo resultado es la disolución de las nanopartículas en la masa del vidriado o el crecimiento de las mismas.

45 El desarrollo de los nanocomposites de plata y de las tintas multifuncionales bactericidas objeto de la presente invención permite la obtención de vidriados cerámicos bactericidas, mediante la tecnología inkjet (inyección a chorro) y el tratamiento térmico adecuado al soporte aplicado.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

50 Un primer objeto de la presente invención está constituido por un nanocomposite de plata para tinta de piezas cerámicas, que comprende nanopartículas de plata con tamaño inferior a 100 nm dispersas y encapsuladas en una matriz (es decir, que hace las veces de cápsula) que se compone de al menos un óxido, un oxihidróxido o cualquier combinación de ambos de un elemento independientemente seleccionado dentro del grupo compuesto por Si, Al, Sn, Ti, Zr, Nb, Ta, Sc, Y, La, Ce y Zn.

De esta forma, en la presente invención se ha recurrido a proteger las nanopartículas de plata mediante una cápsula (matriz) de óxido u oxihidróxido o combinación de ambos de los elementos señalados, de manera que dichas nanopartículas están convenientemente dispersadas en una matriz que las separa y mantiene la individualidad de dichas nanopartículas.

5 Estos materiales o nanocomposites son mucho más resistentes frente al ataque de las fases líquidas generadas por los esmaltes durante la cocción del producto cerámico, evitando la disolución de la plata en el fundido, así como el crecimiento de las nanopartículas y permitiendo que la mayor parte de la plata permanezca en la superficie del vidriado cocido.

10 Debe entenderse que cada óxido y/o oxihidróxido que compone la matriz-cápsula puede ser de un elemento diferente al resto dentro del grupo enumerado, ya que son seleccionados de manera independiente. Preferiblemente, los óxidos y/o oxihidróxidos mencionados son independientemente seleccionados entre Si, Al y Sn.

15 De manera preferida, los nanocomposites presentan un contenido en plata comprendido entre 1% y 30% en peso total del nanocomposite, incluidos ambos límites, estando más preferentemente aún comprendido entre el 10% y el 20% en peso total del nanocomposite, incluidos ambos límites.

15 También preferentemente, el nanocomposite de plata presenta un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 micras y 10 micras, estando más preferentemente aún comprendido entre 0,1 micras y 1 micra, incluidos ambos límites en los dos intervalos citados.

Un segundo objeto de la presente invención cubre el método de preparación de los nanocomposites de plata descritos anteriormente, que está caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 20
- preparar una suspensión con al menos un precursor de la plata y con al menos un óxido y/o oxihidróxido de un elemento independientemente seleccionado dentro del grupo compuesto por Si, Al, Sn, Ti, Zr, Nb, Ta, Sc, Y, La, Ce y Zn; y
 - secar la suspensión mediante un método que evite la segregación de la plata.

25 Preferentemente, el o los precursores de las nanopartículas de plata son seleccionados dentro del grupo constituido por las sales solubles en agua, tanto orgánicas como inorgánicas. Preferentemente, dichas sales son del tipo AgNO_3 , AgCl , AgClO_4 , AgOOCCH_3 ...

El método descrito también puede llevarse a cabo empleando, no directamente el óxido y/o oxihidróxido que va a componer la matriz-cápsula, sino precursores de dichos compuestos, que se van a mezclar en la suspensión con el o los precursores de la plata.

30 En una realización particular, la suspensión se seca preferentemente mediante atomización. En un caso particular, la atomización se realiza bajo las siguientes condiciones: temperatura de entrada de 200 °C y aspiración 100%.

35 Dependiendo de la aplicación final, el nanocomposite obtenido puede además calcinarse tras el secado, mediante un tratamiento térmico a temperaturas comprendidas en el intervalo de 200°C y 1200°C incluidos ambos límites, siendo preferible el intervalo entre 500°C y 1100°C, incluidos ambos límites.

El nanocomposite de plata aquí descrito está diseñado para integrarse en tintas de sustratos cerámicos como uno de sus componentes sólidos, al igual que otros como los pigmentos cerámicos. De esta manera, se consigue conferir propiedades bactericidas al sustrato impregnado con la tinta que contiene el nanocomposite de plata.

40 Así, un tercer objeto de la presente invención se refiere a una tinta bactericida multifuncional para piezas cerámicas esmaltadas que comprende en su formulación el nanocomposite de plata descrito como primer objeto de la invención, como componente sólido de dicha tinta.

En una realización particular de esta invención, la tinta multifuncional de piezas cerámicas comprende, además del nanocomposite de plata:

- 45
- pigmento cerámico;
 - al menos un vehículo líquido; y
 - al menos un aditivo para ajustar las propiedades físicas de la tinta.

Preferentemente, el nanocomposite de plata representa del 1% al 20% en peso del total de la tinta, incluidos ambos límites, siendo más preferentemente dicho intervalo del 1% al 10%, incluidos ambos límites.

Cuando la tinta contiene pigmento, éste está presente de manera preferida en un porcentaje comprendido entre 10% y 60% en peso total de la tinta, y de manera más preferida todavía entre el 30% y el 50%, incluidos ambos límites en los dos intervalos.

5 Dicho pigmento es preferentemente de naturaleza inorgánica, más preferentemente todavía de tipo oxídico. En un caso particular, el pigmento cerámico se compone preferentemente de uno o más óxidos simples (por ejemplo, corindón, rutilo, badeleyita, casiterita...). En otro caso particular, se compone de óxidos complejos (por ejemplo espinela, circón, esfena...).

10 El vehículo líquido puede ser de tipo orgánico, acuoso o mezcla de ambos, seleccionándose independientemente del resto de vehículos líquidos en caso de que haya más de uno. Si el vehículo es orgánico, éste es preferentemente seleccionado dentro del grupo compuesto por aceites minerales, glicoles y ésteres. Además, si el vehículo líquido es orgánico, éste puede estar presente en la tinta en un porcentaje comprendido entre 1% y 90%, incluidos ambos límites. Más preferentemente todavía, este componente está presente en la tinta en un porcentaje comprendido entre 50% y 90%, incluidos ambos límites.

15 La tinta descrita en la presente memoria, en cualquiera de sus variantes, está preferentemente diseñada para aplicarse mediante tecnología de chorro de tinta (inkjet). De esta forma, la presente invención cubre asimismo el uso de la tinta multifuncional para decorar piezas cerámicas mediante tecnología de chorro de tinta, así como un método de decoración de piezas cerámicas esmaltadas con la tinta multifuncional descrita, que comprende depositar sobre el esmalte dicha tinta mediante la tecnología de chorro de tinta.

20 Dicha pieza cerámica puede estar cruda o cocida antes de depositar la tinta. Si está cruda, la pieza puede ser tratada térmicamente con el ciclo característico del producto cerámico, cuya temperatura máxima puede oscilar entre 500°C y 1300 °C. En un caso particular, se puede someter a cocción, como se hace convencionalmente en este tipo de procesos, a una temperatura comprendida entre 500°C y 1200°C, incluidos ambos límites, más preferentemente entre 1000°C y 1200°C incluidos ambos límites.

25 De esta forma, cocido o crudo al producto cerámico se le dota de la actividad bactericida pretendida en su superficie con la tinta multifuncional que contiene el nanocomposite de plata.

30 Las composiciones de las tintas formuladas en la presente invención, permiten trabajar en condiciones similares a las empleadas habitualmente por la industria cerámica para realizar las decoraciones por impresión por chorro de tinta, es decir, contenidos en sólidos elevados, tamaños de partícula inferiores a 1 µm y un comportamiento reológico que puede ser modificado variando las proporciones de los distintos componentes presentes en la tinta.

35 Por último, es objeto de la presente invención una pieza cerámica esmaltada con actividad bactericida decorada con la tinta multifuncional aquí descrita, en cualquiera de sus variantes. Dicha actividad bactericida cumple la norma japonesa JIS Z 2801:2000/2006.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

35 **Figura 1.** Micrografía del nanocomposite de plata-sílice objeto de la presente invención, de acuerdo con el método de preparación descrito en el Ejemplo 1.

EJEMPLOS DE LA REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1. Obtención de una tinta concentrada en el nanocomposite bactericida.

40 Preparación del nanocomposite:

A partir de 556 mL de una disolución de nitrato de plata 0,1 M y 85 g de una dispersión coloidal de sílice con un 50% de contenido en sólidos se preparó una suspensión a la que se añadieron 5 mL de amoniaco concentrado. El contenido en plata en este ejemplo fue del 15% en peso. La mezcla se atomizó en un atomizador de laboratorio con las siguientes condiciones: 200°C para la temperatura del aire a la entrada de la cámara de secado, 120°C para la temperatura del aire a la salida de la cámara de secado y máxima potencia al sistema de aspiración. Después del secado se recogió un sólido de color rosado. Este se calcinó durante una hora a 1000°C.

45 El sólido se molió durante una hora en un molino planetario a 260 rpm. En la Figura 1 se muestra una micrografía del sólido. Por contraste de composición se puede identificar la plata como los puntos más claros incrustados en las esferas de sílice. Por efecto de la moliuración también se observan partículas rotas de atomizado.

Preparación de la tinta:

Los materiales que se emplearon para la formulación de la tinta fueron 22 g del nanocomposite de plata, 60 g de una frita industrial tipo cristalina de bajo punto de fusión, 200 g del vehículo comercial DIGICER M 2044 (Zschimmer and Schwarz.), 126 g de cuarzo fino y 4 g de Disperbyk®-2155 (BYK).

5 Los materiales se mezclaron mediante agitación magnética durante unos minutos y posteriormente la mezcla se trasladó a un molino de microbolas de laboratorio (SL-M, DISPERMAT). La molienda se realizó operando a una potencia de 200 W durante un tiempo de 6 horas.

10 La tinta obtenida fue aplicada mediante pulverización sobre fragmentos de baldosa decorados con un esmalte blanco crudo proporcionado por ENDEKA, depositándose una cantidad aproximada de 22 g/m². El tratamiento térmico consistió en un ciclo estándar pavimento con una temperatura máxima de 1120 °C y una permanencia de 3 minutos a dicha temperatura.

15 Se determinó la actividad y eficacia antimicrobiana mediante la norma descrita en el apartado anterior.

La actividad antimicrobiana de las baldosas se determinó siguiendo el procedimiento descrito en una norma japonesa JIS Z 2801: 2000/2006: Antimicrobial products-Test for antimicrobial activity and efficacy. Esta norma determina la actividad y eficacia antimicrobiana de productos antimicrobianos en superficies utilizando dos bacterias: *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. Estas bacterias deben cuantificarse y depositarse sobre las superficies dotadas del tratamiento antimicrobiano, así como sobre superficies de control sin dicho tratamiento, para poder conocer la reducción de la carga bacteriana existente en la superficie. Para el cálculo de la actividad biocida se aplica la siguiente fórmula:

20
$$R = [\log (B/A) - \log (C/A)]$$

donde, R es el valor de la actividad antimicrobiana, A el promedio de los recuentos de bacterias viables obtenidos tras la deposición de los microorganismos en las superficies de control (blancos), B el promedio de los recuentos de bacterias viables obtenidos tras la incubación durante 24 horas y C el promedio de los recuentos de bacterias viables obtenidos tras la incubación de las muestras tratadas con el aditivo biocida durante 24 horas.

25 Se tomaron 6 muestras de control de fragmentos de 5x5 cm de baldosas cocidas decoradas con el mismo vidriado blanco sin la aplicación de tinta y tres muestras tratadas con la tinta del mismo tamaño.

30 El ensayo determinó que el vidriado presentaba una actividad antimicrobiana importante frente a ambas bacterias, ya que según la norma JIS Z 2801 (punto 4), para que haya actividad antimicrobiana debe haber una reducción de la población inoculada al menos en 2 unidades logarítmicas. En las tablas 1 y 2 se muestran los resultados de la actividad antimicrobiana frente a *E. Coli* y *S. Aureus* respectivamente, observándose en ambas una disminución de colonias de 4 unidades logarítmicas. El efecto antimicrobiano fue más acusado frente a *E. Coli*, por lo que probablemente se trate de un tratamiento con buena actividad frente a las bacterias Gram (-).

Tabla 1 - Resultados de la exposición de las muestras sobre el inóculo de *E. coli*.

Escherichia Coli ATCC 8739			
		Recuento (ufc/muestra)	Valor actividad antimicrobiana
Muestra control	Tiempo 0 h	$2,5 \times 10^6$	
	Tiempo 24 h (B)	$6,4 \times 10^6$	
Muestra con tinta bactericida	Tiempo 24 h (C)	$< 4,0 \times 10^2$	>4,21

Tabla 2 - Resultados de la exposición de las muestras sobre el inóculo de *S. aureus*.

<i>Staphylococcus Aureus</i> ATCC 6538			
		Recuento (ufc/muestra)	Valor antimicrobiana
Muestra control	Tiempo 0 h	$8,1 \times 10^6$	
	Tiempo 24 h (B)	$5,9 \times 10^6$	
Muestra con tinta bactericida	Tiempo 24 h (C)	$8,2 \times 10^2$	3,89

Ejemplo 2. Obtención de una tinta bactericida a partir de una tinta comercial.Preparación del nanocomposite:

5 Se llevó a cabo del modo descrito en el ejemplo práctico 1.

Preparación de la tinta:

La tinta bactericida se preparó a partir de los siguientes componentes, 378 g de tinta comercial beige suministrada por ENDEKA y 22 g del nanocomposite de plata. La mezcla se molió en un molino microbolas a 200 W durante 6 horas.

10 Ambas tintas fueron caracterizadas para obtener la distribución de tamaños de partícula. Para ello, se utilizó un equipo de difracción de láser MASTERSIZER 2000 de la firma MALVERN. Con esta técnica las partículas se consideran esféricas y el d_{90} representa el diámetro por debajo del cual se halla un 90% en volumen de las partículas totales. Se observa que el d_{90} disminuye de 200 a 186 nm de la tinta comercial a la tinta con el nanocomposite. Esto era de esperar, ya que la tinta ha sufrido una nueva molituración. También se obtuvieron los datos de la viscosidad de ambas tintas, resultando un aumento de más de 6 cP de la tinta comercial a la tinta con el nanocomposite, aunque con un valor dentro del intervalo aceptable para trabajar con la tecnología inkjet.

Tabla 3 - Distribución de tamaños de partícula y viscosidad de las tinta comercial con y sin nanocomposite.

	d_{90} (nm)	Viscosidad (cP)
Tinta comercial	200	23,12
Tinta comercial con nanocomposite	186	29,83

REIVINDICACIONES

- 5 **1. Un nanocomposite de plata para tinta de piezas cerámicas**, que comprende nanopartículas de plata con tamaño inferior a 100 nm dispersas y encapsuladas en una matriz que se compone de al menos un óxido, un oxihidróxido o cualquier combinación de ambos de un elemento independientemente seleccionado dentro del grupo compuesto por Si, Al, Sn, Ti, Zr, Nb, Ta, Sc, Y, La, Ce y Zn.
- 10 **2. El nanocomposite de plata según la reivindicación anterior, donde el óxido y/o oxihidróxido es independientemente seleccionado entre Si, Al y Sn.**
- 15 **3. El nanocomposite de plata según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta un contenido en plata comprendido entre 1% y 30% en peso total del nanocomposite, incluidos ambos límites.**
- 20 **4. El nanocomposite de plata según la reivindicación anterior, que presenta un contenido en plata comprendido entre 10% y el 20% en peso total del nanocomposite, incluidos ambos límites.**
- 25 **5. El nanocomposite de plata según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 micras y 10 micras, incluidos ambos límites.**
- 30 **6. El nanocomposite de plata según la reivindicación anterior, que presenta un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 micras y 1 micra, incluidos ambos límites.**
- 35 **7. Un método de preparación del nanocomposite de plata descrito** en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- preparar una suspensión con al menos un precursor de la plata y con al menos un óxido y/o oxihidróxido de un elemento independientemente seleccionado dentro del grupo compuesto por Si, Al, Sn, Ti, Zr, Nb, Ta, Sc, Y, La, Ce y Zn; y
 - secar la suspensión mediante un método que evite la segregación de la plata.
- 40 **8. El método según la reivindicación anterior, donde el al menos un precursor de las nanopartículas de plata es una sal de plata soluble en agua.**
- 45 **9. El método según la reivindicación anterior, donde la sal de plata soluble en agua es seleccionada dentro del grupo compuesto por AgNO_3 , AgClO_4 y AgOCCH_3 .**
- 50 **10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde la suspensión se prepara a partir del al menos un precursor de la plata y de precursores del al menos un óxido y/o oxihidróxido.**
- 55 **11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde la suspensión se seca por atomización.**
- 60 **12. El método según la reivindicación anterior, donde la atomización se realiza bajo las siguientes condiciones: temperatura de entrada de 200 °C y aspiración del 100%.**
- 65 **13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, donde el nanocomposite se calcina una vez secado.**
- 70 **14. El método según la reivindicación anterior, donde la calcinación se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 200°C y 1200°C incluidos ambos límites.**
- 75 **15. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, donde, la calcinación se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 500°C y 1100°C, incluidos ambos límites.**
- 80 **16. Una tinta bactericida multifuncional para piezas cerámicas esmaltadas** que comprende en su formulación el nanocomposite de plata descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 85 **17. La tinta según la reivindicación anterior, donde el nanocomposite de plata representa del 1% al 20% en peso del total de la tinta, incluidos ambos límites.**
- 90 **18. La tinta según la reivindicación anterior, donde el nanocomposite de plata representa del 1% al 10% en peso del total de la tinta, incluidos ambos límites.**
- 95 **19. La tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, que comprende además:**
- pigmento cerámico;
 - al menos un vehículo líquido; y
 - al menos un aditivo para ajustar las propiedades físicas de la tinta.

20. La tinta según la reivindicación anterior, donde el pigmento cerámico está presente en un porcentaje comprendido entre 10% y 60% en peso total de la tinta, incluidos ambos límites.
21. La tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 19 ó 20, donde el pigmento cerámico está presente en un porcentaje comprendido entre 30% y el 50%, incluidos ambos límites.
- 5 22. La tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, donde el pigmento cerámico es de naturaleza inorgánica.
23. La tinta según la reivindicación anterior, donde el pigmento cerámico es de tipo oxídico.
24. La tinta según la reivindicación anterior, donde el pigmento cerámico se compone de uno o más óxidos simples o de uno o más óxidos complejos.
- 10 25. La tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, donde el vehículo líquido es de tipo orgánico, acuoso o mezcla de ambos.
26. La tinta según la reivindicación anterior, donde el vehículo líquido es orgánico, y seleccionado dentro del grupo compuesto por aceites minerales, glicoles y ésteres.
- 15 27. La tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 25 ó 26, donde el vehículo líquido es orgánico, y está presente en la tinta en un porcentaje comprendido entre 1% y 90%, incluidos ambos límites.
28. La tinta según la reivindicación anterior, donde el vehículo líquido orgánico está presente en la tinta en un porcentaje comprendido entre 50% y 90%, incluidos ambos límites.
- 20 29. **Un método de decoración de piezas cerámicas esmaltadas con la tinta multifuncional** descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 28, caracterizado por que comprende depositar sobre el esmalte dicha tinta mediante la tecnología de chorro de tinta.
30. El método según la reivindicación anterior, donde la pieza cerámica está cruda antes de depositar la tinta.
31. El método según la reivindicación anterior, donde la pieza se somete a cocción mediante tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 500°C y 1200°C, incluidos ambos límites.
- 25 32. El método según la reivindicación anterior, donde la pieza se somete a cocción mediante tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 1000°C y 1200°C incluidos ambos límites.
33. **Una pieza cerámica esmaltada con actividad bactericida decorada con la tinta multifuncional** descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 28.

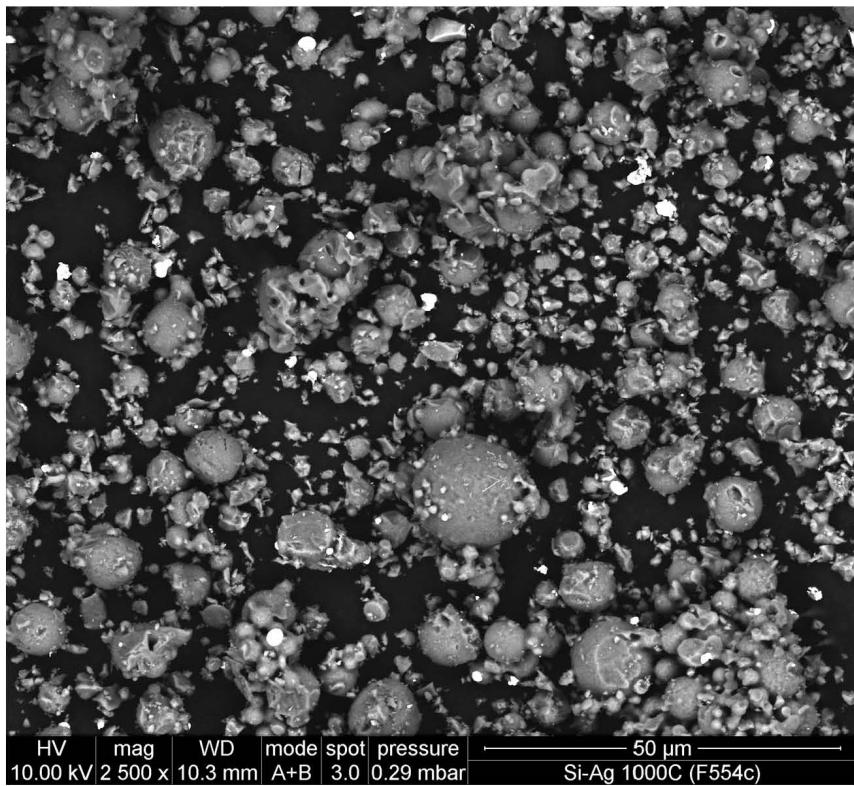


Fig. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

②1 N.º solicitud: 201230067

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 18.01.2012

③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2011152591 A1 (THERMOLON KOREA CO LTD) 08.12.2011, Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE [recuperado el 14.02.2013]; resumen WPI, resumen EPODOC, solicitud citada en el párrafo [0021] y figuras.	1-33
X	WO 2011152607 A1 (THERMOLON KOREA CO LTD) 08.12.2011, Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE [recuperado el 14.02.2013]; resumen WPI, resumen EPODOC.	1-33
X	WANG, J.X., et al., Immobilization of silver on hollow silica nanospheres and nanotubes and their antibacterial effects, Materials Chemistry and Physics, 2006, Vol.96, págs.90-97. Resumen, apartados: Experimental y conclusiones y Fig. 2.	1-15
X	KANG, B.K., et al., Preparation and characterization of silver nanoparticles embedded in silica sol particles, Bull.Korean Chem.Soc., 2011, Vol.32, págs.3707-3711. Resumen, apartados: Experimental y conclusiones.	1-15
X	WO 2011093731 A1 (INSTYTUT CHEMI PRZEMYSLOWEJ IM.) 04.08.2011	1-15
A	WO 2008122131 A1 (PERLEN CONVERTING AG et al.) 16.10.2008	1-33
A	WO 2011037523 A1 (SMALL PARTICLE TECHNOLOGY GBG AB) 31.03.2011	1-33
A	US 2009148484 A1 (LIN, J.J., et al.) 11.06.2009	1-33
A	US 2009149426 A1 (LEE,J.M., et al.) 11.06.2006	1-33
A	US 2008026207 A1 (FINK-PETRI, A., et al.) 31.01.2008	1-33
A	ES 2367387 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 16.04.2010	1-33

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 21.02.2013	Examinador M. M. García Poza	Página 1/4
--	---------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B82Y40/00 (2011.01)**C09D5/14** (2006.01)**A01N25/28** (2006.01)

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

B82Y, C09D, A01N

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

INVENES, EPODOC, WPI, HCAPLUS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.02.2013

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

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-33

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-33

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	WO 2011152591 A1 (THERMOLON KOREA CO LTD). Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE [recuperado el 14.02.2013].	08.12.2011
D02	WO 2011152607 A1 (THERMOLON KOREA CO LTD). Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE [recuperado el 14.02.2013].	08.12.2011
D03	WANG, J.X., et al., Immobilization of silver on hollow silica nanospheres and nanotubes and their antibacterial effects, Materials Chemistry and Physics, 2006, Vol.96, págs.90-97.	
D04	KANG, B.K., et al., Preparation and characterization of silver nanoparticles embedded in silica sol particles, Bull.Korean Chem.Soc., 2011, Vol.32, págs.3707-3711.	
D05	WO 2011093731 A1 (INSTYTUT CHEMI PRZEMYSLOWEJ IM.)	04.08.2011

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 un nanocomposite de plata, su método de preparación, la tinta obtenida a partir de dicho nanocomposite, el procedimiento de decoración de una pieza cerámica, utilizando la tinta mencionada, y la pieza cerámica obtenida.

El documento D01 divulga nanocomposites de nanopartículas de plata (<50 nm) dispersas y encapsuladas en una matriz de nanopartículas de sílice (1-30 micrómetros). Estos nanocomposites se preparan a partir de soluciones que contienen sílice y nitrato de plata. Estos nanocomposites tienen efecto bactericida y se utilizan en la fabricación de tintas o pinturas para recubrir materiales cerámicos. Para ello, se prepara una composición que comprende, además de los nanocomposites, un disolvente orgánico (elegido de propilenglicol, acetato de metil éter, butilcarbitol, acetato de butilo y acetato de etilo) y agentes dispersantes (resumen WPI, resumen EPODOC, solicitud citada en el párrafo [0021] y figs.).

A la vista de la información divulgada en D01, se considera que el nanocomposite de la invención, según se recoge en la reivindicación 1, su procedimiento de preparación, según se recoge en la reivindicación 7, la tinta que incluye el composite, según se recoge en la reivindicación 16, y la pieza decorada con la tinta, según se recoge en la reivindicación 33, carecen de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Con respecto a las reivindicaciones dependientes de éstas (2-6, 8-15 y 17-32) también se encuentran divulgadas en este documento o son meras variaciones del procedimiento ampliamente conocidas por el experto en la materia. Por lo tanto, se considera que estas reivindicaciones carecen de novedad y de actividad inventiva (Arts.6.1 y 8.1 LP).

El objeto de la invención también se encuentra divulgado parcialmente en los siguientes documentos:

El documento D02 es como D01 siendo el disolvente agua.

El documento D03 divulga nanocomposites de nanopartículas de plata (5-11 nm) dispersas y encapsuladas en una matriz de nanopartículas de sílice (1-30 micrómetros). Estos nanocomposites se preparan a partir de soluciones que contienen las partículas de sílice y nitrato de biaminaplatina (obtenido a partir de nitrato de plata y amoniaco). Una vez obtenidas las partículas, se secan al vacío y se calcinan (apartado Experimental y Fig.2). Variando las condiciones de preparación se obtienen nanocomposites con diferentes cargas de nanopartículas de plata. Estos nanocomposites tienen efecto bactericida (resumen y conclusiones).

El documento D04 divulga nanocomposites de nanopartículas de plata (20-80 nm) dispersas y encapsuladas en una matriz de nanopartículas de sílice. Estos nanocomposites se preparan a partir de soluciones que contienen un precursor de sílice y nitrato de plata (apartado Experimental). Estos nanocomposites tienen efecto bactericida y se pueden utilizar para preparar composiciones de recubrimiento.

El documento D05 divulga nanocomposites (200 nm) de nanopartículas de plata (20-80 nm) dispersas y encapsuladas en una matriz de nanopartículas de sílice. Estos nanocomposites se preparan a partir de soluciones que contienen un precursor de sílice y nitrato de plata (apartado Experimental). Estos nanocomposites tienen efecto bactericida y se pueden utilizar para preparar pinturas y lacas, entre otros.

A la vista de la información divulgada en estos documentos, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 15, referidas al composite y a su método de fabricación, carecen de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).