

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

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
4 de octubre de 2012 (04.10.2012) **WIPO | PCT**

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/131130 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01F 17/00 (2006.01) **B32B 33/00** (2006.01)
C01G 1/02 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070181

(22) Fecha de presentación internacional:
21 de marzo de 2012 (21.03.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201130460 28 de marzo de 2011 (28.03.2011) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSITAT DE GIRONA** [ES/ES]; Plaça Sant Domenec, 3, E-17071 Girona (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
OBRADORS BERENGUER, Xavier [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, Campus Universidad Autónoma, E-08193 BELLATERRA (Barcelona) (ES). **PUIG MOLINA, Teresa** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, Campus Universidad Autónoma, E-08193 BELLATERRA (Barcelona) (ES). **CALLEJA LÁZARO, Alberto** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, Campus Universidad Autónoma, E-08193 BELLATERRA (Barcelona) (ES). **RICART MIRÓ, Susana** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, Campus Universidad Autónoma, E-08193 BELLATERRA (Barcelona) (ES). **AKLALOUCH, Mohamed** [MA/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, Campus Universidad Autónoma, E-080193 BELLATERRA

(Barcelona) (ES). **ROURA GRABULOSA, Pere** [ES/ES]; Universitat de Girona, Plaça Sant Domenec, 3, E-17071 Girona (ES). **FARJAS SILVA, Jordi** [ES/ES]; Universitat de Girona, Plaça Sant Domenec, 3, E-17071 Girona (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, 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))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A CERIUM OXIDE COATING AND CERIUM OXIDE COATING OBTAINED BY MEANS OF SAID METHOD

(54) Título : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE ÓXIDO DE CERIO Y RECUBRIMIENTO DE ÓXIDO DE CERIO OBTENIBLE A PARTIR DE DICHO PROCEDIMIENTO

(57) Abstract: Method for producing a cerium oxide coating and cerium oxide coating obtained by means of said method. The present invention relates to a method for producing a cerium oxide coating, which is characterized in that it comprises: (a) applying a solution of at least one cerium oxide molecular precursor to a substrate; (b) heating to a temperature equal to or less than 200°C, which generates thermal decomposition of the cerium oxide molecular precursor. A further subject matter of the present invention is a coating that can be obtained from said method, and the application thereof.

(57) Resumen: Procedimiento para la obtención de un recubrimiento de óxido de cerio y recubrimiento de óxido de cerio obtenible a partir de dicho procedimiento La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un recubrimiento de óxido de cerio caracterizado por que comprende: (a) aplicar una disolución de al menos un precursor molecular de óxido de cerio sobre un sustrato; (b) calentar a una temperatura igual o inferior a 200°C, produciéndose la descomposición térmica del precursor molecular de óxido de cerio. Asimismo, es objeto de esta invención, un recubrimiento obtenible a partir de dicho procedimiento y su aplicación.



WO 2012/131130 A1

Procedimiento para la obtención de un recubrimiento de óxido de cerio y recubrimiento de óxido de cerio obtenible a partir de dicho procedimiento

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la producción de recubrimientos funcionales por métodos químicos.

10

Estado de la técnica anterior a la invención

Existe una gran variedad de técnicas para el depósito de capas delgadas de óxidos. Entre ellas, podemos citar la evaporación por haz de electrones (del inglés, *electron beam evaporation*, EBE) asistida o no por un haz de iones (IBAD). Esta técnica comparte con la mayoría de las técnicas de depósito físico en fase de vapor (PVD) la necesidad de trabajar en vacío y el elevado coste energético del proceso. En contraste, las técnicas químicas de depósito (pulverizado, sol-gel, etc.) obtienen la capa de óxido a partir de la descomposición térmica a temperatura moderada (varios centenares de grados Celsius) de una sustancia precursora. Se trata de una vía de menor coste, tanto energético como en inversión económica.

De este modo, es posible obtener capas de óxido de cerio de gran calidad a partir de la descomposición térmica de precursores moleculares (propionato [M. Coll et al, *Nanotechnology*, 19 (2008), 395-601], acetato [F. Sandiumenge et al, *Nanotechnology*, 16 (2005), 1809] y otros carboxilatos de cerio [T. Premkumar et al, *J.Phys.Chem. B*, 109 (2005), 6126]). La descomposición de estos precursores se realiza por encima de 300°C [M. Kim et al, *Chem. Mater.*, 20 (2008), 5154; J-D HU et al, *Mater. Letters*, 61 (2007), 4989], por lo que no es posible su uso en recubrimientos de sustratos que no soporten tales temperaturas (como la mayoría de plásticos). Alternativamente, se han desarrollado métodos para este tipo de sustratos que requieren dos etapas, tales como la

solicitud US6790273 de M. Mager (Bayer AG), que describe un método que comprende: a) la síntesis de nanopartículas de óxido de cerio y b) el depósito de estas partículas embebidas en una resina polimerizable que se esparce sobre el
5 substrato, donde polimeriza. El resultado es una capa nanocompuesta polímero-óxido cuyas propiedades mecánicas, dieléctricas y ópticas pueden controlarse a partir de la fracción volumétrica de nanopartículas, así como su distribución espacial.

10 Es, por tanto, objeto de esta invención presentar un nuevo procedimiento para la obtención de recubrimientos de óxido de cerio, caracterizado por que permite llevar a cabo la descomposición térmica de precursores de óxido cerio a temperaturas inferiores a 200°C. De este modo, a diferencia
15 de los procesos conocidos en la técnica, permite aplicar los recubrimientos a cualquier tipo de sustratos, incluidos los polímeros termosensibles, sin la necesidad de una etapa adicional de obtención de óxido de cerio.

Asimismo, permite obtener recubrimientos con espesores de
20 centenares de nanómetros de grosor sin grietas, lo cual supone una gran ventaja frente al estado de la técnica, donde es muy difícil obtener espesores comprendidos entre 50 y 100 nm sin grietas por métodos químicos de disolución.

25 **Descripción de la invención**

La presente invención se basa en la propiedad que presenta el propionato de cerio de disminuir considerablemente su temperatura de descomposición en atmósfera oxidante con la cantidad de precursor. Este
30 comportamiento es generalizable a muchos otros precursores, ya que está relacionado con el cambio de estado de oxidación que experimenta el cerio desde el precursor (Ce^{3+}) al óxido (Ce^{4+}). Como el depósito de una capa de centenares de nanómetros de espesor requiere de pocas décimas de miligramo
35 de precursor por centímetro cuadrado, su temperatura de descomposición cae por debajo de los 200°C. De esta forma es posible obtener, en ciertos casos, capas de óxido de cerio

puro por debajo de dicha temperatura con tratamientos térmicos de alrededor de 1 h de duración. Sin embargo, capas con espesores por encima de 400 nm se agrietan. Este problema se soluciona limitando el tiempo del tratamiento, ya que se ha descubierto que el CeO_2 se forma mucho antes que la descomposición del precursor sea completa (Figura 1). Con la descomposición parcial del precursor se logran capas de centenares de nanómetros de espesor nominal sin grietas, entendiéndose por espesor nominal el espesor que tendría la capa de óxido puro sin poros ni residuos orgánicos. Estas capas tienen una estructura nanocompuesta, ya que los nanocristales de óxido están embebidos en una matriz constituida por el residuo orgánico del precursor que no se ha eliminado completamente. Controlando el tiempo del tratamiento, se puede controlar la fracción volumétrica de las nanopartículas del óxido y, de ahí, sus propiedades. Esta invención simplifica el procedimiento para la obtención de tales capas, ya que no hace falta la etapa previa de síntesis de las nanopartículas.

Es, por tanto, objeto de esta invención un procedimiento para la obtención de un recubrimiento de óxido de cerio caracterizado por que comprende:

- (a) aplicar una disolución de al menos un precursor molecular de óxido de cerio sobre un sustrato;
- (b) calentar a una temperatura igual o inferior a 200°C en atmósfera oxidante, produciéndose la descomposición térmica del precursor molecular de óxido de cerio.

Durante el tratamiento térmico, la capa de precursor pierde por descomposición térmica y oxidación sus componentes orgánicos, dejando tras de sí el cerio en forma de óxido. La calidad de la capa dependerá, entre otros parámetros, del grado de transformación a óxido de cerio (IV) y de la ausencia de grietas que aparecen como resultado de la retracción volumétrica durante la descomposición. Se entiende que la formación de las grietas es inevitable más allá de un cierto grosor crítico de la capa.

La descomposición térmica por debajo de 200°C de los precursores moleculares de cerio es posible gracias a la fuerte dependencia de la temperatura de descomposición con la masa del precursor. Siendo la masa del precursor necesaria para una capa de menos de 1000 nanómetros de menos de 2 microgramos por cm², la temperatura de descomposición puede disminuir más de 100°C respecto a los valores necesarios para masas superiores a estos valores.

Por otro lado, es posible obtener un grado de oxidación del cerio considerable con una descomposición parcial del precursor, es decir, antes de que los componentes orgánicos del precursor desaparezcan completamente de la capa. Este residuo orgánico puede dificultar la formación de grietas y permite controlar algunas propiedades de la capa, tales como la dureza o el índice de refracción, sin disminuir apreciablemente la transparencia de la capa en el visible.

Por tanto, en la presente invención, las temperaturas de calentamiento se sitúan igual o por debajo de 200°C, preferiblemente entre 160°C y 200°C. En este último caso, los tiempos de calentamiento preferidos se sitúan en igual o por debajo de 1 hora, aunque en general pueden ser dependientes del grosor del recubrimiento depositado.

A objetos de esta patente, se entiende por precursor molecular de óxido de cerio cualquier compuesto metalorgánico de cerio seleccionado preferentemente entre alquilcarboxilatos, tales como formiatos, acetatos o propionatos, arilcarboxilatos, tales como benzoatos o naftenatos, carboxilatos halogenados, tales como fluoroacetatos o cloroacetatos, aminocarboxilatos, β -dicetonas, tales como la 2,4-pentadiona, o alcóxidos, tales como etóxidos o propóxidos.

Dicho precursor molecular de óxido de cerio es empleado en disolución, siendo el disolvente empleado seleccionado preferentemente entre agua, ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, acetona, acetonitrilo, benceno, 1-butanol, 2-butanol, 2-butanona, pentanona, alcohol t-butílico, tetracloruro de carbono, clorobenceno, cloroformo,

ciclohexano, 1,2-dicloroetano, dietiléter, dietilenglicol, dietilenglicol dimetiléter, 1,2-dimetoxietano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, etanol, acetato de etilo, etilenglicol, glicerina, heptano, triamida, hexano, metanol, metil t-butiléter, diclorometano, N-metil-2-pirrolidinona, N-metilpirrolidina, nitrometano, pentano, éter del petróleo, 1-propanol, 2-propanol, piridina, tetrahidrofurano, tolueno, trietilamina, o-xileno, m-xileno, p-xileno y cualquiera de sus combinaciones, siendo en una realización más preferida ácido acético o ácido propiónico.

La disolución precursora puede contener otros compuestos que aportan características reológicas y de mojabilidad adecuadas a la técnica de deposición empleada y a la naturaleza del sustrato, tales como complejantes del tipo aminocarboxilatos, alcanolaminas, aminas, polioles o alquilureas, y polímeros solubles de tipo vinílico, tales como alcohol polivinílico, de tipo acrílico, tales como la poliacrilamida, poliiminas, poliamidas, polietilenglicoles o polisacáridos, así como cualquiera de sus combinaciones.

La aplicación de la disolución del precursor molecular de óxido de cerio sobre el sustrato puede llevarse a cabo mediante diversas técnicas existentes de deposición de líquidos sobre superficies, tales como recubrimiento por rotación, goteo, inmersión, pulverizado, inyección de chorro de tinta, extrusión o transferencia de líquidos mediante materiales porosos como redes (serigrafía) o tampones (tampografía).

Es asimismo objeto de esta invención, un recubrimiento obtenible a partir del procedimiento descrito. Preferentemente, el grosor de dicho recubrimiento se encuentra comprendido por debajo de 1000 nanómetros y, más preferentemente, por debajo de 200 nanómetros.

La integridad mecánica de este recubrimiento se explica por la permanencia en la misma de un residuo orgánico que asegura su continuidad y que actúa como matriz en la cual se encuentran embebidos los cristales de óxido de cerio. La

formación de esta capa nanocompuesta presenta algunas ventajas respecto de las capas de óxido de cerio puro:

- posibilidad de control de las propiedades mecánicas de la capa (dureza, módulo elástico, etc.);
- posibilidad de control del índice de refracción y la constante dieléctrica a través de la fracción volumétrica de óxido; y
- obtención de capas más gruesas y, por lo tanto, más opacas en la región ultravioleta.

Es asimismo objeto de esta invención la aplicación del recubrimiento descrito en una gran variedad de sectores tecnológicos:

- Sector óptico.- recubrimientos antirreflectantes y opacos al ultravioleta y, por lo tanto, protectores de substratos que podrían resultar dañados por tal radiación como los substratos poliméricos;
- Sector químico.- la conductividad iónica y actividad catalítica del óxido de cerio permiten su incorporación en varios elementos de pilas de combustible de óxido sólido;
- Sector cerámico.- el óxido de cerio es un compuesto cerámico muy duro, útil para recubrimientos protectores;
- Sector microelectrónico.- su actividad catalítica hace útil el óxido de cerio como elemento activo para sensores de oxígeno.

Breve descripción de las figuras

La **Figura 1** muestra una curva de difracción de rayos X de una muestra de propionato de cerio tratada en aire hasta una masa igual al 65% de la masa inicial. Las flechas indican la posición de los picos característicos del CeO_2 .

La **Figura 2** muestra espectros de absorbancia ultravioleta-visible para capas tratadas a 160°C y 200°C obtenidas por rotación y con un grosor de 20 nm.

La **Figura 3** muestra espectros de absorbancia ultravioleta-visible para recubrimiento con tiempos de calentamiento de 10 minutos y 30 minutos, obtenidos por goteo

y a una temperatura de calentamiento de 180°C. El grosor del recubrimiento es de 120 nm.

Descripción de una realización preferida de la invención

5 Se han obtenido recubrimientos a partir de disoluciones de propionato de cerio (III) en ácido propiónico sobre substratos de vidrio y de cuarzo a partir de una disolución de concentración 0.25 M o inferior de este precursor molecular. La disolución se deposita por el método de
10 rotación o goteo sobre dichos substratos y se evapora completamente el disolvente, típicamente a 100°C durante 30 minutos. Posteriormente, se calientan los substratos recubiertos en aire a varias temperaturas inferiores a 200°C. Cuando la masa de la capa llega a un valor del 48% de la masa
15 del precursor, la descomposición puede darse por completada, al haberse volatilizado todos los componentes orgánicos. En el rango de 160-200°C, y para la presente realización preferida, esta situación se obtiene con un tratamiento de menos de 5 horas.

20 Con este procedimiento, se han obtenido capas de óxido de cerio por deposición de rotación de 20 nm de grosor sin grietas después de un tratamiento térmico de 2 h que asegura la completa eliminación del residuo orgánico. No obstante, el mismo procedimiento aplicado a capas de óxido de cerio de un
25 espesor mayor de 100 nm ha dado como resultado una red continua de grietas. Sin embargo, la aparición de éstas se puede evitar reduciendo el tiempo del calentamiento. De esta forma, menos de 100 minutos bastan para obtener una capa con un elevado contenido de óxido de cerio (>80% del valor
30 máximo) sin grietas en capas de grosor superior a 100 nm.

Ejemplo 1.- Recubrimientos de 20 nm por rotación y descomposición total

Se deposita por rotación una disolución 0.25 M de propionato
35 de cerio hasta obtener una cantidad por cm² equivalente a un grosor de óxido de cerio de 20 nm. Los substratos empleados son de cuarzo. Después de evaporar a 100°C el disolvente

durante 10 minutos, se mantiene uno de los recubrimientos a 160°C y el otro a 200°C, en los dos casos, durante dos horas en aire. Las capas resultantes están libres de grietas y presentan la absorción característica del CeO₂ en la región ultravioleta (Figura 2). La magnitud de la absorbancia en esta región es coherente con los valores publicados en la bibliografía [Suzuki et al. J. Appl. Phys. 91 (2002) 2308] referentes a la absorción de capas puras de CeO₂ con cristales de tamaño nanométrico obtenidas por otras técnicas.

Ejemplo 2.- Recubrimientos de 120 nm por goteo y descomposición parcial

Se deja esparcir libremente una gota de disolución 0.04 M de propionato de cerio sobre un sustrato de vidrio. La cantidad de propionato depositado es equivalente a un grosor nominal de óxido de cerio de 120 nm. Después de secar a 100°C durante 10 min, se mantiene la capa a 180°C durante intervalos de tiempo de 10 y 30 minutos. Después de cada intervalo, se determina la masa de la capa por pesada en balanza, se observa por microscopia óptica y se mide la absorción óptica. Al cabo de 10 min, la absorción en el ultravioleta ya es considerable (Figura 3) aunque la masa (71.5% del valor inicial) está todavía alejada de la del óxido puro (48%). No se observan grietas con el microscopio. Al cabo de 20 min adicionales, la absorción ha aumentado ligeramente y alcanza el valor esperado para una capa del grosor nominal de CeO₂ de cristales nanométricos. En este punto, la masa es el 62.1% de la masa inicial y no se observan grietas.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de un recubrimiento de óxido de cerio caracterizado por que comprende:

- 5 (a) aplicar una disolución de al menos un precursor molecular de óxido de cerio sobre un sustrato;
- (b) calentar a una temperatura igual o inferior a 200°C, en atmósfera oxidante, produciéndose la descomposición térmica del precursor molecular de óxido de cerio.

10

2. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 1, donde la aplicación de la disolución que comprende dicho precursor molecular de óxido de cerio se lleva a cabo mediante un método seleccionado de un grupo que consiste en recubrimiento por rotación, goteo, inmersión, pulverizado, inyección de chorro de tinta, extrusión, serigrafía y tampografía.

15

3. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, donde la etapa de calentamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 160°C y 200°C.

20

4. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa de calentamiento se lleva a cabo durante un tiempo igual o inferior a 1h.

25

5. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el precursor molecular de óxido de cerio es seleccionado de un grupo que consiste en alquilcarboxilatos, arilcarboxilatos, carboxilatos halogenados, aminocarboxilatos, β -dicetonas y alcóxidos de cerio (III), así como cualquiera de sus combinaciones.

30

6. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la descomposición térmica de dicho precursor molecular de óxido de cerio es completa, dando lugar a un recubrimiento de óxido de cerio puro.

35

7. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la descomposición térmica de dicho precursor molecular de óxido de cerio es parcial, dando lugar a un recubrimiento con una estructura de cristales de óxido de cerio embebidos en una matriz que comprende un residuo de dicho precursor de óxido de cerio parcialmente descompuesto.
8. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el recubrimiento presenta un espesor de menos de 1000 nm.
9. Recubrimiento de óxido de cerio obtenible a partir de un procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
10. Uso de un recubrimiento, de acuerdo a la reivindicación 9, como protector frente a la radiación ultravioleta.
11. Uso de un recubrimiento, de acuerdo a la reivindicación 9, como recubrimiento electrocerámico.
12. Uso de un recubrimiento, de acuerdo a la reivindicación 9, en catalizadores cerámicos.

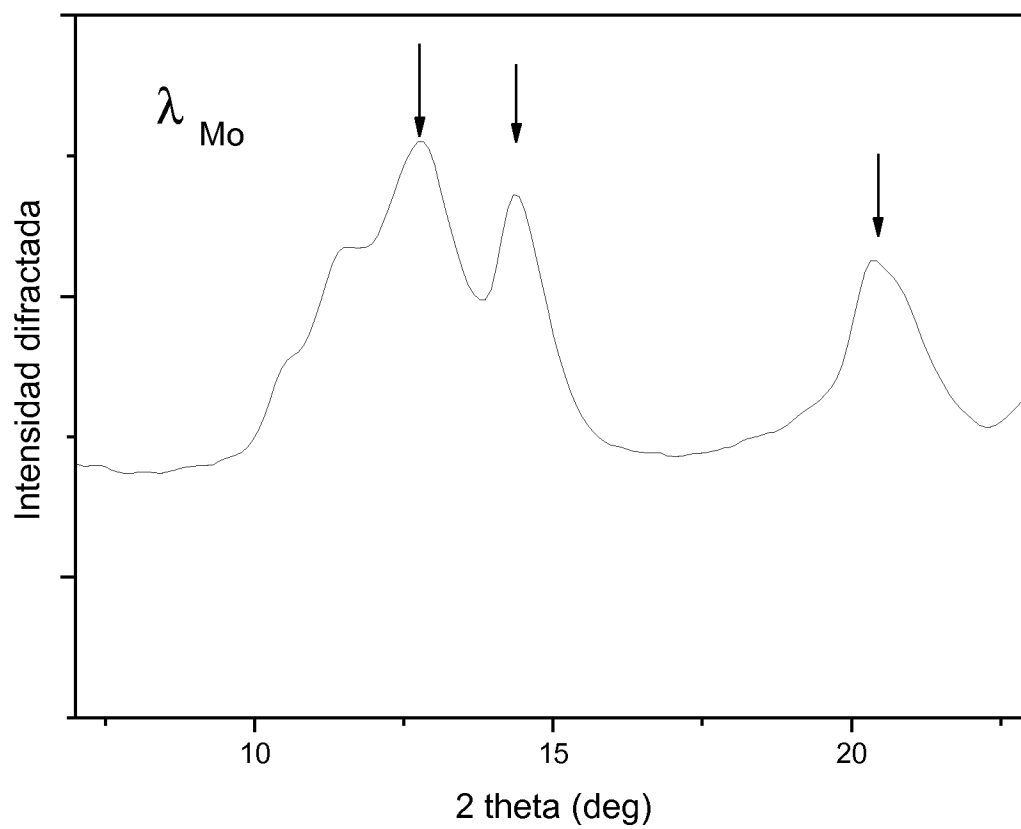


FIG 1

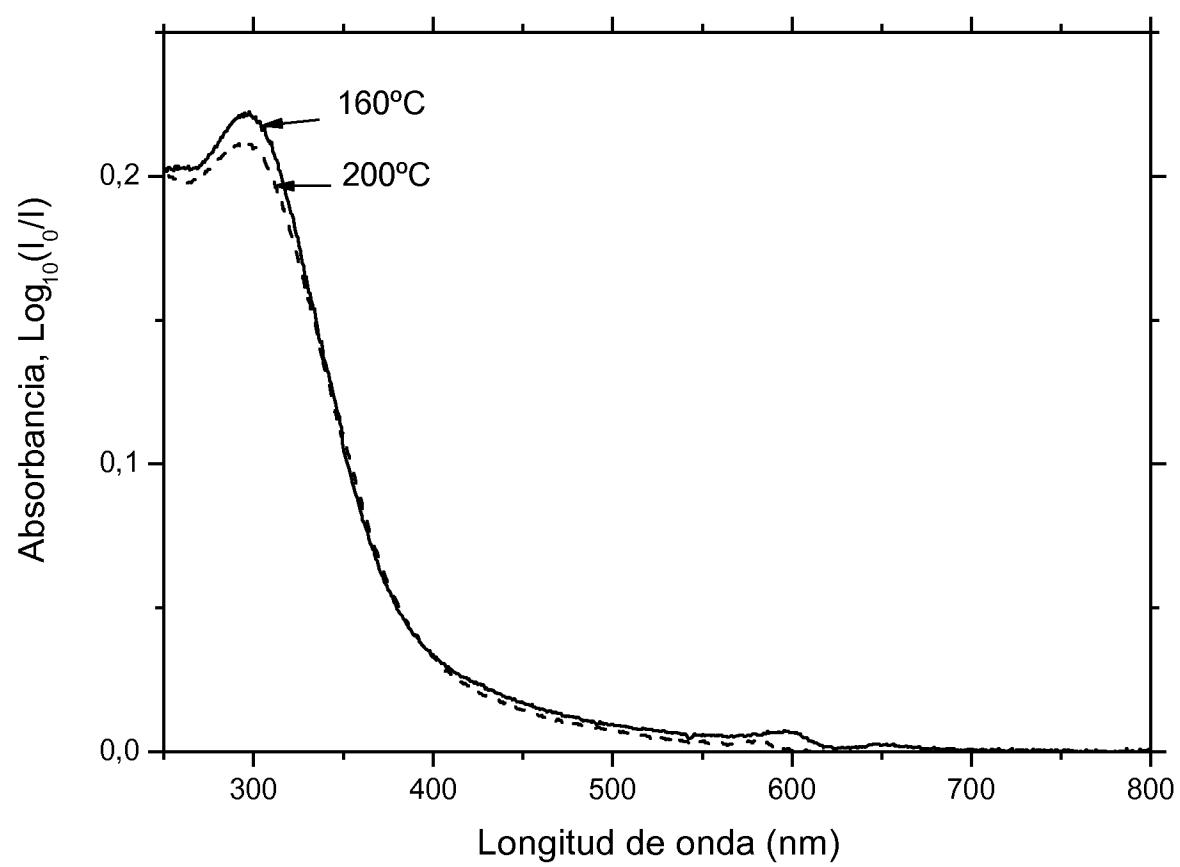


FIG 2

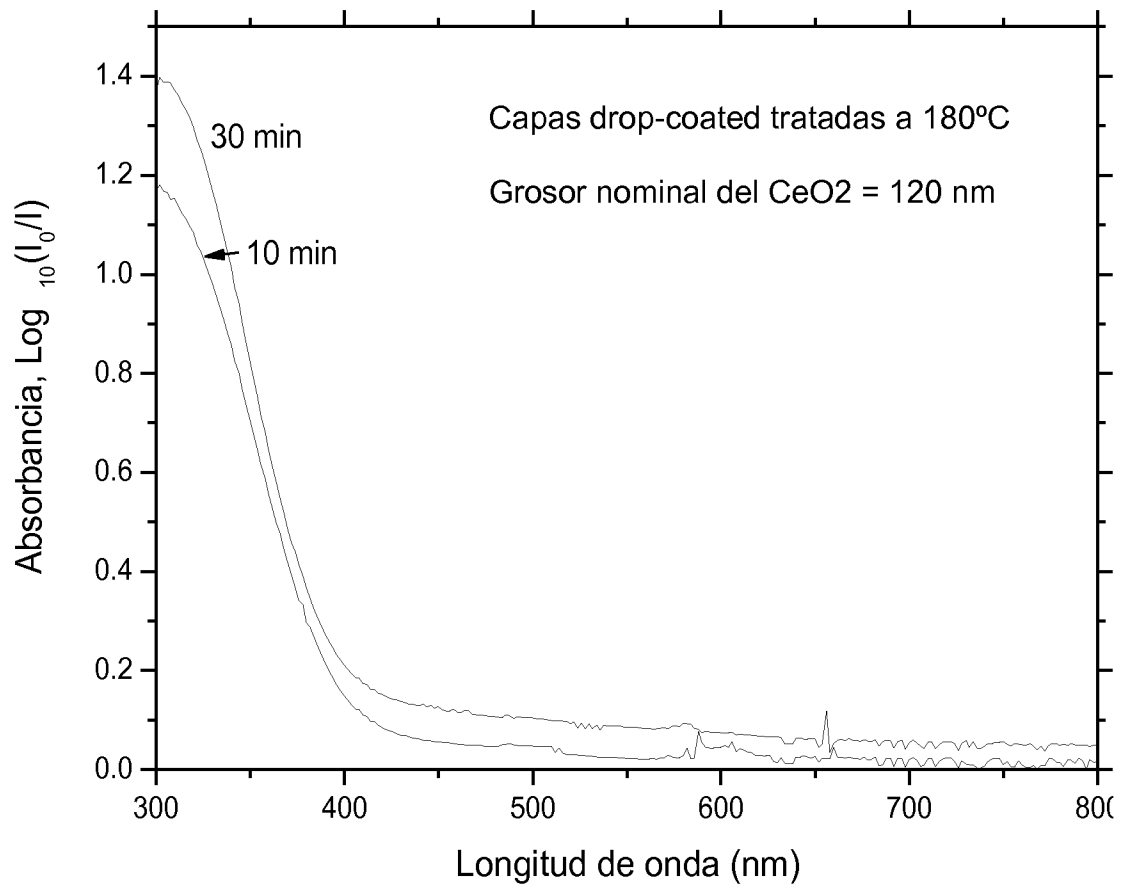


FIG 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2012/070181

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)

C01F, C01G, B32B

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, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 0162421 A1 (OMG AMERICAS INC ET AL.) 30/08/2001, Abstract; pages 1 - 4; pages 56 - 57.	1-12
A	US 6387339 B1 (KANEYOSHI MASAMI ET AL.) 14/05/2002, Abstract; columnas 1 - 2; columnas 6 - 7.	1-12
A	NAIR, K.G., et al., Thermal decomposition studies. Part XIII. Kinetics of the thermal decomposition of the oxalates of the rare earths, yttrium and titanium. Thermochemica Acta, 1980, Vol.39, págs.253-266; págs. 261 and 263.	1-12
P,X	ROURA, P., et al., Decomposition processes and structural transformations of cerium propionate into nanocrystalline ceria at different oxygen partial pressures, J.Nanopart Res, 2011, Vol.13, págs.4085-4096.	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
16/07/2012

Date of mailing of the international search report
(20/07/2012)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. García Poza

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

Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070181

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	ROURA, P., et al., Synthesis of nanocrystalline ceria thin films by low-temperature thermal decomposition of Ce-propionate, Thin Solid Films, 2012, Vol.520, págs.1949-1953.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2012/070181

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO0162421 A	30.08.2001	CA2400904 A	30.08.2001
		AU4327601 A	03.09.2001
		EP1257377 A	20.11.2002
		EP20010916222	22.02.2001
		US2003019328 A	30.01.2003
		US6689191 B	10.02.2004
		BR0108590 A	18.03.2003
		CN1419482 A	21.05.2003
		JP2003524069 A	12.08.2003
		US2003230169 A	18.12.2003
		ZA200206961 A	01.03.2004
		RU2002124863 A	20.04.2004
		MXPA02008169 A	12.08.2004
		AU2001243276 B	26.05.2005
----- US6387339 B -----	----- 14.05.2002 -----	----- JP2001199724 A -----	----- 24.07.2001 -----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070181

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F17/00 (2006.01)

C01G1/02 (2006.01)

B32B33/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2012/070181

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)
C01F, C01G, B32B

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, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 0162421 A1 (OMG AMERICAS INC ET AL.) 30/08/2001, Resumen; páginas 1 - 4; páginas 56 - 57.	1-12
A	US 6387339 B1 (KANEYOSHI MASAMI ET AL.) 14/05/2002, Resumen; columnas 1 - 2; columnas 6 - 7.	1-12
A	NAIR, K.G., et al., Thermal decomposition studies. Part XIII. Kinetics of the thermal decomposition of the oxalates of the rare earths, yttrium and titanium. Thermochimica Acta, 1980, Vol.39, págs.253-266; págs. 261 y 263.	1-12
P,X	ROURA, P., et al., Decomposition processes and structural transformations of cerium propionate into nanocrystalline ceria at different oxygen partial pressures, J.Nanopart Res, 2011, Vol.13, págs.4085-4096.	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:	"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.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"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.
"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).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"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.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
16/07/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
20 de julio de 2012 (20/07/2012)

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
M. García Poza
Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070181

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	ROURA, P., et al., Synthesis of nanocrystalline ceria thin films by low-temperature thermal decomposition of Ce-propionate, Thin Solid Films, 2012, Vol.520, págs.1949-1953.	1-12

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070181

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO0162421 A	30.08.2001	CA2400904 A	30.08.2001
		AU4327601 A	03.09.2001
		EP1257377 A	20.11.2002
		EP20010916222	22.02.2001
		US2003019328 A	30.01.2003
		US6689191 B	10.02.2004
		BR0108590 A	18.03.2003
		CN1419482 A	21.05.2003
		JP2003524069 A	12.08.2003
		US2003230169 A	18.12.2003
		ZA200206961 A	01.03.2004
		RU2002124863 A	20.04.2004
		MXPA02008169 A	12.08.2004
		AU2001243276 B	26.05.2005
-----	-----	-----	-----
US6387339 B	14.05.2002	JP2001199724 A	24.07.2001
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C01F17/00 (2006.01)

C01G1/02 (2006.01)

B32B33/00 (2006.01)