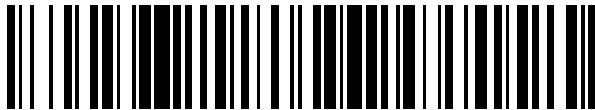


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 438 443**

(21) Número de solicitud: 201231087

(51) Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)
C03C 17/00 (2006.01)
C04B 41/81 (2006.01)
B44D 5/00 (2006.01)
C23C 18/02 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN

B1

(22) Fecha de presentación:

11.07.2012

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

16.01.2014

Fecha de la concesión:

16.10.2014

(45) Fecha de publicación de la concesión:

23.10.2014

(73) Titular/es:

ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE LAS INDUSTRIAS CERÁMICAS A.I.C.E. (100.0%) CAMPUS UNIVERSITARIO - CTRA. DE BORRIOL, KM. 0,7 12004 CASTELLÓN DE LA PLANA (Castellón) ES

(72) Inventor/es:

PALACIOS TEJERO, María Dolores; MESTRE BELTRÁN, Sergio; AMORÓS ALBARO, José Luis y BLASCO ROCA, Encarnación

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE DECORACIÓN DE UNA SUPERFICIE VÍTREA DE UN SUSTRATO MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE UN AEROSOL**

(57) Resumen:

Procedimiento de decoración de una superficie vítreos de un sustrato mediante descomposición térmica de un aerosol.

La presente invención se refiere a un procedimiento para decorar al menos una superficie vítreos de un sustrato mediante descomposición térmica de un aerosol que comprende al menos la etapa de aplicar en forma de aerosol una composición seleccionada entre una disolución o una dispersión coloidal que comprende al menos un precursor del material a depositar sobre la superficie del sustrato, la cual se encuentra a una temperatura comprendida entre 200°C y 800°C. La aplicación del aerosol puede realizarse una o varias veces sobre la superficie, y con la misma o con diferentes composiciones específicas para conseguir un cambio en las propiedades y apariencia de dicha superficie. Asimismo, la presente solicitud se refiere a un sustrato decorado obtenible mediante el procedimiento en cuestión, así como al aerosol decorativo de superficies vítreas de sustratos de naturaleza cerámica o vítreos empleado en dicho método.

DESCRIPCIÓN**PROCEDIMIENTO DE DECORACIÓN DE UNA SUPERFICIE VÍTREA DE UN SUSTRATO MEDIANTE
DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE UN AEROSOL**

5

Campo de la invención

10 La presente invención se engloba en el área de la producción y fabricación de materiales que presentan superficies vítreas (baldosas y tejas cerámicas, láminas de vidrio o similares), como puede ser la Industria cerámica o del vidrio, concretamente en el campo de aplicación de recubrimientos o capas finas sobre dichas superficies vítreas, con objeto de modificar sus propiedades físicas y/o químicas con fines decorativos.

Estado de la técnica

15 Las aplicaciones superficiales de un material sobre un sustrato de naturaleza diferente se realizan mediante técnicas muy diversas como la deposición química en fase vapor (CVD), la deposición física en fase vapor (PVD), el recubrimiento por plasma, diversas técnicas electroquímicas, etc. Con estas técnicas se consigue la formación de capas delgadas de dichos materiales, orientadas a una mejora de las propiedades superficiales del sustrato, que puede ser metálico, polimérico, cerámico, vítreo, etc. La mayoría de estas técnicas requieren una instalación específica, muy costosa y que no se integra fácilmente en las plantas de fabricación de baldosas cerámicas u objetos de vidrio, entre otros ejemplos aplicados a la Industria.

20 25 La técnica de descomposición térmica de un aerosol sobre un sustrato, conocida también como *Spray Pyrolysis*, se utiliza en la actualidad, junto con otros métodos, en la formación de capas delgadas de materiales. Mediante la técnica de *spray pyrolysis* se ha desarrollado la formación de capas para dispositivos fotovoltaicos (US 4,338,362 A, CA 1,160,515 A1) o la obtención de capas de óxido de cinc formadas por nanofibras (US 2008/280058 A1). Sin embargo, ninguna de estas aplicaciones, basadas en la técnica *spray pyrolysis* o pulverización sobre un sustrato caliente, está desarrollada para la decoración de superficies vítreas (baldosas cerámicas, láminas de vidrio, etc.). Con este objetivo pero con una técnica significativamente diferente se ha descrito la decoración de objetos cerámicos y de vidrio mediante pulverización de pigmentos sobre su superficie y fijación de los mismos mediante láser (GR 1003732).

30 35 En contraposición, el aspecto más novedoso de la presente invención es la posibilidad de obtener cambios notables en el aspecto y las propiedades de las superficies vítreas (baldosas cerámicas, láminas de vidrio, etc.) empleando una mínima cantidad de materia prima en un procedimiento nunca antes empleado para ello, dotando a la pieza de un valor añadido muy importante, y sin alterar en gran medida el proceso productivo.

40 45 En vista de lo anterior, puede afirmarse que en la actualidad no se tiene conocimiento de la existencia de un proceso de decoración de superficies vítreas como el descrito en esta memoria. La justificación viene dada por la demanda de superficies vítreas (baldosas cerámicas, láminas de vidrio, etc.), con mejoras en determinadas propiedades como el brillo, que presenten efectos especiales de tipo metalizado, irisado o tornasolado, con o sin modificación del color, así como nuevos efectos estéticos. Todo ello modificando en la menor medida posible el proceso de fabricación de los objetos (monococción en el caso de las baldosas, flotado en el caso del vidrio plano), para facilitar la implantación de las nuevas tecnologías en las plantas ya existentes.

Descripción general de la invención

50 La presente invención se refiere, en un primer objeto, a un procedimiento para decorar al menos una superficie vítrea de un sustrato, mediante descomposición térmica de un aerosol que es aplicado por pulverización sobre dicha superficie, la cual ha adquirido previamente la temperatura adecuada para la descomposición del aerosol. Por este procedimiento se forma una capa sobre la superficie vítreo, que modifica su aspecto y por tanto le confiere nuevas características estéticas, como son un cambio notable del brillo y/o del color.

55 Por superficie vítreo se entiende un vidrio o una superficie con propiedades similares a las del vidrio (transparencia, dureza, fragilidad, brillo y porosidad escasa o nula).

Normalmente, el sustrato es de naturaleza vítreo o cerámica con propiedades vítreas en su superficie.

60 Concretamente, el procedimiento para decorar al menos una superficie vítreo de un sustrato mediante descomposición térmica de un aerosol comprende al menos la etapa de aplicar en forma de aerosol una composición seleccionada entre una disolución o una dispersión coloidal que comprende al menos un precursor del material a depositar sobre la superficie del sustrato, la cual se encuentra a una temperatura adecuada para la descomposición del aerosol, es decir, comprendida entre 200°C y 800°C, incluidos ambos límites.

65 La energía térmica contenida en el sustrato evapora el disolvente, y permite las reacciones que transforman los

precursores en la sustancia que constituye la capa decorativa deseada (combustiones, descomposiciones, oxidaciones, etc.), y facilita el anclaje de la capa sobre la superficie vítreas.

5 La aportación de una capa superficial del material adecuado al sustrato permite modificar la apariencia de las superficies vítreas (color y/o brillo), obteniendo efectos decorativos que resultan difíciles, o imposibles, de conseguir con las técnicas tradicionales. Una de las ventajas más importantes de la formación de una fina película superficial, de unos cien (100) nanómetros de espesor (normalmente, entre 20 nm y 100 nm), es que se reduce considerablemente el volumen de productos químicos potencialmente tóxicos o contaminantes que se debe manejar en el sector cerámico. En lugar de utilizar una determinada sustancia repartida en todo el volumen del vidrio, solo se utilizaría la cantidad necesaria para la formación de la capa superficial resultado de la aplicación, lo que representaría un porcentaje muy pequeño en comparación con los métodos tradicionales. Esto supondría una reducción en el consumo de materias primas y un ahorro económico.

10 15 En definitiva, el procedimiento descrito permite la aplicación de capas decorativas sobre superficies vítreas de una forma rápida y económica, que abre un amplio abanico de posibilidades decorativas, gracias a los cambios en el aspecto de la superficie decorada (color, brillo, textura, etc.).

20 25 Asimismo, un segundo objeto de la presente invención es el sustrato decorado obtenible mediante el procedimiento descrito, caracterizado por que comprende una superficie decorativa compuesta por la variación de las propiedades de brillo y color de la pieza original.

30 Un tercer objeto está constituido por el aerosol decorativo con la que se trata la superficie vítreas del sustrato, y que comprende una disolución o dispersión coloidal que contiene los precursores de un material decorativo a depositar en dicha superficie, transformada en aerosol por medio de un gas.

25 Descripción detallada de la invención

35 En esencia, el procedimiento de decoración de superficies vítreas de sustratos como son baldosas cerámicas, tejas o vidrios, mediante la técnica de descomposición térmica de un aerosol o *spray pyrolysis* comprende la aplicación de una disolución o dispersión coloidal que contiene uno o varios precursores del material a depositar, transformada en aerosol por medio de un gas, sobre la superficie vítreas del sustrato caliente. Dicha composición en forma de disolución o dispersión coloidal se transforma en aerosol mediante un gas por medio de métodos convencionales conocidos.

40 45 Bajo el término “baldosas cerámicas” se incluyen aquellas piezas que, fabricadas en cerámica, se utilizan para recubrir suelos y paredes, independientemente de su forma, tamaño y que estén formadas por una fracción importante de fase vítreas, o siendo de naturaleza mayoritariamente cristalina estén recubiertas de un esmalte de naturaleza mayoritariamente vítreas.

50 55 Dicha composición seleccionada entre una disolución o una dispersión coloidal comprende preferentemente como precursor o precursores uno o varios compuestos metálicos, que son más preferentemente seleccionados dentro del grupo que consiste en compuestos de tipo nitrato, acetato, alcóxido y óxido, que contienen uno o varios metales pertenecientes a los siguientes grupos de la tabla periódica:

60 65 - Metales de transición, como titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio y estaño;
- Metales nobles, como oro, plata o platino; y
- Metales del grupo de los lantánidos, como cerio, praseodimio o neodimio.

70 75 Se afirma así que los compuestos metálicos precursores contenidos en la composición del aerosol a aplicar contienen al menos preferentemente uno de los siguientes elementos: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Ce, Pr, Nd, Ag, Au, Pt.

80 85 En un caso particular de la invención, las dispersiones precursores se preparan preferentemente mediante síntesis sol-gel, más preferentemente a partir de uno o más compuestos de tipo acetato, hidróxido, nitrato o alcóxido, de los mismos metales empleados en las disoluciones y descritos anteriormente.

90 Los compuestos metálicos están preferentemente disueltos o dispersados en un medio acuoso, alcohólico o acuoso-alcohólico, de tal forma que la composición de precursores es una disolución o una dispersión coloidal acuosa, alcohólica o acuoso-alcohólica. Los disolventes utilizados en la preparación de las disoluciones o dispersiones son agua, alcoholes (metanol, etanol, propanol, isopropanol u otros similares miscibles con agua), o mezclas de ambos.

95 100 En una realización preferida, el aerosol es de una disolución acuosa de uno o varios de los compuestos indicados. En otra realización preferida, el aerosol es de una disolución compuesta por agua y alcohol miscible en agua de uno o varios de los compuestos indicados. En otra realización preferida, el aerosol es de una

- dispersión coloidal acuosa, alcohólica o mixta alcohólica-acuosa de uno o varios de los compuestos indicados.
- Las concentraciones de los compuestos utilizados como materia prima de las disoluciones o dispersiones están entre 0.1 M y 10 M, incluidos ambos límites, dependiendo de la naturaleza del material y de las propiedades de solubilidad de este en el disolvente o mezclas de disolventes utilizadas. Más preferentemente, la concentración está comprendida entre 0.4 M y 6 M, incluidos ambos límites.
- Preferentemente, las concentraciones utilizadas de nitrato de cobre en una disolución acuosa de este material están entre 0.1 y 11 M incluidos ambos límites, siendo las más preferidas entre 0.6 y 2 M. En el caso de una disolución acuosa de cobalto se utilizan preferentemente concentraciones entre 0.1 y 6 M, siendo las más preferidas entre 0.4 y 2.4 M.
- Preferentemente, la temperatura a la que se encuentran el sustrato y su superficie está comprendida entre 300°C y 600°C, incluidos ambos límites. Esta temperatura es especialmente preferible en el caso de los vidrios. En este sentido, cabe indicar que dicha temperatura variará dependiendo del sustrato utilizado, del precursor y de las propiedades que se exijan a la capa aplicada. Por tanto, estos factores deben tenerse en cuenta para identificar la temperatura más adecuada en cada caso concreto.
- El procedimiento decorativo objeto de interés puede comprender adicionalmente una etapa previa de acondicionamiento del sustrato y su superficie a la aplicación del aerosol, es decir para alcanzar una temperatura comprendida entre 200°C y 800°C que los haga adecuados para la descomposición térmica del aerosol. Este acondicionamiento puede realizarse de dos maneras diferentes:
- Calentar el sustrato mediante una fuente de calor externa, hasta alcanzar la temperatura indicada para proceder con la aplicación del aerosol. Dicha fuente puede ser cualquiera conocida en el campo, como resistencias eléctricas, lámparas de infrarrojos, quemadores, etc.
 - Aprovechar, durante el proceso de fabricación del sustrato la energía térmica contenida en el mismo durante su enfriamiento. Más concretamente, es posible aprovechar el tramo de enfriamiento que tiene lugar en los hornos industriales. En este caso, el procedimiento de decoración se puede acoplar con el de la fabricación de los propios sustratos (baldosas cerámicas o láminas de vidrio).
- La aplicación en aerosol de la disolución o dispersión puede realizarse una o varias veces sobre la misma superficie del sustrato, calentando o no de nuevo el sustrato entre las sucesivas aplicaciones. En el caso de aplicaciones sucesivas, la composición de la disolución o dispersión puede mantenerse constante para obtener un mayor espesor de la capa aplicada, o ser distinta en cada aplicación, para combinar los efectos de diferentes materiales.
- El aerosol se aplica sobre la superficie vítrea en una cantidad comprendida entre 10 y 100 g/m², incluidos ambos límites, para formar una capa de espesor comprendido entre 20 y 100 nm, incluidos ambos límites.
- En lo que respecta al sustrato decorado obtenible mediante el procedimiento descrito, éste se define preferentemente por la modificación de las propiedades de brillo y color.
- El aerosol decorativo con el que se trata la superficie vítrea del sustrato, y que comprende una disolución o dispersión coloidal que contiene los precursores del material decorativo a depositar en dicha superficie, comprende preferentemente como precursores uno o varios compuestos metálicos, que son más preferentemente seleccionados dentro del grupo que consiste en compuestos de tipo nitrato, acetato, alcóxido y óxido, que contienen uno o varios metales pertenecientes a los siguientes grupos de la tabla periódica:
- Metales de transición, como titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio y estaño;
 - Metales nobles, como oro, plata o platino; y
 - Metales del grupo de los lantánidos, como cerio, praseodimio o neodimio.
- Se afirma así que los compuestos metálicos precursores contenidos en la composición del aerosol a aplicar contienen al menos preferentemente uno de los siguientes elementos: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Ce, Pr, Nd, Ag, Au, Pt.
- Los compuestos metálicos están preferentemente disueltos o dispersados en un medio acuoso, alcohólico o acuoso-alcohólico, de tal forma que la composición de precursores es una disolución o una dispersión coloidal acuosa, alcohólica o acuoso-alcohólica. Los disolventes utilizados en la preparación de las disoluciones o dispersiones son agua, alcoholes (metanol, etanol, propanol, isopropanol u otros similares miscibles con agua), o mezclas de ambos.
- En consonancia con lo descrito para el procedimiento objeto de interés, el aerosol decorativo presenta preferentemente en su formulación una concentración del compuesto metálico comprendida entre 0,1 M y 10 M,

incluidos ambos límites.

Descripción de las figuras

- 5 **Figura 1.** Superficie de la capa obtenida en el Ejemplo de aplicación 2 (MEB, señal de electrones secundarios).
- Figura 2. Sección transversal por fractura fresca de la capa obtenida en el Ejemplo de aplicación 2 (MEB, señal de electrones secundarios).

10 **Ejemplos**

A continuación se especifican los detalles del procedimiento de decoración de superficies vítreas objeto de la presente invención, y se analizan las propiedades de los materiales obtenidos.

15 **Ejemplo 1:** Aplicación de un aerosol que comprende un compuesto precursor de cerio sobre una baldosa industrial de revestimiento, decorada con un vidriado blanco brillante, para conseguir un incremento de brillo.

A escala de laboratorio se ha trabajado con un prototipo sencillo que ha consistido en la modificación de un pequeño horno eléctrico, cuyas dimensiones aproximadas eran 35x20 cm y que poseía la característica de abrirse en dos secciones, superior e inferior, por medio de una bisagra. La modificación consistió en la protección con placas de refractario de las resistencias inferiores y superiores de forma que no se dañaran al aplicar el precursor líquido. El horno estaba revestido por un aislante térmico por los laterales interiores para evitar la pérdida de calor. Tanto los aislantes como las placas de refractario pueden sustituirse cuando sea necesario. Debajo del refractario inferior se sitúa un termopar, y sobresaliendo del superior otro que queda muy cercano al sustrato que se coloca en la cavidad del horno. De este modo es posible conocer la temperatura inferior y superior del sustrato. El horno empleado permite trabajar con sustratos cuyas dimensiones no superen los 10x8 cm, aunque el proceso es fácilmente escalable a tamaños superiores.

30 La aplicación de la capa o las capas decorativas se realizó introduciendo un sustrato en el horno a temperatura ambiente, manteniéndolo dentro del horno durante el calentamiento hasta la temperatura de aplicación deseada (entre 200°C y 800°C de acuerdo con la invención). Tras el tiempo de permanencia a la temperatura de aplicación establecido previamente, el horno se abre en dos partes por medio de la bisagra, dejando accesible la superficie del sustrato, sobre la que se pulveriza la disolución/dispersión de precursores. Tras la aplicación, la pieza se puede extraer del horno para que se enfríe rápidamente, o se puede cerrar el horno y programar el enfriamiento deseado.

40 Un fragmento rectangular de una baldosa cerámica (dimensiones 10x8 cm) se alojó en el horno de laboratorio, y se programó un calentamiento hasta 550°C. 0.5 mL de una disolución acuosa 0.36 M de Ce(NO₃)₆(NH₄)₂ se pulverizó sobre el fragmento de baldosa cerámica. Tras la aplicación, el fragmento se extrajo del horno y se enfrió a temperatura ambiente. Tras el enfriamiento se constató un aumento considerable del brillo medido a un ángulo de 60° (β_{60°). Concretamente, la superficie del vidriado blanco original poseía un valor medio $\beta_{60^\circ} = 92.2\%$, y en la superficie aplicada dicho parámetro prácticamente se duplicó ($\beta_{60^\circ} = 185.2\%$). El color blanco del vidriado se modificó ligeramente, en el sentido que adquirió una ligera amarillez, característica de compuestos de cerio.

45 **Ejemplo 2:** Aplicación de un aerosol que comprende un compuesto precursor de cobre sobre una baldosa industrial de revestimiento, decorada con un vidriado blanco brillante, para conseguir un cambio de color junto con un incremento del brillo.

50 Un fragmento rectangular de la baldosa (dimensiones 10x8 cm), se alojó en el horno de laboratorio, y se programó un calentamiento hasta 550 °C. 1.0 mL de una disolución acuosa 1.6 M de Cu(NO₃)₂·3H₂O se pulverizó sobre el fragmento de baldosa cerámica. Tras la aplicación, el fragmento se extrajo del horno y se enfrió a temperatura ambiente. El aspecto superficial de la pieza sufrió un cambio acusado de color, de blanco a marrón dorado oscuro, así como un aumento del brillo apreciable a simple vista.

55 Los valores de las coordenadas cromáticas CIELab de la pieza aplicada fueron L* = 71.1; a* = 1.6 b* = 6.8 lo cual suponía una notable variación con respecto al vidriado blanco original (L* = 92.4; a* = -0.6 b* = -0.85, medidas realizadas en ambos casos con un iluminante estándar CIE D₆₅ y un observador estándar CIE 10°). El valor de brillo se incrementó desde $\beta_{60^\circ} = 92.2\%$ correspondiente al valor promedio del vidriado blanco original hasta $\beta_{60^\circ} = 312.4\%$, en la muestra que recibió la aplicación de la disolución cúprica.

60 La superficie de la pieza obtenida tras la aplicación fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido. La Figura 1 muestra una micrografía de la superficie a 100000 aumentos, en la que se observa la aparición de una microestructura formada por nanopartículas redondeadas con un diámetro medio entre 20 y 30 nm. La Figura 2 muestra una sección transversal de la pieza aplicada, en la que se observa una capa de unos 100 nm a 130 nm de espesor de un material diferente al vidriado, como resultado de la aplicación de la disolución cúprica.

Ejemplo 3: Aplicación de un aerosol que comprende un compuesto precursor de cobalto sobre una baldosa industrial de revestimiento, decorada con un vidriado blanco mate, para conseguir un aspecto metalizado.

- 5 Un fragmento rectangular de la baldosa (dimensiones 10x8 cm), se alojó en el horno de laboratorio, y se programó un calentamiento hasta 500 °C. 1.0 mL de una disolución acuosa 0.69 M de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se pulverizó sobre el fragmento de baldosa cerámica. Tras la aplicación la pieza fue sacada del horno y se enfrió a temperatura ambiente. El aspecto superficial de la pieza sufrió un cambio acusado de color y de brillo, ofreciendo un acabado de color marrón de tipo metalizado.
- 10 Debido al aspecto metalizado de la pieza, esta se evaluó con un gonioespectrofotómetro, obteniéndose los valores de las coordenadas cromáticas L^* , a^* y b^* a cuatro ángulos distintos (25° , 45° , 90° y 110°). Esto permitió identificar diferencias notables entre las coordenadas obtenidas para cada ángulo, situación típica en una superficie de aspecto metalizado. En la literatura se ha descrito un índice que permite evaluar instrumentalmente el aspecto “metalizado” (I_M) de los vidriados a partir de las medidas de las coordenadas cromáticas a los cuatro ángulos descritos, que no necesita una referencia externa y tampoco depende de cuál sea el ángulo donde aparezca la mayor diferencia de color (*Bol. Soc. Esp. Ceram Vidr.* 2010, 49, 311-318). Aplicando la fórmula a los datos obtenidos mediante el gonioespectrofotómetro, se obtiene un valor de $I_M = 12.9$, claramente superior al umbral de 5, a partir del cual se considera que una superficie vidriada posee el aspecto metalizado.
- 15

- 20
- Ejemplo 4:** Aplicación de un aerosol que comprende un compuesto precursor de cerio y oro sobre una baldosa industrial de revestimiento, decorada con un vidriado blanco brillante, para conseguir un cambio de color y un aumento del brillo.
- 25 Un fragmento rectangular de la baldosa (dimensiones 10x8 cm), se alojó en el horno de laboratorio, y se programó un calentamiento hasta 500 °C. 0.5 mL de una disolución acuosa 0.36 M en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$ y 0.13 mM en HAuCl_4 se pulverizó sobre el fragmento de baldosa cerámica. Tras la aplicación, la pieza fue sacada del horno y se enfrió a temperatura ambiente. El aspecto superficial de la pieza presentaba una tonalidad azul grisácea no homogénea (por ello no fue posible medir el color), Así como un aumento del brillo. Concretamente, la superficie del vidriado blanco original poseía un valor medio $\beta_{60^\circ} = 92.2\%$, y en la superficie aplicada dicho parámetro alcanzó el valor $\beta_{60^\circ} = 143.0\%$.
- 30

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un procedimiento para decorar al menos una superficie vítreo de un sustrato de naturaleza vítreo o cerámica mediante descomposición térmica de un aerosol que comprende al menos la etapa de aplicar en forma de aerosol una composición seleccionada entre una disolución o una dispersión coloidal que comprende al menos un precursor de un material decorativo a depositar sobre la superficie del sustrato, la cual se encuentra a una temperatura comprendida entre 200°C y 800°C, incluidos ambos límites.
- 10 **2.** El procedimiento según la reivindicación 1, donde el sustrato es seleccionado entre una baldosa cerámica, una teja cerámica o un vidrio.
- 15 **3.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la composición seleccionada entre una disolución o una dispersión coloidal comprende como precursor al menos un compuesto metálico.
- 20 **4.** El procedimiento según la reivindicación 3, donde el compuesto metálico es seleccionado dentro del grupo que consiste en compuestos de tipo nitrato, acetato, alcóxido y óxido.
- 25 **5.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, donde el compuesto metálico contiene al menos un metal seleccionado dentro del grupo de elementos compuesto por: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Ce, Pr, Nd, Ag, Au y Pt.
- 30 **6.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la composición es una disolución o una dispersión coloidal que contiene como medio de dispersión o de disolución un medio seleccionado dentro del grupo compuesto por un medio acuoso, un medio alcohólico y un medio acuoso-alcohólico.
- 35 **7.** El procedimiento según la reivindicación 6, donde el medio alcohólico es de un alcohol miscible en agua seleccionado dentro del grupo compuesto por metanol, etanol, propanol e isopropanol.
- 40 **8.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la composición es seleccionada dentro del grupo compuesto por una disolución acuosa, una disolución compuesta por agua y alcohol miscible en agua y una dispersión coloidal acuosa, alcohólica o mixta alcohólica-acuosa.
- 45 **9.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde cuando la composición es una dispersión coloidal, ésta se prepara mediante síntesis sol-gel de los precursores del material decorativo.
- 50 **10.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el compuesto metálico está presente en la disolución en una concentración comprendida entre 0.1 M y 10 M, incluidos ambos límites.
- 55 **11.** El procedimiento según la reivindicación 10, donde el compuesto metálico está presente en la disolución en una concentración comprendida entre 0.4 M y 6 M, incluidos ambos límites.
- 60 **12.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la temperatura a la que se encuentran el sustrato y su superficie está comprendida entre 300°C y 600°C, incluidos ambos límites.
- 65 **13.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende una etapa previa de acondicionamiento del sustrato y su superficie a la aplicación del aerosol para alcanzar la temperatura comprendida entre 200°C y 800°C.
- 70 **14.** El procedimiento según la reivindicación 13, donde la etapa de acondicionamiento del sustrato y su superficie consiste en calentar dicho sustrato mediante una fuente de calor externa, hasta alcanzar la temperatura para proceder con la aplicación del aerosol.
- 75 **15.** El procedimiento según la reivindicación 13, donde la etapa de acondicionamiento del sustrato y su superficie consiste en aprovechar la energía térmica contenida en el propio sustrato durante el proceso de fabricación del mismo.
- 80 **16.** El procedimiento según la reivindicación 15, donde el aprovechamiento se realiza en la etapa de enfriamiento del sustrato durante su fabricación.
- 85 **17.** El procedimiento según la reivindicación 16, donde el aprovechamiento se realiza en un horno industrial donde se realiza la fabricación del sustrato.
- 90 **18.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde el aerosol se aplica en una cantidad comprendida entre 10 y 100 gr/m², incluidos ambos límites.
- 95 **19.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el aerosol se aplica más de una

vez sobre la superficie vítrea.

- 5 **20.** El procedimiento según la reivindicación 19, donde el aerosol presenta una composición diferente en cada aplicación o presenta la misma composición en todas las aplicaciones.
- 10 **21.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 19 ó 20, donde el sustrato se calienta antes de la segunda aplicación del aerosol.
- 15 **22.** Sustrato decorado de naturaleza cerámica o vítreo obtenible mediante el proceso descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, donde presenta una capa de decoración de un espesor entre 20 nm y 100 nm, incluidos ambos límites.
- 20 **23.** Un aerosol decorativo de superficies vítreas de sustratos de naturaleza cerámica o vítreo, que comprende una composición seleccionada entre una disolución o una dispersión coloidal que contiene al menos un precursor de un material decorativo a depositar en dicha superficie, siendo dicho precursor uno o varios compuestos metálicos seleccionados dentro del grupo que consiste en compuestos de tipo nitrato, acetato, alcóxido y óxido, que contienen uno o varios metales seleccionados dentro del grupo compuesto por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Ce, Pr, Nd, Ag, Au y Pt.
- 20 **24.** Aerosol decorativo de superficies vítreas según la reivindicación anterior, que presenta en su formulación una concentración del compuesto metálico comprendida entre 0.1 M y 10 M, incluidos ambos límites.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un procedimiento para decorar al menos una superficie vítreo de un sustrato de naturaleza vítreo o cerámica mediante descomposición térmica de un aerosol que comprende al menos la etapa de aplicar en forma de aerosol una composición seleccionada entre una disolución o una dispersión coloidal que comprende al menos un precursor de un material decorativo a depositar sobre la superficie del sustrato, la cual se encuentra a una temperatura comprendida entre 200°C y 800°C, incluidos ambos límites.
- 10 **2.** El procedimiento según la reivindicación 1, donde el sustrato es seleccionado entre una baldosa cerámica, una teja cerámica o un vidrio.
- 15 **3.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la composición seleccionada entre una disolución o una dispersión coloidal comprende como precursor al menos un compuesto metálico.
- 20 **4.** El procedimiento según la reivindicación 3, donde el compuesto metálico es seleccionado dentro del grupo que consiste en compuestos de tipo nitrato, acetato, alcóxido y óxido.
- 25 **5.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, donde el compuesto metálico contiene al menos un metal seleccionado dentro del grupo de elementos compuesto por: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Ce, Pr, Nd, Ag, Au y Pt.
- 30 **6.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la composición es una disolución o una dispersión coloidal que contiene como medio de dispersión o de disolución un medio seleccionado dentro del grupo compuesto por un medio acuoso, un medio alcohólico y un medio acuoso-alcohólico.
- 35 **7.** El procedimiento según la reivindicación 6, donde el medio alcohólico es de un alcohol miscible en agua seleccionado dentro del grupo compuesto por metanol, etanol, propanol e isopropanol.
- 40 **8.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la composición es seleccionada dentro del grupo compuesto por una disolución acuosa, una disolución compuesta por agua y alcohol miscible en agua y una dispersión coloidal acuosa, alcohólica o mixta alcohólica-acuosa.
- 45 **9.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde cuando la composición es una dispersión coloidal, ésta se prepara mediante síntesis sol-gel de los precursores del material decorativo.
- 50 **10.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el compuesto metálico está presente en la disolución en una concentración comprendida entre 0.1 M y 10 M, incluidos ambos límites.
- 55 **11.** El procedimiento según la reivindicación 10, donde el compuesto metálico está presente en la disolución en una concentración comprendida entre 0.4 M y 6 M, incluidos ambos límites.
- 60 **12.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la temperatura a la que se encuentran el sustrato y su superficie está comprendida entre 300°C y 600°C, incluidos ambos límites.
- 65 **13.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende una etapa previa de acondicionamiento del sustrato y su superficie a la aplicación del aerosol para alcanzar la temperatura comprendida entre 200°C y 800°C.
- 70 **14.** El procedimiento según la reivindicación 13, donde la etapa de acondicionamiento del sustrato y su superficie consiste en calentar dicho sustrato mediante una fuente de calor externa, hasta alcanzar la temperatura para proceder con la aplicación del aerosol.
- 75 **15.** El procedimiento según la reivindicación 13, donde la etapa de acondicionamiento del sustrato y su superficie consiste en aprovechar la energía térmica contenida en el propio sustrato durante el proceso de fabricación del mismo.
- 80 **16.** El procedimiento según la reivindicación 15, donde el aprovechamiento se realiza en la etapa de enfriamiento del sustrato durante su fabricación.
- 85 **17.** El procedimiento según la reivindicación 16, donde el aprovechamiento se realiza en un horno industrial donde se realiza la fabricación del sustrato.
- 90 **18.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde el aerosol se aplica en una cantidad comprendida entre 10 y 100 gr/m², incluidos ambos límites.
- 95 **19.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el aerosol se aplica más de una

vez sobre la superficie vítrea.

- 5 **20.** El procedimiento según la reivindicación 19, donde el aerosol presenta una composición diferente en cada aplicación o presenta la misma composición en todas las aplicaciones.
- 10 **21.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 19 ó 20, donde el sustrato se calienta antes de la segunda aplicación del aerosol.
- 15 **22.** Sustrato decorado de naturaleza cerámica o vítreo obtenible mediante el proceso descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, donde presenta una capa de decoración de un espesor entre 20 nm y 100 nm, incluidos ambos límites.
- 20 **23.** Un aerosol decorativo de superficies vítreas de sustratos de naturaleza cerámica o vítreo, que comprende una composición seleccionada entre una disolución o una dispersión coloidal que contiene al menos un precursor de un material decorativo a depositar en dicha superficie, siendo dicho precursor uno o varios compuestos metálicos seleccionados dentro del grupo que consiste en compuestos de tipo nitrato, acetato, alcóxido y óxido, que contienen uno o varios metales seleccionados dentro del grupo compuesto por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Ce, Pr, Nd, Ag, Au y Pt.
- 20 **24.** Aerosol decorativo de superficies vítreas según la reivindicación anterior, que presenta en su formulación una concentración del compuesto metálico comprendida entre 0.1 M y 10 M, incluidos ambos límites.

ES 2 438 443 B1

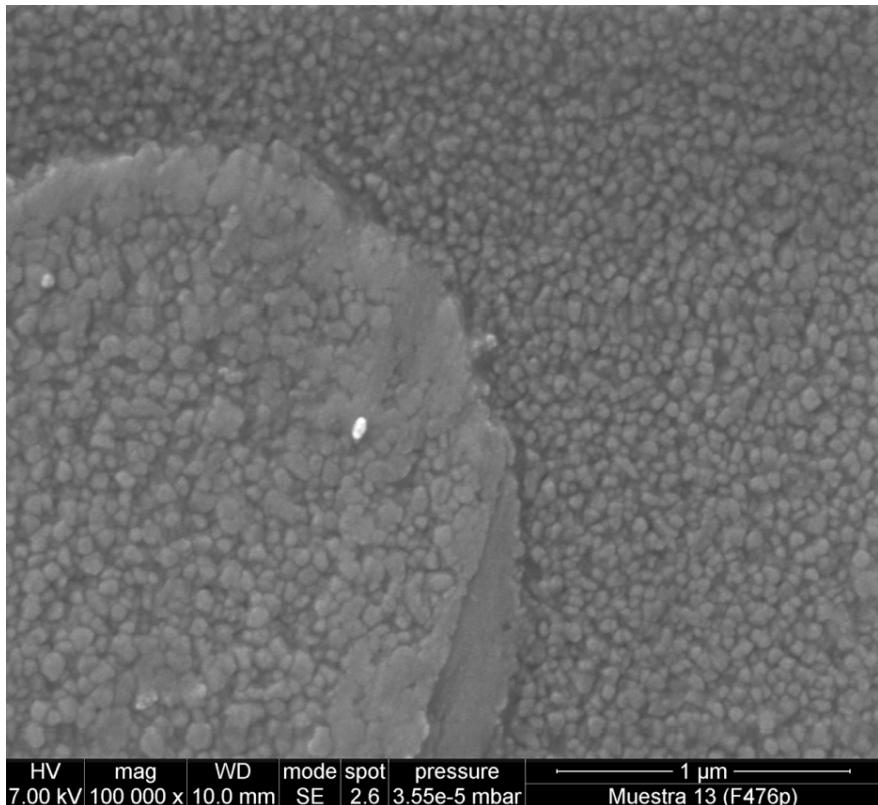


FIG. 1

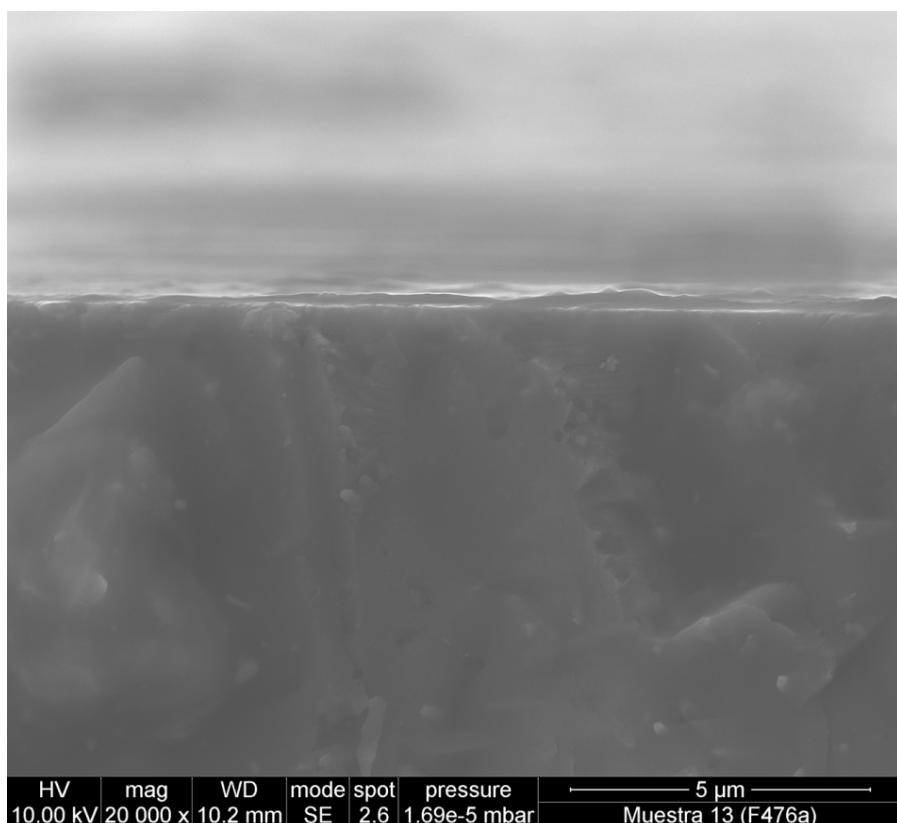


FIG. 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201231087

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 11.07.2012

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2010106370 A1 (UNIV LONDON ET AL.) 23/09/2010, páginas 2, 4, 5; Ejemplos 1, 6 y 7.	1-24
A	WO 9933760 A1 (PPG IND OHIO INC) 08/07/1999, Ejemplos.	1-24
A	US 20070190309 (AKEDO, J. ET AL.) 16/08/1997, párrafos [0010]-[0017].	1-24

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 30.05.2013	Examinador M. C. Bautista Sanz	Página 1/4
------------------------------------------------	-----------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09D5/00 (2006.01)

C03C17/00 (2006.01)

C04B41/81 (2006.01)

B44D5/00 (2006.01)

C23C18/02 (2006.01)

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

C09D, C03C, C04B, B44D, C23C

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, BD TXT

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.05.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones Reivindicaciones 1-24	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	WO 2010106370 A1 (UNIV LONDON et al.)	23.09.2010

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 procedimiento para decorar una superficie vítreas de un sustrato de naturaleza vítreas o cerámica mediante aplicación de un aerosol contenido un precursor de un material decorativo sobre el sustrato previamente calentado entre 200 y 800°C. También es objeto de la solicitud, el sustrato así decorado y el aerosol decorativo contenido el precursor.

El documento D01 divulga un método para recubrir un sustrato de vidrio disponible para vidrio de ventana de elevada superficie con el fin de darle un color determinado en función de la composición del recubrimiento y el tamaño de las nanopartículas metálicas que lo contienen. El procedimiento consiste en aplicar un recubrimiento de una composición precursora de un color determinado en forma de aerosol sobre un sustrato calentado preferentemente entre 100 y 550°C. El ejemplo 1 muestra un recubrimiento de un vidrio de ventana previamente calentado entre 330 y 370°C sobre el que se atomiza una solución precursora formada por nanopartículas de oro estabilizadas con aminobenzoato y tricloruro de monobutilestaño en etanol. Los ejemplos 6 y 7 recogen un procedimiento de recubrimiento con spray de una solución de tetraetóxido y tetraisopropóxido de titanio en proporción 1:1 con nanopartículas de plata y oro respectivamente en proporción 0,1 % peso/volumen. Los recubrimientos obtenidos tienen espesores entre 10 y 400 nm, preferiblemente entre 20 y 300 nm. En un recubrimiento multicapa el espesor de cada capa será aproximadamente entre 10 y 150 nm. Ver páginas 2, 4, 5.

Por lo tanto, a la vista de lo divulgado en el documento D01, las reivindicaciones 1-24 carecen de novedad según el artículo 6.1. de la ley 11/1986 de patentes.