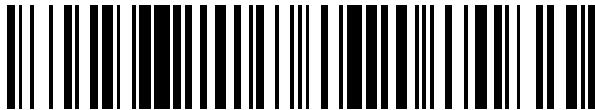


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 941 332**

(21) Número de solicitud: 202131076

(51) Int. Cl.:

C09C 1/62 (2006.01)
C04B 35/14 (2006.01)
B22F 1/054 (2012.01)
B22F 1/16 (2012.01)
B22F 9/30 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

18.11.2021

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

19.05.2023

(71) Solicitantes:

UNIVERSITAT JAUME I (100.0%)
Av. De Vicent Sos Baynat, s/n
12071 Castellón (Castellón) ES

(72) Inventor/es:

MESTRE BELTRÁN, Sergio;
ORTS TARÍ, María José;
GOSALBO NEBOT, Ana;
SANZ SOLANA, Vicente y
PALACIOS TEJERO, María Dolores

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **Procedimiento de obtención in situ de un pigmento cerámico molidurado**

(57) Resumen:

Procedimiento de obtención in situ de un pigmento cerámico molidurado. La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención in situ de un pigmento cerámico molidurado que comprende nanopartículas metálicas seleccionadas de entre Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Ir o una combinación de los mismos encapsuladas en una cápsula cerámica de sílice (SiO_2) que está basado en la síntesis por combustión de una disolución acuosa de los precursores del pigmento cerámico molidurado con una sustancia combustible o comburente y agua destilada. La presente invención es de interés para el sector de los pigmentos cerámicos, particularmente para la decoración de productos cerámicos.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención in situ de un pigmento cerámico molturado

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención in situ de un pigmento cerámico molturado que comprende nanopartículas metálicas seleccionadas de entre Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Ir o una combinación de los mismos encapsuladas en una cápsula cerámica de sílice, que está basado en la síntesis por combustión de una disolución acuosa de los precursores del pigmento cerámico molturado con una sustancia combustible o comburente y
10 agua destilada.

La presente invención es de interés para el sector de los pigmentos cerámicos, particularmente para la decoración de productos cerámicos.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La síntesis de pigmentos cerámicos a escala industrial se realiza mayoritariamente por el método cerámico tradicional, que supone la reacción entre precursores sólidos (óxidos, carbonatos, hidróxidos, etc.), a alta temperatura (900 – 1400 °C) y con ciclos térmicos
20 prolongados (8 – 24 h). El producto se suele obtener como una masa bastante sinterizada, que requiere un tratamiento de molienda energético para conseguir un polvo con la distribución de tamaño de partícula adecuado para las diferentes técnicas de decoración cerámica. Los cromóforos habituales son cationes de metales de transición (Co, Mn, Fe, Cr, etc.), que
25 pueden formar parte de la red cristalina del pigmento (caso típico de los pigmentos de la familia de las espinelas), o introducirse como dopantes en una red cristalina diferente (caso del corindón dopado con Cr o Mn para obtener pigmentos rosados). Menos frecuente es el uso de un cromóforo en forma de partícula que sea encapsulada en una matriz de elevada resistencia química para protegerla del ataque de los vidriados fundidos, aunque existen algunos casos (hematites o sulfoseleniuro de cadmio encapsulados en circón).

30 En los últimos años se han realizado intentos de aprovechar el elevado poder colorante de las nanopartículas de metales nobles (Ag y Au especialmente), como cromóforos en pigmentos encapsulados. Sin embargo, las aproximaciones realizadas suponen un laborioso proceso, ya que en primer lugar se sintetizan las nanopartículas, normalmente por métodos de química
35 dulce, en forma de una suspensión, preferentemente en medio acuoso, y luego dichas

nanopartículas se encapsulan en una matriz cerámica de alta resistencia a la temperatura y al ataque químico (SiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , etc.), por diversas técnicas, como sol-gel, secado por atomización de una suspensión de nanopartículas y precursores coloidales, etc. El resultado pueden ser pigmentos con elevado poder colorante, pero con un procesado complejo.

- 5 Por ejemplo, el documento US2008026207A1 describe la síntesis de nanopartículas de oro encapsuladas en sílice, y el uso de éstas como pigmento para decorar componentes cerámicos con destino al sector de joyería y relojería. En dicha solicitud de patente se parte de una suspensión comercial de nanopartículas de oro que se recubren con una capa de sílice
10 amorfa por un proceso sol-gel modificado. Las nanopartículas con núcleo de oro y capa de sílice son calcinadas posteriormente para obtener el pigmento propiamente dicho, y para decorar componentes cerámicos de circonia, simplemente se dispersa el pigmento en la barbotina de circonia utilizada para elaborar los componentes cerámicos.
- 15 Un método diferente y a su vez complejo porque requiere de un equipamiento costoso es el descrito en el documento ES2460574T3 que utiliza la detonación de una emulsión agua/aceite de los precursores de partículas de metal noble y de nanopartículas para obtener partículas de metal noble recubiertas de una capa de nanopartículas cerámicas. El precursor de las partículas de metal noble es una sal tipo sulfato o clorato, a la que se le añaden las
20 nanopartículas del recubrimiento y un oxidante.

Por otro lado, la síntesis por combustión de disoluciones ha demostrado ser útil para sintetizar determinados pigmentos cerámicos, principalmente del grupo de las espinelas. Por ejemplo, en el documento CN109401363A se describe la síntesis de una espinela azul de cobalto y
25 aluminio por combustión de una disolución acuosa de nitratos de cobalto y aluminio con glicina como combustible. Otro ejemplo es el documento CN104496546A que describe la síntesis del pigmento azul de vanadio y circón, por combustión de una suspensión alcohólica de sílice superfina en una disolución de nitrato de circonio, metavanadato amónico, ácido acético y etanol.

30 Por tanto, es necesario desarrollar nuevos procedimientos de síntesis de pigmentos cerámicos a escala industrial que sean simples y económicos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención *in situ* de un pigmento cerámico molido con un tamaño medio de partícula de entre 40 µm y 1 µm que comprende

- una pluralidad de nanopartículas metálicas de tamaño medio de entre 5 nm y 100 nm, donde dichas partículas metálicas se seleccionan de entre Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Ir o una combinación de los mismos, y
- una cápsula cerámica de sílice (SiO_2),

donde dichas nanopartículas metálicas están insertadas en dicha cápsula cerámica de sílice (SiO_2), y donde la relación molar entre las nanopartículas metálicas y la capsula cerámica de sílice (SiO_2) es de entre 0,01 y 0,20 en el pigmento cerámico molido.

El procedimiento de la presente invención se basa en la síntesis por combustión de una disolución acuosa de los precursores del pigmento cerámico molido (el precursor de las nanopartículas metálicas y el precursor de la cápsula cerámica de sílice (SiO_2)) con una sustancia combustible o comburente y agua destilada. Se trata de un procedimiento simple que no requiere de un equipamiento sofisticado.

El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en una única cámara de reacción, iniciándose la reacción a temperaturas moderadas y donde los tiempos de reacción están en el orden de los minutos, de entre 1 min y 30 min.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de dicho pigmento cerámico molido caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

a) preparar una disolución acuosa que comprende

- agua destilada en un porcentaje en moles de entre 45 % y 70 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa,
- un precursor acuoso de la pluralidad de nanopartículas metálicas seleccionado de entre

- una disolución acuosa de una sal que comprende un metal seleccionado de entre Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Ir o una combinación de los mismos,
- o un complejo soluble en agua de un metal seleccionado de entre Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Ir o una combinación de los mismos,

donde el precursor acuoso de la pluralidad de nanopartículas metálicas está en un porcentaje en moles de entre 0,05 % y 0,70 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa,

- un complejo precursor de la cápsula cerámica de sílice (SiO_2) soluble en agua en un

porcentaje en moles de entre 3 % y 5 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa, donde dicho complejo precursor consiste en un alcóxido de silicio y un polialcohol, donde la proporción molar entre el alcóxido de silicio y el polialcohol es de entre 1:1 y 1:5; y

- 5 • y un comburente soluble en agua en un porcentaje en moles de entre 25 % y 50 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa, donde dicho comburente se selecciona de entre un nitrato o un peróxido,

y b) calentar la disolución acuosa obtenida en la etapa (a) a una temperatura de entre 300 °C y 900 °C.

10 En la etapa (a) del procedimiento de la invención se prepara una disolución acuosa que comprende

- agua destilada en un porcentaje en moles de entre 45 % y 70 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa,
- 15 un precursor acuoso de la pluralidad de nanopartículas metálicas en un porcentaje en moles de entre 0,05 % y 0,70 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa,
- un complejo precursor de la cápsula cerámica de sílice (SiO_2) en un porcentaje en moles de entre 3 % y 5 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa,
- y un comburente soluble en agua en un porcentaje en moles de entre 25 % y 50 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa.

20 El precursor acuoso de la pluralidad de nanopartículas metálicas se selecciona de entre:

- una disolución acuosa de una sal que comprende un metal seleccionado de entre Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Ir o una combinación de los mismos, donde preferiblemente la sal es un acetato, un carbonato, un citrato, un clorato, un cloruro, un clorato, un bromuro, un ioduro, un fluoruro, un nitrato, un perclorato o un sulfato,
- 25 o un complejo soluble en agua de un metal seleccionado de entre Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Ir o una combinación de los mismos, preferentemente es
 - un acetato de Ag, Pd, Ru o Ir (para obtener nanopartículas metálicas de Ag, Pd, Ru o Ir), o
 - ácido tetracloroaúrico (para obtener nanopartículas metálicas de Au), o
 - borofluoruro de plata (para obtener nanopartículas metálicas de Ag), o
 - ácido cloroplatínico (para obtener nanopartículas metálicas de Pt).

30 35 El complejo precursor de la cápsula cerámica de sílice (SiO_2) es soluble en agua y se obtiene

a partir de un alcóxido de silicio y un polialcohol, donde la proporción molar entre el alcóxido de silicio y el polialcohol es de entre 1:1 y 1:5.

Preferentemente el alcóxido del complejo precursor de la cápsula cerámica de sílice SiO_2 se

5 selecciona de entre tetrametilortosilcato, tetraetilortosilicato o tetrapropilortosilicato.

Preferentemente el polialcohol del complejo precursor de la cápsula cerámica de sílice (SiO_2) se selecciona de entre etanodiol, 1,2 propanodiol, 1,3 butanodiol o glicerina.

10 El comburente es soluble en agua y se selecciona de entre un nitrato, por ejemplo, nitrato amónico, o un peróxido, por ejemplo, peróxido de hidrógeno.

Una vez preparada, en la etapa (a), la disolución acuosa que comprende

- agua destilada en un porcentaje en moles de entre 45 % y 70 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa,
- un precursor acuoso de la pluralidad de nanopartículas metálicas en un porcentaje en moles de entre 0,05 % y 0,70 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa,
- un complejo precursor de la cápsula cerámica de sílice (SiO_2) en un porcentaje en moles de entre 3 % y 5 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa,
- 20 • y un comburente soluble en agua en un porcentaje en moles de entre 25 % y 50 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa.

la disolución se calienta a una temperatura de entre 300 °C y 900 °C en la etapa (b), por ejemplo, en un horno, preferiblemente estabilizado a la temperatura deseada, de entre 300 °C y 900 °C.

25 Preferiblemente la disolución obtenida en la etapa (a) se calienta a una temperatura de entre 500 °C y 700 °C, en otras palabras, la temperatura de la etapa (b) es de entre 500 °C y 700 °C.

30 Al introducir la disolución de precursores en el horno previamente estabilizado a la temperatura deseada, el calor del horno provoca la evaporación súbita del agua presente y la ignición inmediata del producto deshidratado mediante la cual se forma el pigmento cerámico molturado. El pigmento así generado se encuentra en forma de masa de aspecto escamoso, suelta y fácilmente disagregable. Su molienda es sencilla puesto que dicha masa no está
35 sinterizada.

Gracias a que el pigmento cerámico molido se obtiene en forma de una masa fácilmente desgregable, el pigmento cerámico molido de la presente invención es fácilmente incorporable en barnices vitreos o esmaltes mediante su adición o incorporación (mezclado) 5 durante el procedimiento de vidriado de piezas, obteniéndose vidriados cerámicos con coloraciones intensas.

En la presente invención se entiende por "procedimiento de vidriado" al procedimiento o técnica alfareros consistentes en aplicar a las piezas cerámicas, crudas o tras su primera 10 cocción, una película o capa que, tras fundirse en un horno, toma una apariencia vitrea.

La presente invención es de interés para el sector de los pigmentos cerámicos, particularmente para la decoración de productos cerámicos tales como baldosas de pavimento, de baldosas de revestimiento, gres porcelánico, loza, porcelana, etc.

15 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los 20 siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

25 **Figura 1:** Detalle del difractograma del pigmento sintetizado (Au: oro metálico). Eje X: ángulo 2theta (º). Eje Y: número de cuentas.

Figura 1: Curva espectrofotométrica del vidriado que contenía el pigmento de nanopartículas de oro encapsuladas en sílice. Eje X: longitud de onda (nm). Eje Y: reflectancia (%).

30 **Figura 2:** Detalle del difractograma del pigmento sintetizado (Pd: paladio metálico). Eje X: ángulo 2theta (º). Eje Y: número de cuentas.

35 **Figura 3:** Curva espectrofotométrica del vidriado que contenía el pigmento de nanopartículas de paladio encapsuladas en sílice. Eje X: longitud de onda (nm). Eje Y: reflectancia (%).

EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores,

- 5 que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo nº 1: Síntesis de un pigmento rojo basado en nanopartículas de oro.

El complejo de tetraetilortosilicato y polialcohol se preparó previamente siguiendo el

- 10 procedimiento descrito en al artículo de Y. Suzuki y M. Kakihana (New water soluble and
handy silicon precursor for synthesis of $(Y,Ce,Gd)_2SiO_5$ phosphor, IUMRS-ICA 2008
Symposium "AA. Rare-Earth Related Material Processing and Functions". In IOP Conf. Series:
Materials Science and Engineering 1 (2009) 012012. doi:10.1088/1757-8981/1/1/012012). Se
partió de 50 mL de tetraetilortosilicato y 50 mL de 1,2 propanodiol (proporción molar
aproximada 1:3), que se alojaron en un Erlenmeyer dotado de tapón para evitar la
15 volatilización del TEOS (las dos sustancias son inmiscibles). A su vez el Erlenmeyer se
sumergió en un baño de aceite a 80 °C y se mantuvo en agitación durante 48 horas. Al final
del proceso se obtuvo un líquido prácticamente transparente. Se añadieron unas gotas de
HNO₃ concentrado para facilitar la dispersión, y tras una hora de agitación se obtuvo un líquido
20 transparente, que era miscible con agua sin generar separaciones de fases.

Se utilizó como precursor de las nanopartículas de oro el ácido tetracloroaúrico (HAuCl₄) y
nitrato amónico como comburente. La composición de la disolución inicial se detalla en la
25 Tabla 1, y estaba diseñada para generar un pigmento con una relación molar Au/SiO₂ igual a
0,05.

Tabla 1: Composición de la disolución inicial (en g)

Complejo TEOS-PG	HAuCl ₄	NH ₄ NO ₃	H ₂ O
87,33	1,70	80,06	25

- 30 La disolución se preparó en un agitador magnético. El líquido se vertió en un cristalizador de
vidrio de borosilicato, que se alojó en un horno eléctrico previamente estabilizado a 500 °C.
Tras 20 minutos de permanencia del cristalizador a la citada temperatura, se desconectaron
las resistencias y se dejó enfriar el horno. Cuando la temperatura fue inferior a 150 °C se

extrajo el cristalizador.

El material obtenido era de color marrón amarillento, con zonas más oscuras y rojizas. Su aspecto era escamoso, pero fácil de disgregar.

5 El pigmento se analizó por difracción de rayos X (DRX), resultando ser mayoritariamente amorfo, y sólo se detectaron reflexiones correspondientes al oro metálico (Ver Figura 1). Estos datos apuntaban a que las nanopartículas de oro estaban encapsuladas en sílice amorfa (recubiertas por sílice amorfa).

10 El pigmento se incorporó a un vidriado transparente de monococción (temperatura de maduración 1100 °C) en una proporción de 2 % de pigmento 98 % de frita industrial (porcentajes en peso). La suspensión de esmalte obtenida se aplicó a patín sobre piezas de soporte de revestimiento blanco previamente cocido. Finalmente, las piezas esmaltadas se 15 cocieron con un ciclo típico de monococción en un horno rápido de laboratorio.

20 El resultado fue un vidriado de color rosado intenso. Las coordenadas cromáticas CIELab se incluyen en la Tabla 2 (medidas realizadas con un iluminante estándar CIE D65 y un observador estándar CIE 10°), y las curvas espectrales en la Figura 2. En la Tabla 2 se incluyen los valores medios de varias piezas, así como su desviación estándar como indicio de la variabilidad.

Tabla 2: Coordenadas cromáticas del color generado por el pigmento en el vidriado transparente.

L^*	σL^*	a^*	σa^*	b^*	σb^*
52,9	0,3	19,0	0,2	12,1	0,1

Ejemplo nº 2: Síntesis de un pigmento negro basado en nanopartículas de paladio.

30 El complejo de tetraetilortosilicato y polialcohol se preparó previamente siguiendo el procedimiento descrito en el artículo de Y. Suzuki y M. Kakihana (New water soluble and handy silicon precursor for synthesis of $(Y,Ce,Gd)_2SiO_5$ phosphor, IUMRS-ICA 2008 Symposium “AA. Rare-Earth Related Material Processing and Functions”. In IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 1 (2009) 012012. doi:10.1088/1757-8981/1/1/012012). Se

partió de 50 mL de tetraetilortosilicato y 50 mL de 1,2 propanodiol (proporción molar aproximada 1:3), que se alojaron en un Erlenmeyer dotado de tapón para evitar la volatilización del TEOS (las dos sustancias son inmiscibles). A su vez el Erlenmeyer se sumergió en un baño de aceite a 80 °C y se mantuvo durante 48 horas. Al final del proceso 5 se obtuvo un líquido prácticamente transparente. Se añadieron unas gotas de HNO₃ concentrado para facilitar la dispersión, y tras una hora de agitación se obtuvo un líquido transparente, que era miscible con agua sin generar separaciones de fases.

Se utilizó como precursor de las nanopartículas de paladio una disolución de cloruro de 10 paladio (PdCl₂) con un contenido de paladio del 5 % en peso y nitrato amónico como comburente. La composición de la disolución inicial se detalla en la Tabla 3, y estaba diseñada para generar un pigmento con una relación molar Pd/SiO₂ igual a 0,05.

Tabla 3: Composición de la disolución inicial (en g)

Complejo TEOS-PG (g)	Pd(NO ₃) ₂ (dis) (mL)	NH ₄ NO ₃ (g)	H ₂ O (g)
87,33	10,64	79,66	25

La disolución se preparó en un agitador magnético. El líquido se vertió en un cristalizador de vidrio de borosilicato, que se alojó en un horno eléctrico previamente estabilizado a 500 °C. Tras 20 minutos de permanencia del cristalizador a la citada temperatura, se desconectaron 20 las resistencias y se dejó enfriar el horno. Cuando la temperatura fue inferior a 150 °C se extrajo el cristalizador.

El material obtenido poseía un color negro, con tono entre verdoso y azulado, y también era de aspecto escamoso y fácil de disgregar.

25 La caracterización por difracción de rayos X (DRX) indicó que el pigmento era mayoritariamente amorfo, pero se detectaron las reflexiones correspondientes al paladio metálico (Ver Figura 3).

30 El pigmento se incorporó a un vidriado transparente de monococción (temperatura de maduración 1100 °C) en una proporción de 2% de pigmento 98% de frita industrial. La suspensión de esmalte obtenida se aplicó a patín sobre piezas de soporte de revestimiento

blanco previamente cocido. Finalmente, las piezas esmaltadas se cocieron con un ciclo típico de monococción en un horno rápido de laboratorio.

El resultado fue un vidriado de color negro profundo, prácticamente neutro. Las coordenadas cromáticas CIELab se recogen en la Tabla 4 (medidas realizadas con un iluminante estándar CIE D65 y un observador estándar CIE 10°), y las curvas espectrales en la Figura 4. En la Tabla 4 se incluyen los valores medios de varias piezas, así como su desviación estándar como indicio de la variabilidad.

10 Tabla 4: Coordenadas cromáticas del color generado por el pigmento en el vidriado transparente.

L*	σL^*	a*	σa^*	b*	σb^*
39,1	0,1	1,4	0,1	4,1	0,1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de un pigmento cerámico molidurado con un tamaño medio de partícula de entre 40 µm y 1 µm que comprende

- 5 • una pluralidad de nanopartículas metálicas de tamaño medio de entre 5 nm y 100 nm, donde dichas nanopartículas metálicas se seleccionan de entre Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Ir o una combinación de los mismos, y
- 10 • una cápsula cerámica de sílice SiO₂, donde dichas nanopartículas metálicas están insertadas en la cápsula cerámica de sílice SiO₂, y donde la relación molar de las nanopartículas metálicas y la cápsula cerámica de sílice SiO₂ es de entre 0,01 y 0,20 en el pigmento cerámico molidurado,
- dicho procedimiento caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

a) preparar una disolución acuosa que comprende

- 15 • agua destilada en un porcentaje en moles de entre 45 % y 70 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa,
- 20 • un precursor acuoso de la pluralidad de nanopartículas metálicas seleccionado de entre
- o una disolución acuosa de una sal que comprende un metal seleccionado de entre Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Ir o una combinación de los mismos,
 - o un complejo soluble en agua de un metal seleccionado de entre Ag, Au, Pt, Pd, Ru, Ir o una combinación de los mismos,
- 25 donde el precursor acuoso de la pluralidad de nanopartículas metálicas está en un porcentaje en moles de entre 0,05 % y 0,70 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa,
- 30 • un complejo precursor de la cápsula cerámica de sílice SiO₂ soluble en agua en un porcentaje en moles de entre 3 % y 5 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa, donde dicho complejo precursor consiste en un alcóxido de silicio y un polialcohol, donde la proporción molar entre el alcóxido de silicio y el polialcohol es de entre 1:1 y 1:5; y
- 35 • y un comburente soluble en agua en un porcentaje en moles de entre 25 % y 50 % con respecto al total de moles de la disolución acuosa, donde dicho comburente se selecciona de entre un nitrato o un peróxido,

y b) calentar la disolución acuosa obtenida en la etapa (a) a una temperatura de entre 300 °C y 900 °C.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el precursor acuoso de la pluralidad de nanopartículas metálicas de la etapa a) es una disolución acuosa de una sal que comprende un metal seleccionado de entre Ag, Au, Pd, Pt, Ru, Ir o una combinación de los mismos y se
5 selecciona de entre un acetato, un carbonato, un citrato, un clorato, un cloruro, un clorato, un bromuro, un ioduro, un fluoruro, un nitrato, un perclorato o un sulfato.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, donde las nanopartículas son de Ag, Pd, Ru o Ir y el complejo soluble en agua de la etapa a) es un acetato de Ag, Pd, Ru o Ir,
10 respectivamente.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, donde las nanopartículas son de Au y el complejo soluble en agua de la etapa a) es ácido tetracloroaúrico.
- 15 5. El procedimiento según la reivindicación 1, donde las nanopartículas son de Ag y el complejo soluble en agua de la etapa a) es borofluoruro de plata.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, donde las nanopartículas son de Pt y el complejo soluble en agua de la etapa a) es ácido cloroplatínico.
- 20 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el alcóxido del complejo precursor de la cápsula cerámica de sílice SiO₂ se selecciona de entre tetrametilortosilcato, tetraetilortosilicato o tetrapropilortosilicato.
- 25 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el polialcohol del complejo precursor de la cápsula cerámica de sílice SiO₂ se selecciona de entre etanodiol, 1,2 propanodiol, 1,3 butanodiol o glicerina.
- 30 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la temperatura de la etapa (b) es de entre 500 °C y 700 °C.

Figura 1

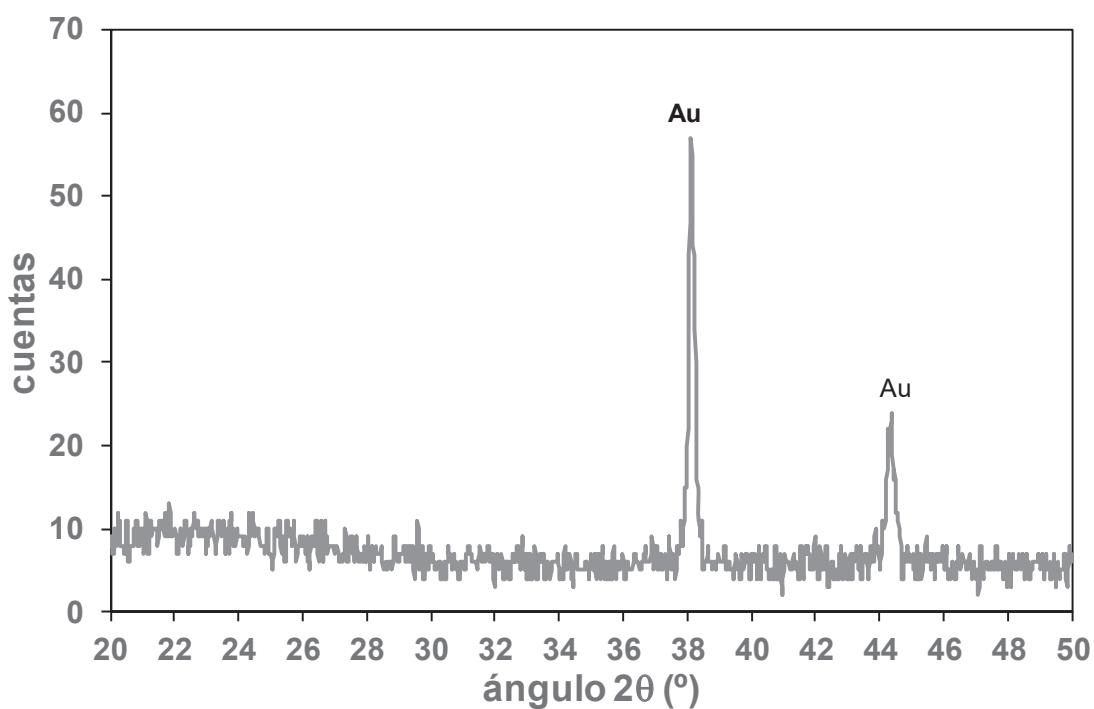
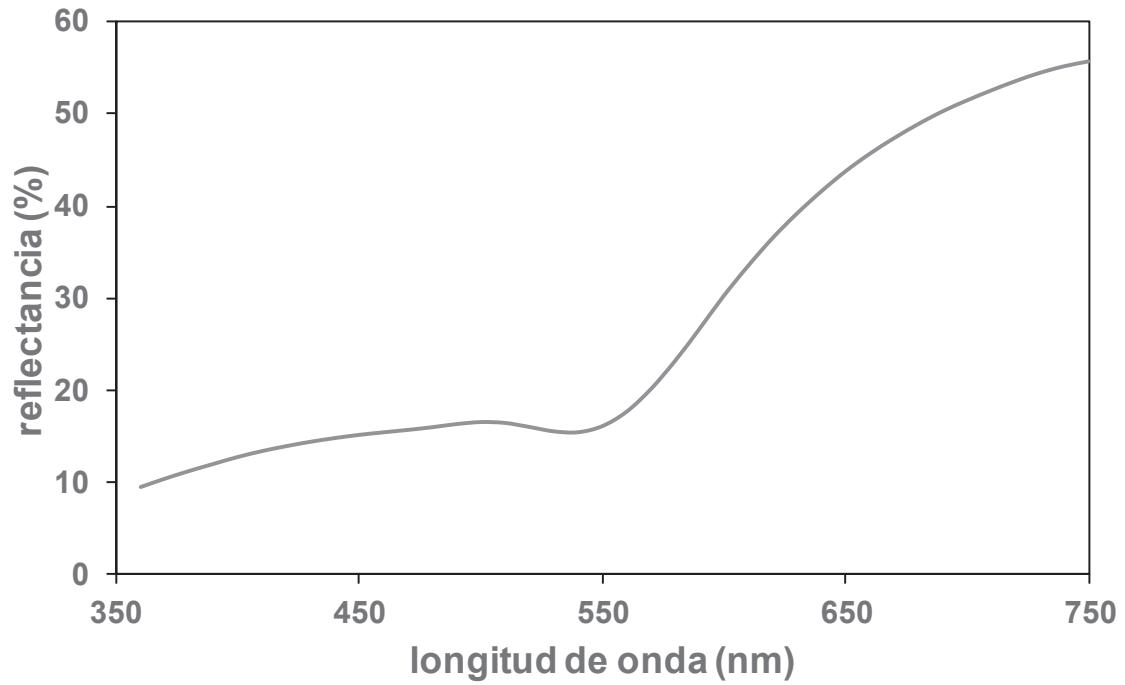


Figura 2



ES 2 941 332 A1

Figura 3

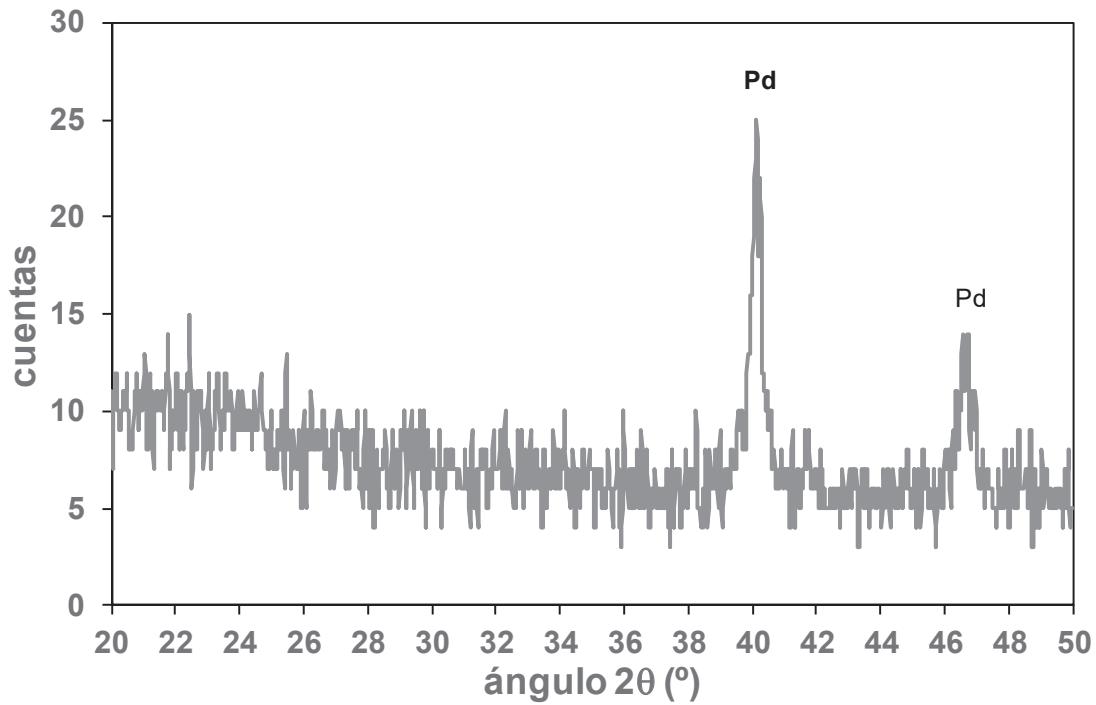
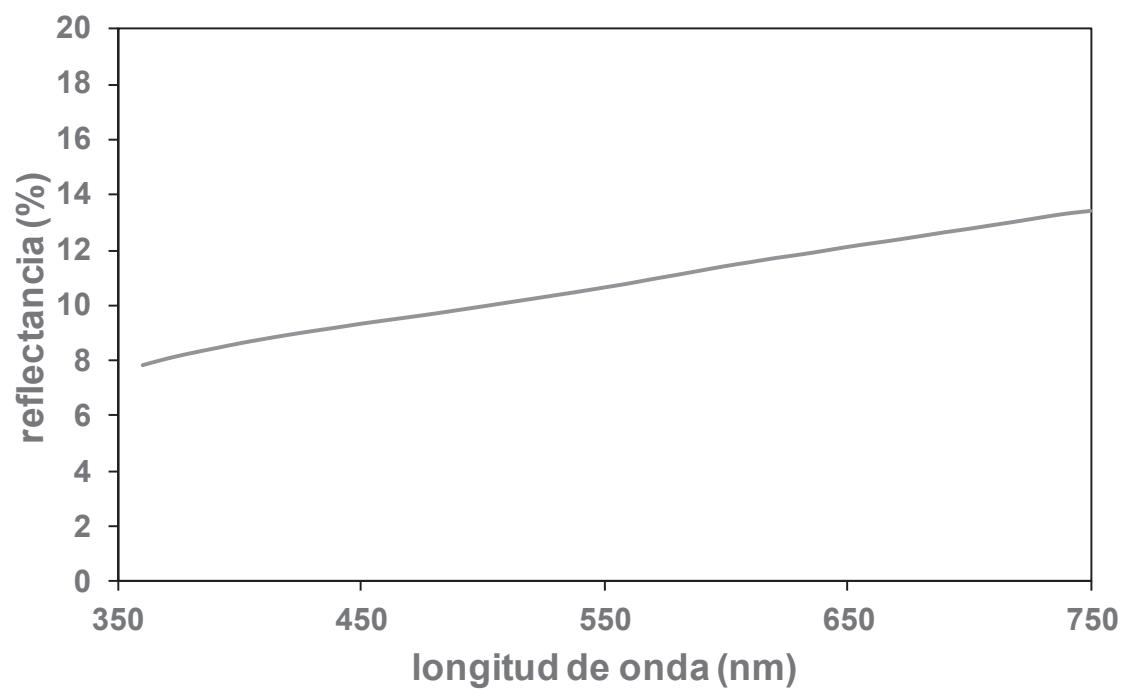


Figura 4





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202131076

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 18.11.2021

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 2369022 A1 (NEOLIA SAS, CARTIER INT AG) 28/09/2011, ejemplo 1.	1-9
A	WO 2017169905 A1 (NORITAKE CO LTD) 05/10/2017, párrafos: [0051]-[0058].	1-9
A	US 5199982 A (STRAMEL RODNEY D) 06/04/1993, columnas 3 y 4.	1-9
A	GILABERT, J., et al., Characteristics reproducibility of (Fe, Co)(Cr, Al)2O4 pigments obtained by solution combustion synthesis, Ceramics International, 10/05/2016, Vol. 42, páginas 12880 - 12887, ISSN 0272-8842, <DOI: doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.054>; apartado: "Experimental procedure".	1-9
A	GB 2421031 A (CARSON JOHN WILLIAM) 14/06/2006, resumen.	1-9
A	HO YEON LEE et al., Combustion synthesis of SiO2 nanoparticles using flat premixed flame, International Journal of Hydrogen Energy, 14/09/2020, Vol. 45, páginas 24116 - 24124, ISSN 0360-3199 (print), <DOI: doi:10.1016/j.ijhydene.2019.11.047>, resumen.	1-9

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 02.11.2022	Examinador M. d. García Poza	Página 1/2
--	---------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09C1/62 (2006.01)

C04B35/14 (2006.01)

B22F1/054 (2022.01)

B22F1/16 (2022.01)

B22F9/30 (2006.01)

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

C09C, C04B, B22F

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, NPL, INSPEC, XPESP