(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
18 de Diciembre de 2008 (18.12.2008)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2008/152174 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C03C 8/18 (2006.01) *C04B 41/86* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2008/070107

(22) Fecha de presentación internacional:
29 de Mayo de 2008 (29.05.2008)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200701612 12 de Junio de 2007 (12.06.2007) ES

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes *(para US solamente)*: **ESTEBAN CUBILLO, Antonio** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **MOYA CORRAL, Jose Serafín** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **PECHARROMAN GARCÍA, Carlos** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **FERNANDEZ LOZANO, José Francisco** [ES/ES]; Instituto de Cerámica y Vídrio, Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **PINA ZAPARDIEL, Raúl** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **JIMENEZ REINOSA, Julián** [ES/ES]; Instituto de Cerámica y Vídrio, Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Angel**; Gloriera Rubén Darío 4, E-28010 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:
— *con informe de búsqueda internacional*
— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones*

(54) **Title:** CERAMIC ENAMEL WITH METALLIC BRILLIANCE, METHOD FOR PREPARATION AND APPLICATION

(54) **Título:** ESMALTE CERÁMICO CON BRILLO METÁLICO, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y APLICACIÓN

(57) **Abstract:** The present invention concerns a ceramic enamel with metallic brilliance characterized in that it is constitued by: - A powder of micro/nanometric metal from the type of Cu, Ni, Cd, Ru, Fe, Pd, Au, Ag, Co, W, Mo, Pt, Rh and Ir, and possible alloys thereof with the former or other metals, and/or particles of various oxides having metallic character in the optical range (Fe_3O_4,Co_3O_4, NbO, TaO, Mn_3O_4, Mo_xO_y and W_xO_y) or precursors used for obtaining the previous conductive oxides - One frit and kaolin; and smoke black. And also the method for preparation of said enamel.

(57) **Resumen:** La presente invención se refiere a un esmalte cerámico con brillo metálico caracterizado porque esta constituido por: - Un polvo de metal de tamaño micro/nanométrico del tipo de Cu, Ni, Cd, Ru, Fe, Pd, Au, Ag, Co, W, Mo, Pt, Rh e Ir, y sus posibles aleaciones con éstos u otros metales, y/o por partículas de distintos óxidos que presenten carácter metálico en el rango óptico (Fe_3O_4,Co_3O_4, NbO, TaO, Mn_3O_4, Mo_xO_y y W_xO_y) o precursores que permitan obtener los óxidos conductores anteriores - Una frita y caolín; y - Negro de humo. Así como al procedimiento de obtención de dicho esmalte.

WO 2008/152174 A1

ESMALTE CERÁMICO CON BRILLO METÁLICO, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y APLICACIÓN

SECTOR DE LA TÉCNICA

Esta patente tiene su ámbito de aplicación en la producción de azulejos, pavimentos cerámicos, esmaltes y recubrimientos cerámicos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los esmaltes metálicos han sido ampliamente utilizados durante siglos en la alfarería como elementos decorativos debido a los reflejos e iridiscencia metálicos que producen [Caiger-Smith A., Luster Pottery: Technique, Tradition and Innovation in Islam and the Western World, Faber and Faber, London, 1985]. Los ejemplos de estos esmaltes conocidos como Lustres datan de la Edad Media y el Renacimiento, estos esmaltes presentan una elevada concentración local de nanopartículas metálicas que se encuentran perfectamente dispersas en un fundido vítreo. La obtención de lustres metálicos como elementos decorativos estaban limitadas a temperaturas que no excedían los 700ºC [Pérez-Arantegui J., Molera J., Larrea A., Pradell T., Vendrell-Saz M, Luster Pottery from the thirteenth century to the sixteenth century: a nanostructured thin metallic fim. J. Am. Ceram. Soc. 84,2,442-446,2001]. Industrialmente, los lustres metálicos se basan en metales nobles que requieren una cocción en tercer fuego generalmente limitada a temperaturas inferiores a 1000ºC [Esmaltes y pigmentos Cerámicos, P. Escribano, J. B. Carda y E. Cordoncillo, Faenza Editrice S. L. Castellón 2001]. Recientemente, se han utilizado nuevas tecnologías como la deposición en fase vapor para la obtención de azulejos cerámicos, pavimentos y revestimientos con aspecto metalizado [Alberdi A., Franch M., Belda A., Lucas F., Laucirca J., Bueno M., Method of producing ceramic tiles having a metallic finish and the tile tus produced, European patent EP1498402A1 13-01-2005]. Estos acabados se producen como consecuencia de la deposición de una capa metálica de elementos

como el cromo, zirconio, tántalo, titanio y nitruros o carburos de dichos elementos. Las limitaciones de esta técnica radican en que se requieren azulejos previamente elaborados y la dificultad de la decoración de las piezas más allá del recubrimiento metálico.

El desarrollo de efectos metálicos en baldosas cerámicas ha sido propuesto a partir de mezclas de óxidos esenciales como SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 y P_2O_5 junto con ciertos óxidos opcionales, a saber: CaO, MgO, Na_2O y K_2O [Cabrera M.J., Formulación y procedimiento para la obtención de efectos metálicos en baldosas cerámicas y sus aplicaciones. Patente Española 2161193 de 16.11.2001]. Esta formulación se caracteriza por estar exenta de metales nobles, por aplicarse en baldosas cerámicas y cocer en un horno de cocción industrial entre 1100-1250ºC y por poseer un contenido elevado de Fe_2O_3 y P_2O_5, 10-30% y 7-27% respectivamente. Por otro lado, el pentóxido de fósforo es un formador de red vítrea y dado que los vidrios de fosfatos presentan una elevada solubilidad en medio acuoso [Fernández-Navarro J.M. El vidrio, Edita Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 1991], su empleo en pavimentos y revestimientos limita fuertemente su aplicación.

Desde el punto de vista óptico, un metal se caracteriza por presentar un índice de refracción complejo y por reflejar totalmente la radiación incidente ya que es un excelente conductor de la electricidad. Por contra, un material dieléctrico tiene un índice de refracción real, por lo que, aunque puede presentar un cierto grado de brillo, éste es de menor intensidad, y en general, esta linealmente polarizado [Born&Wolf, Principles of Optics, Pergamon press 7th ed., 484-492, 1989]. Sin embargo, la mayor parte de los lustres no se pueden clasificar ni como metales ni como dieléctricos, debido a que son aislantes eléctricos, pero mantienen un alto poder reflectante. En realidad son materiales compuestos, aislante-metal, con concentraciones metálicas próximas al umbral de percolación [Introduction to Percolation Theory, 2nd ed., Stauffer D., London 1994 (second printing)]. En estas condiciones, y dentro

de un determinado rango de concentración metálica comprendido entre el límite de alta dilución, f_{lc} y el umbral de percolación [Moya JS et al, Prog Mater Sci (2007), disponible online 10-05-2007: [http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.003], se podría diseñar un esmalte con un comportamiento aislante, aunque la constante dieléctrica promedio fuese lo suficientemente elevada como para generar un alto poder reflector.

En esta invención se propone nuevos esmaltes con brillo metálico, el método de producción de esmaltes metalizados aplicables como recubrimientos en la industria de los pavimentos cerámicos o como elementos decorativos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Descripción breve

Los esmaltes metalizados objeto de la presente invención, se basan en el uso de partículas micro/nanométricas de distintos metales, óxidos metálicos y aleaciones, mezclados homogéneamente con fritas cerámicas, polvo de carbón y otros aditivos típicos tales como surfactantes, colorantes, etc.

El procedimiento de obtención de esmaltes con brillo metálico comprende una serie de etapas:

a) Preparación de mezclas homogéneas de los precursores del esmalte cerámico (frita, caolín, etc), partículas metálicas del tipo de Cu, Ni, Cd, Ru, Fe, Pd, Au, Ag, Co, W, Mo, Pt, Rh e Ir, y sus posibles aleaciones con éstos u otros metales, así como partículas de distintos óxidos con carácter metálico que posean una componente de la parte imaginaria del índice de refracción superior a 10^{-5}, tales como Fe_3O_4, Co_3O_4, NbO, TaO, Mn_3O_4, Mo_xO_y y W_xO_y, o precursores que permitan obtener los óxidos conductores anteriores monodispersos sobre una matriz constituida por partículas micro/nanométricas de distintos óxidos (sílice, alúmina, circona, magnesia, etc.), arcillas en general

(kanditicas, montmorilloniticas, ilíticas, etc) o en particular, en arcillas especiales (sepiolita, atapulgita y sus isomorfos) [Mott C.J., Catal. Today, 2, 199, 1988] y un polvo que permita obtener una atmósfera reductora local y transitoria (p.e. polvo de carbón). La proporción de este polvo (p.e. negro de humo) introducida en la mezcla descrita en el apartado a), estará comprendida entre la mínima cantidad necesaria para que se genere la atmósfera reductora requerida (aproximadamente un 0.5% en peso) y el límite máximo que dé lugar a la formación de porosidad no deseada en la capa de esmalte (aproximadamente un 20% en peso) estando en todo caso supeditada a la naturaleza de los metales, óxidos y aleaciones responsables del brillo metálico.

b) Cocción en ciclo industrial de la capa de esmalte depositada a partir de suspensiones estables o tintas que contengan los elementos de la mezcla en las proporciones requeridas, sobre la baldosa cerámica, en la que se generará una atmósfera reductora local y transitoria a una temperatura superior a 400 ºC.

Descripción detallada

La invención se basa en la cocción en ciclo industrial (p.e. monococción en un horno monostrato de gas de cocción rápida, durante 40-120 minutos) de mezclas homogéneas de fritas cerámicas, con partículas de distinta naturaleza (p.e. metálicas, óxidos y aleaciones), y agentes reductores (p.e. polvo de carbón) así como de otros aditivos, tales como surfactantes, colorantes, etc. Dicha mezcla se procesará siguiendo rutas similares a las convencionalmente utilizadas en la industria de pavimentos cerámicos.

El procedimiento de obtención de esmaltes con brillo metálico comprende una serie de etapas:

a) Preparación de mezclas homogéneas de los precursores del esmalte cerámico (frita, caolín, con una relación en peso comprendida entre

30/1 y 4/1, preferentemente con una relación de 9/1), partículas metálicas del tipo de Cu, Ni, Cd, Ru, Fe, Pd, Au, Ag, Co, W, Mo, Pt, Rh e Ir, y sus posibles aleaciones con éstos u otros metales, así como partículas de distintos óxidos con carácter metálico que posean una componente de la parte imaginaria del índice de refracción superior a 10^{-5} tales como Fe_3O_4, Co_3O_4, NbO, TaO, Mn_3O_4 , Mo_xO_y y W_xO_y, o precursores que permitan obtener los óxidos conductores anteriores. Estas partículas con carácter metálico en el rango óptico de tamaño micro/nanométrico monodispersas que pueden encontrarse dispersadas en la frita cerámica directamente, embebidas, depositadas ó cualquiera de sus posibles combinaciones, sobre una matriz constituida por partículas micro/nanométricas de distintos óxidos (p.e. sílice, alúmina, circona, magnesia, etc.), arcillas en general (p.e. kanditicas, montmorilloniticas, ilíticas, etc) o en particular, en arcillas especiales (sepiolita, atapulgita y sus isomorfos) [Pecharromán C., J. Am. Ceram. Soc., 89, [10] 3043–3049, 2006] y un polvo que permita obtener una atmósfera reductora local y transitoria (p.e. polvo de carbón). La concentración de partículas con carácter metálico en el rango óptico en el esmalte final deberá estar comprendida entre el límite de alta dilución, f_{lc} y el umbral de percolación. Este rango pueden estimarse como comprendido entre el 0.1 y el 50 % en volumen, auque estos valores pueden alterarse en sistemas con una pobre homogeneización o en aquellos en los que la morfología de las partículas metálicas sea acicular, entre otros. La concentración de carbón (p.e. negro de humo) en la mezcla original estará comprendida entre la mínima cantidad necesaria para que se genere la atmósfera reductora requerida (valor supeditado a la naturaleza de las partículas con carácter metálico en el rango óptico empleadas) y el limite máximo que dé lugar a la formación de porosidad no deseada en la capa de esmalte (aproximadamente un 20% en peso).

b) Cocción en ciclo industrial p.e. 1100-1250ºC durante 40-120 minutos, de la capa de esmalte depositada a partir de suspensiones estables o tintas que contengan los elementos de la mezcla en las proporciones requeridas, sobre el bizcocho cerámico.

Durante esta etapa se genera una atmósfera reductora local y transitoria a una temperatura superior a 400 ºC. De este modo, se preserva una fracción de las partículas con carácter metálico en el rango óptico de partida de la total oxidación. Una vez formado el esmalte, la capa vítrea constituye una barrera a la difusión del oxigeno que impide el proceso de oxidación de las partículas con carácter metálico en el rango óptico durante el resto del ciclo de cocción.

Otro objeto particular de la invención lo constituye las características funcionales que confiere la presencia de estas partículas micro/nanométricas de ciertos metales como Cu, Ni, Cd, Ru, Fe, Pd, Au, Ag, Co, W, Mo, Pt, Rh e Ir, en el producto final y sus diversas aplicaciones.

Otro objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento por el cual se pueden obtener distintos esmaltes con aspecto metálico brillante o mate variando tanto el contenido de metal, aleación u óxido metálico (figura 1) como el tamaño y la dispersión de las partículas (figura 2).

Otro objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento por el cual se pueden obtener esmaltes con brillo metálico con distintas tonalidades cromáticas, variando la naturaleza y el contenido de las partículas metálicas que dan lugar al esmalte.

Otro objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento por el cual las partículas con carácter metálico en el rango óptico forman estructuras con un patrón determinado, p.e. dendrítico (figura 3) o celular (figura 4).

Otro objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento de esmaltado por deposición sobre el bizcocho cerámico en forma de esmalte, granilla, serigrafía o micronizado sobre baldosas cerámicas. y su

cocción en un horno de cocción rápida (p.e. 1100-1250ºC durante 40-120 minutos).

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Imagen fotográfica correspondiente al esmalte cerámico con aspecto metálico mate o brillante obtenido variando la relación Cu/frita (A: 30/70, B: 22/78 y C: 17/83).

Figura 2.- Imagen fotográfica correspondiente al esmalte cerámico constituido a partir de una proporción de Cu/Fe_2O_3 del 50 % con una relación en la frita del 30/70, con aspecto metálico brillante o mate obtenido variando el espesor de la capa de esmalte depositada (A: 150 m, B: 350 m, C: 720 m y D: 950 m).

Figura 3.- Imagen de microscopia óptica correspondiente al patrón dendrítico que aparece en el esmalte cerámico obtenido a partir de una relación de Cu/frita del 22/78.

Figura 4.- Imagen de microscopia óptica correspondiente al patrón de repetición del esmalte con brillo metálico obtenido a partir de una proporción de Cu/Fe_2O_3 del 50 % con una relación en la frita del 30/70.

Figura 5.- Imagen de microscopia electrónica de barrido con emisión de campo de las partículas de tamaño nanométrico con carácter metálico en el rango óptico de la muestra de Cu/frita en una relación en peso de 17/83 (A) y de la muestra con nanopartículas de Cu/Fe_2O_3 soportadas en sepiolita con una relación de 25/75 con respecto a la frita (B).

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

Ejemplo 1.- Procedimiento de obtención de esmaltes metalizados a partir de partículas de cobre en pavimentos cerámicos.

El esmalte metalizado de la invención se obtuvo mediante la homogenización de una mezcla constituida por:

a) Un polvo micrométrico de cobre metálico con un tamaño promedio de partícula de ~3 µm.
b) Una frita de tipo cristalina y caolín en una proporción 9/1.
c) Un 10 % en peso adicional de negro de humo tipo Ivory Black-39.

La relación en peso de frita cerámica y el cobre metálico fue de 17/83.

Se obtuvo una suspensión estable de los polvos anteriores en un medio acuoso con una relación sólido/líquido de 3/2. La deposición de esta suspensión se realizó mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un espesor variable desde 50 µm hasta 1000 µm.

El esmalte depositado sobre el soporte se trató térmicamente a una temperatura de 1200 ºC en atmósfera oxidante en un horno monostrato de cocción rápida. Como resultado se obtuvo un recubrimiento vítreo de aspecto metálico sobre el soporte cerámico (figura 1 C).

Los esmaltes obtenidos fueron estudiados mediante microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido con emisión de campo. Este esmalte con brillo metálico se caracteriza por la presencia de patrones dendríticos (figura 3), y por estar nanoestructurado (figura 5 A).

Ejemplo 2.- Procedimiento de obtención de esmaltes metalizados a partir de partículas nanométricas de cobre y óxido de hierro (Fe_2O_3) soportadas en una matriz de sepiolita.

El esmalte metalizado de la invención se obtuvo mediante la homogenización de una mezcla constituida por:

a) Un polvo micrométrico constituido por nanopartículas de óxido de hierro (hematita) y cobre metálico soportadas por vía química en un substrato de microfibras de sepiolita con una concentración de metal del 50 % en peso de hematita y del 70 % en peso del cobre en la sepiolita siguiendo el procedimiento detallado en la patente española P 200302396/8. La relación de Fe_2O_3 con respecto Cu metálico en la sepiolita fue del 50 %.
b) Una frita de tipo cristalina y caolín en una relación de 9/1.

c) Un 10 % en peso adicional de negro de humo tipo Ivory Black-39.

La relación en peso de frita cerámica y de partículas de cobre y hematita soportadas en una matriz de sepiolita fue variable según las proporciones 10/90, 15/85, 20/80 y 25/75.

Se obtuvo una suspensión estable de los polvos anteriores en un medio acuoso con una relación sólido/líquido de 3/2. La deposición de esta suspensión se realizó mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un espesor variable desde 50 µm hasta 1000 µm (figura 2).

El esmalte depositado sobre el soporte se trató térmicamente a una temperatura de 1200 ºC en atmósfera oxidante en un horno monostrato de cocción rápida. Como resultado se obtuvo un recubrimiento vítreo de aspecto metálico sobre el soporte cerámico.

Los esmaltes obtenidos fueron estudiados mediante microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido con emisión de campo. Este esmalte con brillo metálico se caracteriza por estar nanoestructurado (figura 5 B).

REIVINDICACIONES

1.- Esmalte cerámico con brillo metálico caracterizado porque esta constituido por:

- Un polvo de metal de tamaño micro/nanométrico del tipo de Cu, Ni, Cd, Ru, Fe, Pd, Au, Ag, Co, W, Mo, Pt, Rh e Ir, y sus posibles aleaciones con éstos u otros metales, y/o por partículas de distintos óxidos que presenten carácter metálico en el rango óptico (Fe_3O_4, Co_3O_4, NbO, TaO, Mn_3O_4, Mo_xO_y y W_xO_y) o precursores que permitan obtener los óxidos conductores anteriores
- Una frita y caolín
- Negro de humo.

2.- Esmalte cerámico con brillo metálico de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque la relación en peso de contenido de estos metales, aleaciones u óxidos con respecto a la frita cerámica estará comprendido entre el 0.1 y 50 % en volumen.

3.- Esmalte cerámico con brillo metálico de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque la relación en peso de frita y caolín es la comprendida entre 30/1 y 4/1, preferentemente con una relación de 9/1.

4.- Procedimiento de obtención de esmaltes cerámicos con brillo metálico según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado además porque las partículas pueden encontrarse:

a) Dispersadas directamente con los componentes de partida típicos en el proceso de obtención de un esmalte, p.e. frita, caolín, surfactantes, etc.
b) Embebidas en una matriz constituida por partículas micro/manométricas de distintos óxidos (sílice, alúmina, circona,

magnesia, etc.), arcillas (del tipo kanditicas, montmorilloniticas, ilíticas, etc.), o en arcillas especiales (del tipo de la sepiolita, atapulgita y sus isomorfos).

c) Soportadas sobre una de las matrices descritas en el apartado b).

d) Como una combinación de los casos descritos en los apartados previos.

5.- Procedimiento de obtención de esmaltes cerámicos con brillo metálico según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque a la mezcla homogénea obtenida se le añadirá la cantidad de agente reductor p.e. polvo de carbón, necesaria para que se genere la atmósfera reductora local y transitoria durante el proceso de cocción, la cual estará comprendida entre un valor mínimo de 0.5% en peso y un máximo del 20 %.

6.- Aplicación de esmaltes cerámicos con brillo metálico según las reivindicaciones 1 a 5 caracterizada porque puede ser depositada en forma de esmalte, granilla, serigrafía o micronizado sobre baldosas cerámicas.

7.- Procedimiento de esmaltado con esmaltes cerámicos con brillo metálico según las reivindicaciones 1 a 6 caracterizada además porque una vez depositada la mezcla homogénea sobre el soporte cerámico de tipo pasta porosa o porcelánico se procede a su cocción en un ciclo industrial típico en la fabricación de de estos productos cerámicos (p.e. 1100-1250ºC durante 40-120 minutos).

8.- Uso de esmaltes cerámicos con brillo metálico según las reivindicaciones 1 a 7 dadas las características funcionales que confieren la presencia de estas partículas micro/nanométricas de metales tales

como Cu, Ni, Cd, Ru, Fe, Pd, Au, Ag, Co, W, Mo, Pt, Rh e Ir, en el producto final y sus diversas aplicaciones.

9.- Uso de esmaltes cerámicos con brillo metálico según las reivindicaciones 1 a 7 como elemento de decoración sobre todo tipo de materiales compatibles con el esmalte, con una amplia gama de tonalidades cromáticas y brillos.

10.- Uso de esmaltes cerámicos con brillo metálico según las reivindicaciones 1 a 7 como elemento de decoración en una baldosa cerámica, con una amplia gama de tonalidades cromáticas y brillos.

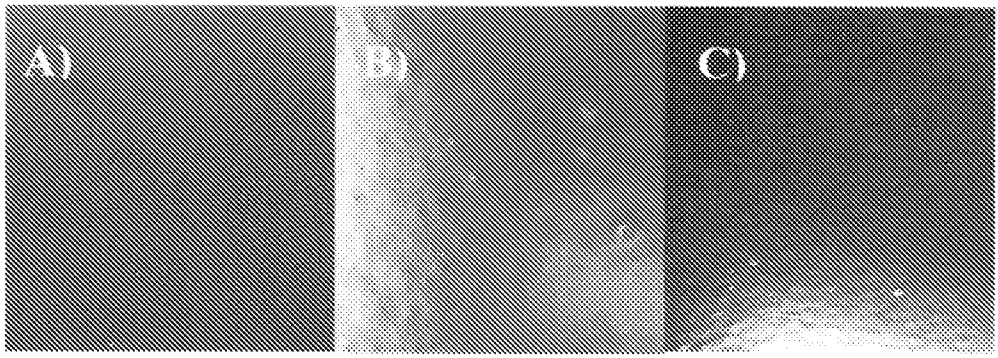

FIG. 1

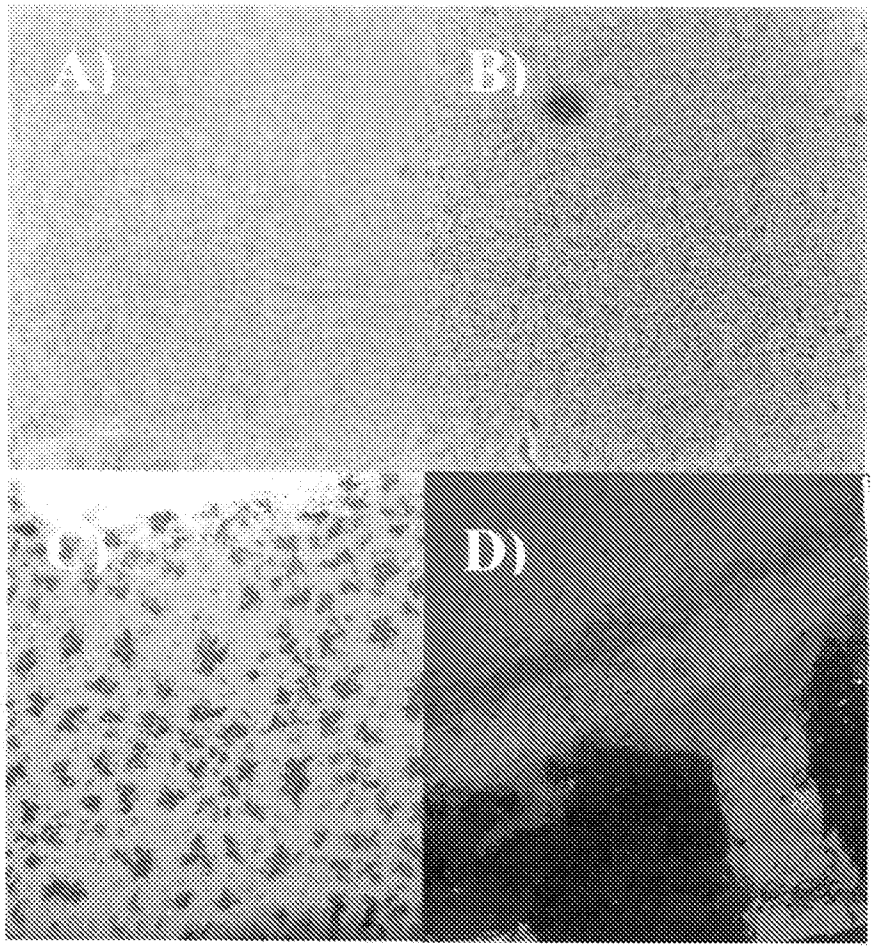

FIG. 2

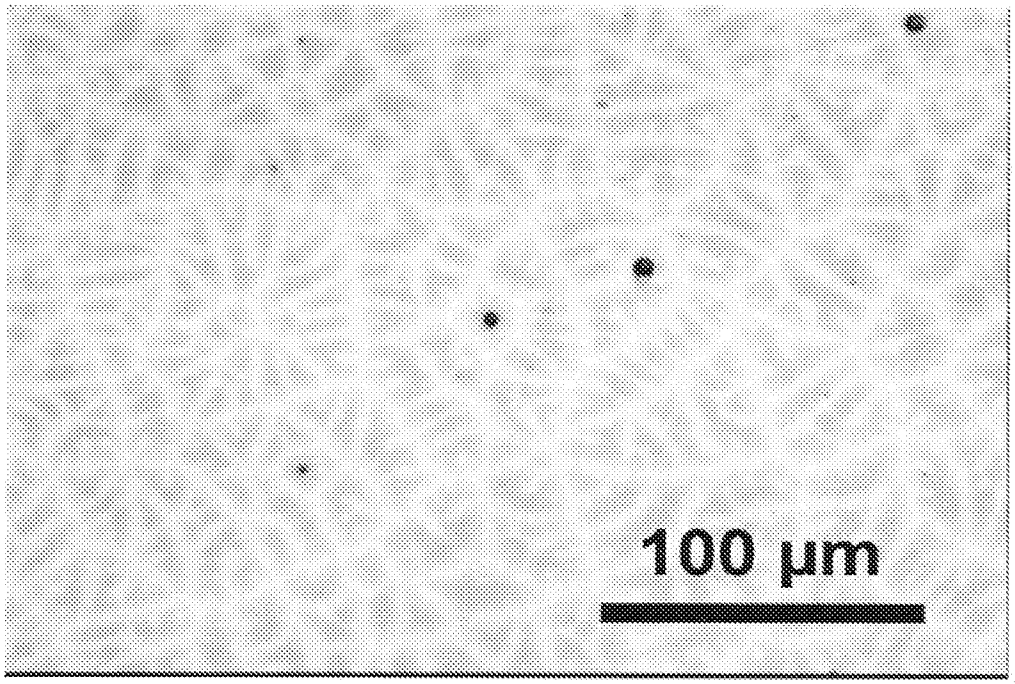

FIG. 3

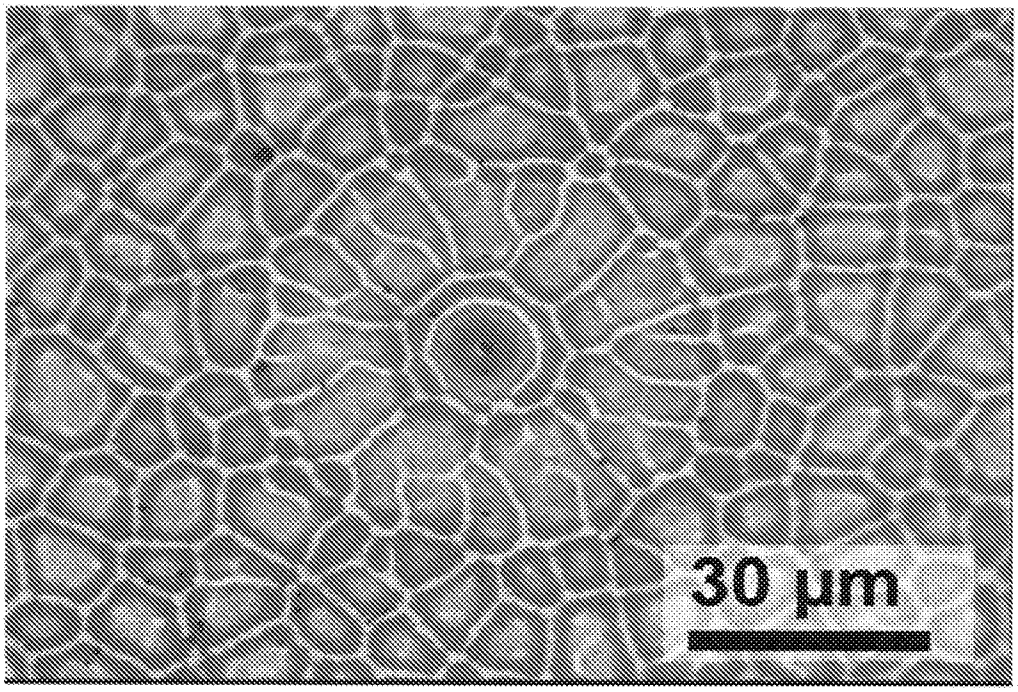

FIG. 4

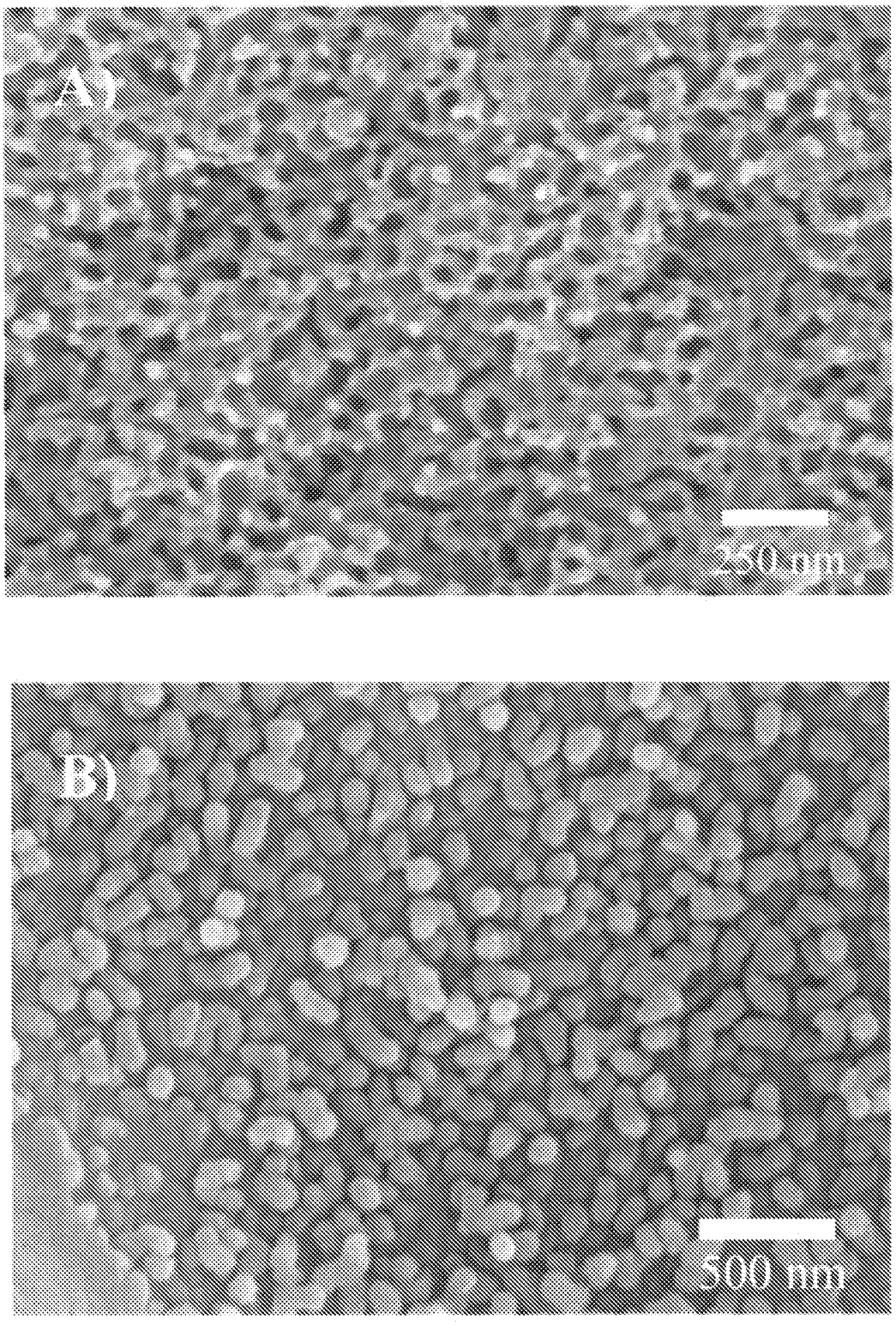

FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2008/070107

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 8/00,C04B41/80

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)

INVENES,EPODOC,WPI,XPESP,NPL,ISI-WEB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006136610 A2 (BITOSSI MARCO) 28.12.2006.	1-10
A	ES 2235650 B1 (VIDRES S A) 01.07.2005.	1-10
A	ES 2047706 T3 (CIBA GEIGY AG) 01.03.1994.	1-5
A	US 6238847 B1 (AXTELL et al.) 29.05.2001.	1-5

☐ 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
7 October 2008 (07.10.2008)	(09-10-2008)
Name and mailing address of the ISA/ O.E.P.M. Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España. Facsimile No. 34 91 3495304	Authorized officer M. García Poza Telephone No. +34 91 349 55 68

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2008)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2008/070107

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006136610 A2	28.12.2006	EP 1899097 A	19.03.2008
ES 2235650 B1	01.07.2005	WO 2005061402 A	07.07.2005
		EP 1702896 A	20.09.2006
		BR P	29.05.2007
		US 2008020921 A	24.01.2008
ES 2047706 T3	01.03.1994	EP 0362136 AB	04.04.1990
		BR 8904897 A	08.05.1990
		JP 2129043 A	17.05.1990
		US 4959090 A	25.09.1990
		MX 169537 B	09.07.1993
		CA 1333813 C	03.01.1995
		KR 0131588 B	09.04.1998
US 6238847 B1	29.05.2001	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2008/070107

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 08/18 (2006.01)
C04B 41/86 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional Nº

PCT/ ES 2008/070107

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 8/00,C04B41/80

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)

INVENES,EPODOC,WPI,XPESP,NPL,ISI-WEB

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones Nº
A	WO 2006136610 A2 (BITOSSI MARCO) 28.12.2006.	1-10
A	ES 2235650 B1 (VIDRES S A) 01.07.2005.	1-10
A	ES 2047706 T3 (CIBA GEIGY AG) 01.03.1994.	1-5
A	US 6238847 B1 (AXTELL y col.) 29.05.2001.	1-5

☐ 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
7 de Octubre de 2008 (07.10.2008)	09-OCTUBRE-2008 (09-10-2008)
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M. Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España. Nº de fax 34 91 3495304	Funcionario autorizado M. García Poza Nº de teléfono +34 91 349 55 68

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional Nº

PCT/ES 2008/070107

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO 2006136610 A2	28.12.2006	EP 1899097 A	19.03.2008
ES 2235650 B1	01.07.2005	WO 2005061402 A	07.07.2005
		EP 1702896 A	20.09.2006
		BR P	29.05.2007
		US 2008020921 A	24.01.2008
ES 2047706 T3	01.03.1994	EP 0362136 AB	04.04.1990
		BR 8904897 A	08.05.1990
		JP 2129043 A	17.05.1990
		US 4959090 A	25.09.1990
		MX 169537 B	09.07.1993
		CA 1333813 C	03.01.1995
		KR 0131588 B	09.04.1998
US 6238847 B1	29.05.2001	NINGUNO	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional Nº

PCT/ ES 2008/070107

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C03C 08/18 (2006.01)
C04B 41/86 (2006.01)