

(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 2012/101306 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
2 de agosto de 2012 (02.08.2012) **WIPO | PCT**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:  
**C30B 29/06** (2006.01) **C09D 5/18** (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2012/070034
- (22) Fecha de presentación internacional:  
24 de enero de 2012 (24.01.2012)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:  
P201130077 25 de enero de 2011 (25.01.2011) ES
- (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):  
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA** [ES/ES]; CTT - Edificio 11 y 12, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES). **ONA INVESTIGACIÓN, S.L.** [ES/ES]; Sierra de la Sagra, 15, E-28018 Madrid (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):  
**RODRÍGUEZ, Marie Isabelle** [FR/ES]; Universidad Politécnica de Valencia (UPV), Centro de Transferencia Tecnología-UPCT, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES). **FENOLLOSA ESTEVE, Roberto** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **MESEGUER RICO, Francisco Javier** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **PÉREZ-ROLDÁN**
- TACUMI, Alberto Gonzalo** [ES/ES]; Ona Investigación, S.L., Sierra de la Sagra, 15, E-28018 Madrid (ES).
- (74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:**
- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
  - antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))



**WO 2012/101306 A1**

(54) Title: FORMULATION COMPRISING SILICON MICROPARTICLES, AS A PIGMENT THAT CAN ABSORB VISIBLE UV RADIATION AND REFLECT IR RADIATION

(54) Título : FORMULACIÓN QUE COMPRENDE MICROPARTÍCULAS DE SILICIO COMO PIGMENTO ABSORBENTE DE LA RADIACIÓN UV-VISIBLE Y REFLECTANTE DE LA RADIACIÓN IR

(57) Abstract: The invention relates to a formulation characterised in that it comprises silicon microparticles having a size between 0.010 µm and 50 µm in diameter, and to the use thereof as a pigment that can absorb visible UV radiation and reflect IR radiation.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a una formulación caracterizada por que comprende micropartículas de silicio con un tamaño comprendido entre 0,010µm y 50 µm de diámetro, así como a su uso como pigmento absorbente de la radiación UV-visible y reflectante de la radiación IR.

**Formulación que comprende micropartículas de silicio como pigmento absorbente de la radiación UV-visible y reflectante de la radiación IR**

**Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a preparados protectores de la radiación de la luz solar, eficaces contra la radiación UV-visible, así como de la radiación térmica IR.

**Estado de la técnica previo a la invención**

La radiación solar que llega a la superficie de la tierra después de que una importante parte haya sido absorbida por la atmósfera, abarca un rango de longitudes de onda entre 295 nm y 2500 nm. Según la energía de los fotones que están involucrados se distinguen 3 principales zonas en el espectro: la zona del ultravioleta (295-400 nm), la zona del visible (400-700nm) y la zona del infrarrojo (700-2500nm).

La zona del visible representa aproximadamente el 50% de la energía emitida por la luz solar, el 45% corresponde al rango de los IR. Aunque sólo el 5% restante de la energía esté en forma de fotones ultravioleta, éstos son suficientemente energéticos para romper numerosos enlaces químicos de materiales orgánicos, compuestos principalmente de enlaces carbono-hidrógeno, como la madera, los plásticos, e incluso el asfalto, y producir su deterioro.

Por otra parte, la radiación infrarroja tiene como consecuencia el calentamiento de las superficies expuestas. Concretamente, la absorción de los rayos de longitudes de onda comprendidas entre 700nm y 1100nm (infrarrojos cercanos) resulta en un aumento de la temperatura. Ese calentamiento tiende a favorecer las reacciones químicas que conducen al deterioro, pérdida de volumen o ablandamiento de los materiales. Además, continuos cambios de temperatura de mayor o menor amplitud pueden producir incluso la ruptura de los materiales debido a las tensiones a las que están sometidos.

Aparte de la degradación de los elementos expuestos a la radiación térmica (como plásticos, maderas, cementos...), el aumento de la temperatura induce un aumento de los costes y consumo energético en edificios y habitáculos (como los de vehículos) expuestos a la radiación solar. En zonas urbanas, la irradiación del calor absorbido por las paredes y tejados de los edificios provoca un aumento de la temperatura del aire exterior. La utilización de pinturas, barnices y recubrimientos con propiedades reflectantes de la radiación térmica infrarroja puede minimizar esos inconvenientes. Incorporan en su composición partículas inorgánicas que no absorben sino que reflejan (o transmiten en su defecto) la radiación en el rango del infrarrojo cercano. Por lo tanto, el mecanismo es diferente al de las cerámicas aislantes o las estructuras laminares poliméricas que se caracterizan por su débil conductividad térmica. Se trata de materiales con índices de refracción más altos que el medio en el cual están dispersos en esa zona del espectro electromagnético, lo que provoca una reflexión difusa de los IR. En general, suelen ser óxidos metálicos (por ejemplo, en la pintura descrita en la patente US2005/0215685) que en ocasiones pueden incorporar partículas metálicas o aleaciones formando una estructura cristalina de tipo corindón-hematita (US6616744).

Confieren a las preparaciones estabilidad mecánica, opacidad y generalmente un color oscuro. No obstante, para lograr colores claros en pinturas y/o recubrimientos, se emplea frecuentemente el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), aunque su efectividad como reflector de la radiación térmica IR sea mínima. Sin embargo, la patente GB2453343 propone incorporar alúmina blanca (en particular, corindón blanco) en la composición de pinturas, para obtener a la vez características de reflectividad infrarroja cercanas a las de partículas de metales o aleaciones, al tiempo que un color claro.

Existe toda una gama de compuestos cristalinos inorgánicos (bastantes de ellos usados ya en la industria cerámica) que además de tener buenas cualidades como

pigmento proporcionando color, también presentan propiedades reflectoras del IR cercano. Bendiganavale et al. en "Recent Patents on Chemicals Engineering" han evaluado la reflectividad de varios de esos pigmentos comerciales. El color también puede ser proporcionado mediante el recubrimiento de pigmentos blancos ( $\text{TiO}_2$ , Zn) con moléculas orgánicas de colorantes, obteniendo dispersiones de elementos reflectantes de la radiación IR (por el componente inorgánico) como el descrito por Yanagimoto et al. (US20036521038) o los copos de óxidos conductores o metales recubiertos de una capa transparente o coloreada que les da estabilidad mecánica o química (O'Keefe Eoin, US7455904B2). Incluso en el caso de copos de aluminio y mica en los que se ha incorporado el color en la superficie metálica, pueden presentarse aplicaciones en camuflaje militar (Sutter Christopher et al., US6468647).

Algunos metales o semiconductores que poseen una alta reflectividad infrarroja son transparentes a la luz visible, pero únicamente en forma de lámina muy delgada, con lo que sólo se pueden utilizar en recubrimientos de ventanas. Como alternativa al oro, de alto coste, o a metales no nobles que carecen de estabilidad frente a la corrosión, se emplean películas delgadas de semiconductores como el estannato de cadmio ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ) dopados o no con cobre (Haacke Gottfried, US3998752) o compuestos binarios como sulfuro de cobre, plata, níquel o estaño (Boletín de la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM-DGCS-014, "Desarrollan en la UNAN filtros solares para edificaciones").

Sin embargo, en el caso de los metales, otra aproximación empleada en la obtención de compuestos reflectantes de la radiación térmica para su incorporación en pinturas y formulaciones de recubrimientos es depositar una fina capa metálica (plata en general) uniforme sobre la superficie de las microesferas (rellenas o huecas) de vidrio (como las comercializadas por la empresa Sherperd Color Co.) o recubrir copos de vidrio como los patentados por Merck GmbH (Anselman Ralf et al. US7226503), aunque la

principal aplicación sea más bien para fines estéticos, ya que producen a la luz del sol un efecto resplandeciente. Sin embargo, la combinación de microesferas huecas (vidrio, cerámica, polímeros) con pigmentos reflectantes de la radiación IR disminuye la conductividad térmica y aumenta la reflectividad IR en las preparaciones (Shelhorn, Anthony D., US20050126441).

Otra motivación para el desarrollo de pigmentos capaces de reflejar la radiación infrarroja es su aplicación en pinturas y recubrimientos que protejan el material del calor que se desprende del fuego, factor fundamental además para evitar su propagación. En la mayoría de los casos se usan recubrimientos de color blanco o claro empleando para eso dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como pigmento. En la patente US5811180, Berdahl P. propone como pigmentos reflectores de la radiación infrarroja que emite el fuego, copos de aluminio (u otro metal) altamente reflectivo, o copos de mica recubiertos con una capa de espesor adecuado de un material de alto índice de refracción tal como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (anatasa y rutilo),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{ZnO}$ . Algunos cálculos demuestran que el tamaño de partícula (1-2 micras) revierte una crucial importancia en la eficiencia en reflejar la radiación infrarroja.

La presente invención propone el empleo de polvo de silicio metálico con micropartículas del tamaño adecuado para su aplicación como pigmento reflector de la radiación IR en la preparación de pinturas, barnices y recubrimientos protectores térmicos. Dichas preparaciones también absorben la radiación UV-visible (propiedad intrínseca del silicio), proporcionando, con bajo coste, protección de cualquier superficie en un amplio rango de la radiación electromagnética.

### **Descripción de la invención**

La presente invención se refiere, en primer lugar a una formulación caracterizada por que comprende micropartículas de silicio con un tamaño comprendido entre  $0,010 \mu\text{m}$  y  $50 \mu\text{m}$ , preferentemente entre  $0,1 \mu\text{m}$  y  $50 \mu\text{m}$  de diámetro, más

preferentemente, entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$  y aún más preferentemente entre 1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ .

A efectos de esta patente, se entiende por micropartículas, partículas de formas variadas y tamaño micrométrico, preferentemente comprendido entre 0,010  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , y más preferentemente entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  de diámetro. Dichas micropartículas de silicio se caracterizan por que presentan un alto índice de refracción ( $n=3,5$ ).

De manera preferida, el porcentaje de dichas micropartículas de silicio en la formulación se encuentra comprendido preferentemente, entre un 0,1% y un 30% en peso, más preferente 0,1% y un 10% en peso y más preferentemente, entre un 0,8% y un 5% en peso.

En una realización particular de la invención, dichas micropartículas pueden ser obtenidas a partir de polvo de silicio, preferentemente, mediante un proceso de molienda y de tamizado, preferentemente, vía húmeda, para obtener tamaños de partícula comprendidos entre 0,010  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  de diámetro, más preferentemente, entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$  y aún más preferentemente entre 1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, de manera previa a su incorporación en la formulación, pueden haber sido sometidas a un tratamiento de modificación de su superficie, como por ejemplo, a un aumento del carácter hidrofílico, o al anclaje de algún pigmento proporcionando color. Así por ejemplo, es posible adicionar anilinas, para dar color, o enlaces siloxanos para dar hidrofiliidad a las partículas.

De este modo, en una realización particular de la invención, la formulación descrita puede asimismo comprender al menos un componente adicional activo frente a la radiación IR y la radiación UV-visible, siendo dicho componente preferentemente seleccionado entre pigmentos convencionales.

Es asimismo objeto de esta invención el uso de dicha formulación como pigmento absorbente de la radiación UV-visible y reflectante de la radiación IR, en un rango de longitudes de onda comprendido entre 0,7  $\mu\text{m}$  y 180  $\mu\text{m}$ .

En una realización particular de la invención, dicha radiación IR puede consistir en radiación del IR cercano o radiación térmica, entre longitudes de onda de 0,7  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,7  $\mu\text{m}$  a 1,1  $\mu\text{m}$ . En otra realización particular de la invención, dicha radiación IR puede consistir en radiación térmica emitida por el fuego, en el rango de 1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ , y más particularmente en el rango de 1  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$ .

De este modo, es un objeto adicional de la invención, el uso de dicha formulación en preparaciones para la protección de superficies contra la radiación solar, y más concretamente, contra la radiación térmica IR y la radiación UV-visible. Es, por tanto, un objeto adicional de la invención un recubrimiento que comprenda como principio activo la formulación descrita, estando dicha formulación caracterizada por que comprende micropartículas de silicio de alto índice de refracción y con un tamaño comprendido entre 0,010  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  de diámetro, preferentemente entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ . Así, es objeto de esta invención el uso de la formulación descrita para la preparación de composiciones protectoras del calor emitido por la radiación solar o por el fuego.

De manera preferida, es objeto de la invención el uso de dicha formulación como pigmento reflectante de la radiación IR, preferentemente, en forma de pinturas, barnices, lacas, masilla, cementos, fritas cerámicas, esmaltes, films poliméricos o textiles, etc....

Las superficies protegidas pueden ser elementos de edificaciones como tejados, paredes, pavimentos, ventanas, puertas, así como elementos en plástico, madera y superficies metálicas como los habitáculos de los vehículos civiles o militares, etc.

Para la preparación de las pinturas, barnices, recubrimientos, etc., protectores de la radiación IR y UV-visible se puede recurrir a las formulaciones habituales de dichos productos, incorporando a las mismas las micropartículas de silicio del tamaño adecuado. Las pinturas pueden ser preferentemente plásticas con resinas

vinílicas o acrílicas emulsionadas en agua, o pinturas grasas compuestas de resinas en aceite.

En una realización particular en la que la formulación se emplee en preparaciones para la protección del calor del fuego, las micropartículas de silicio pueden actuar como pigmentos reflectantes de la radiación térmica emitida por el fuego en el rango comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ , y más preferentemente entre 1  $\mu\text{m}$  y 8  $\mu\text{m}$ .

Asimismo, en una realización particular adicional en la que la formulación se emplee en preparaciones de pinturas, recubrimientos, etc. intumescentes, protectoras de la radiación térmica emitida por el fuego, se puede recurrir a las formulaciones habituales de dichos productos, pero incorporando micropartículas de silicio del tamaño adecuado como pigmento activo, o en combinación con agentes químicos retardantes de fuego, como los descritos en R.I. Ensminger (Pigment Handbook, vol. II, Temple C. Patton, John Wiley&Sons, 1988).

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para un experto en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción, y en parte en la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y con carácter no limitante de la presente invención.

### **Descripción de las figuras**

La **figura 1** muestra la distribución del diámetro (centrado en 1 micra) de las partículas de polvo de silicio utilizadas en el ejemplo 1 y en el ejemplo 2.

La **figura 2** muestra una sección eficaz de dispersión de Mie (*scattering Mie*) promediada, calculada de acuerdo con la distribución de diámetros de las partículas de la figura 1, y considerando una forma esférica de las partículas.



La **figura 3** muestra la distribución del diámetro (centrado en 2,5 micras) de las partículas de polvo de silicio utilizadas en el ejemplo 3 y en el ejemplo 4.

La **figura 4** muestra una sección eficaz de dispersión de Mie (*scattering Mie*) promediada, calculada de acuerdo con la distribución de diámetros de las partículas de la figura 3, y considerando una forma esférica de las partículas.

La **figura 5** muestra una comparativa entre espectros ópticos de transmisión obtenidos en el rango del IR cercano de muestras preparadas en forma de emulsión aceite/agua (O/W, del inglés, *Oil in Water*), con micropartículas de silicio (0,8% en peso con la distribución de tamaños de la figura 1). Asimismo, se presenta una muestra preparada según el mismo procedimiento con 0,8% en peso de partículas de titania ( $\text{TiO}_2$ , P-25 Degussa) sobre substratos de vidrio ( $11 \text{ mg/cm}^2$ ).

La **figura 6** muestra una comparativa entre espectros ópticos de transmisión obtenidos en el rango del IR cercano de muestras preparadas en forma de film de PVA (Polivinil alcohol, 98% hidrolizado), y un film de PVA con micropartículas de silicio incorporadas (2% en peso con la distribución de tamaños de la figura 1).

La **figura 7** muestra una comparativa entre espectros ópticos de transmisión obtenidos en el rango del IR cercano de una muestra de pintura blanca comercial, y una muestra con la misma pintura blanca comercial con micropartículas de silicio incorporadas (2% en peso con la distribución de tamaños de la figura 3).

La **figura 8** muestra una comparativa entre espectros ópticos de transmisión obtenidos en el rango del IR cercano de una muestra de un barniz comercial, y una muestra con el mismo barniz comercial incorporando micropartículas de silicio en distintos porcentajes (2% y 5% en peso, con la distribución de tamaños de la figura 3).

Se presentan medidas de transmisión óptica, así como experimentos de medida de la reflectividad de las preparaciones.

### Ejemplos

A continuación se ilustra la presente invención mediante distintos ensayos, los cuales ponen de manifiesto la especificidad y efectividad de las micropartículas de silicio como pigmento reflectante de la radiación térmica del IR cercano. A través de estos ejemplos, se presentan las propiedades ópticas de varias preparaciones incorporando micropartículas de silicio de distintos tamaños medios. Se han realizado medidas de transmitancia óptica en el infrarrojo mediante espectroscopía con transformada de Fourier (FTIR).

Las medidas ópticas presentadas se han realizado sobre capas finas de las distintas preparaciones conteniendo las partículas de pigmentos de silicio, de idéntico espesor, sobre sustratos de vidrio, o sueltas.

Las cantidades de preparación aplicadas sobre los sustratos varían entre 2 y 11 mg/cm<sup>2</sup>.

Las micropartículas de silicio empleadas se obtuvieron por tratamiento de polvo (o "finos") de silicio depurado de tamaño de partícula inferior a 100 µm (Ferroatlantica, S.A). El polvo fue sometido a una molienda para obtener partículas lo más sueltas posible y tamaños más pequeños, con el fin de optimizar el rendimiento en el proceso siguiente de tamizado por vía húmeda. En los siguientes ejemplos se recogieron partículas de silicio de tamaño medio de 1 µm (figura 1) y 2,5 µm (figura 3). Si se asimilan las partículas a esferas, se puede calcular la sección de *scattering Mie* promedio a la que dan lugar en el infrarrojo cercano y que es responsable de apantallar la radiación infrarroja solar. La figura 1 muestra la distribución del diámetro (centrado en 1 micra) de las partículas de polvo de silicio utilizadas en el ejemplo 1 y en el ejemplo 2 y la figura 3 muestra la distribución del diámetro (centrado en 2,5 micras) de las partículas de polvo de silicio utilizadas en el ejemplo 3 y en el ejemplo 4. En las figuras 2 y 4 se ilustra ese *scattering* para partículas de tamaño 1 mm y 2,5 µm respectivamente.

En concreto, la figura 2 muestra una sección eficaz de dispersión de Mie (*scattering Mie*) promediada, calculada de acuerdo con la distribución de diámetros de las partículas de la figura 1, y considerando una forma esférica de las partículas. Del mismo modo, la figura 4 muestra una sección eficaz de dispersión de Mie (*scattering Mie*) promediada, calculada de acuerdo con la distribución de diámetros de las partículas de la figura 3, y considerando una forma esférica de las partículas.

El análisis químico promedio de las partículas de silicio empleadas es el siguiente:

	Al	Ca	Fe	Ti	P	B
Cantidad (ppm)	850	311	1400	33	9	3

La tabla 1 muestra las cantidades de impurezas en ppm de las partículas de polvo de silicio de partida empleado.

### **Ejemplo 1**

En este ejemplo se muestran las propiedades ópticas de una emulsión de aceite en agua (O/W) con partículas de silicio como pigmento reflectante de la radiación térmica infrarroja en el rango entre 850 nm y 3 micras. Se muestran los resultados de las transmisiones ópticas de la preparación en placas de vidrio que se comparan con los de una preparación idéntica pero incorporando partículas de titanía.

#### *Preparación de la emulsión de aceite en agua (O/W)*

Se disuelve un 0,3% en peso de metilcelulosa en agua a 70°C, bajo agitación. Una vez obtenida una disolución homogénea, se añade un 4% en peso de monoestearato de glicérido autoemulsionable, manteniendo la agitación.

Las partículas de silicio con la distribución de tamaños según la curva de la figura 1, obtenidas después de un proceso de molienda y de tamizado de polvo de silicio, se añadieron a la preparación bajo fuerte agitación

mecánica (3000 rpm). Se empleó un 0,8% en peso respecto al peso total de la emulsión.

Al cabo de 20 minutos se añadió poco a poco aceite mineral (entre 20-30% en peso respecto al peso total) manteniendo una agitación enérgica durante 15 minutos más.

#### *Medidas ópticas en el rango del infrarrojo*

Para las medidas ópticas se extiende uniformemente 11 mg/cm<sup>2</sup> de preparación sobre un porta-objeto de vidrio.

Se analizaron ópticamente las muestras preparadas en forma de emulsión (O/W), conteniendo un 0,8% en peso de micropartículas de silicio de la presente invención, por espectroscopía de infrarrojos, en el rango comprendido entre 0,85  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$ , considerando el substrato de vidrio como referencia. Se observa una muy buena atenuación de la radiación infrarroja térmica (infrarrojo cercano), obteniéndose valores de transmisión óptica variando entre 4% y 10% a lo largo de rango medido (ver figura 5).

A título comparativo, se preparó una muestra según el mismo procedimiento de preparación y de caracterización que el detallado en el ejemplo 1, pero substituyendo las micropartículas de silicio por micropartículas de titanía (TiO<sub>2</sub>, P-25 Degussa), es decir, con el mismo porcentaje en peso que el de las micropartículas de silicio. Se muestran en los resultados experimentales de transmisión óptica obtenidos.

En la Figura 5 se comparan los resultados de transmisión óptica medida en el rango del IR cercano entre 0,85  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$ , de muestras preparadas en forma de una emulsión aceite/agua (11 mg/cm<sup>2</sup> sobre vidrio), conteniendo partículas de silicio (0,8% en peso con la distribución de tamaños de la figura 1), con una emulsión idéntica preparada con partículas de titanía (TiO<sub>2</sub>, P-25 Degussa) en el mismo porcentaje en peso (0,8%) que el de las partículas de silicio y con el mismo espesor sobre substratos de vidrio (11mg/cm<sup>2</sup>). Se observa como la emulsión con partículas de silicio produce una mayor atenuación de la

radiación infrarroja que la emulsión con partículas de titanía.

### **Ejemplo 2**

En este ejemplo se describe la preparación de un film polimérico conteniendo micropartículas de silicio como pigmento reflectante del infrarrojo, y sus propiedades en el rango del infrarrojo cercano entre 0,85  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$ . Se muestran los resultados de las transmisiones ópticas de un film con y sin partículas de silicio incorporadas.

#### *Preparación del film de polivinil alcohol (PVA)*

Se disuelven 30 mg de polivinil alcohol (98% hidrolizado) en 3 ml de agua destilada. Se vierte la disolución en una caja de plástico de dimensiones 32x32x7 mm, y se deja secar a 70°C, antes de despegar el film de PVA uniforme que se forma.

#### *Preparación del film de PVA con partículas de silicio*

Se disuelven 30 mg de polivinil alcohol (98% hidrolizado) en 3 ml de agua destilada. Se añade entonces bajo agitación un 2% en peso de partículas de silicio de tamaño medio centrado en 1  $\mu\text{m}$  según la distribución mostrada en la curva de la figura 1 y obtenidas después de un proceso de molienda y tamizado de polvo de silicio cuya composición química se muestra en la tabla 1.

Se vierte la disolución en una caja de plástico de dimensiones 32x32x7 mm, y se deja secar a 70°C antes de despegar el film uniforme que se forma de color marrón.

#### *Medidas ópticas en el rango del infrarrojo*

Se analizaron ópticamente tanto la muestra en forma de film de PVA, como el film de PVA con un 2% en peso de partículas de silicio como pigmentos reflectante IR. Las medidas se realizaron por espectroscopía de infrarrojos en el rango comprendido entre 0,85  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$ , considerando el aire como referencia.

En la figura 6 se comparan los resultados de transmisión óptica en el rango infrarrojo cercano de la muestra en forma de film de PVA (Polivinil alcohol, 98% hidrolizado), con la muestra de film de PVA con un 2% en peso de partículas de silicio con la distribución de tamaños de la figura 1 como pigmento reflectante de IR. Se observa como la introducción de partículas de silicio en la composición del film polimérico baja drásticamente la transmisión óptica en el rango del infrarrojo cercano y medio.

### **Ejemplo 3**

En este ejemplo se describe la preparación de una muestra compuesta de una pintura blanca acuosa a la cual se incorpora un 2% de partículas de silicio de tamaño medio centrado en 2,5  $\mu\text{m}$  y con una distribución de tamaños ilustrada en la figura 3. Se muestran las propiedades ópticas en el rango de los infrarrojos medidas entre 0,85  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$ .

#### *Preparación de una pintura acuosa con partículas de silicio*

Se parte de una pintura acuosa blanca comercial a la cual se añade bajo agitación un 2% en peso de partículas de silicio de distribución de tamaños según la curva de la figura 3 y centrado en 2,5 micras. Las partículas de silicio con dicha distribución se obtuvieron mediante un proceso de molienda y tamizado de polvo de silicio cuya composición está definida en la tabla 1.

En la figura 7 se muestran los resultados de transmisión óptica en el rango IR cercano de la muestra de pintura blanca acuosa comercial y de la misma pintura incorporando partículas de silicio en un 2% en peso con la distribución de tamaños de la figura 3. Se observa una atenuación de entre 8% y 36% de la radiación infrarroja superior para la muestra de pintura conteniendo las partículas de silicio que actúan como pigmentos reflectores de la radiación infrarroja.

#### **Ejemplo 4**

En este ejemplo se describe el empleo de partículas de silicio de la presente invención como pigmento reflectante de la radiación IR en barnices. Se muestran los resultados de las transmisiones ópticas de las preparaciones y se comparan en función del porcentaje de partículas de silicio introducidas en el barniz.

##### *Preparación de un barniz con distintas porcentajes de micropartículas de silicio*

Se parte de un barniz acrílico comercial al cual se añade bajo agitación 2% en peso de partículas de silicio de 2,5  $\mu\text{m}$  con distribución de tamaño según la curva de la figura 3. Dichas partículas se obtuvieron mediante un proceso de molienda y tamizado antes de su incorporación en el barniz.

Se prepara otra muestra según el mismo procedimiento pero aumentando al 5% el porcentaje en peso de micropartículas de silicio incorporadas en la preparación.

##### *Medidas ópticas en el rango del infrarrojo*

Para las medidas ópticas, se extiende 8  $\text{mg}/\text{cm}^2$  de las preparaciones sobre un porta-objeto de vidrio.

Se analizaron ópticamente las muestras de barnices con y sin partículas de silicio objeto de la invención, por espectroscopía de infrarrojos en el rango comprendido entre 0,85  $\mu\text{m}$  y 2,5  $\mu\text{m}$ , considerando los substratos de vidrio como referencia.

La figura 8 ofrece una comparativa de la atenuación de la radiación infrarroja en el rango del IR cercano de una muestra de un barniz comercial, y una muestra con el mismo barniz comercial incorporando micropartículas de silicio en distintos porcentajes (2% y 5% en peso, con la distribución de tamaños de la figura 3, y con un tamaño medio 2,5 micras). A partir de longitudes de ondas superiores a 1 micra, dicha atenuación es de cerca de 50% para una carga del 2% en peso de partículas de silicio, y de

aproximadamente 90% para un barniz con 5% en peso de partículas de silicio, indicando la efectividad como pigmento reflectante de la radiación infrarroja de las partículas de silicio de la presente invención.

### Ejemplo 5

En este último ejemplo de la presente invención se describe un experimento para evaluar la protección térmica aportada por una muestra que incorpora en su composición partículas de silicio como pigmento reflectante de la radiación infrarroja térmica. Para ese propósito se utilizaron las muestras cuya preparación y caracterización se han descrito en el ejemplo 3 de este documento.

Se recubre una placa de cobre (conductor térmico) con una capa de 8 mg/cm<sup>2</sup> de la pintura blanca acuosa empleada en el ejemplo 3. En otra placa idéntica se depositaron 6 mg/cm<sup>2</sup> de la misma pintura blanca conteniendo 2% en peso de partículas de silicio, descrita en el ejemplo 3.

Se calentaron las 2 muestras mediante una lámpara de Xenón colocada a una distancia equidistante de las 2 muestras. Al cabo de 1 minuto se midió la temperatura en la parte trasera de las muestras, repitiendo varias veces el experimento y dejando enfriar las muestras hasta temperatura ambiente.

En la tabla 2 se recogen los valores de las medidas de temperatura.

<b>Tipo de recubrimientos</b>	<b>Temperatura (°C) de la parte trasera de la muestra</b>						<b>Temperatura media (°C)</b>
Pintura blanca	53,2	54,2	51,4	52,2	54,2	51,8	52,8
Pintura blanca + 2% partículas de silicio	44	42	42,8	43,4	42,2	43,2	42,9
Diferencia de temperatura	9,2	12,2	8,6	8,6	12	8,6	9,9

La tabla 2 muestra las temperaturas de superficies pintadas con pintura con y sin partículas de silicio incorporadas.



En ese ejemplo se constata una diferencia de aproximadamente 10°C entre la temperatura de la placa de cobre recubierta con la pintura blanca y la placa de cobre recubierta con la pintura blanca conteniendo 2% de partículas de silicio. Ese dato representa una bajada del 19% de la temperatura en las superficies protegidas con una pintura incluyendo un 2% de partículas de silicio de tamaño medio 2,5 micras.

### Reivindicaciones

1. Formulaci3n caracterizada por que comprende micropart3culas de silicio con un tama1o comprendido entre 0,01  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  de diámetro.
2. Formulaci3n, de acuerdo a la reivindicaci3n 1, donde el tama1o de las micropart3culas de silicio se encuentra comprendido entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  de diámetro.
3. Formulaci3n, de acuerdo a la reivindicaci3n 1, donde el tama1o de las micropart3culas de silicio se encuentra comprendido entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$  de diámetro.
4. Formulaci3n, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el porcentaje de las micropart3culas de silicio se encuentra comprendido entre un 0,1% y un 30% en peso.
5. Formulaci3n, de acuerdo a la reivindicaci3n 4, donde el porcentaje de las micropart3culas de silicio se encuentra comprendido entre un 0,1% y un 10% en peso.
6. Formulaci3n, de acuerdo a la reivindicaci3n 4, donde el porcentaje de las micropart3culas de silicio se encuentra comprendido entre un 0,8% y un 5% en peso.
7. Formulaci3n, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las micropart3culas de silicio comprenden al menos un componente adicional activo frente a la radiaci3n IR y frente a la radiaci3n UV-visible.
8. Formulaci3n, de acuerdo a la reivindicaci3n 7, donde dicho componente activo se trata de un pigmento.
9. Uso de una formulaci3n, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, como pigmento absorbente de la radiaci3n UV-visible y reflectante de la radiaci3n IR.

10. Uso, de acuerdo a la reivindicación 9, donde la radiación IR se trata de radiación del IR cercano en un rango de longitudes de onda comprendido entre 0,7  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$ .

11. Uso, de acuerdo a la reivindicación 9, donde la radiación IR se trata de radiación del IR cercano en un rango de longitudes de onda comprendido entre 0,7  $\mu\text{m}$  y 1,1  $\mu\text{m}$ .

12. Uso, de acuerdo a la reivindicación 9, donde la radiación IR se trata de radiación térmica emitida por el fuego en un rango de longitudes de onda comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ .

13. Uso, de acuerdo a la reivindicación 11 y 12, donde la radiación térmica emitida por el fuego comprende un rango de longitudes de onda de entre 1  $\mu\text{m}$  y 8  $\mu\text{m}$ .

14. Uso de una formulación de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la preparación de composiciones protectoras del calor emitido por la radiación solar y/o por el fuego.

15. Uso de una formulación de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la elaboración de un producto seleccionado de un grupo que consiste en pinturas, barnices, lacas, masilla, cementos, fritas cerámicas, esmaltes y films poliméricos o textiles, así como cualquiera de sus combinaciones.

16. Uso, de acuerdo a la reivindicación 15, donde el producto es empleado para su aplicación en tejados, paredes, pavimentos, ventanas, puertas y elementos en plástico, madera y superficies metálicas, así como cualquiera de sus combinaciones.

17. Uso, de acuerdo a la reivindicación 14, donde cuando

la preparación es de una composición protectora del calor emitido por el fuego, la formulación es empleada sola o en combinación con al menos un compuesto químico retardante del fuego.

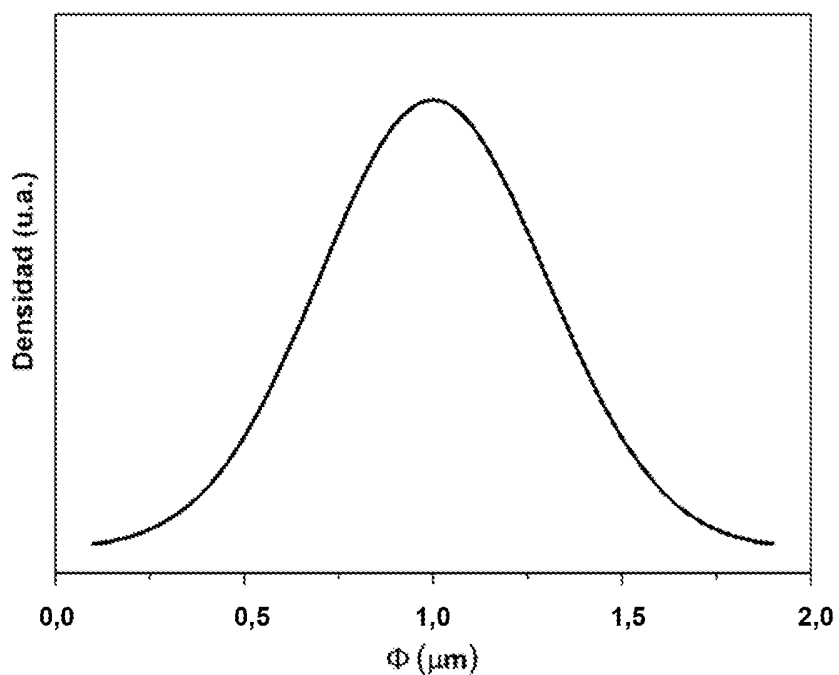


FIG. 1

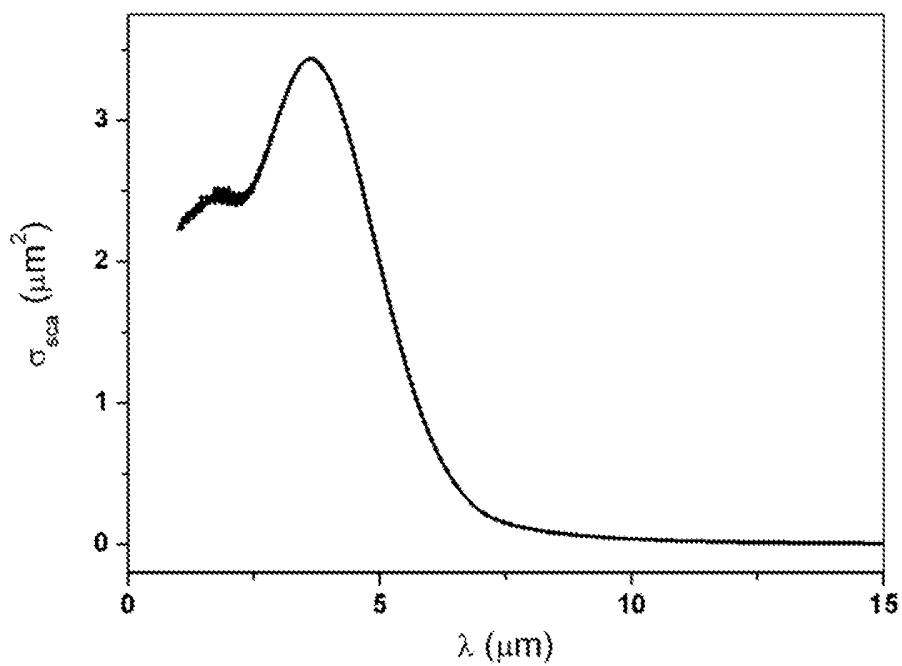


FIG. 2

2/4

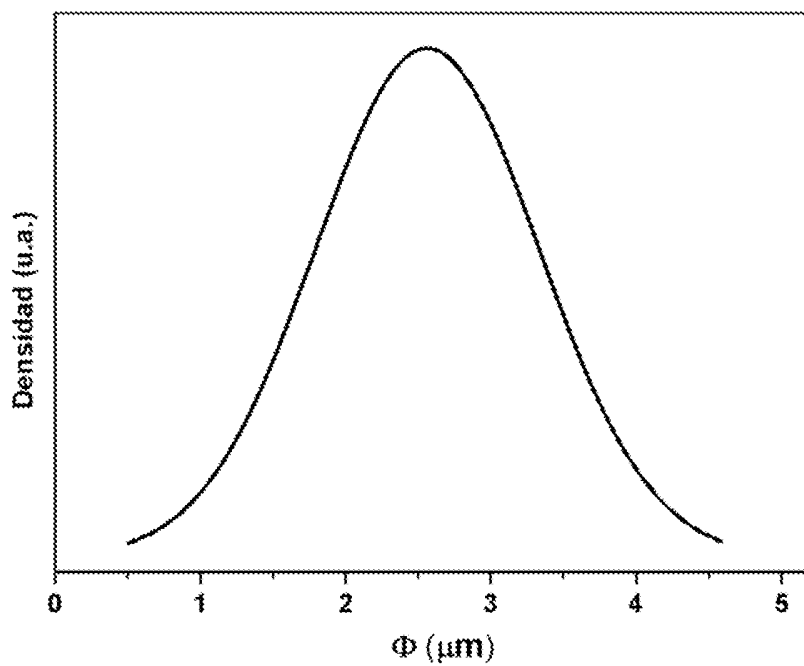


FIG. 3

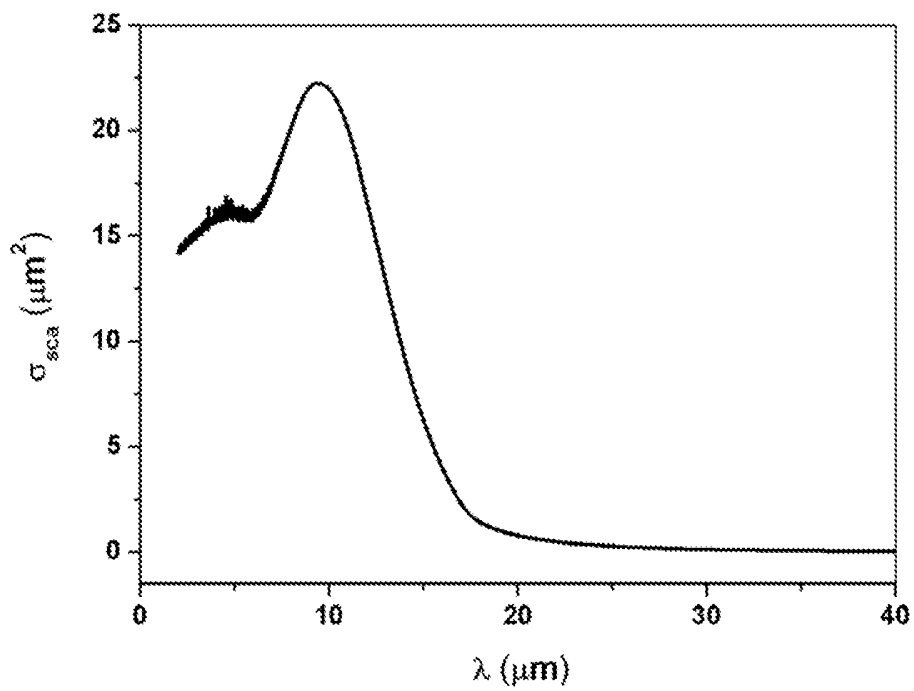


FIG. 4

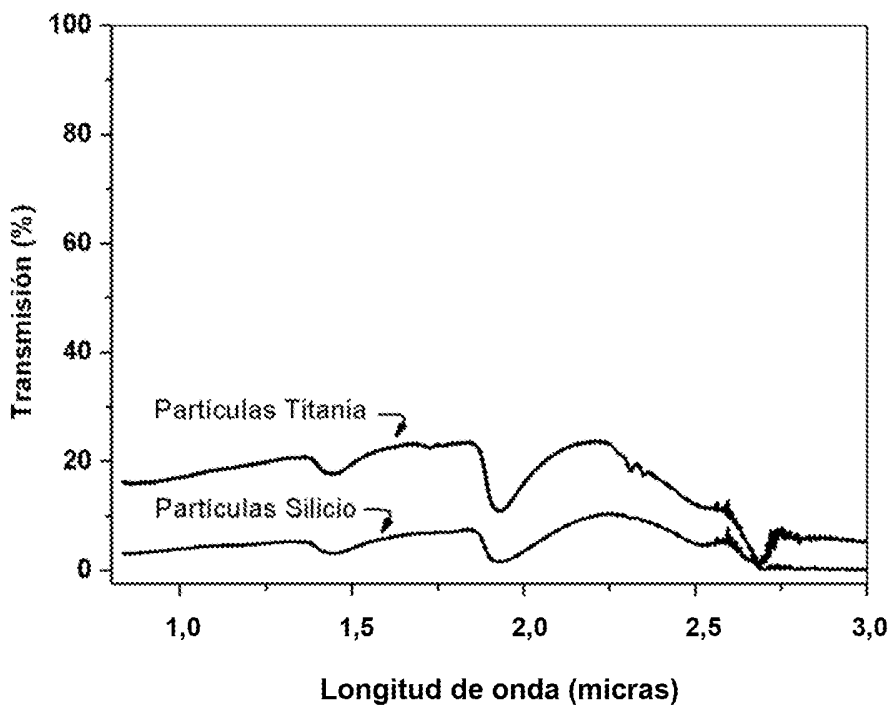


FIG. 5

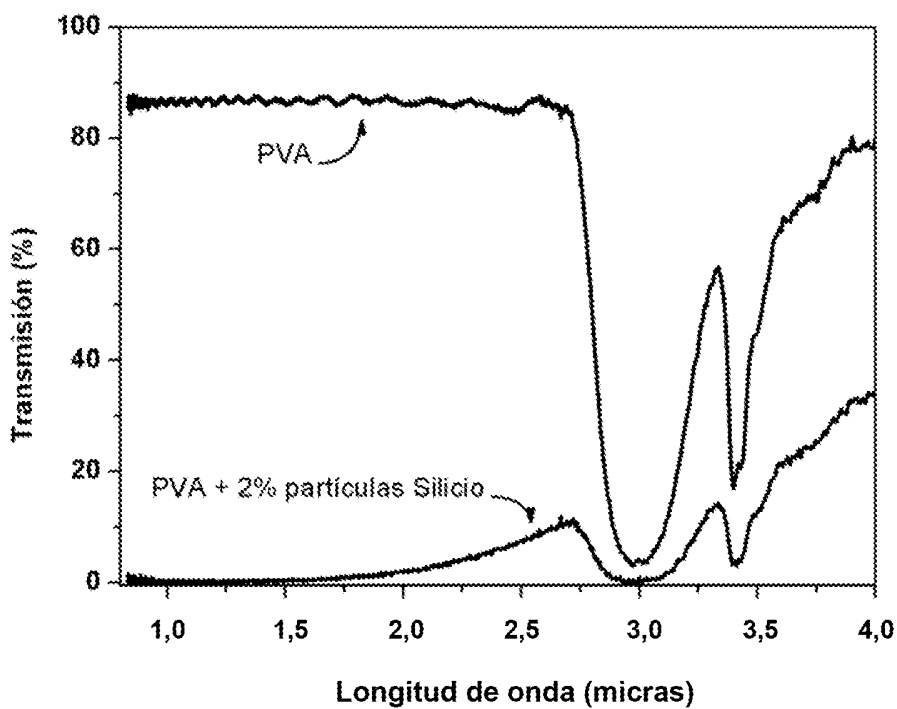


FIG. 6

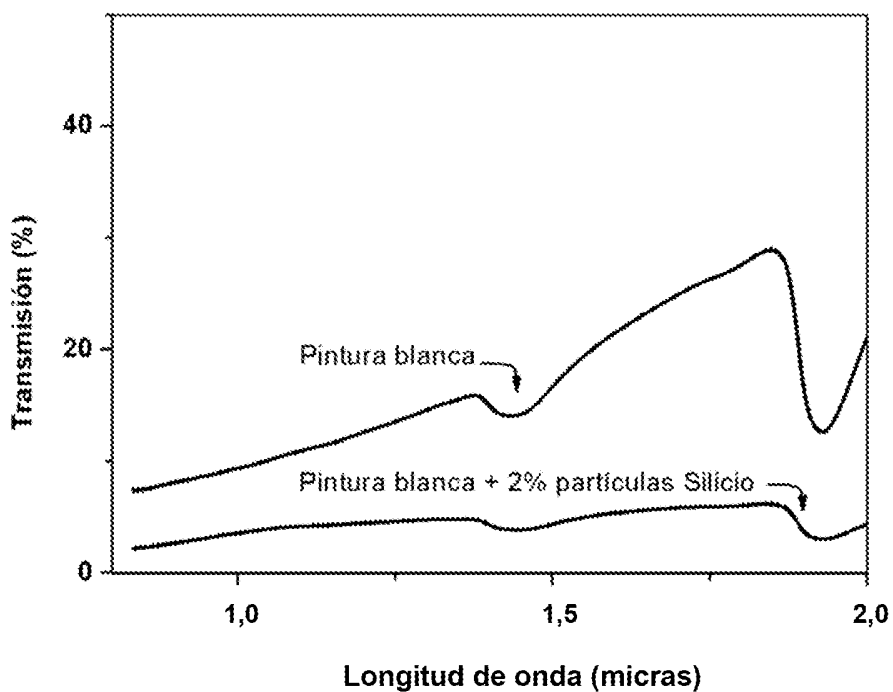


FIG. 7

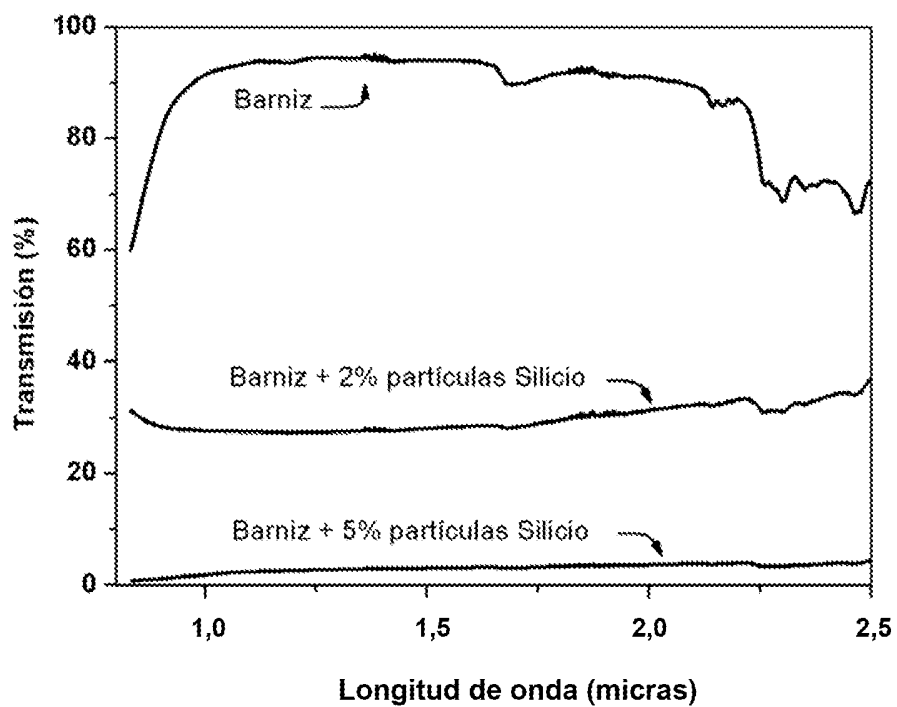


FIG. 8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ES2012/070034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER																							
<p><b>C30B29/06</b> (2006.01)  <b>C09D5/18</b> (2006.01)          According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																							
B. FIELDS SEARCHED																							
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C30B, C09D																							
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																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT																							
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
P,X	WO 2011092368 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION ET AL.) 04/08/2011, the whole document.	1-14																					
X	Diseñan un protector solar más eficaz frente a los efectos nocivos del sol. Nota of prensa [on line], 5-07-2010. [Retrieved on 17-05-2012] Retrieved from Internet: <URL: <a href="http://www.dicv.csic.es/prensa_hemeroteca_notas_mes.php?MES=JULIO%202010">http://www.dicv.csic.es/prensa_hemeroteca_notas_mes.php?MES=JULIO%202010</a> >	1-4,7,11																					
X	WO 2010038065 A2 (INTRINSIQ MATERIALS GLOBAL LTD ET AL.) 08/04/2010, example 2,	1-4																					
X	WO 03011251 A1 (PSIMEDICA LTD ET AL.) 13/02/2003, the whole document.	1-4																					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span>																							
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 33%; border: none;">* Special categories of cited documents:</td> <td style="width: 33%; border: none;"></td> <td style="width: 33%; border: none;"></td> </tr> <tr> <td style="border: none;">"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</td> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;">"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</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;"></td> </tr> <tr> <td style="border: none;">"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)</td> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;">"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</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</td> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;"></td> </tr> <tr> <td style="border: none;">"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;">"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</td> </tr> <tr> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;">"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.		"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	"E" earlier document but published on or after the international filing date			"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.			"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"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
* Special categories of cited documents:																							
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.		"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																					
"E" earlier document but published on or after the international filing date																							
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																					
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.																							
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"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 21/05/2012		Date of mailing of the international search report (30/05/2012)																					
Name and mailing address of the ISA/  OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04		Authorized officer M. García Poza  Telephone No. 91 3495568																					

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/ES2012/070034

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1743554 A (XINGTAI ROAD BRIDGE CONSTRUCTI ) 08/03/2006, Abstract from DataBase EPODOC. Retrieved from EPOQUE [retrieved on 21-05-2012].	1-14
A	CN 1834173 A (WEIKETUO PLASTIC CHEMICAL CO L ) 20/09/2006, Abstract from DataBase EPODOC. Retrieved from EPOQUE [retrieved on 21-05-2012].	1-14
A	WO 2008155438 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION ET AL.) 24/12/2008, the whole document.	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070034

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2011092368 A	04.08.2011	ES2363678 A	11.08.2011
----- WO2010038065 A	----- 08.04.2010	----- EP2344110 A EP20090785709 US2011250252 A	----- 20.07.2011 30.09.2009 13.10.2011
----- WO03011251 A	----- 13.02.2003	----- CA2454066 A EP1414411 A EP20020745691 US2004191320 A JP2005508881 A EP1757269 A EP20060022193 AU2008202827 A US2008260839 A	----- 13.02.2003 06.05.2004 30.07.2002 30.09.2004 07.04.2005 28.02.2007 30.07.2002 24.07.2008 23.10.2008
----- WO2008155438 A	----- 24.12.2008	----- ES2331824 AB EP2168917 A EP20080775441 JP2010530627 A US2010282321 A	----- 15.01.2010 31.03.2010 28.05.2008 09.09.2010 11.11.2010
----- CN1743554 A	----- 08.03.2006	----- CN100362170 C	----- 16.01.2008
----- CN1834173 A	----- 20.09.2006	----- NONE	-----

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ES2012/070034

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C30B29/06** (2006.01)

**C09D5/18** (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)

**C30B, C09D**

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**

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	WO 2011092368 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION ET AL.) 04/08/2011, todo el documento.	1-14
X	Diseñan un protector solar más eficaz frente a los efectos nocivos del sol. Nota de prensa [en línea], 5-07-2010. [Recuperado el 17-05-2012] Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://www.dicv.csic.es/prensa_hemeroteca_notas_mes.php?MES=JULIO%202010">http://www.dicv.csic.es/prensa_hemeroteca_notas_mes.php?MES=JULIO%202010</a> >	1-4,7,11
X	WO 2010038065 A2 (INTRINSIQ MATERIALS GLOBAL LTD ET AL.) 08/04/2010, ejemplo 2,	1-4
X	WO 03011251 A1 (PSIMEDICA LTD ET AL.) 13/02/2003, todo el documento.	1-4

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.

21/05/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.

**30 de mayo de 2012 (30/05/2012)**

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

M. García Poza

Nº de teléfono 91 3495568

**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**

Solicitud internacional n°

PCT/ES2012/070034

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	N 1743554 A (XINGTAI ROAD BRIDGE CONSTRUCTI) 08/03/2006, Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE [recuperado el 21-05-2012].	1-14
A	CN 1834173 A (WEIKETUO PLASTIC CHEMICAL CO L ) 20/09/2006, Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE [recuperado el 21-05-2012].	1-14
A	WO 2008155438 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION ET AL.) 24/12/2008, todo el documento.	1-14

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2012/070034

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2011092368 A	04.08.2011	ES2363678 A	11.08.2011
-----	-----	-----	-----
WO2010038065 A	08.04.2010	EP2344110 A EP20090785709 US2011250252 A	20.07.2011 30.09.2009 13.10.2011
-----	-----	-----	-----
WO03011251 A	13.02.2003	CA2454066 A EP1414411 A EP20020745691 US2004191320 A JP2005508881 A EP1757269 A EP20060022193 AU2008202827 A US2008260839 A	13.02.2003 06.05.2004 30.07.2002 30.09.2004 07.04.2005 28.02.2007 30.07.2002 24.07.2008 23.10.2008
-----	-----	-----	-----
WO2008155438 A	24.12.2008	ES2331824 AB EP2168917 A EP20080775441 JP2010530627 A US2010282321 A	15.01.2010 31.03.2010 28.05.2008 09.09.2010 11.11.2010
-----	-----	-----	-----
CN1743554 A	08.03.2006	CN100362170 C	16.01.2008
-----	-----	-----	-----
CN1834173 A	20.09.2006	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----