



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 373 897**

②1 Número de solicitud: 201031196

⑤1 Int. Cl.:

**B22F 9/24** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**C09D 11/02** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②2 Fecha de presentación: **30.07.2010**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2012**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**10.02.2012**

⑦1 Solicitante/s:  
**Sociedad anónima minera catalano-aragonesa  
Independencia, 21 - 3  
50001 Zaragoza, ES**

⑦2 Inventor/es: **Caballero López, Miguel Ángel;  
Pérez Aparicio, Joaquín Javier;  
Tolosa Cortés, José Ignacio;  
Laguna Castrillo, Mariano;  
Luquin Martínez, María Asunción y  
Bolsa Tella, María José**

⑦4 Agente: **Azagra Sáez, María Pilar**

⑤4 Título: **Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos.**

⑤7 Resumen:

Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos utilizable para la decoración por inyección de dichos elementos cerámicos caracterizada por la incorporación de nano-partículas de metales nobles, preferentemente oro, plata, cobre, o rutenio, en los disolventes que constituyen la base de la suspensión, lográndose la síntesis de las nano-partículas por reacciones de reducción *in situ*, usando los disolventes que constituyen la base de la suspensión como medio de reacción, de metales nobles con unos grupos protectores y un apropiado reductor-estabilizante. Dicho procedimiento de síntesis es aplicable tanto directamente sobre los disolventes base de las tintas, como sobre suspensiones de los mismos conteniendo partículas de pigmentos cerámicos.

Esta invención presenta las principales ventajas de conseguir alcanzar concentraciones más altas de color a la vez que se obtienen colores más estables, evitando los problemas de migración durante el proceso cerámico inherentes a las tintas con sales o complejos de metales.

ES 2 373 897 A1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos.

5 La presente memoria descriptiva se refiere, como su título indica, a un procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos utilizable para la decoración por inyección de dichos elementos cerámicos caracterizada por la incorporación de nano-partículas de metales nobles, preferentemente oro, plata, cobre o rutenio, en los disolventes que constituyen la base de la suspensión, lográndose la síntesis de las nano-partículas por reacciones de reducción *in situ*, usando los disolventes que constituyen la base de la suspensión como medio de  
10 reacción, de metales nobles con unos grupos protectores y un apropiado reductor-estabilizante. Dicho proceso de síntesis es aplicable tanto directamente sobre los disolventes base de las tintas, como sobre suspensiones de los mismos conteniendo partículas de pigmentos cerámicos.

15 En la actualidad, las técnicas de decoración por inyección de tinta son ampliamente conocidas y utilizadas en sectores como el de las artes gráficas, textil. En el sector de la fabricación de elementos cerámicos decorados, como por ejemplo baldosas, esta técnica es asimismo conocida, tal y como encontramos descrito por ejemplo en la Patente ES 2131466 "*Procedimiento automático de decoración de substratos cerámicos*", que describe de forma genérica el uso del sistema de inyección de tintas en cerámica, aunque no hace referencia alguna al método de preparación de las tintas o su formulación. Esta aplicación de la decoración por inyección de tinta sobre elementos cerámicos se encuentra aún en sus inicios y, aunque ya existen tintas industriales, éstas se encuentran muy lejos de un resultado perfectamente satisfactorio. Ejemplos de estas tintas los podemos encontrar, por ejemplo, en la Patente ES 2289916 "*Dispersión coloidal de pigmentos cerámicos*", que presenta de una forma muy general la fabricación de tintas para aplicación por inyección por dispersión y molturación, no contemplando ningún tipo de síntesis química o elemento que permita obtener colores más intensos y duraderos.

25 Aunque existe una evolución en la calidad de las tintas empleadas, aún quedan muchos problemas por resolver, entre los que podemos citar, estabilidad de las suspensiones, granulometría de la fracción sólida, gama de colores e intensidad.

30 Una de las principales limitaciones de la técnica de decoración por inyección de tinta, aplicada a la fabricación de baldosas cerámicas, es la obtención de una buena gama cromática. En tal sentido se han realizado numerosos desarrollos, como podemos encontrar, por ejemplo, en la Patente ES 2209634 "*Nueva tinta amarilla para la decoración de artículos de cerámica y vidrio mediante tecnología Inkjet*", que describe una tinta que emplea titanio coloidal para adicionarlo a disoluciones de carboxilatos de metales, sales solubles, aunque esta tinta no contempla el uso de oro, plata o cobre, no produce reacciones químicas y los resultados obtenidos no son satisfactorios.

También encontramos algunas realizaciones que contemplan como una opción el uso de oro, por ejemplo en la Patente ES 2238332 "*Tintas individuales y juego de tintas para uso en la impresión en color por inyección de tinta en artículos y de superficies de cerámica esmaltada*", que trata de la preparación de tintas de inyección basadas en complejos solubles. En lo que se refiere al oro, habla de disoluciones de resinatos, mercaptanos, fosfinas, entre otros y dispersiones de oro coloidal, pero en ningún momento se habla de reacción química alguna que genere nano-partículas de oro, las tintas obtenidas no alcanzan la intensidad de color requerida.

45 Existe una gran necesidad e interés en el sector de la fabricación de elementos cerámicos decorados por disponer de un conjunto de tintas que permita trabajar en cuatricromía, tal como se realiza en otros sectores industriales. Para poder disponer de esta cuatricromía ideal, una de las principales necesidades a resolver es la obtención de una tinta de color púrpura intenso.

50 Actualmente las tintas púrpura empleadas están basadas en disoluciones de complejos de oro. Este tipo de tintas tienen serios inconvenientes de utilización debido a su impresión sobre los substratos cerámicos no cocidos. En efecto, el estado poroso de los substratos cerámicos, unido al proceso cerámico propio, humedad de las piezas tras el esmaltado, parámetros de secado, tiempo de espera antes de la cocción de las baldosas, etc. puede provocar defectos por migración de los complejos de oro, lo que provocaría cambios de tonalidad.

55 Se conocen algunos intentos de utilizar partículas nano-métricas, como encontramos descrito en la patente ES 2298503 "*Colorantes cerámicos en forma de suspensiones nano-métricas*", que emplea oro y plata destinados a productos cerámicos por reacción en estado líquido, y para uso cerámico, aunque presenta el inconveniente de que no están pensados para su uso como tintas de inyección, refiriéndose únicamente a uso cerámico en general, además de que no prevén la adición de elementos para su estabilización, con lo que la durabilidad y homogeneidad es previsible que no sea buena. Además, presentan el inconveniente de que emplea temperatura para obtener la reacción química, con el consiguiente encarecimiento del proceso y aumento de la complejidad de producción y de control de resultados.

65 Para solventar la problemática existente en la actualidad para conseguir colores intensos y con gran duración en las tintas para inyección sobre cerámica, se ha ideado el procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos objeto de la presente invención, en el que se incorpora una suspensión de nano-partículas de metales nobles, preferentemente oro, plata, cobre o rutenio, en los disolventes que constituyen la base de la suspensión, lográndose la síntesis de las nano-partículas por reacciones de reducción *in situ*, usando los disolventes que constituyen la base de la suspensión como medio de reacción, de metales nobles con unos grupos protectores y un

## ES 2 373 897 A1

apropiado reductor-estabilizante. Dicho proceso de síntesis es aplicable tanto directamente sobre los disolventes base de las tintas, como sobre suspensiones de los mismos conteniendo partículas de pigmentos cerámicos.

5 La reacción química se efectúa a temperatura ambiente, obteniéndose las suspensiones metálicas mediante la formación de las nano-partículas por reacción de reducción *in situ*, usando los disolventes que constituyen la base de la tinta como medio de reacción, de metales nobles con unos grupos protectores y un apropiado reductor-estabilizante.

10 Las suspensiones metálicas obtenidas se ajustan posteriormente, mediante la adición de dispersantes o espesantes, a las condiciones adecuadas para la impresión de tinta por inyección. Una vez ajustadas, estas suspensiones encuentran un uso novedoso en la impresión por inyección de tinta, principalmente para aplicaciones cerámicas.

15 Este procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos que se presenta aporta múltiples ventajas sobre los disponibles en la actualidad siendo la más importante que se obtiene una tinta con nano-partículas en lugar de sales o complejos de metales por lo que se evitan los problemas de migración durante el proceso cerámico, siendo los colores más estables.

20 Es importante destacar la ventaja que supone que el procedimiento de preparación es simple y permite ser efectuado no solo sobre vehículos orgánicos de muy diferente naturaleza, sino también sobre suspensiones de pigmentos cerámicos en los mismos vehículos, por lo que pueden alcanzarse concentraciones más altas de color.

25 No debemos dejar de destacar la innegable ventaja que implica el hecho de que la reacción química se efectúa a temperatura ambiente, obteniéndose las suspensiones metálicas mediante la formación de las nano-partículas por reducción *in situ*, usando los disolventes que constituyen la base de la suspensión como medio de reacción y eliminando la necesidad de elevación de temperatura y sus correspondientes controles.

El procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos objeto de la presente invención, comprende los siguientes pasos:

30 en un *primer paso* se añade sobre un vehículo disolvente que constituye la base la cantidad necesaria del metal noble y un apropiado reductor-estabilizante, efectuándose la reacción química de síntesis de las nano-partículas por reducción a temperatura ambiente.

a continuación se procede con un *segundo paso* de adición de un grupo protector de las nanopartículas,

35 finalizando con un *tercer paso* de ajuste a las condiciones adecuadas para la impresión de tinta por inyección, en función de las especificaciones del fabricante de los cabezales de impresión, mediante la adición de los oportunos dispersantes o espesantes.

40 Opcionalmente puede realizarse un *paso intermedio* entre el segundo y el tercero consistente en la adición de reductor-estabilizante, el mismo que en el primer paso u otro diferente.

En función de las especificaciones del fabricante de los cabezales de impresión, es necesario que la tinta tenga una viscosidad comprendida entre 12 y 60 cP, y una tensión superficial comprendida entre 20 y 50 mN/m.

45 Los metales nobles son elegidos del grupo oro, plata, cobre o rutenio en la forma de ácidos o sales de metales, siendo aportados, de modo preferido, pero no excluyente, desde un ácido o sal del grupo: ácido tetracloroaurico, tetracloroaurato de sodio, cloruro de plata, nitrato de plata, cloruro de cobre, sulfato de cobre o cloruro de rutenio, entre otros. La proporción de nano-partículas de metales nobles está comprendida entre el 0.5% y el 10% en peso del vehículo disolvente, preferentemente entre el 1% y el 3%.

50 El vehículo disolvente puede escogerse del grupo: glicoles, poliglicoles, acetatos de éteres de glicol y monoéteres de glicol, una combinación de ellos, o bien un hidrocarburo aromático o alifático, tanto cíclico como de cadena abierta, o una combinación de ellos.

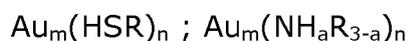
55 Es posible alternativamente utilizar vehículo disolvente conteniendo una suspensión con pigmento de naturaleza cerámica. En este caso el pigmento de naturaleza cerámica puede ser, entre otros, uno del grupo:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  para el color azul,  $\text{Ti}(\text{Sb}, \text{Cr})\text{O}_2$  para el color amarillo,  $(\text{Zr}, \text{Pr})\text{SiO}_4$  para el color amarillo,  $(\text{Zr}, \text{V})\text{SiO}_4$  para el color turquesa,  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  para el color rojo,  $\text{CaSn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{SiO}_5$  para el color púrpura,  $\text{Ti}(\text{Sb}, \text{Ni})\text{O}_2$  para el color amarillo,  $(\text{Zr}, \text{V})\text{O}_2$  para el color naranja,  $(\text{Zr}, \text{Pr})\text{O}_2$  para el color amarillo,  $(\text{Sn}, \text{V})\text{O}_2$  para el color amarillo, espinelas de composición general  $\text{Fe-Cr-Zn}(\text{Al})$  para el color marrón, espinelas de composición general  $(\text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$  para el color negro.

60 Los grupos protectores de las nano-partículas se eligen del grupo formado por tioles o mercaptanos lineales o ramificados y aminas primarias, secundarias o terciarias lineales o ramificadas y aplicándose la cantidad estequiométrica, definida por la estequiometría de la reacción entre los metales nobles y dichos grupos protectores, más un exceso comprendido entre el 0% y el 100% en peso sobre dicha cantidad estequiométrica, habitualmente la cantidad estequiométrica más un exceso comprendido entre 10% y el 50% en peso sobre dicha cantidad estequiométrica, y preferentemente la cantidad estequiométrica más un 10% en peso sobre dicha cantidad estequiométrica.

## ES 2 373 897 A1

Los reductores-estabilizantes utilizados se eligen del grupo formado por: borohidruro sódico, borohidruro potásico, hidruro sódico, hidruro potásico, citrato sódico, ascorbato de sodio, y se aplican en una relación molar que será entre 5:1 y 50:1 respecto de la concentración molar de metales nobles.

5 Según la presente invención se obtienen compuestos, en el caso del Oro, según las fórmulas genéricas:



10 donde  $m > n$  y  $0 \leq a \leq 3$ .

15 Como subproducto de la reacción se generan sales sódicas o potásicas, altamente insolubles en el medio de reacción. Dicha insolubilidad hace que el medio no vea aumentada su conductividad. De forma sorprendente la presencia de dichas sales no altera los aspectos estéticos finales de la impresión de baldosas cerámicas mediante la técnica de inyección por chorro de tinta.

20 Dichas sales pueden eliminarse posteriormente del medio por métodos sencillos tales como la extracción en disolventes, filtración controlada por tamaños de partículas, centrifugación, etc... Dichos métodos son bien conocidos y comúnmente utilizados en los procesos de síntesis química.

Estas proporciones y las características obtenidas se han comprobado experimentalmente, tal y como se recoge en los siguientes ejemplos ilustrativos de uso.

25 Ejemplo 1

30 En un matraz de 50 mL, se añaden 15 mL de un vehículo de base polipropilenglicol, 0.9 mL de  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  ( $\rho$ : 1.6671 g/mL, 29.5% Au), 0.7054 g de citrato sódico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y 209.1  $\mu\text{L}$  de ácido 3-mercapto propiónico, todo ello agitando. Después de dos minutos agitando, se añaden, poco a poco 1.0728 g de  $\text{NaBH}_4$  y la mezcla, que toma un color morado muy oscuro se deja reaccionar durante 24 horas.

35 Ejemplo 2

Se diluye el preparado del ejemplo 1 hasta el 25% con el vehículo de partida y se aplica la tinta, empleando un cabezal de inyección patrón sobre una baldosa de gres porcelánico esmaltada con un esmalte transparente y opaco brillantes, y se cuece en horno de rodillos a una temperatura máxima de 1200°C y un ciclo de cocción de 60 minutos.

40 El resultado es una aplicación de color magenta que se compara con una tinta de complejo de oro con concentración de oro equivalente, dando unos valores de colorimetría de:

<b>Esmalte transparente</b>			<b>Esmalte opaco</b>	
	Tinta ejemplo 2	Tinta complejo Au	Tinta ejemplo 2	Tinta complejo Au
<b>L*</b>	56.60	58.71	66.99	68.26
<b>a*</b>	20.61	17.39	14.11	14.89
<b>b*</b>	-0.06	-1.78	1.19	-5.15

60 Ejemplo 3

Se mezcla la preparación púrpura del ejemplo 1 con una tinta rosa con un contenido en sólidos del 35% de un pigmento cerámico de Sn-Ca-Si-Cr según la fórmula:

65 Tinta rosa Sn-Ca-Si-Cr: 90%.

Preparación púrpura ejemplo 1: 10%.

## ES 2 373 897 A1

Se aplica la tinta, empleando un cabezal de inyección patrón sobre una baldosa de gres porcelánico esmaltada con un esmalte transparente brillante, y se cuece en horno de rodillos a una temperatura máxima de 1200°C y un ciclo de cocción de 60 minutos. El resultado es una aplicación de color magenta con unos valores de colorimetría más intensos y puros que la tinta original rosa 100% cerámica:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	<b>Esmalte transparente</b>	
	Tinta rosa 100%	Tinta 90:10
<b>L*</b>	72.12	60.57
<b>a*</b>	18.00	27.72
<b>b*</b>	1.66	-1.64

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos **caracterizado** porque

en un *primer paso* se añade, sobre un vehículo disolvente que constituye la base, un metal noble en una concentración comprendida entre el 0.5% y el 10% en peso del disolvente y un reductor-estabilizante en una relación molar entre 5:1 y 50:1 respecto de la concentración molar de metales nobles, efectuándose la reacción química de síntesis de nano-partículas del metal noble por reducción a temperatura ambiente,

tras lo cual se procede con un *segundo paso* de adición de un grupo protector de las nanopartículas, en la cantidad estequiométrica definida por la estequiometría de la reacción entre los metales nobles y dichos grupos protectores, más un exceso comprendido entre el 0% y el 100% en peso sobre dicha cantidad estequiométrica,

finalizando con un *tercer paso* de ajuste a las condiciones adecuadas para la impresión de tinta por inyección, en función de las especificaciones del fabricante de los cabezales de impresión, mediante la adición de los oportunos dispersantes o espesantes.

2. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque entre el segundo paso y el tercer paso se añade un paso intermedio en el que se añade reductor-estabilizante, el mismo que en el primer paso u otro diferente, en una relación molar entre 5:1 y 50:1 respecto de la concentración molar de metales nobles.

3. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la concentración de nano-partículas de metales nobles está comprendida entre el 1% y el 3% en peso del disolvente.

4. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque los grupos protectores se adicionan en la cantidad estequiométrica más un exceso comprendido entre el 10% y el 50% en peso sobre dicha cantidad estequiométrica.

5. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según la reivindicación 4, **caracterizada** porque los grupos protectores se adicionan en la cantidad estequiométrica más un exceso comprendido del 10% en peso sobre dicha cantidad estequiométrica.

6. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los metales nobles son elegidos del grupo oro, plata, cobre o rutenio, en la forma de ácidos o sales de metales.

7. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según la reivindicación 6, **caracterizada** porque los metales nobles son aportados desde un ácido o sal del grupo: ácido tetracloroaurico, tetracloroaurato de sodio, cloruro de plata, nitrato de plata, cloruro de cobre, sulfato de cobre, cloruro de rutenio.

8. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el vehículo disolvente es uno del grupo: glicoles, poliglicoles, acetatos de éteres de glicol y monoéteres de glicol.

9. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 7, **caracterizada** porque el vehículo disolvente es una combinación de glicoles, poliglicoles, acetatos de éteres de glicol y monoéteres de glicol.

10. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 7, **caracterizada** porque el vehículo disolvente es uno del grupo: hidrocarburos aromáticos cíclicos, hidrocarburos aromáticos de cadena abierta, hidrocarburos alifáticos cíclicos e hidrocarburos alifáticos de cadena abierta.

11. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 7, **caracterizada** porque el vehículo disolvente es una combinación de hidrocarburos aromáticos cíclicos, hidrocarburos aromáticos de cadena abierta, hidrocarburos alifáticos cíclicos e hidrocarburos alifáticos de cadena abierta.

12. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 7, **caracterizada** porque el vehículo disolvente contiene una suspensión con pigmento de naturaleza cerámica.

## ES 2 373 897 A1

13. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según la reivindicación 12, **caracterizada** porque el pigmento de naturaleza cerámica es uno del grupo:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  para el color azul,  $\text{Ti}(\text{Sb}, \text{Cr})\text{O}_2$  para el color amarillo,  $(\text{Zr}, \text{Pr})\text{SiO}_4$  para el color amarillo,  $(\text{Zr}, \text{V})\text{SiO}_4$  para el color turquesa,  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  para el color rojo,  $\text{CaSn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{SiO}_5$  para el color púrpura,  $\text{Ti}(\text{Sb}, \text{Ni})\text{O}_2$  para el color amarillo,  $(\text{Zr}, \text{V})\text{O}_2$  para el color naranja,  $(\text{Zr}, \text{Pr})\text{O}_2$  para el color amarillo,  $(\text{Sn}, \text{V})\text{O}_2$  para el color amarillo, espinelas de composición general  $\text{Fe-Cr-Zn}(\text{Al})$  para el color marrón, espinelas de composición general  $(\text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$  para el color negro.

14. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los reductores-estabilizantes utilizados se eligen del grupo formado por: borohidruro sódico, borohidruro potásico, hidruro sódico, hidruro potásico, citrato sódico, ascorbato de sodio.

15. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los grupos protectores de las nano-partículas se eligen del grupo formado por tioles o mercaptanos lineales o ramificados y aminas primarias, secundarias o terciarias lineales o ramificadas.

16. Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por la adición de dispersantes o espesantes hasta conseguir que tenga una viscosidad comprendida entre 12 y 60 cP, y una tensión superficial comprendida entre 20 y 50 mN/m.

17. Suspensión con nanopartículas metálicas para impresión de elementos cerámicos obtenida por el procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

18. Uso de una suspensión metálica obtenida según las anteriores reivindicaciones 1 a la 16, **caracterizado** porque dicha suspensión metálica forma parte de tintas para impresión.

19. Uso de una suspensión metálica según la reivindicación 18, **caracterizado** porque las tintas son para impresión por inyección.



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031196

②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.07.2010

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 1487929 A1 (COLOROBIA ITALIA S.P.A.) 22.12.2004, todo el documento.	1-19
A	EP 1952918 A1 (TOYO INK MFG CO) 06.08.2008, todo el documento.	1-19
A	TOLAYMAT, T.M., et al., An evidence-based environmental perspective of manufactures silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers, Science of the total Environment, 2010, Vol. 408, págs. 99-1006. Todo el documento.	1-19
A	ZANG, W., et al., Synthesis of silver nanoparticles - Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion, Materials Science and Engineering B, 2007, Vol.142, págs. 1-15. Todo el documento.	1-19
A	US 2007175296 A1 (SUBRAMANIAN VIVEK et al.) 02.08.2007, todo el documento.	1-19
A	WO 2008018718 A1 (INKTEC CO LTD et al.) 14.02.2008, todo el documento.	1-19

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
21.12.2011

Examinador  
M. M. García Poza

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B22F9/24** (2006.01)

**B82Y30/00** (2011.01)

**C09D11/02** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B22F, B82Y, C09D

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.12.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-19	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-19	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 1487929 A1 (COLOROBRIA ITALIA S.P.A.)	22.12.2004
D02	EP 1952918 A1 (TOYO INK MFG CO)	06.08.2008
D03	TOLAYMAT, T.M., et al., An evidence-based environmental perspective of manufactures silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers, Science of the total Environment, 2010, Vol. 408, págs. 99-1006.	
D04	ZANG, W., et al., Synthesis of silver nanoparticles - Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion, Materials Science and Engineering B, 2007, Vol. 142, págs.1-15.	
D05	US 2007175296 A1 (SUBRAMANIAN VIVEK et al.)	02.08.2007
D06	WO 2008018718 A1 (INKTEC CO LTD et al.)	14.02.2008

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos.

El documento D01, considerado el estado de la técnica más cercano, divulga un procedimiento de preparación de una suspensión de pigmentos nanométricos, para impresión de elementos cerámicos, utilizando el método de sol-gel y siendo las sales metálicas y el dietilenglicol los compuestos de la reacción. La reacción tiene lugar con temperatura.

El documento D02 divulga un procedimiento de producción de una suspensión metálica para fabricar una tinta conductora. A un vehículo disolvente, que puede ser acuoso o no acuoso, se añade una sal metálica de un metal noble (oro, plata) y un agente reductor (una carbodihidrazida o un ácido de polihidrazida). Además, se añade un compuesto protector, que es un compuesto que tiene átomos de nitrógeno o de azufre en la molécula, como pueden ser compuestos derivados de tiol. Por último, también se añade un compuesto dispersante de pigmentos. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o con calor, para acelerar el proceso.

Los documentos D03 y D04 son revisiones bibliográficas de métodos de producción de nanopartículas de plata mediante el procedimiento de reducir una sal de plata, utilizando un agente reductor y añadiendo un agente estabilizante de las nanopartículas.

El documento D05 divulga un procedimiento de obtención de nanopartículas metálicas utilizadas como conductores. Por ejemplo, para preparar nanopartículas de oro, se parte de una sal de oro a la que añade tolueno, un tiol y borohidruro de sodio, tras lo cual separan y secan las nanopartículas.

El documento D06 divulga un procedimiento de preparación de una tinta que contiene nanopartículas de plata. En este procedimiento se prepara, en primer lugar, un complejo de plata que, en una segunda etapa, se reduce con hidrazina o con dimetilamino-borano.

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de producción de una suspensión metálica, para impresión de elementos cerámicos, que comprende: añadir a un vehículo disolvente un metal noble y un reductor-estabilizante; añadir un grupo protector de nanopartículas, y adicionar dispersantes o espesantes.

Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar al procedimiento de la invención, recogido en la reivindicación 1, a partir de la información divulgada.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 19, presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).