(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
28 de septiembre de 2017
(28.09.2017)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2017/162896 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C03C 8/02 (2006.01) *C04B 41/86* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2017/070119

(22) Fecha de presentación internacional:
3 de marzo de 2017 (03.03.2017)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201630359 23 de marzo de 2016 (23.03.2016) ES

(71) Solicitante: **TORRECID, S.A.** [ES/ES]; Ctra. Castellón s/n., 12110 Alcora (Castellón) (ES).

(72) Inventores: **RUIZ VEGA, Óscar**; Torrecid, S.A., Ctra. Castellón, s/n, 12110 Alcora (Castellón) (ES). **SANMIGUEL ROCHE, Francisco**; Torrecid, S.A., Ctra. Castellón, s/n, 12110 Alcora (Castellón) (ES).

(74) Mandatario: **ARIZTI ACHA, Mónica**; Garrigues IP, S.L.P., Hermosilla, 3, 28001 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

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

WO 2017/162896 A1

(54) **Title**: CERAMIC COMPOSITION WITH METALLIC EFFECT AND APPLICATION METHOD

(54) **Título** : COMPOSICIÓN CERÁMICA CON EFECTO METÁLICO Y PROCEDIMIENTO DE APLICACIÓN

(57) **Abstract**: The invention relates to a ceramic composition comprising Si metal powder, frit particles with a flow temperature between 1185 °C and 1300 °C, and a liquid part, for producing metallic effects on ceramic supports following a cycle of baking at temperatures between 1000 °C and 1280 °C. This composition prevents the sedimentation or disintegration of the metallic particles when they are in a liquid suspension, as well as the oxidation thereof after baking.

(57) **Resumen**: Una composición cerámica que comprende polvo de Si metal, partículas de frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ° C y 1300 ° C y una parte líquida, para obtener efectos metálicos en soportes cerámicos tras un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 1000º C y 1280 ° C. Esta composición evita la sedimentación o disgregación de las partículas metálicas cuando se encuentran en una suspensión líquida así como su oxidación después de la cocción.

COMPOSICIÓN CERÁMICA CON EFECTO METÁLICO Y PROCEDIMIENTO DE APLICACIÓN

DESCRIPCIÓN

La presente invención se enmarca en el campo de las composiciones cerámicas que proporcionan efectos metálicos en soportes cerámicos una vez sometidas a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 1000 ºC y 1280 ºC.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La obtención de efectos metálicos en los productos cerámicos para pavimento y revestimiento constituye una tipología de producto de gran interés por las posibilidades estéticas que ofrece.

En este sentido en el estado de la técnica anterior a la presente invención existen formulaciones de tintas basadas en metales preciosos (Au, Ag, Pd, Pt, Ti, etc.) que permiten obtener los efectos metálicos dorado, plateado y lustre. Estas tintas se aplican mediante distintas tecnologías de impresión como serigrafía, tal y como se describe en la patente US6355714B1, o inyección de tinta, como se divulga en la solicitud de patente WO2014037597A1. Sin embargo este tipo de composiciones, además de su elevado precio que impide una producción masiva, únicamente desarrollan el efecto metálico cuando se aplican sobre productos cerámicos de tercer fuego, es decir, sobre soportes cerámicos esmaltados que han sido previamente cocidos. Además la cocción está limitada a temperaturas inferiores a 1000 ºC.

En el estado de la técnica el desarrollo de efectos metálicos también se aborda sin el uso de metales preciosos como es el caso de la patente ES2161193 que describe una formulación de esmalte para monococción basada en un contenido en P_2O_5 comprendido entre 7% y 27%. Sin embargo estos esmaltes presentan un elevado coeficiente de dilatación térmica lo que provoca fácilmente defectos como grietas o curvaturas después de la cocción así como una baja resistencia química.

Por su parte la solicitud internacional de patente WO2006136610A2 divulga materiales para la aplicación sobre soportes cerámicos basados en partículas de polvo atomizado de Fe, Ni, Co, Cu o mezcla de ellos, con un tamaño de partícula comprendido preferentemente entre 50 micrómetros y 150 micrómetros. Estos materiales se suelen

aplicar en suspensión líquida (agua o glicoles) junto con materiales habitualmente utilizados en cerámica, encontrándose el polvo metálico en una concentración comprendida entre 35% y 95% respecto del total de sólidos. Sin embargo estos polvos metálicos se caracterizan por tener una elevada densidad, en torno a 7 g/cm^3 o más, lo que provoca que, al combinarlos con los materiales cerámicos utilizados habitualmente, que tienen una densidad inferior a 3 g/cm^3, se produzcan disgregaciones una vez preparada la suspensión líquida y, por lo tanto, la sedimentación de los polvos metálicos. Asimismo la necesidad de emplear los polvos metálicos en forma atomizada incrementa el coste y reduce las posibilidades de aplicación. Finalmente la solicitud internacional de patente WO2006136610A2 también protege el uso de atmósfera de nitrógeno en la fase de enfriamiento del proceso de cocción para evitar la tendencia de los polvos metálicos a oxidarse y por lo tanto a no obtenerse el efecto metálico, aumentando la complejidad del proceso.

Dentro del estado de la técnica se enmarca también la solicitud de patente ES2235650 donde se protegen formulaciones cerámicas con efecto metálico basadas en cualquier metal o mezcla de metales o aleación de metales inoxidables con un punto de fusión superior a 1100 ºC y una granulometría inferior a 100 micrómetros, siendo especialmente adecuadas para los fines de dicha invención, las aleaciones de Cr-Ni base Fe. Sin embargo los metales o mezcla de metales o aleaciones de metales inoxidables presentan varias limitaciones. Una es la facilidad de oxidación como consecuencia de su reactividad con el esmalte y del proceso de cocción. La otra es nuevamente una elevada densidad que provoca su sedimentación cuando se aplican en suspensión líquida. Si además los metales están mezclados con materiales cerámicos como fritas o arcillas, se produce una separación por su diferente densidad, impidiendo su correcta aplicación mediante las técnicas habitualmente empleadas en la producción de baldosas cerámicas (aerografía, campana, filera, etc.).

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

A lo largo de la invención y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Además, la palabra “comprende” incluye el caso “consiste en”. 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.

La presente invención es una composición cerámica para obtener efectos metálicos en soportes cerámicos tras un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 1000 ºC y 1280 ºC, que comprende polvo de Si, partículas de frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ºC y 1300 ºC que impide la reactividad del polvo de Si durante la cocción, y una parte líquida.

La utilización de polvo de Si metal en esta composición cerámica evita la sedimentación o disgregación de las partículas metálicas cuando se encuentran en una suspensión líquida, debido a que la densidad del polvo de Si metal es menor de 3 g/cm^3 y por lo tanto similar a los materiales cerámicos. Otros metales tienen densidades superiores a 3 g/cm^3 (en torno a 7 g/cm^3) por lo que sedimentan o se disgregan de los materiales cerámicos cuando están en suspensión acuosa.

El uso de partículas de frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ºC y 1300 ºC evita la reacción de oxidación del Si con los materiales cerámicos, por ejemplo un esmalte cerámico, durante la cocción y, por lo tanto, no se produce la oxidación del metal, consiguiéndose el efecto metálico deseado sobre el soporte cerámico.

El término “soporte cerámico” tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a toda superficie plana o con relieve consistente en una mezcla de arcillas y/o materiales cerámicos (fritas, silicatos, feldespatos, óxidos, etc.) conformada mediante las técnicas habituales en el sector cerámico como prensa, laminado o extrusión, entre otras, que puede estar esmaltada o sin esmaltar así como cruda o sometida a un ciclo de cocción.

Así, la presente invención comprende polvo de Si metal con un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 500 micrómetros, preferentemente entre 75 micrómetros y 250 micrómetros, una frita o mezcla de fritas con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ºC y 1300 ºC y una parte líquida.

Según la presente invención el contenido de polvo de Si está comprendido entre 10% y 45% en peso, preferentemente entre 15% y 30%, respecto de la parte sólida total, es decir, la suma de polvo de Si y frita o fritas. Por su parte en la composición cerámica objeto de la invención el contenido de la frita o mezcla de fritas está comprendido entre 55% y 90% en peso, preferentemente entre 70% y 85%, respecto de la parte sólida

total, es decir, la suma de polvo de Si y la mezcla de frita o fritas. Asimismo la frita o mezcla de fritas tiene un tamaño de partícula comprendido entre 10 micrómetros y 500 micrómetros, preferentemente entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.

Adicionalmente la composición de la frita o mezcla de fritas comprende SiO_2 en un porcentaje en peso entre 50% y 65%, Al_2O_3 en un porcentaje en peso entre 15% y 25%, Na_2O en un porcentaje en peso entre 2% y 8%, K_2O en un porcentaje en peso entre 2% y 8%, CaO en un porcentaje en peso entre 6% y 15% y MgO en un porcentaje en peso entre 1% y 4%.

La parte líquida según la presente invención está formada por disolventes y aditivos que se seleccionan en función de la técnica de deposición de la composición cerámica. En este sentido los disolventes se seleccionan del grupo que comprende agua, disolventes de polaridad baja, disolventes de polaridad media y disolventes de polaridad alta. Por su parte los aditivos se seleccionan del grupo que comprende agentes dispersantes, agentes ligantes, agentes espesantes, agentes antisedimentantes, agentes nivelantes, agentes humectantes, agentes reticulantes, agentes antiespumantes, agentes coalescentes o bien mezcla de ellos.

Un aspecto de la presente invención incluye que la parte líquida es un esmalte o barbotina cerámica, es decir, consiste en una suspensión de agua, aditivos y componentes habitualmente utilizados en este tipo de composiciones (fritas, arcillas, feldespatos, silicatos, óxidos, pigmentos, carbonatos, nitratos, etc.).

La presente invención contempla un procedimiento de aplicación de la composición cerámica que comprende los siguientes pasos:

1º. El polvo de Si, la frita o mezcla de fritas y la parte líquida se mezclan para conseguir una composición cerámica homogénea y estable.

2º. La composición cerámica se aplica sobre un soporte cerámico con un gramaje comprendido entre 75 g/m^2 y 1000 g/m^2, preferentemente entre 300 g/m^2 y 650 g/m^2.

3º. El conjunto soporte cerámico y composición cerámica aplicada se someten a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 1.000 ºC y 1280 ºC.

4º. La pieza cerámica resultante de la cocción se somete a un pulido o desbastado de la superficie.

El procedimiento de aplicación según la presente invención se realiza sobre un soporte cerámico crudo o cocido, es decir, que se ha sometido a una cocción del mismo previamente a la aplicación de la composición cerámica objetivo de la invención. Asimismo el soporte cerámico puede estar esmaltado y/o decorado.

De acuerdo con la presente invención, la aplicación de la composición cerámica se realiza mediante las técnicas habitualmente utilizadas en el sector cerámico. Ejemplos de estas técnicas, a título enunciativo pero no limitativo, incluye aerografía, filera, campana, serigrafía, flexografía y huecograbado. En definitiva la composición cerámica objeto de invención funciona en cualquiera de las tipologías de cocción y soporte cerámico existentes como monococción, bicocción, porcelánico, porosa, gres, tercer fuego y cuarto fuego.

Una realización preferente de la presente invención es una composición cerámica que comprende:

- 15% - 30% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.
- 70% - 85% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ºC y 1300 ºC y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- Parte líquida formulada para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la aplicación mediante la técnica de filera, con una viscosidad entre 30 y 40 segundos en Copa Ford de 4 mm.

Seguidamente la composición cerámica se aplica con un gramaje de 500 g/m^2 mediante la técnica de filera sobre un soporte cerámico de porcelánico esmaltado crudo y decorado. Posteriormente el conjunto de soporte cerámico con la aplicación de la composición cerámica se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1195 ºC. Finalmente se realiza un pulido de la superficie de la pieza cerámica resultante de la cocción.

Otra realización preferente de la presente invención es una composición cerámica que comprende:

- 15% - 30% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.

- 70% - 85% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ºC y 1300 ºC y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- Parte líquida formulada para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la aplicación mediante la técnica de aerografía, con una viscosidad entre 20 y 30 segundos en Copa Ford de 4 mm.

Seguidamente la composición cerámica se aplica con un gramaje de 400 g/m^2 mediante la técnica de aerografía sobre un soporte cerámico de porosa esmaltado y crudo. Posteriormente el conjunto de soporte cerámico con la aplicación de la composición cerámica se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1125 ºC. Finalmente se realiza un pulido de la superficie de la pieza cerámica resultante de la cocción.

Asimismo la presente invención contempla otro procedimiento de aplicación de la composición cerámica que comprende:

1º. El polvo de Si, la frita o mezcla de fritas y la parte líquida se mezclan para conseguir una composición homogénea y estable.

2º. La composición cerámica se somete a un secado para obtener partículas del tipo escamas, pellets o atomizados.

3º. La composición cerámica en forma de escamas, pellets o atomizados se somete a un proceso de conformado mediante prensa, extrusión o laminado. Para ello las escamas, pellets o atomizados se mezclan con los materiales habitualmente utilizados en el conformado de soportes cerámicos como fritas, arcillas, feldespatos, óxidos, pigmentos, etc.

4º. La pieza cerámica conformada se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 1000 ºC y 1280 ºC.

5º. La pieza cerámica resultante de la cocción se somete a un pulido o desbastado de la superficie.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan a título ilustrativo, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

Ejemplo 1.

Se preparó una composición cerámica que comprende (expresado como porcentaje en peso de sólidos):

- 25% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.
- 75% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ºC y 1300 ºC y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- Disolventes y aditivos seleccionados para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la aplicación mediante la técnica de filera, con una viscosidad de entre 30 y 40 segundos en Copa Ford de 4 mm.

La composición cerámica resultante se aplicó mediante la técnica de filera sobre un soporte cerámico de porcelánico crudo, esmaltado y decorado. El gramaje de aplicación fue de 500 g/m^2. Seguidamente la pieza cerámica resultante se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1195 ºC. Una vez cocida se realizó un pulido obteniéndose una baldosa cerámica con efecto metálico.

Ejemplo 2.

Se preparó una composición cerámica que comprende (expresado como porcentaje en peso de sólidos):

- 20% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.
- 80% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ºC y 1300 ºC y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- Disolventes y aditivos seleccionados para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la aplicación mediante la técnica de aerografía, con una viscosidad de entre 20 y 30 segundos en Copa Ford de 4 mm.

La composición cerámica resultante se aplicó mediante la técnica de aerografía sobre un soporte cerámico de porosa esmaltado crudo. El gramaje de aplicación fue de 400 g/m^2. Seguidamente la pieza cerámica resultante se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1125 ºC. Una vez cocida se realizó un pulido obteniéndose una baldosa cerámica con efecto metálico.

Ejemplo 3.

Se preparó una composición cerámica que comprende (expresado como porcentaje en peso de sólidos):

- 25% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.
- 75% de una mezcla de dos fritas con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ºC y 1300 º C y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- Disolventes y aditivos seleccionados para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la aplicación mediante la técnica de filera, con una viscosidad de entre 30 y 40 segundos en Copa Ford de 4 mm.

La composición cerámica resultante se aplicó mediante la técnica de filera sobre un soporte cerámico de porcelánico crudo, esmaltado y decorado. El gramaje de aplicación fue de 350 g/m^2. Seguidamente la pieza cerámica resultante se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1195 ºC. Una vez cocida se realizó un pulido obteniéndose una baldosa cerámica con efecto metálico.

Ejemplo 4.

Se preparó una composición cerámica que comprende (expresado como porcentaje en peso total de la composición cerámica):

- 9% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 60 micrómetros y 500 micrómetros.
- 11% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ºC y 1300 ºC y un tamaño de partícula comprendido entre 65 micrómetros y 500 micrómetros.
- 80% de una barbotina cerámica para porcelánico formulada para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la obtención de escamas.

La mezcla de los tres componentes (polvo de Si, frita y parte líquida en forma de barbotina cerámica) se sometió a un proceso de secado y obtención de escamas con un tamaño de partícula comprendido entre 600 micrómetros y 4000 micrómetros. Las escamas obtenidas se sometieron a un proceso de prensado previa mezcla con los materiales habitualmente utilizados en el prensado de soportes cerámicos. A continuación la pieza cerámica resultante se sometió a un ciclo de cocción con una temperatura máxima de 1195 ºC. Finalmente se realizó un pulido obteniendo una baldosa cerámica con efecto metálico.

Ejemplo 5.

Se preparó una composición cerámica que comprende (expresado como porcentaje en peso total de la composición cerámica):

- 9% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- 11% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ºC y 1300 ºC y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 300 micrómetros.
- 80% de un esmalte cerámico para porcelánico formulado para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para su aplicación mediante la técnica de aerografía, con una viscosidad de entre 20 y 30 segundos en Copa Ford de 4 mm.

La composición cerámica resultante se aplicó mediante la técnica de aerografía sobre un soporte cerámico de porcelánico crudo y esmaltado. El gramaje de aplicación fue de 500 g/m^2. Seguidamente la pieza cerámica resultante se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1195 ºC. Una vez cocida se realizó un pulido obteniéndose una baldosa cerámica con efecto metálico.

REIVINDICACIONES

1. Una composición cerámica destinada a la obtención de efectos metálicos en soportes cerámicos que comprende:
   a. Polvo de Si metal con un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 500 micrómetros, preferentemente entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.
   b. Una frita o mezcla de fritas con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 ºC y 1300 ºC.
   c. Una parte líquida.
2. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde el porcentaje en peso de polvo de Si está comprendido entre 10% y 45%, preferentemente, entre 15% y 30%, respecto de la parte sólida total.
3. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde el porcentaje en peso de la frita o mezcla de fritas está comprendido entre 55% y 90%, preferentemente entre 70% y 85%, respecto de la parte sólida total.
4. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde la frita o mezcla de fritas tiene un tamaño de partícula comprendido entre 10 micrómetros y 500 micrómetros, preferentemente entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
5. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde la composición de la frita o mezcla de fritas comprende SiO_2 en un porcentaje en peso entre 50% y 65%, Al_2O_3 en un porcentaje en peso entre 15% y 25%, Na_2O en un porcentaje en peso entre 2% y 8%, K_2O en un porcentaje en peso entre 2% y 8%, CaO en un porcentaje en peso entre 6% y 15% y MgO en un porcentaje en peso entre 1% y 4%.
6. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde la parte líquida comprende disolventes y aditivos.
7. La composición cerámica según la reivindicación 6 donde los disolventes se seleccionan del grupo que comprende agua, disolventes de polaridad baja, disolventes de polaridad media y disolventes de polaridad alta.
8. La composición cerámica según la reivindicación 6 donde los aditivos se seleccionan del grupo que comprende agentes dispersantes, agentes ligantes, agentes espesantes, agentes antisedimentantes, agentes nivelantes, agentes humectantes, agentes reticulantes, agentes antiespumantes, agentes coalescentes o bien mezcla de ellos.

9. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde la parte líquida es un esmalte o barbotina cerámica.
10. Un procedimiento de aplicación de la composición cerámica según la reivindicación 1 que comprende los siguientes pasos:
    a. El polvo de Si, la frita o mezcla de fritas y la parte líquida se mezclan para conseguir una composición homogénea y estable.
    b. La composición cerámica se aplica sobre un soporte cerámico en un gramaje comprendido entre 75 g/m^2 y 1000 g/m^2, preferentemente entre 300 g/m^2 y 650 g/m^2.
    c. El conjunto soporte cerámico y composición cerámica aplicada se someten a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 1000 ºC y 1280 ºC.
    d. La pieza cerámica resultante de la cocción se somete a un pulido o desbastado de la superficie.
11. El procedimiento de aplicación según la reivindicación 10 donde el soporte cerámico está crudo o cocido.
12. El procedimiento de aplicación según la reivindicación 10 donde el soporte cerámico está esmaltado y/o decorado.
13. El procedimiento de aplicación según la reivindicación 10 donde la aplicación se realiza mediante las técnicas habitualmente utilizadas en el sector cerámico como aerografía, filera, campana, serigrafía, flexografía y huecograbado, entre otras.
14. Un procedimiento de aplicación según la reivindicación 1 que comprende los siguientes pasos:
    a. El polvo de Si, la frita o mezcla de fritas y la parte líquida se mezclan para conseguir una composición homogénea y estable.
    b. La composición cerámica se somete a un secado para obtener partículas del tipo escamas, pellets o atomizados.
    c. La composición cerámica en forma de escamas, pellets o atomizados se somete a un proceso de conformado mediante prensa, extrusión o laminado.
    d. La pieza cerámica conformada se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 1000 ºC y 1280 ºC.
    e. La pieza cerámica resultante de la cocción se somete a un pulido o desbastado de la superficie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2017/070119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C8/02 (2006.01)
C04B41/86 (2006.01)
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, 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3713854 A (BEALL G) 30/01/1973, columns 2 - 4; claims 1-8.	1-14
A	ES 2393558T T3 (MINERA CATALANO ARAGONESA SA) 26/12/2012, claims 1-15.	1-14
A	ES 2301364 A1 (FRITTA S L) 16/06/2008, claims 1-23.	1-14

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

* Special categories of cited documents:
"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)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21/04/2017	**(08/05/2017)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer V. Balmaseda Valencia Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2017/070119

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US3713854 A	30.01.1973	NONE	
ES2393558T T3	26.12.2012	PT2000443E E	20.11.2012
		BRPI0802190 A2	20.01.2009
		CN101314549 A	03.12.2008
		CN101314549B B	12.12.2012
		EP2000443 A1	10.12.2008
		EP2000443 B1	22.08.2012
ES2301364 A1	16.06.2008	NONE	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2017/070119

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
C03C8/02 (2006.01)
C04B41/86 (2006.01)
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, 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

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	US 3713854 A (BEALL G) 30/01/1973, columnas 2 - 4; reivindicaciones 1-8.	1-14
A	ES 2393558T T3 (MINERA CATALANO ARAGONESA SA) 26/12/2012, reivindicaciones 1-15.	1-14
A	ES 2301364 A1 (FRITTA S L) 16/06/2008, reivindicaciones 1-23.	1-14

☐ 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.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
21/04/2017	**08 de mayo de 2017 (08/05/2017)**
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 V. Balmaseda Valencia Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2017/070119

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US3713854 A	30.01.1973	NINGUNO	
ES2393558T T3	26.12.2012	PT2000443E E	20.11.2012
		BRPI0802190 A2	20.01.2009
		CN101314549 A	03.12.2008
		CN101314549B B	12.12.2012
		EP2000443 A1	10.12.2008
		EP2000443 B1	22.08.2012
ES2301364 A1	16.06.2008	NINGUNO	