

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/113953 A1

(43) Fecha de publicación internacional
30 de agosto de 2012 (30.08.2012) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C04B 41/81 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070095

(22) Fecha de presentación internacional:
21 de febrero de 2012 (21.02.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201130230
22 de febrero de 2011 (22.02.2011) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):
ROCA SANITARIO, S. A. [ES/ES]; Av. Diagonal, 513, E-08029 Barcelona (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C. Serrano 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
GONZÁLEZ-JUÁREZ, Fernando [ES/ES]; Av. Diagonal, 513, E-08029 Barcelona (ES). **DE ALBURQUERQUE SÁNCHEZ, Antonio Jorge** [ES/ES]; Av. Diagonal, 513, 08029, E-08029 Barcelona

(ES). **BALCELLS VILLANUEVA, Jordi** [ES/ES]; Av. Diagonal, 513, E-08029 Barcelona (ES). **QUINTANA BARTUAL, Alberto** [ES/ES]; Av. Diagonal, 513, E-08029 Barcelona (ES). **FERNÁNDEZ LOZANO, José Francisco** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-MADRID 28006 (ES). **ENRÍQUEZ PÉREZ, Esther** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES). **DE LA RUBIA LÓPEZ, Miguel Ángel** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES). **GARCÍA GARCÍA-TUÑÓN, Miguel Ángel** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES). **RODRÍGUEZ BARBERO, Miguel Ángel** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **PONTI SALES, Adelaida**; C. Consell de Cent, 322, E-08007 Barcelona (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,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SOL-GEL COATING ON SURFACES WITH VITREOUS CERAMIC ENAMELS AND COATING THUS PRODUCED

(54) Título : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO SOL-GEL EN SUPERFICIES CON ESMALTES CERÁMICOS VITRIFICADOS Y RECUBRIMIENTO OBTENIDO

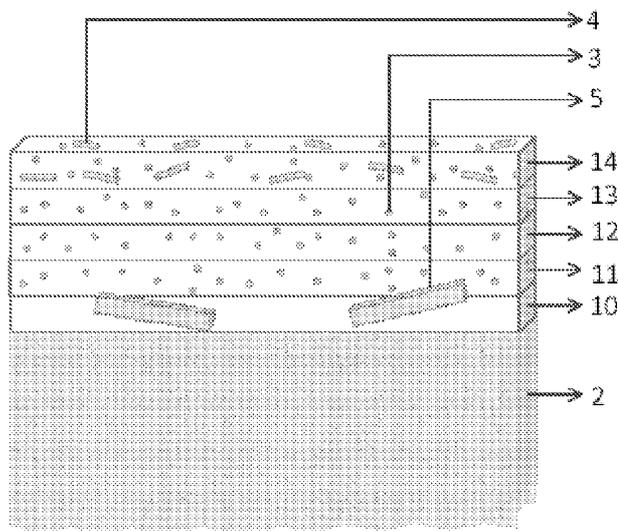


Fig.3

(57) Abstract: The invention relates to a method, characterized in that it includes at least one sol-gel layer having a maximum thickness of 800 nm, wherein said sol-gel layer includes crystalline laminar nanoparticles, and wherein each sol-gel layer is produced from a silicon alkoxide dilution; including: preparing a dispersion that includes at least one type of spherical, fibrillar or laminar particle having a crystalline laminar structure, wherein at least one of the dimensions, thickness or diameter, of said particles is less than 400 nm; adding the dispersion prepared to the dilution; depositing the suspension on said substrate; thermally treating the substrate; and in the case of multiple layers, optionally adding high dimensionality particles and repeating the steps such that the thermal treatment of the last layer or outer layer is equal or greater to that of the preceding layer. The invention likewise relates to the sol-gel coating thus produced. The invention solves the problem of contraction in the densification of very thick sol-gel coatings, and also provides a method for producing a sol-gel coating useful for ceramic surfaces that are large and/or complex in shape.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]

WO 2012/113953 A1



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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).

(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,

Publicada:

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

El procedimiento se caracteriza porque comprende al menos una capa sol-gel con un espesor máximo de 800 nm, donde dicha capa sol-gel comprende nanopartículas de estructura cristalina laminar, y donde cada capa sol-gel se obtiene a partir de una disolución de un alcóxido de silicio; preparación de una dispersión que comprende al menos un tipo de partículas de morfología esférica, fibrilar o laminar, de estructura cristalina laminar, en donde al menos una de las dimensiones, espesor o diámetro, de dichas partículas es inferior a 400 nm; adición de la dispersión preparada sobre la disolución; deposición de la suspensión sobre dicho sustrato; tratamiento térmico del sustrato; y en el caso de multicapa, opcionalmente la adición de partículas de alta dimensionalidad y repetición de las etapas con la condición de que el tratamiento térmico de la última capa o capa externa sea igual o superior al de la capa anterior. La invención también se refiere al recubrimiento sol-gel así obtenido. La presente invención soluciona el problema de contracción en la densificación de recubrimientos sol-gel de espesor elevado y además proporciona un procedimiento para la obtención de un recubrimiento sol-gel útil para superficies cerámicas de gran tamaño y/o formas complejas.

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO SOL-GEL EN SUPERFICIES CON ESMALTES CERÁMICOS VITRIFICADOS Y RECUBRIMIENTO OBTENIDO

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere al campo de recubrimientos sobre superficies con esmaltes cerámicos vitrificados. En particular, se refiere a recubrimientos sobre esmaltes de porcelana sanitaria, gres sanitario, baldosas y azulejos cerámicos y sobre esmaltes de bañeras de chapa y fundición, a los que se desea dotar de diferentes propiedades funcionales activas y pasivas en superficie.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un recubrimiento sol-gel monocapa o multicapa donde el tipo de partículas incorporadas proporciona un recubrimiento sol-gel con características especiales. Además, el procedimiento es especialmente útil para la obtención de un recubrimiento sol-gel sobre superficies de gran tamaño y con formas complejas como las que presentan, en general, las porcelanas y restantes aparatos sanitarios.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los principios, procedimientos, materiales y aplicaciones en general del método sol-gel son de conocimiento público y están descritos en diferentes publicaciones y libros de texto como, por ejemplo, en el Handbook of Sol-gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications. Edited by Sumio Sakkad. Kluwer Academic Publisher, NY 2005.

El proceso general de sol-gel se basa en la hidrólisis de un precursor del catión metálico con el que se desea formar el recubrimiento al entrar en contacto con el agua, un disolvente común, ya que el precursor no suele ser soluble en agua, y un catalizador que acelere el proceso. Las reacciones que tienen lugar en este proceso se pueden dividir en cuatro etapas:

1) La hidrólisis, donde el alcóxido metálico reacciona con la molécula de agua sustituyendo un grupo alcóxido por un grupo hidroxilo;

2) La policondensación, donde una molécula parcialmente hidrolizada reacciona con otra molécula hidrolizada o sin hidrolizar liberando una molécula de agua o de alcohol respectivamente;

3) El envejecimiento, que se da un tiempo después de la gelificación y consta de: polimerización, sinéresis y maduración; y

4) Densificación térmica.

La versatilidad de esta tecnología ha dado lugar a múltiples propiedades
5 funcionales que han derivado en patentes basadas en este tipo de recubrimientos.

Existen diferentes patentes basadas en métodos de fabricación de diferentes óxidos (de silicio, cinc, aluminio y titanio fundamentalmente) que constituyen variaciones del método sol-gel. También hay patentes de recubrimientos preparados por la técnica de sol-gel sobre sustratos de materiales vítreos o metálicos
10 con el objetivo de obtener una superficie protectora frente a agentes externos, entre las que se encuentran, a modo de ejemplo:

-Recubrimientos sol-gel como agentes protectores frente a la corrosión (FR2710278).

-Resistencia a la abrasión de materiales cerámicos en lavavajillas
15 (US5166248) y frente a detergentes (FR2904206).

-Recubrimientos sol-gel con propiedades catalíticas (DE102004041695) (US5324544).

-Recubrimientos sol-gel para obtener superficies hidrofóbicas (EP1526922).

20 En dichas patentes se recogen aplicaciones específicas de variantes del proceso sol-gel limitadas al empleo de una capa o varias capas de composición parecida. Las ventajas de la protección de los recubrimientos sol-gel se basan en formar una capa que actúa como interfase entre el sustrato a proteger y el agente externo. Dicha capa protectora presenta una acción limitada debida, en parte, a la aparición de defectos
25 durante el conformado o grietas como consecuencia de los procesos de densificación del recubrimiento. La existencia de defectos o grietas favorece la exposición del sustrato a los agentes externos, fundamentalmente agentes químicos, frente a los que se quiere dotar de protección al sustrato. La pérdida de adherencia del recubrimiento con el sustrato se produce como consecuencia de una corrosión del mismo que, generalmente,
30 deriva en fallo del recubrimiento por delaminación. De forma adicional, los recubrimientos presentan un problema severo de desgaste superficial frente a la abrasión que limita la puesta en funcionamiento de dichos recubrimientos.

35 Existe un número reducido de patentes para producir recubrimientos empleando la técnica de sol-gel sobre cerámicas tradicionales e incluso en elementos sanitarios con el objetivo de obtener superficies funcionales. El proceso sol-gel se ha

5 empleado para recubrir vajillas y prevenir lixiviación de plomo (JP6064941) o para la obtención de recubrimientos transparentes con alta resistencia (WO9108179). Dichos recubrimientos se producen formando composiciones en el sistema $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$ que realizan un tratamiento térmico a temperaturas $>450^\circ C$, siendo éste notablemente inferior a las de consolidación del producto cerámico. La naturaleza vítrea del recubrimiento posee características de resistencia a la abrasión, de facilidad de limpieza y brillo similares a las de un producto cerámico convencional. Este tipo de procedimientos se ha aplicado así mismo incorporando nanopartículas para la obtención de recubrimientos obtenidos por sol-gel incorporando nanopartículas de TiO_2 con efecto antibiótico sobre azulejos cerámicos (CN101058510).

10 Las nanopartículas pueden formarse in situ en el recubrimiento durante el proceso sol-gel como, por ejemplo, un recubrimiento sol-gel incorporando partículas antimicrobianas obtenidas a partir de cloruro de plata. (WO200014029) o un recubrimiento sol-gel para sanitarios conteniendo elementos metálicos como cobre o metales nobles (DE10253841).

15 No se ha descrito en el estado de la técnica un recubrimiento sol-gel que resuelva el problema de contracción que se produce en la etapa de densificación en recubrimientos sol-gel de espesor superior a 400 nm, donde al mismo tiempo dicha recubrimiento confiera propiedades funcionales a cerámicas sanitarias y preserve las propiedades exigibles de resistencia a dichas superficies.

20 Otro problema todavía no resuelto en el estado de la técnica es la formación de recubrimientos sol-gel en superficies de gran tamaño que además pueden tener formas cóncavas y/o convexas en una misma pieza como es el caso en la cerámica sanitaria.

25

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

30 Para resolver los problemas de la técnica anterior, en un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la obtención de un recubrimiento sol-gel de elevado espesor en una única capa sobre un sustrato de esmalte cerámico vitrificado que comprende la adición de nanopartículas, donde dichas nanopartículas, también denominadas en la invención partículas de baja dimensionalidad, se caracterizan por poseer una estructura cristalina laminar y por el hecho de que dicho recubrimiento monocapa tienen un espesor superior a 400 nm. Dicho recubrimiento puede llegar a un espesor de hasta 800nm.

35 En un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para

la obtención de un recubrimiento sol-gel multicapa sobre un sustrato de esmalte cerámico vitrificado que comprende la obtención de una estructura multicapa, con capas de diferente composición y/o morfología, donde al menos una de dichas capas cumple con el requisito del primer aspecto de la invención.

5

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. La figura 1 muestra los problemas derivados de la diferencia de contracción en recubrimientos sol-gel de espesor elevado, antes y después del tratamiento de densificación. En particular, se muestra un recubrimiento sol-gel recién depositado sobre un sustrato cerámico cuando el espesor de dicho recubrimiento es inferior a 400nm (1-a)) y después del tratamiento de densificación (1-b)); un recubrimiento sol-gel recién depositado sobre un sustrato cerámico cuando el espesor de dicho recubrimiento es superior a 400nm (1-c)) y después del tratamiento de densificación (1-d)); un recubrimiento sol-gel recién depositado sobre un sustrato cerámico cuando el espesor de dicho recubrimiento es superior a 400nm y lleva incorporado nanopartículas de estructura cristalina laminar (1-e)) y después del tratamiento de densificación (1-f)).

Figura 2. La figura 2 muestra un recubrimiento obtenido por sol-gel (1) sobre un soporte de porcelana sanitaria (2), donde dicho recubrimiento comprende nanopartículas de estructura cristalina laminar con las diferentes morfologías: esférica (3), fibrilar (4) o laminar (5).

Figura 3. La figura 3 muestra un recubrimiento multicapa obtenido por sol-gel sobre un soporte de porcelana sanitaria (2). El recubrimiento contiene partículas de baja dimensionalidad de estructura cristalina laminar con morfología laminar (5) en la primera capa (10). La segunda (11), tercera (12) y cuarta capas (13) contienen partículas de baja dimensionalidad de morfología esférica (3). La quinta capa o capa externa (14) contiene además de las partículas de baja dimensionalidad de morfología esférica (3), partículas de baja dimensionalidad de morfología fibrilar (4).

Figura 4. La figura 4 muestra un recubrimiento multicapa obtenido por sol-gel sobre un soporte de porcelana sanitaria (2). El recubrimiento consiste en cuatro capas (15-18) que contienen partículas de baja dimensionalidad de estructura cristalina laminar con morfología esférica (3). El recubrimiento multicapa incorpora además partículas de alta dimensionalidad, de morfología sustancialmente esférica o cuasiesférica (6) o de morfología sustancialmente laminar o cuasilaminar (7).

35

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un recubrimiento sol-gel monocapa o multicapa formado sobre un sustrato base de esmalte cerámico vitrificado. El sustrato base sobre el que se formará el recubrimiento sol-gel constituye el acabado superficial de productos obtenidos mediante un proceso de cocción a alta temperatura (>900°C pudiendo incluso superar los 1.250°C). La pieza de esmalte cerámico vitrificado obtenida por cocción a dichas temperaturas posee una superficie de carácter vítreo, continua y sin porosidad abierta.

Por tanto, de acuerdo con la presente invención, el recubrimiento sol-gel monocapa o multicapa se obtiene sobre un sustrato de esmalte cerámico vitrificado que presenta una superficie de carácter vítreo, continua y sin porosidad abierta. Opcionalmente, la superficie del sustrato puede tener embebidos cristales inorgánicos como, por ejemplo, cristales de circón, $ZrSiO_4$, de 500 a 4.000 nm de tamaño equivalente, como generalmente sucede en el caso de la porcelana sanitaria. Parte de estos cristales pueden encontrarse parcialmente localizados y sobresaliendo de la superficie del sustrato en cuyo caso presentan típicamente un valor de 300-500 nm de elevación respecto al límite de la superficie.

En un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la obtención de un recubrimiento sol-gel monocapa sobre un sustrato de esmalte cerámico vitrificado que comprende las siguientes etapas:

a) preparación de una disolución de un alcóxido de silicio en un disolvente polar; preferiblemente, dicho disolvente es un alcohol primario o mezcla de diferentes alcoholes primarios;

b) preparación de una dispersión en un medio líquido seleccionado entre agua o un disolvente polar que comprende partículas de baja dimensionalidad seleccionadas entre partículas de morfología esférica, fibrilar, laminar, o combinaciones de las mismas, en donde dichas partículas poseen una estructura cristalina laminar y en donde al menos una de las dimensiones, espesor o diámetro, de dichas partículas es inferior a 400 nm, preferiblemente inferior a 100nm;

c) adición de la dispersión obtenida en la etapa b) sobre la disolución obtenida en la etapa a), gota a gota si se ha preparado en agua, y directamente seguido de la adición gota a gota de agua si se ha preparado en un disolvente polar;

d) adición gota a gota de un catalizador sobre la disolución obtenida tras la etapa c) para acelerar la reacción del proceso sol-gel;

e) deposición de la suspensión obtenida sobre dicho sustrato hasta un

espesor máximo de 800nm; y

f) densificación del sustrato recubierto a una temperatura igual o superior a 500°C.

Preferiblemente, en el caso de que en la etapa b), la dispersión de partículas se prepare en agua, en la etapa c) esta dispersión debe añadirse gota a gota sobre la disolución preparada en la etapa a). En el caso de que en la etapa b), la dispersión de partículas se prepare en un disolvente polar, en la etapa c) esta dispersión se añade a la disolución preparada en la etapa a) y, a continuación, debe añadirse agua gota a gota al conjunto disolución - dispersión. La solución obtenida tras la adición de la dispersión en la disolución contiene partículas en una concentración de hasta el 50% en peso del equivalente en compuestos inorgánicos tras la consolidación del sol-gel.

Así, con el procedimiento según la presente invención, se superan los problemas derivados de la formación de grietas durante la etapa de secado o densificación del sol-gel para recubrimientos de espesor > 400nm.

Los autores de la presente invención han encontrado que la adición de nanopartículas de estructura cristalina laminar en un recubrimiento sol-gel minimiza de forma sustancial la influencia del espesor sobre la resistencia mecánica y química del recubrimiento.

Ventajosamente, con la presente invención se consigue que las fuerzas de contracción volumétrica que se producen a lo largo de la superficie del recubrimiento durante la etapa de secado o densificación no superen a las de los enlaces siloxano creados con el sustrato y, en consecuencia, se evitan los problemas derivados de la formación de grietas y desprendimientos del recubrimiento en recubrimientos monocapa de espesores superiores a 400 nm.

Sorprendentemente, la adición de nanopartículas de estructura cristalina laminar en la obtención del recubrimiento sol-gel evita la rotura de los enlaces siloxano derivada de las diferencias de contracción provocadas por la evaporación del disolvente y el agua a lo largo del espesor de la capa de recubrimiento, tal y como se observa en la figura 1 adjunta, en particular en 1-e) y 1-f).

De acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la obtención de un recubrimiento sol-gel multicapa sobre un sustrato de esmalte cerámico vitrificado que comprende la obtención de una estructura multicapa, con capas de diferente composición y/o morfología, donde al menos una de dichas capas cumple con el requisito del primer aspecto de la invención.

En dicha estructura multicapa, cada capa puede tener un espesor de hasta 800 nm.

En la obtención de la estructura multicapa se procederá de la misma forma descrita según el primer aspecto de la invención, pero en este caso la preparación de la dispersión de la etapa b) puede contemplar la adición de partículas de alta dimensionalidad tal y como se describe a continuación:

5 b) preparación de una dispersión en un medio líquido seleccionado entre agua o un disolvente polar que comprende:

 - partículas de baja dimensionalidad seleccionadas entre partículas de morfología esférica, fibrilar, laminar, o combinaciones de las mismas, en donde dichas partículas poseen una estructura cristalina laminar y en donde al menos una de las
10 dimensiones, espesor o diámetro, de dichas partículas es inferior a 400 nm, preferiblemente inferior a 100nm;

 - y, opcionalmente, al menos un tipo de partículas de alta dimensionalidad seleccionadas entre partículas de morfología esférica o laminar y en donde al menos la dimensión más pequeña, espesor, diámetro o longitud, está
15 comprendida entre 400nm y 8000nm.

El resto de etapas se prosiguen igual hasta el tratamiento térmico del recubrimiento sol-gel que se sigue tal y como se describe a continuación:

 f) realización de un tratamiento térmico del sustrato recubierto con la suspensión obtenida en la etapa c) a una temperatura igual o inferior a 550°C, preferiblemente igual o inferior a 500°C; y
20

 g) repetición de las etapas a)-f) hasta obtener el recubrimiento sol-gel multicapa con la condición de que el tratamiento térmico en la última capa o capa externa sea igual o superior a la temperatura utilizada en la etapa f).

Así, la presente invención proporciona un procedimiento para la
25 obtención de un recubrimiento multicapa funcional sobre esmaltes cerámicos vitrificados, en particular sobre esmaltes de porcelana sanitaria, gres sanitario, baldosas y azulejos cerámicos y sobre esmaltes de bañeras de chapa y fundición. El recubrimiento se obtiene mediante el proceso sol-gel y comprende partículas inorgánicas que refuerzan dicho recubrimiento y le protegen frente al desgaste por
30 abrasión.

En el segundo aspecto, la invención se refiere a la combinación de diferentes partículas que poseen al menos una dimensión, espesor o diámetro, inferior a 400 nm, todavía más preferentemente inferior a 100 nm, que permite su incorporación en una estructura multicapa de un espesor de hasta 800 nm cada capa, preferentemente

hasta 600 nm, y en un número de hasta 10 capas, preferentemente de hasta 6 capas. Las capas se depositan sobre una superficie o sustrato esmaltado, cerámico y vitrificado, típico de una porcelana sanitaria, gres sanitario, baldosas y azulejos cerámicos o sobre esmaltes de bañeras de chapa y fundición, dando lugar a un recubrimiento multicapa que presenta diferentes características funcionales.

Opcionalmente, de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo una etapa previa de limpieza del sustrato de esmalte cerámico vitrificado. La etapa de limpieza consiste en un lavado con agua jabonosa, aclarado con agua, seguido de un lavado con acetona, secado y nuevamente lavado con un alcohol como, por ejemplo, etanol, y secado final. La limpieza de restos carbonosos y, en particular, de posibles restos orgánicos favorece la adhesión posterior de la capa sol-gel. Esta etapa de limpieza no es limitativa y, por tanto, pueden utilizarse diferentes medios de limpieza tales como medios químicos como, por ejemplo, el empleo de diferentes tensioactivos en el agua de lavado; medios mecánicos como, por ejemplo, máquinas de lavado con agua a presión y/o temperatura; o medios físicos como, por ejemplo, el lavado por ultrasonidos o cámaras de plasma de oxígeno. Por lo tanto, la etapa previa opcional de limpieza del sustrato a recubrir comprende una limpieza por medios químicos, mecánicos o físicos o una combinación de los mismos.

Una vez limpiada la superficie del sustrato a recubrir se depositará la primera capa sol-gel previamente preparada, y así sucesivamente hasta obtener una estructura multicapa que comprende preferiblemente al menos 3 capas, más preferiblemente 6 capas y un máximo de 10 capas.

El sol-gel se obtiene por hidrólisis y condensación de una formulación que comprende: al menos un alcóxido de silicio como precursor; al menos un disolvente polar como un alcohol o mezcla de alcoholes; al menos partículas de un óxido metálico, opcionalmente partículas de metal o semiconductor o basadas en carbono; agua; un catalizador y opcionalmente, un agente dispersante, un agente de nivelado y un agente para el control del secado, donde dichos componentes adicionales pueden ser de tipo orgánico u inorgánico.

En la presente invención por el término “alcóxido de silicio”, también conocido por “alcoxisilano”, se entiende un compuesto químico derivado del silicio que consiste en un átomo de silicio unido al menos a un grupo orgánico a través de un átomo de oxígeno (Si-OR). Ejemplos típicos son el tetraetil ortosilicato (TEOS), el metiltrietoxisilano (MTES), metiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano, viniltrietoxisilano, etc...

En la presente invención, si no se especifica el tipo de partículas, baja o alta dimensionalidad, el término “partículas” se refiere tanto a las partículas de baja dimensionalidad como a las partículas de alta dimensionalidad.

La selección de las partículas a incorporar en la obtención de cada capa del recubrimiento está condicionada a sus dimensiones. Así, las partículas de baja dimensionalidad deben poseer al menos una de sus dimensiones, espesor o diámetro, inferior a 400 nm y con especial preferencia inferior a 100 nm. Estas partículas de baja dimensionalidad se caracterizan por poseer diferentes morfologías como pueden ser: de tipo laminar o fibrilar, en cuyo caso la dimensión más pequeña a considerar se corresponde con el espesor o diámetro respectivamente; o de tipo esférico o cuasiesférico en cuyo caso la dimensión menor se corresponde con el diámetro, y también se caracterizan porque presentan una estructura cristalina laminar.

Las partículas de baja dimensionalidad pueden ser de naturaleza oxídica formadas por un catión metálico o por varios cationes para dar un óxido doble o una mezcla de óxidos simples. Así mismo, las partículas de baja dimensionalidad pueden corresponder con un ordenamiento o material compuesto de diferentes elementos como, por ejemplo, nanopartículas metálicas soportadas en una partícula de óxido, siempre que al menos una de las dimensiones cumpla el criterio anteriormente descrito. El origen de las partículas de baja dimensionalidad puede ser bien mineral, como puede corresponder a partículas de arcilla, o bien partículas de síntesis, como por ejemplo nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o bien nanopartículas de síntesis soportadas como por ejemplo nanopartículas de óxido de titanio soportadas sobre partículas laminares de mica. La naturaleza de dichas partículas puede ser así mismo de tipo metálica o basadas en carbono como, por ejemplo, nanopartículas de plata o nanofibras de carbono o grafito, aunque no limitadas a estos ejemplos.

Uno de los aspectos más críticos a resolver consiste en la aglomeración de las partículas de baja dimensionalidad y en su caso de las nanopartículas. Para resolver esta limitación, la presente invención contempla una etapa b) de preparación de una dispersión de las partículas en un medio líquido como el agua. Opcionalmente, la dispersión puede contener un disolvente, un agente dispersante, un agente de nivelado, un agente para el control del secado de la capa sol-gel, o una combinados de los mismos. Para el disolvente, si se utiliza en la etapa b), es preferible la utilización del mismo disolvente en la etapa a) y en la etapa b) del procedimiento.

Para la preparación de la dispersión en la etapa b), la concentración de partículas de baja dimensionalidad de morfología laminar puede ser de hasta el 60% en

peso del equivalente en compuestos inorgánicos tras la consolidación del sol-gel. Un ejemplo de partículas de baja dimensionalidad de morfología laminar puede tener aproximadamente 15 μm de longitud y aproximadamente 300 nm de espesor como, por ejemplo, partículas de mica soportando nanopartículas de titanio u otros óxidos inorgánicos como, por ejemplo, Iriodines®.

La concentración de partículas de baja dimensionalidad de morfología fibrilar puede ser de hasta el 25% en peso del equivalente en compuestos inorgánicos tras la consolidación del sol-gel. Un ejemplo de partículas de baja dimensionalidad de morfología fibrilar puede tener aproximadamente 60 nm de diámetro y longitudes superiores a aproximadamente 2000 nm como, por ejemplo, nanofibras de carbono.

La concentración de partículas de baja dimensionalidad de morfología esférica puede ser de hasta el 45% en peso del equivalente en compuestos inorgánicos tras la consolidación del sol-gel. Un ejemplo de partículas de baja dimensionalidad de morfología esférica puede tener aproximadamente 70 nm de diámetro como, por ejemplo, nanopartículas de alúmina.

Por otro lado, la concentración de partículas de alta dimensionalidades utilizadas en un recubrimiento multi-capa puede ser de hasta el 60% en peso del equivalente en compuestos inorgánicos tras la consolidación del sol-gel.

La suspensión obtenida se dispersa empleando procesos de alta velocidad de cizalla como puede ser: dispersión tipo Cowless, dispersión empleando sistemas rotor-estator o sistemas como molienda por atrición con microbolas, aunque no limitados a estos procesos. Los medios empleados deben ser eficaces para favorecer que las partículas de baja dimensionalidad estén dispersas en el medio y en caso de existir aglomerados, estos deben estar dentro de los límites superiores de tamaño exigibles para las partículas de baja dimensionalidad anteriormente descritas. La concentración de partículas de baja dimensionalidad en el medio tiene que ser suficiente para que dicha concentración esté cercana al límite en que la viscosidad de la suspensión aumenta drásticamente. De esta forma la colisión de las mismas partículas permite reducir de forma eficaz el estado de aglomeración. Por ejemplo, para las nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 70 nm se aceptará que el tamaño máximo de aglomerado esté dentro de los límites fijados por el espesor de una capa sol-gel final (800nm), asimilando de esta forma el aglomerado a una partícula con al menos una dimensión dentro de las establecidas en la presente invención.

Posteriormente, la suspensión obtenida en la etapa c), se diluye para la adecuada aplicación del sol-gel. La concentración de las partículas o combinación de las

mismas será tal que se corresponda con hasta un 50% en peso del residuo seco una vez eliminado el disolvente y agua utilizados. Durante la etapa b) de preparación de la dispersión pueden emplearse agentes dispersantes como, por ejemplo, el ácido poliacrílico para favorecer la desaglomeración de las partículas. De igual forma durante la etapa c) de adición de la dispersión en la disolución preparada en la etapa a) pueden añadirse catalizadores como, por ejemplo, el ácido clorhídrico, que actúan sinérgicamente en el proceso de dispersión al conseguir un aumento del valor de potencial z de las partículas por ajuste del valor del pH de la suspensión. Preferiblemente, la suspensión obtenida en la etapa c) se ajusta a un valor de pH comprendido entre 2 y 5, preferiblemente entre 2 y 4.

En la presente invención por el término “agente dispersante” se entiende un aditivo que muestra actividad de superficie, que se agrega a una suspensión para promover la separación uniforme y máxima de partículas sólidas muy finas, a menudo de tamaño coloidal. Un ejemplo son los poliacrilatos como el ácido poliacrílico. Para más información véase 2004, 76, 1995 IUPAC “Compendium of Chemical Terminology 2007”.

En la presente invención por el término “catalizador” se entiende un aditivo que puede acelerar o retardar las reacciones de hidrólisis y policondensación. Un ejemplo puede ser el ácido clorhídrico.

En la presente invención por el término “agente para el control del secado” (Drying Control Chemical Additive, DCCA): se entiende un aditivo con una muy baja presión de vapor y elevada temperatura de ebullición, p. ej. dimetilformamida, propanotriol, acetonitrilo. Para más información véase “*Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes*” Lisa C. Klein William Andrew, 1988.

En la presente invención por el término “agente de nivelado” se entiende un aditivo activo en superficie, cuya misión es mejorar la nivelación a través de la reducción de la tensión superficial en el recubrimiento. Sobre todo se utilizan aceites de silicona (polisiloxanos), pero también se utilizan compuestos fluorados y acrilatos. El funcionamiento de los agentes de nivelación se basa en el hecho de que, debido a su muy baja tensión superficial, son rechazados por el recubrimiento y el sustrato. Por “nivelado” se entiende la capacidad de un recubrimiento líquido para extenderse de manera que la estructura de la superficie del revestimiento, producida por el proceso de aplicación, se puede repartir o esparcir lo mejor posible. Por lo tanto, el resultado de la buena nivelación es una superficie lisa. La nivelación depende de la buena humectación

del sustrato, así como de la viscosidad del material de revestimiento y de la tensión superficial de los componentes. Un ejemplo es un polidimetilsiloxano modificado con poliéteres. Para más información de agente de nivelado o nivelado véase “*Coatings from A to Z: A Concise Compilation of Technical Terms Paolo Nanetti Vincentz Network*” GmbH & Co KG, 2006.

La solución sol-gel precursora así preparada y conteniendo las partículas de baja dimensionalidad de estructura cristalina laminar se deposita de acuerdo con la etapa d) sobre el sustrato por inmersión, colado, rociado, spray, o un método similar que permita un reparto adecuado de la capa. Es preferible la deposición de la solución sol-gel mediante pulverización por spray de la misma y todavía más preferiblemente la deposición de la solución por pulverización por pistola airless en especial en superficies de gran tamaño y/o con formas complejas como formas cóncavas y/o convexas.

El espesor preferible de una única capa obtenida es de 400 a 800 nm, preferentemente de 400 a 600 nm. Este espesor es variable en función de la viscosidad del sol, aspecto que es dependiente entre otros de la concentración presente de partículas de baja dimensionalidad.

La suspensión de partículas con baja dimensionalidad permite una vez depositada la capa sol-gel, que dichas partículas se mantengan dentro de la capa sol-gel. Una restricción a este proceso está establecida cuando las dimensiones menores de las partículas de baja dimensionalidad o los aglomerados de las mismas estén cercanas al espesor de la capa sol-gel. La resolución de dicha restricción se solventa mediante la formación de una estructura multicapa con deposición de capas sucesivas que contengan exclusivamente partículas de baja dimensionalidad dispersas diferentes a las anteriores y que el tamaño de al menos una de sus dimensiones sea inferior al espesor de una capa sol-gel.

La formación de una estructura multicapa favorece la homogeneidad del recubrimiento y reduce la presencia de defectos producidos por irregularidades en la deposición. De esta forma un recubrimiento multicapa que contenga tres capas, preferentemente que contenga 6 capas, obtenido de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención se comporta como un recubrimiento continuo sin grietas ni defectos, una vez consolidado. Las capas externas están constituidas por un precursor en el que las partículas de baja dimensionalidad están en baja concentración y sus dimensiones máximas son preferentemente de un tamaño menor a la longitud de onda de la luz visible. Estas capas externas no producen absorción de luz y mantienen el brillo y la reflexión característicos del esmalte de porcelana sanitaria.

La incorporación de partículas de baja dimensionalidad capaces de reflejar y refractar luz de un tamaño similar al de la longitud de onda de la luz visible produce efectos estéticos innovadores, como ocurre con los recubrimientos basados en partículas laminares de micas que soportan nanopartículas de titanio u otros óxidos inorgánicos como, por ejemplo Iriodines®, aunque no restringido a esta referencia comercial, los cuales no son compatibles con los procesos estándar de obtención de una porcelana sanitaria debido a las elevadas temperaturas (>1.000°C) a que se somete la porcelana sanitaria. La presencia de capas externas favorece que dichas partículas de baja dimensionalidad se encuentren completamente incorporadas dentro del recubrimiento multicapa.

Un aspecto ventajoso es la incorporación de partículas de alta dimensionalidad cuya dimensión más pequeña está por debajo de 2.000 nm pero no dentro del rango establecido del límite de 800nm. En dicho caso, la deposición sucesiva de 3 capas, preferiblemente 5 capas, produce un recubrimiento en el que las partículas de alta dimensionalidad se encuentran dentro de la estructura multicapa. Este recubrimiento está caracterizado por poseer ausencia de brillo especular debido a que las partículas de alta dimensionalidad dispersan la luz.

Así por ejemplo, pueden incorporarse micropartículas de vidrio que llevan nanopartículas de plata, como puede ser el producto Ionpure®, aunque no limitado a dicho material ni dicho producto, que poseen un tamaño promedio de partícula de 2-4 µm. La deposición de una primera capa sol-gel conteniendo hasta un 20% de dichas partículas en peso del equivalente en compuestos inorgánicos tras la consolidación del sol-gel permite depositar dichas micropartículas sobre el sustrato sanitario. La deposición sucesiva de capas de sol-gel conteniendo, por ejemplo, un 1% de nanopartículas dispersas de α -Al₂O₃ de 70 nm de diámetro permite el anclado de las micropartículas, es decir, de las partículas de alta dimensionalidad. Las partículas del producto Ionpure® empleadas en esta realización se caracterizan por poseer un efecto bactericida y el recubrimiento resultante adquiere además esa funcionalidad al contener dichas partículas de forma anclada en el recubrimiento, al estar las partículas dispersas en el recubrimiento y, preferiblemente, al estar dichas partículas en el límite de la última capa o capa externa. Por lo tanto, puede conseguirse que dichas partículas de alta dimensionalidad estén perfectamente ancladas en el recubrimiento multicapa y al mismo tiempo en contacto con el límite del espesor máximo del recubrimiento para liberar mejor su efecto bactericida al exterior.

La consolidación de las diferentes capas en un recubrimiento multicapa

requiere de un tratamiento térmico (densificación térmica) después de la deposición de cada una de las capas a una temperatura igual o inferior a la de la temperatura de tratamiento de la última capa o capa externa. Una vez tratadas térmicamente cada una de las capas que forman el recubrimiento, el tratamiento térmico final de la última capa o capa externa debe ser a una temperatura igual o superior a la realizada en los tratamientos intermedios para garantizar un recubrimiento monolítico con una adecuada adherencia entre las capas.

Así, por ejemplo, puede obtenerse un recubrimiento sol-gel multicapa mediante la formación de una primera capa con 20% en peso del equivalente en compuestos inorgánicos tras la consolidación del sol-gel de Iriodines®, seguido de un tratamiento térmico de 500°C durante 2 horas; una segunda, tercera y cuarta capa con 1% en peso de nanopartículas de alúmina de 70 nm seguido de un tratamiento térmico a 500°C durante 2 horas después de la deposición de cada una y, finalmente, una quinta capa conteniendo 1% en peso de nanopartículas de alúmina de 70 nm y un 0,5% en peso de nanofibras de carbono. Dicha estructura multicapa, es decir después de la incorporación de la quinta capa, se trata por lo menos a 500°C durante 2 horas para obtener una estructura multicapa caracterizada por constituir un recubrimiento compuesto por capas de diferente concentración de partículas de baja dimensionalidad que se caracterizan por poseer una estructura cristalina laminar. Dicho recubrimiento se caracteriza por poseer un elevado brillo, un color y la presencia de reflejos metálicos característicos conferidos por las partículas de Iriodines®, y por presentar propiedades superficiales de dureza, resistencia a la abrasión y resistencia frente a agentes químicos óptimas.

La estructura multicapa que forma el recubrimiento obtenido de acuerdo con el segundo aspecto de la invención se caracteriza por el hecho de que proporciona una red continúa de partículas en la que se encuentran dispersas partículas con una adecuada respuesta a la abrasión debido a que dichas partículas actúan como elementos resistentes a la abrasión. El recubrimiento también está caracterizado por poseer una rugosidad superficial inferior a 500 nm, preferentemente inferior a 300 nm que produce un elevado brillo.

Así mismo, el recubrimiento obtenido según la presente invención soporta un ensayo de limpieza normalizado superior a 7.000 pasadas. Comparado con otros recubrimientos existentes para porcelana sanitaria, fundamentalmente orgánicos o híbridos, esta respuesta es netamente superior en prestaciones haciéndolos útiles para su empleo en porcelanas sanitarias. La temperatura de tratamiento térmico permite

mantener la funcionalidad de las partículas de baja dimensionalidad empleadas sin una degradación de las mismas.

Ventajosamente, la incorporación de una capa sol-gel conteniendo, por ejemplo 1% en peso, de nanofibras de carbono permite obtener las excepcionales propiedades de resistencia al desgaste una vez consolidado el recubrimiento, es decir una vez realizado el tratamiento térmico de la capa sol-gel.

En el caso particular de las partículas de alta dimensionalidad, los aspectos anteriormente descritos son de aplicación, salvo que el recubrimiento no posee el brillo especular característico debido a la reflexión difusa que dichas partículas producen sobre la luz.

La invención resuelve así el problema de la incorporación de partículas funcionales en los esmaltes de sanitarios. El proceso de consolidación a alta temperatura en una matriz vítrea como la de los esmaltes sanitarios degrada térmica y químicamente las micropartículas funcionales. La presente invención permite la incorporación y consolidación de una combinación de partículas en forma de partículas de baja dimensionalidad, como las descritas previamente de estructura cristalina laminar. Parte de la solución del problema viene dada por el empleo de suspensiones dispersas de las partículas de baja dimensionalidad para su incorporación en las capas sol-gel.

Dicha combinación de diferentes partículas de baja dimensionalidad se ha desarrollado también en combinación con partículas de alta dimensionalidad que aportan funciones en el esmalte sanitario. Entre las funcionalidades a incorporar en el recubrimiento sol-gel de acuerdo con la presente invención se encuentran las siguientes: brillo especular; resistencia al desgaste; resistencia al ataque químico; resistencia a las manchas; reflejos metálicos; iridiscencia; fosforescencia; conductividad eléctrica; orden magnético; termocromismo; efecto bactericida. Dado que las propiedades funcionales se desarrollan en base a las propiedades de las partículas de baja o alta dimensionalidad incorporadas en la estructura de capas sol-gel, las propiedades funcionales no están limitadas a las anteriormente descritas y podrán ampliarse con nuevas funcionalidades.

A continuación, se incluye una tabla con el tipo de partículas a utilizar según la funcionalidad deseada a título de ejemplo no limitativo de la invención.

FUNCIONALIDAD	PARTICULAS
Reflexión de espectro lumínico modificado	Partículas de estructura cristalina laminar obtenidas a partir de oxiclورو de bismuto o por láminas de dióxido de silicio o mica o borosilicatos u óxido de aluminio, sintéticas o naturales que pueden estar recubiertas o no con diferentes grados de grosor por óxidos metálicos como el dióxido de titanio y/o el óxido de hierro.
Fluorescencia	Colorantes y pigmentos fluorescentes
Fosforescencia	Pigmentos fosforescentes
Sensor pH	Indicadores de pH
Conductividad eléctrica	Nanofibras de carbono
Mejora de la resistencia a la abrasión	Nanofibras de carbono
Mejora de la resistencia a la abrasión y frente a agentes químicos	Nanopartículas de alúmina o de sílice
Tixotropante, incremento de espesor del recubrimiento	Nanopartículas de sílice
Antibacteriano	Nanopartículas que contienen plata
Termocromismo	Pigmentos termocrómicos
Porosidad abierta	Surfactante

Con el procedimiento de acuerdo con el primer y segundo aspectos de la presente invención se solucionan además los problemas de obtención de un recubrimiento sol-gel sobre un sustrato de porcelana sanitaria de gran tamaño y/o que presenta formas complejas tales como formas cóncavas y convexas. Preferiblemente, una vez preparada la dispersión y la suspensión que la contiene, se realiza la aplicación del sol-gel con un equipo airless asistido por aire.

Ventajosamente, la deposición del sol-gel con un equipo airless asistido por aire permite reducir el tiempo de aplicación; reducir el consumo de solución de aplicación; tener menores corrientes de rebote que en una aplicación aerográfica normal, especialmente en superficies cóncavas; ahorrar disolvente debido a una deposición del sol-gel con mínima evaporación de disolvente; obtener un mejor estirado (uniformidad superficial) debido a una mejor mojabilidad; mejorar la penetración del recubrimiento en las irregularidades de la superficie sustrato; mejorar la adherencia al sustrato; mejorar el control del espesor deseado; reducir el número de defectos superficiales; obtener un

mayor poder cubriente respecto a una aplicación aerográfica normal; y también regular el secado de la pulverización, evitando posibles descuelgues en paredes verticales, al utilizar pistolas airless asistidas por aire.

5 REALIZACIONES DE LA INVENCION

EJEMPLO 1 (monocapa)

Obtención de una pieza de sanitario recubierta con una monocapa sol-gel de elevado espesor y de aspecto metálico capaz de modificar la longitud de onda de la luz reflejada mediante interferencias constructivas y destructivas incorporando partículas de baja dimensionalidad. Para realizar este proceso se emplean los siguientes componentes:

- 226ml Etanol (C_2H_6O)
- 107.07ml Tetraetil ortosilicato (TEOS)($SiC_8H_{20}O_4$)
- 15 34.02ml agua desionizada (H_2O)
- 20.00g Iriodines® Oro (partículas de baja dimensionalidad de estructura cristalina laminar)
- 0.20g de nanofibras de carbono
- 0,4ml ácido Clorhídrico (HCl)
- 20 0,08g de ácido poliacrílico (agente dispersante)
- 0,24g de polidimetilsiloxano modificado con poliéteres (agente filmógeno)

Inicialmente se incorpora el precursor (TEOS) en el alcohol bajo agitación. Los Iriodines® dorados han sido previamente dispersados en el agua junto con las nanofibras de carbono mediante agitación a alta cizalla usando 0,08g de Dolapix 25 64 como agente dispersante durante 10 minutos. Esta mezcla se añade a lo anterior gota a gota, y por último se incorpora el catalizador (HCl) también gota a gota, produciéndose un aumento de la temperatura del sol indicativo de que se está produciendo la hidrólisis. La mezcla se agita de forma continua hasta que su temperatura disminuye y, finalmente, se adiciona poco a poco 0.24g de Byk-UV 3510, 30 que es el agente filmógeno. El reactor se mantiene bajo agitación 15 minutos más.

Una vez hidrolizado el sol, se deposita sobre el sustrato por pulverización airless asistida por aire. Y se le somete a un tratamiento térmico de 500°C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min para la densificación

de la capa de sol-gel.

De esta manera se ha obtenido un recubrimiento sol-gel monocapa de gran espesor, alcanzando los $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ referido a peso de materia seca, que presenta un aspecto metálico debido a la reflexión modificada de la luz incidente, con una longitud
5 de onda que es función de la composición química y del espesor de las capas de los Iriodines® incorporados. Dicho recubrimiento muestra unas excelentes propiedades de desgaste y resistencia a agentes químicos.

EJEMPLO 2

10 Obtención de un recubrimiento multicapa con reflejos metálicos mediante sol-gel incorporando partículas de baja dimensionalidad en diferentes capas. Para realizar este proceso se emplean los siguientes componentes:

82ml Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)

19,45ml Tetraetil ortosilicato (TEOS)($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$)

15 6,18ml agua desionizada (H_2O)

1,53g Iriodines® Oro (partículas de baja dimensionalidad de estructura cristalina laminar)

0,053g óxido de aluminio (Al_2O_3) (Nanopartículas)

0,053g Nanofibras de Carbono (NFC)

20 0,1ml ácido Clorhídrico (HCl)

0,2g de ácido poliacrílico (agente dispersante)

Inicialmente se incorpora el precursor (TEOS) en el alcohol bajo agitación. Los Iriodines® de Au han sido previamente dispersados en el agua mediante agitación a alta cizalla usando 0,4 % en peso de Dolapix 64 como agente dispersante
25 durante 10 minutos. Esta mezcla se añade a lo anterior gota a gota, y por último se incorpora el catalizador (HCl) también gota a gota, produciéndose un aumento de la temperatura del sol indicativo de que se está produciendo la hidrólisis. La mezcla se agita de forma continua durante 60 minutos.

Una vez hidrolizado el sol, se deposita sobre el sustrato por inmersión-extracción. Y se le somete a un tratamiento térmico de 500°C durante 2 horas, con una
30 velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para la densificación de la capa de sol-gel.

A continuación se prepara otro sol de la misma manera que en el caso anterior, pero ahora en lugar de añadir los Iriodines®, se dispersa las nanopartículas de

alúmina en el agua siguiendo un proceso similar al anteriormente descrito y se añade a la mezcla. Una vez preparado el sol, éste se deposita sobre las muestras anteriormente tratadas térmicamente y se vuelve a tratar a 500°C durante 2 horas. Se repite este proceso dos veces más.

5 Por último, se prepara otro sol en el que al agua además de las partículas de alúmina, se añaden las nanofibras de Carbono y se procede a su dispersión e incorporación al sol. Se deposita sobre las capas tratadas anteriormente y se sinteriza con un tratamiento de 500°C durante 2 horas.

10 Como resultado se obtiene un recubrimiento multicapa brillante que incorpora los reflejos metálicos coloreados de los Iriodines® y en que las capas superiores permiten obtener unas excelentes propiedades de desgaste y resistencia a agentes químicos.

15 Se repitió el ejemplo 2 pero en este caso una vez hidrolizado el sol, éste se depositó sobre el sustrato por pulverización utilizando una pistola airless. El resto del proceso se prosiguió según el ejemplo 2. Se destaca que se obtuvieron resultados de adherencia superiores en este caso así como un menor número de defectos superficiales.

EJEMPLO 3

20 Obtención de un recubrimiento multicapa fosforescente siguiendo un proceso similar al descrito en el ejemplo 1 en el que en lugar de añadir los Iriodines® en la suspensión de la primera capa sol-gel se incorpora partículas de baja dimensionalidad de tipo cuboide de SrAl_2O_4 dopadas con Eu^{2+} . Dichas partículas presentan un tamaño de partícula comprendido entre 200 a 400 nm. El resto del procedimiento se mantiene igual.

25 Como resultado se obtiene un recubrimiento multicapa brillante que incorpora la función de fosforescencia por el compuesto SrAl_2O_4 dopadas con Eu^{2+} . Las capas superiores permiten obtener unas excelentes propiedades de desgaste y resistencia a agentes químicos.

30 Se repitió el ejemplo 3, pero en este caso el número de capas intermedias que contenían nanopartículas de alúmina se limitó a una sola capa. Se debe destacar que como resultado se obtuvo un recubrimiento con una mayor intensidad de la respuesta fosforescente.

EJEMPLO 4

Obtención de un recubrimiento multicapa conductor siguiendo un proceso similar al descrito en el ejemplo 1 en el que en lugar de añadir los Iriodines® en la suspensión de la primera capa sol-gel se incorpora un 40% en peso del equivalente en compuestos inorgánicos tras la consolidación del sol-gel de partículas de baja dimensionalidad basadas en una combinación de nanopartículas de carbón, 2-20 nm de tamaño de partícula, y nanofibras de carbón, 40-60 nm de diámetro y 5-200 µm de longitud. La relación nanopartículas/nanofibras es de 9:1. El resto del procedimiento se mantiene igual.

Como resultado se obtiene un recubrimiento multicapa brillante de color negro. La conectividad de las nanopartículas/nanofibras de carbón de la primera capa sol-gel dan una resistividad de 10 kΩ.cm⁻¹. La aplicación de una diferencia de potencial de 90 voltios permite el calentamiento del recubrimiento desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 32°C. Las capas superiores permiten obtener unas excelentes propiedades de desgaste y resistencia a agentes químicos, actuando además como aislante eléctrico de la primera capa conductora.

EJEMPLO 5

Obtención de un recubrimiento multicapa bactericida siguiendo un proceso similar al descrito en el ejemplo 1 en el que en lugar de añadir los Iriodines® en la suspensión de la primera capa sol-gel se incorpora partículas de Ionpure® de 2-4 µm de tamaño. Dichas partículas presentan un tamaño de partícula superior al designado como partículas de baja dimensionalidad. El resto del procedimiento se mantiene igual.

Como resultado se obtiene un recubrimiento multicapa sin brillo que incorpora la función bactericida por el compuesto Ionpure®, partículas vítreas conteniendo nanopartículas de Ag⁺. Las capas superiores permiten obtener unas excelentes propiedades de desgaste y resistencia a agentes químicos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de un recubrimiento sol-gel sobre un sustrato, **caracterizado** por el hecho de que dicho sustrato es un sustrato de esmalte cerámico vitrificado y por el hecho de que la obtención de una capa comprende las siguientes etapas:

a) preparación de una disolución de un alcóxido de silicio en un disolvente polar;

b) preparación de una dispersión en un medio líquido seleccionado entre agua o un disolvente polar que comprende partículas de baja dimensionalidad seleccionadas entre partículas de morfología esférica, fibrilar, laminar, o combinaciones de las mismas, en donde dichas partículas poseen una estructura cristalina laminar y en donde al menos una de las dimensiones, espesor o diámetro, de dichas partículas es inferior a 400 nm;

c) adición de la dispersión obtenida en la etapa b) sobre la disolución obtenida en la etapa a), gota a gota si se ha preparado en agua, y directamente seguido de la adición gota a gota de agua si se ha preparado en un disolvente polar;

d) adición gota a gota de un catalizador sobre la disolución obtenida tras la etapa c) para acelerar la reacción del proceso sol-gel;

e) deposición de la suspensión obtenida sobre dicho sustrato de esmalte cerámico vitrificado hasta un espesor máximo de 800nm; y

f) tratamiento térmico o densificación del sustrato a una temperatura igual o superior a 500°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que para la obtención de capas sucesivas se modifican las siguientes etapas:

b) preparación de una dispersión en un medio líquido seleccionado entre agua o un disolvente polar que comprende:

- partículas de baja dimensionalidad seleccionadas entre partículas de morfología esférica, fibrilar, laminar, o combinaciones de las mismas, en donde dichas partículas poseen una estructura cristalina laminar y en donde al menos una de las dimensiones, espesor o diámetro, de dichas partículas es inferior a 400 nm; y

- opcionalmente, al menos un tipo de partículas de alta dimensionalidad seleccionadas entre partículas de morfología esférica o laminar y en donde al menos la dimensión más pequeña, espesor, diámetro o longitud, está comprendida entre 400nm y 8000nm;

f) tratamiento térmico o densificación del sustrato a una temperatura igual o inferior a 550°C; y

se añade la etapa:

5 g) repetición de las etapas a)-f) hasta obtener un recubrimiento sol-gel multicapa con la condición de que el tratamiento térmico en la última capa o capa externa sea igual o superior a la temperatura utilizada en la etapa f).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en donde la etapa b) comprende además al menos uno de los siguientes componentes: agente dispersante, agente de nivelado y agente para el control del secado.

10 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde en la etapa a) dicho alcóxido de silicio se selecciona entre tetraetil ortosilicato (TEOS), metiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano o mezclas de los mismos.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la deposición de la etapa e) se realiza con un equipo airless asistido por aire.

15 6. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde dicho recubrimiento sol-gel multicapa comprende al menos 3 capas y un máximo de 10 capas.

7. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde dicho recubrimiento sol-gel multicapa comprende partículas de baja dimensionalidad y partículas de alta dimensionalidad.

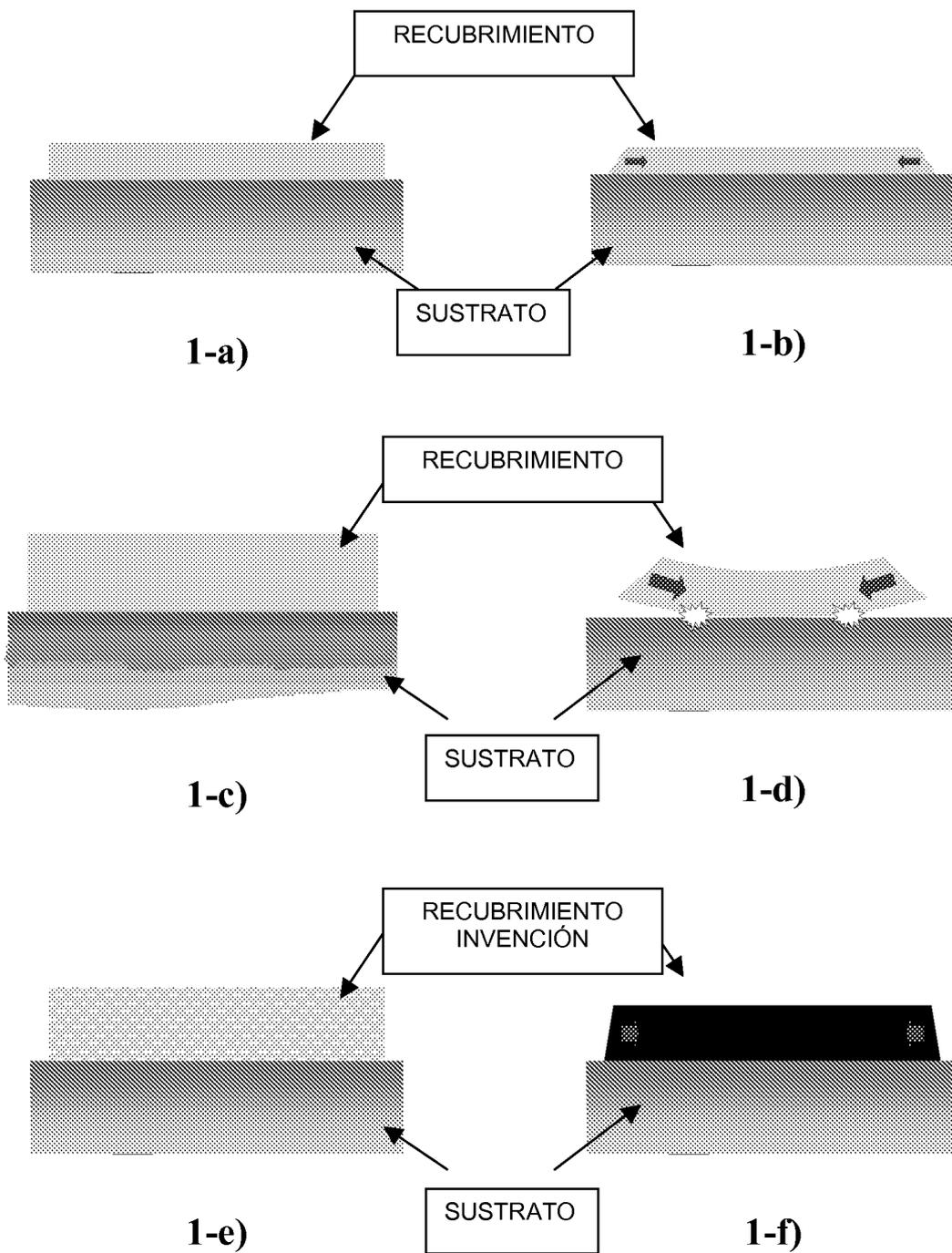
20 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas partículas son de naturaleza oxídica formadas por un catión metálico o por varios cationes para dar un compuesto o a una mezcla o están basadas en carbón.

25 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas partículas se seleccionan entre nanopartículas metálicas soportadas en una partícula de óxido, nanopartículas de plata, nanofibras de carbono, partículas de filosilicatos o en un material orgánico particulado.

30 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el recubrimiento sol-gel se lleva a cabo sobre un sustrato de esmalte cerámico vitrificado de porcelana sanitaria, gres sanitario, baldosas cerámicas, azulejos cerámicos y bañeras esmaltadas de chapa y fundición.

11. Recubrimiento sol-gel multicapa obtenido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para su utilización en un sustrato de esmalte cerámico vitrificado.

Fig.1



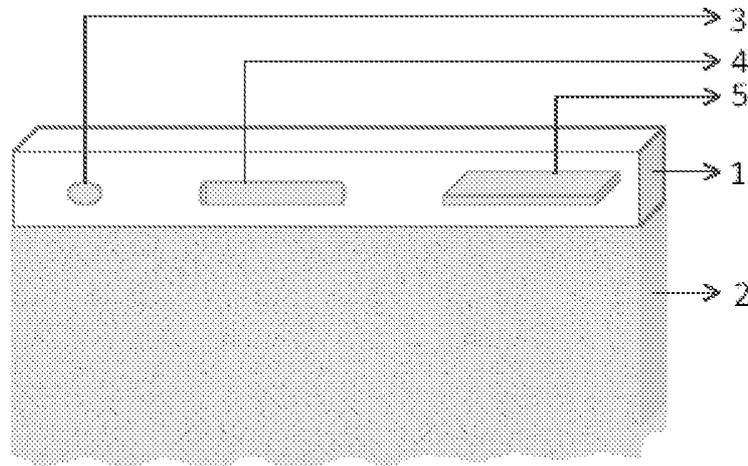


Fig.2

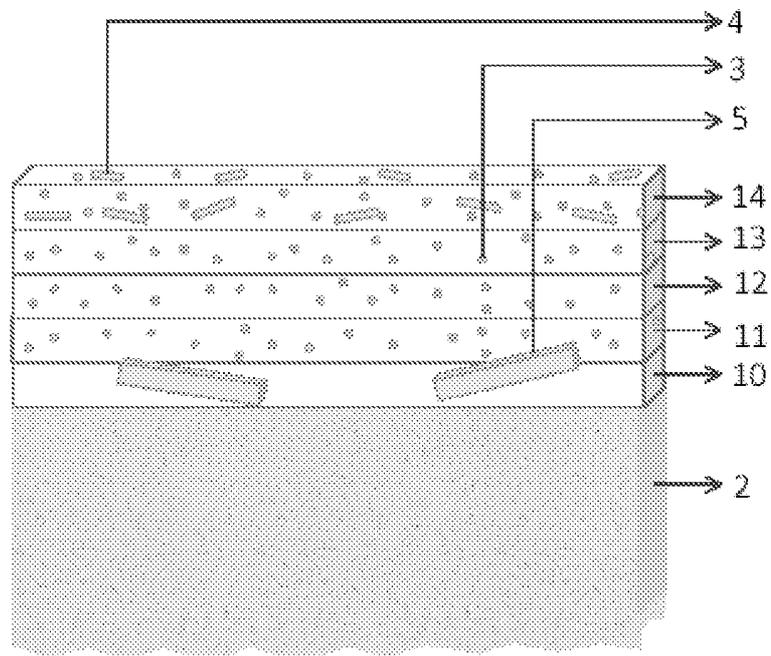


Fig.3

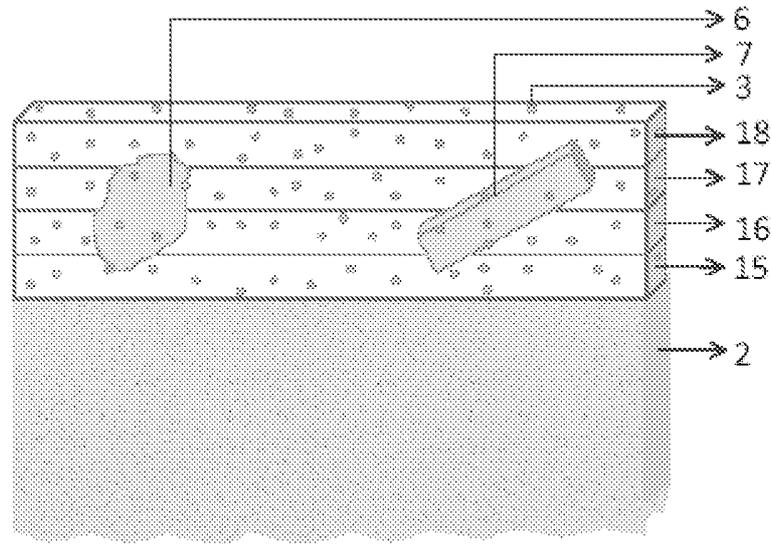


Fig.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B41/81 (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)

C04B

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

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, 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	V.S.SMITHA ET AL. "Sol-gel route to synthesize titania-silica nano precursors for photoactive particulates and coatings" Journal of Sol-Gel Science and Technology 2010 Vol.54 N°2 pages 203-211; Experimental.	1-11
A	GALINDO, R. ET AL. "Wear resistance of metal oxide sol-gel coatngs deposited over ceramic glazes" Key Engineering Materials 2010 Vol.423 pages 47-53; paragraph Coatings preparation and characterization.	1-11
A	US 4921731 A (CLARK ET AL.) 01/05/1990, column 7, lines 5 - 17, 40-56; column 9, lines 9 - 20; column 10, lines 19 - 26; column 10, lines 19 - 26; column 11, lines 44-63.	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
23/04/2012

Date of mailing of the international search report
(03/05/2012)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

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

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070095

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US4921731 A	01.05.1990	NONE	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070095

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B41/81 (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)

C04B

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

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	V.S.SMITHA ET AL. "Sol-gel route to synthesize titania-silica nano precursors for photoactive particulates and coatings" Journal of Sol-Gel Science and Technology 2010 Vol.54 N°2 páginas 203-211; Experimental.	1-11
A	GALINDO, R. ET AL. "Wear resistance of metal oxide sol-gel coatngs deposited over ceramic glazes" Key Engineering Materials 2010 Vol.423 páginas 47-53; apartado Coatings preparation and characterization.	1-11
A	US 4921731 A (CLARK ET AL.) 01/05/1990, columna 7, líneas 5 - 17, 40-56; columna 9, líneas 9 - 20; columna 10, líneas 19 - 26; columna 10, líneas 19 - 26; columna 11, líneas 44-63.	1-11

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.
23/04/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
03 de mayo de 2012 (03/05/2012)

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
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2012/070095

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US4921731 A -----	01.05.1990 -----	NINGUNO -----	