

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2011/061381 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
26 de mayo de 2011 (26.05.2011)

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C03C 8/00 (2006.01) C04B 41/86 (2006.01)  
C09D 1/00 (2006.01) C04B 41/87 (2006.01)  
C04B 41/85 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2010/070752

(22) Fecha de presentación internacional:  
19 de noviembre de 2010 (19.11.2010)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P200931033  
20 de noviembre de 2009 (20.11.2009) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): CERACASA, S.A. [ES/ES]; Carretera Castellón-Teruel, Km. 19, E-12110 L'ALCORA (Castellón) (ES). FMC-FORET, S.A. [ES/ES]; Plaza Xavier Cugat, 2 - Edificio C, Planta 3, Parque Oficinas Sant Cugat Nord, E-08174 SAN CUGAT DEL VALLES (Barcelona) (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): CABRERA AHÍS, Carlos [ES/ES]; Carretera Castellón-Teruel, Km. 19, E-12110 L'ALCORA (Castellón) (ES).

SIERRA GRAU, Felipe [ES/ES]; Carretera Castellón-Teruel, Km. 19, E-12110 L'ALCORA (Castellón) (ES). RAYA MAYORGA, Fran [ES/ES]; Carretera Castellón-Teruel, Km. 19, E-12110 L'ALCORA (Castellón) (ES). ARTIGAS PUERTO, Ramón [ES/ES]; Plaza Xavier Cugat, 2 - Edificio C, Planta 3, Parque Oficinas Sant Cugat Nord, E-08174 SAN CUGAT DEL VALLES (Barcelona) (ES).

(74) Mandatario: UNGRIA LÓPEZ, Javier; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

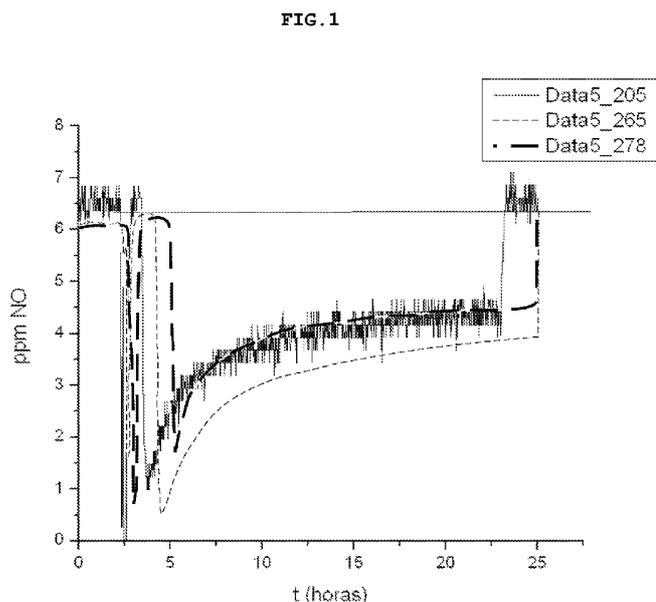
(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: CERAMIC ENAMEL COMPOSITION

(54) Título : COMPOSICIÓN DE ESMALTE CERÁMICO



(57) Abstract: Ceramic enamel composition. The present invention relates to a ceramic enamel composition characterised by comprising in percentage by weight with respect to the total weight of the composition: a) from 50 to 90% by weight of a product which in turn comprises from 10 to 90% by weight of a compound having photocatalytic properties and from 10 to 90% by weight of at least one natural and/or synthetic material selected from a group of substances having a feldspar or feldspathoid structure; b) from 5 to 50% by weight of at least one fluxing additive; c) from 0.5 to 20% by weight of sodium tripolyphosphate. Furthermore, an object of this invention is the method for the preparation of said ceramic enamel together with the application thereof in ceramic parts capable of reducing the NOx present in the air.

(57) Resumen: Composición de esmalte cerámico La presente invención se refiere a una composición de esmalte cerámico caracterizada por comprender, en porcentaje en peso respecto al peso total de la composición: a) de un 50 a un 90% en peso de un producto que a su vez comprende de un 10 a un 90% en peso de un compuesto con propiedades fotocatalíticas y de un 10 a un 90% en peso de al

menos un material natural y/o sintético seleccionado de un grupo de sustancias con estructura de feldespato o feldespatoide; b) de un 5 a un 50% en peso de al menos un aditivo fundente; c) de un 0,5 a un 20% en peso de tripolifosfato sódico. Será asimismo objeto de esta invención el método de preparación de dicho esmalte cerámico, así como su aplicación en piezas cerámicas capaces de reducir los NOx presentes en el aire.

WO 2011/061381 A1

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada:**  
— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

## Composición de esmalte cerámico

### Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de los  
5 esmaltes cerámicos, más en concreto al campo de los  
esmaltes cerámicos con capacidad fotocatalítica de especial  
aplicación en la fabricación de recubrimientos cerámicos.  
De manera particular, dichos recubrimientos se  
caracterizarán comprender materiales semiconductores,  
10 especialmente  $\text{TiO}_2$ , los cuales, bajo la radiación de  
longitud de onda adecuada, serán capaces de provocar la  
oxidación de los óxidos de nitrógeno que entren en contacto  
con los mismos.

### 15 Antecedentes de la invención

Uno de los principales problemas de contaminación que  
existe en la actualidad en las grandes ciudades es el  
derivado de las emisiones de óxidos de nitrógeno a la  
atmósfera. Los óxidos de nitrógeno (en adelante, referidos  
20 como  $\text{NO}_x$ ) son una mezcla de gases compuestos de nitrógeno y  
oxígeno entre los que cabe mencionar, por su mayor  
importancia toxicológica, el monóxido de nitrógeno y el  
dióxido de nitrógeno.

Anualmente, más de 30 millones de toneladas de  $\text{NO}_x$  son  
25 emitidas a la atmósfera por la acción humana. Los  $\text{NO}_x$  se  
producen mayoritariamente en los procesos de combustión,  
tanto en fuentes móviles (automóviles, camiones, o  
transporte público), como fijas (hornos incineradores o  
centrales de potencia). También contribuyen, en menor  
30 extensión, algunas industrias químicas específicas  
(producción de ácido nítrico, ácido úrico, etcétera).

La emisión de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) a la atmósfera  
produce una diversidad de problemas en la salud de la  
población así como efectos ambientales negativos sobre el  
35 planeta. De este modo, la exposición directa a dichos  
óxidos en concentraciones superiores a 3 ppm aumenta las  
posibilidades de enfermedades pulmonares, especialmente en  
niños y ancianos, y es grave para los enfermos cardíacos.

Asimismo, los NOx reaccionan con los hidrocarburos sin quemar para formar ozono, causante principal del smog fotoquímico, que origina entre otros problemas de salud, irritación de la vista, tos, dolores de cabeza o problemas respiratorios.

Además de los efectos negativos en el ser humano y en la fauna, los óxidos de nitrógeno causan daño en la forestación y afectan seriamente al crecimiento de ciertas variedades de cultivos y frutales. Junto con los óxidos de azufre, son los principales responsables de la lluvia ácida. Por otra parte, los NOx, principalmente en sus formas NO<sub>2</sub> y NO, son gases que contribuyen al cambio climático y al calentamiento global del planeta, siendo su influencia más perjudicial que la del CO<sub>2</sub>. En concreto, se cuantifica que el NOx es unas 310 veces más perjudicial que el CO<sub>2</sub>.

Si bien han sido muchas las tecnologías desarrolladas con objeto de reducir o eliminar las emisiones de dichos gases contaminantes, aún sigue existiendo la necesidad de diseñar nuevos procesos, más económicos y eficaces, con objeto de alcanzar los niveles de descontaminación establecidos por la legislación sin comprometer el actual grado de desarrollo económico y bienestar social que se deriva del uso de combustibles fósiles como el petróleo y el gas natural.

En este sentido, la solución planteada por la presente invención se basa en presentar una nueva composición de esmalte cerámico con capacidad fotocatalítica, destinada a la fabricación de materiales cerámicos capaces de mantener su actividad fotocatalítica de manera continua en el tiempo.

Ya desde hace algunos años, es conocida la capacidad de transformación de compuestos orgánicos que presentan ciertos elementos con propiedades fotocatalíticas. De la misma manera, es ampliamente conocido el carácter fotocatalítico de compuestos como el dióxido de titanio, el cual ha sido muy empleado por tratarse de un compuesto económico, inocuo y químicamente estable. En este sentido,

los primeros estudios que se conocen acerca de la posible utilización del TiO<sub>2</sub> para la oxidación de moléculas orgánicas fueron desarrollados por Teichner et al. (P.C. Gravelle, F. Juillet, P. Meriaudeau y S.J. Teichner, 5 Discuss. Faraday Soc., 52, 140 (1971); M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau y S.J. Teichner, Chem. Technol., 1,680 (1971)).

No obstante, la mayor parte de las investigaciones llevadas a cabo hasta el momento se han centrado en el estudio del mecanismo de fotodegradación, así como de las 10 propiedades de los propios catalizadores del proceso.

A pesar de ello, se han desarrollado asimismo estudios, principalmente en Japón, dirigidos a la posibilidad de tratar bajas concentraciones de NO<sub>x</sub> mediante fotocatalisis. Así, por ejemplo, los trabajos de Ichiura y col. se centran 15 en el estudio de la oxidación fotocatalítica de NO<sub>x</sub> sobre placas de dióxido de titanio modificadas con compuestos metálicos (Ichiura, H., Kitaoka, T., Tanaka, H., "Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> using composite sheets 20 containing TiO<sub>2</sub> and a metal compound", Chemosphere 51, 855 (2003)). De la misma manera, Dalton y col. han estudiado la degradación fotocatalítica del NO<sub>x</sub> de la atmósfera, utilizando TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador (Dalton, J.S., Janes, P.A., Nicholson, J.A., Hallam, K.R., Allen, G.C., 25 "Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach", Environ. Pollut. 120, 415 (2002)). También en la bibliografía es posible encontrar trabajos sobre la aplicación del TiO<sub>2</sub> para la prevención de los efectos de la contaminación en edificios bajo 30 irradiación solar (A. Fujishima, Taiyo Enerugi, 26(2), 2-6 (2000)).

En la literatura de patentes, cabe citar, entre otras, las solicitudes internacionales WO97/10185, WO97/10186, WO99/44954 o WO2006/030250 A2, así como a patentes como 35 ES2265150, en las cuales se describe la capacidad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>, así como su aplicación, por ejemplo, en la fabricación de recubrimientos o en la auto-limpieza de superficies.

En este sentido, será objeto de esta invención presentar una nueva composición de esmalte cerámico capaz de lograr resultados altamente eficaces en cuanto a la reducción del nivel de óxidos de nitrógeno, permitiendo a su vez mantener dicha eficacia durante un largo periodo de tiempo. De esta manera, es posible dotar a elementos estructurales como, por ejemplo, las baldosas empleadas en el revestimiento de edificios, de una funcionalidad adicional a la simple y mera función decorativa que normalmente presentan dichos elementos cerámicos.

### **Descripción de la invención**

La presente invención se refiere a una nueva composición de esmalte cerámico caracterizada por comprender:

- a) de un 50 a un 90%, preferentemente, de un 60 a un 85% en peso de sólido de un producto cuya composición y procedimiento de obtención se reivindican en la solicitud de patente española nº200900188 de FMC-FORET S.A., producto que a su vez comprende de un 10 a un 90%, preferentemente de un 40 a un 60%, de un compuesto con propiedades fotocatalíticas y de un 10 a un 90%, preferentemente de un 40 a un 60% de al menos un material natural y/o sintético seleccionado de un grupo de sustancias con estructura de feldespatos o feldespatoides;
- b) de un 5 a un 50%, preferentemente, de un 15 a un 40% en peso de sólido de la composición de al menos un aditivo fundente;
- c) de un 0,5 a un 20 %, preferentemente, de un 1 a un 10% en peso de sólido de la composición de tripolifosfato sódico.

El compuesto con propiedades fotocatalíticas consistirá, preferentemente, en dióxido de titanio en su estructura cristalina Anatasa. No obstante, de manera adicional, dicho compuesto con propiedades fotocatalíticas podrá ser seleccionado de un grupo que consiste en  $\text{SrTiO}_3$ ,

$\text{KTaO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GaP}$  y  $\text{SiC}$ , así como cualquier combinación de los anteriores.

Por su parte, los materiales naturales y/o sintéticos presentes en la composición se caracterizan por ser inertes, no tóxicos, y sin actividad fotocatalítica. Como es sabido, los feldespatoides son tectosilicatos porosos que contienen aluminio y silicio en proporciones similares, los cuales forman una estructura tridimensional cargada negativamente que se compensa con cationes.

5 Su principal función será evitar la desactivación fotocatalítica del dióxido de titanio, potenciando así su efectividad y durabilidad. De este modo, estos materiales naturales y/o sintéticos, íntimamente mezclados con el  $\text{TiO}_2$ , generan un efecto sinérgico por el que se potencia la actividad y durabilidad fotocatalítica, de manera que el esmalte cerámico es capaz de producir inicialmente un abatimiento más significativo del  $\text{NO}_x$  de la atmósfera circundante que si el  $\text{TiO}_2$  estuviese puro. Posteriormente, una vez alcanzado el estado estacionario, permiten que el esmalte cerámico mantenga una actividad constante y duradera en el tiempo, en tanto que el  $\text{TiO}_2$  puro se inactivaría por envenenamiento. En la presente invención, gracias a la presencia de estos materiales, los aniones producto de la fotooxidación de los  $\text{NO}_x$  se depositan reversiblemente sobre la superficie de los feldespatoides manteniendo así el  $\text{TiO}_2$  su actividad fotocatalítica inalterada. En una realización preferida de la invención se empleará una mezcla de diversos feldespatoides, obtenida a partir de la combinación directa de sus componentes o bien mediante tratamientos térmicos a partir de precursores.

30 Por último, el aditivo fundente consistirá, preferentemente, en fritas cuya composición química determinará la fundencia buscada. De manera preferida, dichas fritas comprenderán, como componentes mayoritarios, óxido de Plomo ( $\text{PbO}$ ) fritado (inerte, no soluble en agua), en un porcentaje entre el 30 y 80% en peso de las fritas, preferentemente entre un 50 y un 70% y dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) en un porcentaje entre un 15 y un 70% en peso de las

fritas, preferentemente entre un 20 y un 35%. Como componentes minoritarios, las fritas comprenderán óxido de Zinc (ZnO) entre un 1 y un 10% en peso de las fritas, óxido de Sodio (Na<sub>2</sub>O) entre un 1 y un 8% en peso de las fritas, 5 óxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>) entre un 0,5 y un 6% en peso de las fritas y trióxido de dialumino (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entre un 0,2 y un 6% del peso de las fritas.

Como alternativa, otro tipo de compuestos que pueden ser utilizados como aditivos fundentes son el MgO o el 10 Li<sub>2</sub>O, así como cualquiera de sus combinaciones.

La composición cerámica descrita conteniendo las partículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en combinación con los feldespatos y/o feldespatoides en las proporciones reivindicadas en la solicitud n°200900188, una vez sometida 15 a cocción y expuesta a la luz solar es capaz de mantener las propiedades fotocatalíticas potenciadas del TiO<sub>2</sub> siendo capaz de oxidar los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) que entren en contacto con la misma sin merma de su eficacia en el transcurso del tiempo. Este aspecto es una de las 20 principales ventajas de la presente invención, siendo asimismo una de las características que la hacen novedosa frente al estado de la técnica actual.

Dicho proceso de oxidación está basado en la generación de radicales hidroxilos capaces de degradar los compuestos 25 contaminantes dando lugar a sustancias inocuas para el medio ambiente. El radical hidróxilo se trata de un poderoso agente oxidante que oxida el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) transformándolo en ión nitrato. Por su parte, el ión superóxido es capaz a su vez de transformar el monóxido de 30 nitrógeno (NO) en iones nitrato.

En una realización preferida de la invención, la composición anteriormente descrita comprenderá, asimismo, entre un 30 y un 60%, preferentemente entre un 35 y un 50%, en peso de la mezcla total, de al menos un vehículo 35 serigráfico caracterizado por comprender, a su vez, entre un 60 y un 90% en peso de al menos un alcohol, preferentemente, poliglicol; entre un 5 y un 30% en peso de

agua y entre un 5 y un 35% en peso de una resina tipo polisacárido.

Para la preparación del esmalte cerámico elaborado a partir de la composición anteriormente descrita no es necesario llevar a cabo ninguna modificación especial respecto de los procesos y procedimientos habituales en la fabricación de productos cerámicos. De este modo, dicho método de preparación del esmalte cerámico comprende las siguientes etapas:

- 10 a) El mezclado de los elementos constituyentes de la composición de esmalte cerámico;
- b) el acondicionamiento de la mezcla anterior mediante un proceso que puede consistir en el micronizado en molino de microbolas o en la homogenización por agitación y posterior tamizado hasta obtener una mezcla o  
15 composición sólida con un rechazo en húmedo de 0% medido en tamiz de 45 micras;
- c) el mezclado de la composición sólida de la etapa anterior con el vehículo serigráfico en un porcentaje  
20 comprendido entre un 30 y un 60%, preferentemente entre un 35 y un 50% en peso.

Un objeto adicional de esta invención se encuentra dirigido al esmalte cerámico obtenido a partir del procedimiento anterior, el cual se caracteriza por comprender valores de densidad (a 25°C) entre 1,55 y 1,85 kg/l.

Asimismo, será objeto de esta invención una pieza cerámica caracterizada porque al menos una de sus caras comprende el esmalte cerámico anteriormente descrito. Dicha  
30 pieza cerámica será, preferentemente, de tipo porcelánico, con una absorción de agua inferior al 0,5%.

En una realización preferida de la invención, el procedimiento de obtención de dicha pieza cerámica comprenderá la cocción y decoración previa de la misma,  
35 seguido de la aplicación del esmalte fotocatalítico sobre el esmalte porcelánico de dicha pieza mediante uno de los sistemas de aplicación de serigrafía habituales en la producción de cerámicas. Entre dichos sistemas se

encuentran, preferentemente, la serigrafía con pantalla, los sistemas de huecograbado y los sistemas aerográficos.

En una realización preferente en la que el sistema de aplicación se lleve a cabo por huecograbado, el esmalte se hallará depositado en las cavidades de una matriz situada en parte de una superficie cilíndrica lisa y elásticamente deformable. El exceso de esmalte depositado sobre la matriz será eliminado mediante el uso de una racla o cuchilla, la cual permitirá a su vez volver a mezclar de manera continua el esmalte, produciendo al menos una renovación parcial dentro de las cavidades de la matriz. Finalmente, el traslado del esmalte contenido en las cavidades de la matriz a la pieza cerámica se producirá por contacto directo, es decir, mediante rodamiento de forma continua y sin arrastramiento de dicha matriz sobre la superficie de la pieza cerámica.

Una vez depositado el esmalte, la pieza cerámica decorada será sometida a un ciclo de cocción de entre 45 y 70 minutos en un horno industrial, según una curva de cocción con un palier o zona de máxima temperatura estable de 750°C a 1150°C.

Por último, será objeto de esta invención el uso de dichas piezas cerámicas para la reducción del porcentaje de NOx en el ambiente. De este modo, en el caso de que dicha pieza cerámica se trate de una baldosa sobre la que haya sido depositada una capa del esmalte objeto de la invención será posible degradar 3,63 mg de NOx por m<sup>2</sup> y hora, equivalente a una reducción de un 18,8% de la concentración de NOx en atmósfera. De la misma manera, en una aplicación particular que se trate, por ejemplo, de 200 edificios de 8 plantas con una superficie de 4800 m<sup>2</sup> cada uno recubierta con dichas baldosas, será posible eliminar unos 238.491.000 mg en peso NOx/año, asumiendo idéntica insolación de 12 horas al día los 365 días del año.

Por otra parte, una ventaja adicional que presentan dichas piezas cerámicas es su regeneración por simple lavado, natural o voluntario, con agua. De este modo, en el lavado, los iones producto de la oxidación fotocatalítica

son disueltos en el agua, pudiéndose eliminar completamente y, por tanto, permitiendo recuperar la actividad fotocatalítica inicial del esmalte.

5           **Realización preferida de la invención**

A continuación se recogen, a modo de ejemplo y con carácter no limitante, tres realizaciones preferidas de la presente invención.

10           **Ejemplo 1. Composición 278BCB1**

En este primer ejemplo, se empleó un esmalte cerámico con la siguiente composición: un preparado sólido compuesto de un 84% en peso sólido del producto cuya composición y procedimiento de obtención se reivindica en la solicitud de  
15 patente española nº200900188; un 1% en peso de sólido de tripolifosfato sódico y un 15% en peso de sólido de un aditivo fundente, siendo la composición de dicho aditivo la siguiente: 55% de óxido de plomo PbO, 22% de dióxido de silicio SiO<sub>2</sub>, 7% de óxido de Zinc ZnO, 7% de óxido de sodio  
20 Na<sub>2</sub>O, 5% de óxido de titanio TiO<sub>2</sub> y 4 % de trióxido de dialuminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dicha composición sólida fue mezclada y homogeneizada con el vehículo serigráfico en un porcentaje del 50% en peso de la mezcla total, estando dicho vehículo serigráfico compuesto a su vez de un 85% de un poliglicol,  
25 un 10% de agua y un 5% de resina tipo polisacárido. La mezcla resultante presentó un rechazo del 0% en un tamiz de 45 micras y el esmalte resultante se acondicionó a una densidad de 1,68 Kg/l. El esmalte fotocatalítico referido fue aplicado sobre una pieza cerámica de tipo porcelánico  
30 (con una absorción de agua inferior al 0,5%), previamente decorada y cocida. La pieza con el esmalte fotocatalítico fue sometida a continuación a un ciclo de cocción de 50 minutos con una temperatura máxima de cocción de 910°C. La pieza fotocatalítica así obtenida fue sometida a ensayo  
35 según la norma ISO 22197-1:2007 para determinar su grado de actividad, ofreciendo un valor de 0,68 ppm/hora de descomposición de NOx.

**Ejemplo 2. Composición 205SBB1**

En este ejemplo, se empleó un esmalte cerámico con la siguiente composición: un preparado sólido compuesto de un 60% en peso sólido del producto cuya composición y procedimiento de obtención se reivindica en la solicitud de patente española n°200900188; un 5% en peso de sólido de tripolifosfato sódico y un 35% en peso de sólido de aditivo fundente, siendo la composición de dicho aditivo la siguiente: 50% de óxido de plomo PbO, 35% de dióxido de silicio SiO<sub>2</sub>, 2% de óxido de Zinc ZnO, 5% de óxido de sodio Na<sub>2</sub>O, 5% de óxido de titanio TiO<sub>2</sub> y 3 % de trióxido de dialuminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dicha composición sólida fue mezclada y homogeneizada con el vehículo serigráfico en un porcentaje del 55% en peso de la mezcla total, estando dicho vehículo serigráfico compuesto a su vez de un 80% de poliglicol, un 10% de agua y un 10% de resina tipo polisacárido. La mezcla resultante presentó un rechazo del 0% en un tamiz de 45 micras, y el esmalte resultante se acondicionó a una densidad de 1,58 Kg/l. El esmalte fotocatalítico referido fue aplicado sobre una pieza cerámica de tipo porcelánico (con una absorción de agua inferior al 0,5%), previamente decorada y cocida. La pieza con el esmalte fotocatalítico fue sometida a continuación a un ciclo de cocción de 68 minutos con una temperatura máxima de cocción de 875°C. La pieza fotocatalítica así obtenida se ensayó según la norma ISO 22197-1:2007 para determinar su grado de actividad, ofreciendo un valor de 0,59 ppm/hora de descomposición de NOx.

**Ejemplo 3. Composición 265BCB1**

En este ejemplo, se empleó un esmalte cerámico con la siguiente composición: un preparado sólido compuesto de un 75% en peso sólido del producto cuya composición y procedimiento de obtención se reivindica en la solicitud de patente española n°200900188; un 1% en peso de sólido de tripolifosfato sódico y un 24% en peso de sólido de aditivo fundente, siendo la composición de dicho aditivo la siguiente: 60% de óxido de plomo PbO, 25% de dióxido de

silicio  $\text{SiO}_2$ , 6% de óxido de Zinc  $\text{ZnO}$ , 4% de óxido de sodio  $\text{Na}_2\text{O}$ , 3% de óxido de titanio  $\text{TiO}_2$  y 2% de trióxido de dialuminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dicha composición sólida fue mezclada y homogeneizada con el vehículo serigráfico en un porcentaje del 45% en peso de la mezcla total, estando dicho vehículo serigráfico compuesto a su vez de un 85% de poliglicol, un 6% de agua y un 9% de resina tipo polisacárido. La mezcla resultante presentó un rechazo del 0% en un tamiz de 45 micras, y el esmalte resultante se acondicionó a una densidad de 1,62 Kg/l. El esmalte fotocatalítico referido fue aplicado sobre una pieza cerámica de tipo porcelánico (con una absorción de agua inferior al 0,5%), previamente decorada y cocida. La pieza con el esmalte fotocatalítico fue sometida a continuación a un ciclo de cocción de 60 minutos con una temperatura máxima de cocción de 800°C. La pieza fotocatalítica así obtenida se ensayó según la norma ISO 22197-1:2007 para determinar su grado de actividad, ofreciendo un valor de 0,85 ppm/hora de descomposición de  $\text{NO}_x$ .

En la figura que acompaña esta descripción (FIG.1) se representan los resultados comparativos de los tres ejemplos anteriores, según adaptación de la NORMA ISO 22197-1 2007.

### Reivindicaciones

1. Composición de esmalte cerámico caracterizada por  
5 comprender, en porcentaje en peso respecto al peso total de la composición:
- a) de un 50 a un 90% en peso de un producto que a su vez comprende de un 10 a un 90% en peso de un compuesto con propiedades fotocatalíticas y de un 10 a un 90% en peso  
10 de al menos un material natural y/o sintético seleccionado de un grupo de sustancias con estructura de feldespatos o feldespatoides;
  - b) de un 5 a un 50% en peso de al menos un aditivo fundente;
  - 15 c) de un 0,5 a un 20% en peso de tripolifosfato sódico.
2. Composición, de acuerdo a la reivindicación 1, donde el compuesto con propiedades fotocatalíticas consiste en dióxido de titanio en forma de Anatasa.  
20
3. Composición, de acuerdo a la reivindicación 1, donde dicho compuesto con propiedades fotocatalíticas es seleccionado de un grupo que consiste en  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{TaO}_6$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GaP}$  y  $\text{SiC}$ , así como cualquier combinación  
25 de los anteriores.
4. Composición, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el aditivo fundente consiste en fritas cerámicas caracterizadas por comprender de un 30  
30 a un 80% en peso de óxido de plomo fritado, de un 15 a un 70% en peso de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), de un 1 a un 10% en peso de óxido de Zinc ( $\text{ZnO}$ ), de un 1 a un 8% en peso de óxido de Sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), de un 0.5 a un 6% en peso de óxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y de un 0,2 a un 6% en peso de trióxido  
35 de dialumino ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
5. Composición, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el aditivo fundente es

seleccionado de un grupo que consiste en MgO y Li<sub>2</sub>O, así como cualquiera de sus combinaciones.

5 6. Composición, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por comprender, de manera adicional, entre un 30 y un 60% en peso de la mezcla total de al menos un vehículo serigráfico.

10 7. Composición, de acuerdo a la reivindicación 6, donde dicho vehículo serigráfico se caracteriza por comprender de un 60 a un 90% en peso de un alcohol; de un 5 a un 30% en peso de agua, y de un 5 y a un 35% en peso de una resina tipo polisacárido.

15 8. Método de preparación de un esmalte cerámico a partir de una composición de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

20 a) el mezclado de los elementos constituyentes de la composición de esmalte cerámico;

b) el acondicionamiento de la mezcla anterior mediante micronizado en molino de microbolas o mediante homogenización por agitación y posterior tamizado hasta obtener una composición sólida con un rechazo en húmedo  
25 de 0% medido en tamiz de 45 micras;

a) el mezclado de la composición sólida de la etapa anterior con un vehículo serigráfico en un porcentaje en peso comprendido entre un 30 y un 60%.

30 9. Esmalte cerámico obtenido a partir del método de preparación de acuerdo a la reivindicación 8, caracterizado por comprender un valor de densidad a 25°C de 1,55 a 1,85 Kg/l.

35 10. Pieza cerámica sometida a una cocción entre 45 y 70 minutos con una zona de máxima temperatura de entre 750°C y 1150°C; caracterizada porque al menos una de sus caras

comprende un esmalte cerámico de acuerdo a la reivindicación 9.

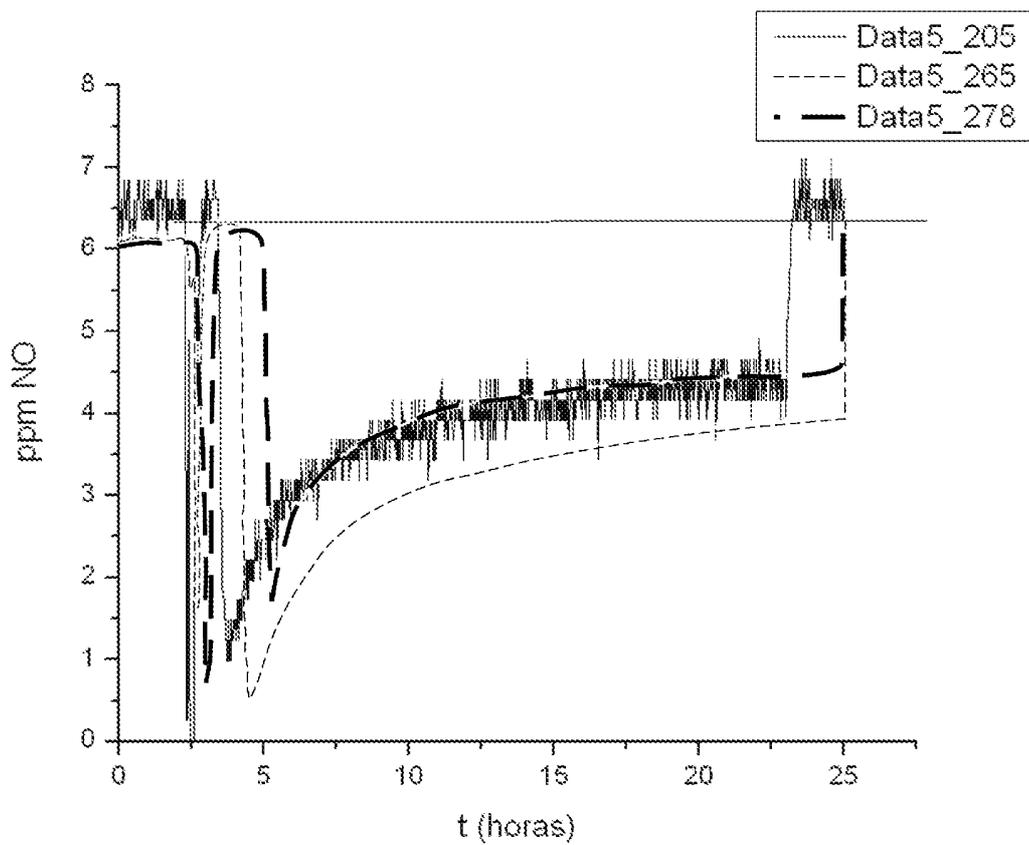
11. Pieza cerámica, de acuerdo a la reivindicación 10,  
5 donde al menos una de sus caras comprende un esmalte cerámico obtenido a partir de una composición de esmalte cerámico que a su vez se caracteriza por comprender:

- 10 a) de un 50 a un 90% en peso de un producto que a su vez comprende de un 10 a un 90% en peso de un compuesto con propiedades fotocatalíticas y de un 10 a un 90% en peso de al menos un material natural y/o sintético seleccionado de un grupo de sustancias con estructura de feldespatos o feldespatoides;
- 15 b) de un 5 a un 50% en peso de al menos un aditivo fundente;
- c) de un 0,5 a un 20% en peso de tripolifosfato sódico.

12. Uso de una pieza cerámica de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 10 o 11 para la reducción continua por  
20 vía fotocatalítica del NO<sub>2</sub> y NO presentes en el aire.

1/1

FIG. 1



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/ES2010/070752

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**See extra sheet**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C, C09D, C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002348183 A (INAX CORP ) 04/12/2002, BASE DE DATOS WPI in EPOQUE, abstract.	1-12
A	JP 2001303276 A (KAWASAKI STEEL CO ET AL.) 31/10/2001, BASE DE DATOS WPI in EPOQUE, abstract.	1-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02/03/2011Date of mailing of the international search report  
(07/03/2011)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer  
J. Peces AguadoOFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3496870

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2010/070752

## Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP2002348183 A	04.12.2002	NONE	
----- JP2001303276 A -----	----- 31.10.2001 -----	----- NONE -----	-----  -----

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2010/070752

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C03C8/00** (01.01.2006)  
**C09D1/00** (01.01.2006)  
**C04B41/85** (01.01.2006)  
**C04B41/86** (01.01.2006)  
**C04B41/87** (01.01.2006)

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2010/070752

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

### Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C03C, C09D, C04B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	JP 2002348183 A (INAX CORP ) 04/12/2002, BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, resumen.	1-12
A	JP 2001303276 A (KAWASAKI STEEL CO ET AL.) 31/10/2001, BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, resumen.	1-12

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

\* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
02/03/2011

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**07 de marzo de 2011 (07/03/2011)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado  
J. Peces Aguado

Nº de teléfono 91 3496870

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2010/070752

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
JP2002348183 A	04.12.2002	NINGUNO	
----- JP2001303276 A -----	----- 31.10.2001 -----	----- NINGUNO -----	-----  -----

**CLASIFICACIONES DE INVENCION**

***C03C8/00*** (01.01.2006)  
***C09D1/00*** (01.01.2006)  
***C04B41/85*** (01.01.2006)  
***C04B41/86*** (01.01.2006)  
***C04B41/87*** (01.01.2006)