

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 469**

51 Int. Cl.:

**C04B 41/50** (2006.01)

**C04B 41/52** (2006.01)

**C04B 41/87** (2006.01)

**C04B 41/89** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2009 E 09785959 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2443076**

54 Título: **Artículo de cerámica fotocatalítica y método para su producción**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.07.2014**

73 Titular/es:

**GRANITIFIANDRE S.P.A. (100.0%)**  
**Via Radici Nord 112**  
**Castellarano, IT**

72 Inventor/es:

**PELLICELLI, GIOVANNI;**  
**TUCCI, ANTONELLA y**  
**RAMBALDI, ELISA**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 2 473 469 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Artículo de cerámica fotocatalítica y método para su producción

Área técnica

La presente invención hace referencia a un método para la producción de un artículo y a dicho artículo.

5 Estado del arte previo

En el área de los materiales cerámicos, es conocido recubrir objetos con  $TiO_2$  de manera que presenten propiedades fotocatalíticas. El recubrimiento se realiza generalmente utilizando sistemas sol-gel y/o mediante la aplicación de partículas nanométricas de dióxido de titanio, a fin de obtener materiales que sean fáciles de limpiar y capaces de purificar parcialmente el aire de contaminantes orgánicos. Para hacer que el  $TiO_2$  se adhiera de manera efectiva a la superficie de los objetos, se utilizan con frecuencia polímeros orgánicos.

10

La memoria US6210779 revela materiales multi-funcionales que tienen una capa fotocatalítica con una función fotocatalítica, dispuesta sobre la superficie de una base mediante una capa de aglomerante amorfo entre los mismos. Las partículas de la capa fotocatalítica se unen entre sí mediante una energía superficial o sinterización en estado sólido. Una capa inferior de la capa fotocatalítica se encuentra intercalada en la capa de aglomerante, de tal manera que se forma una capa intermedia entre la capa de aglomerante y la capa fotocatalítica.

15

Los métodos conocidos utilizados para el recubrimiento de objetos cerámicos con dióxido de titanio y los artículos así obtenidos presentan una serie de inconvenientes, algunos de los cuales se mencionan a continuación.

El uso de métodos sol-gel puede provocar la emisión de compuestos orgánicos que son contaminantes y potencialmente perjudiciales para la salud.

20

Las técnicas conocidas son bastante inflexibles, y no pueden ser utilizadas para diferentes tipos de baldosas. No es posible obtener diversos efectos estéticos.

Los efectos catalíticos obtenidos son relativamente pobres y son con frecuencia no reproducibles.

La solidez de adhesión de la capa de  $TiO_2$  a los objetos es relativamente baja.

Los costes de producción son a menudo elevados.

25 Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un método para la producción de un artículo y además un artículo que permita que los inconvenientes del arte conocido sean superados, al menos parcialmente, y al mismo tiempo resulten sencillos y económicamente ventajosos.

30

De acuerdo a la presente invención, se proporciona un método para producir un artículo además de dicho artículo, tal como se expone en las consiguientes reivindicaciones independientes y, preferiblemente, en cualquiera de las reivindicaciones que dependen directa o indirectamente de las reivindicaciones independientes.

Modos de realización de la invención

35

De acuerdo a un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la producción de un artículo tratado. El método comprende una etapa de tratamiento de la superficie, durante la cual se aplica un adhesivo inorgánico sobre la superficie de un producto base que comprende (en particular, realizado en) un material cerámico. El método además comprende una segunda etapa de aplicación, que es posterior a la etapa de tratamiento de la superficie, y durante la cual se deposita, al menos parcialmente, polvo de  $TiO_2$  que tiene un área de superficie específica que se encuentra en un rango de aproximadamente  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  en el adhesivo inorgánico para obtener un artículo intermedio; y una etapa de calentamiento, durante la cual se calienta el artículo intermedio.

40

Habitualmente, el artículo tratado es una baldosa.

De acuerdo con algunos modos de realización, el polvo de  $TiO_2$  tiene un área de superficie específica que se encuentra en un rango de 10 a  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . De manera ventajosa, el polvo de  $TiO_2$  tiene un área de superficie específica que se encuentra en un rango de 10 a  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ .

El área de superficie específica debe entenderse como la relación entre el área de la superficie y el peso de una muestra. El área de superficie específica se mide utilizando el método de adsorción de gases (BET). En particular, se utiliza el equipo FlowSorb II 2300 (de Micrometrics®), siguiendo las instrucciones estándar anexas.

5 El polvo de TiO<sub>2</sub> tiene (en particular consiste en) partículas con un diámetro medio mayor que o igual a 0,20 μm y menor que o igual a 1,0 μm. De manera ventajosa, las partículas de TiO<sub>2</sub> tienen un diámetro medio mayor que o igual a 0,2 μm (en particular, mayor que o igual a 0,2 μm y menor que o igual a 0,8 μm). Según algunos modos de realización, las partículas de TiO<sub>2</sub> tienen un diámetro medio de menos que o igual a 0,5 μm y mayor que o igual a 0,2 μm.

10 A menos que se especifique lo contrario de manera explícita, en el presente texto, el diámetro de partículas se mide utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). En particular, se utiliza un SEM (Zeiss EVO 40.D) conectado a un espectrómetro de rayos X por dispersión de energías (EDS, por sus siglas en inglés) (Inca, Oxford Instruments, UK). El diámetro medio se calcula computando la media de las medidas del diámetro de 100 partículas seleccionadas de manera aleatoria. El diámetro de las partículas se mide antes de que dichas partículas hayan sido aplicadas sobre el producto base (específicamente, en lo que respecta a las partículas de dióxido de titanio, sobre el adhesivo inorgánico).

15 El método comprende una etapa de preparación del producto base, durante la cual se obtiene el producto base mediante prensado, seguido de tratamiento térmico. La etapa de preparación del producto base precede a la etapa de aplicación.

20 De manera ventajosa, el producto base se trata térmicamente a una temperatura de 900 a 1250°C durante un tiempo que se encuentra en un rango de 30 a 70 minutos, en particular para obtener una solidificación sustancial del producto base.

De acuerdo con algunos modos de realización, durante la etapa de aplicación, se aplica una suspensión acuosa del polvo de TiO<sub>2</sub> sobre el adhesivo inorgánico.

25 Según algunos modos de realización, el adhesivo inorgánico comprende de un 30% en peso a un 50% en peso (de manera ventajosa, de 35% en peso a 48% en peso), con respecto a su propio peso total, de SiO<sub>2</sub>. El adhesivo inorgánico comprende de un 0% en peso a un 30% en peso (de manera ventajosa, de 0,3% en peso a 20% en peso), con respecto a su propio peso total, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El adhesivo inorgánico comprende de un 0% en peso a un 40% en peso (de manera ventajosa, de 5% en peso a 38% en peso), con respecto a su propio peso total, de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El adhesivo inorgánico comprende de un 0% en peso a un 15% en peso (de manera ventajosa, de 0% en peso a 13% en peso) con respecto a su propio peso total, de BaO. El adhesivo inorgánico comprende de un 0% en peso a un 15% en peso (de acuerdo a algunas realizaciones, de 0,3% en peso a 20% en peso), con respecto a su propio peso total, de CaO. El adhesivo inorgánico comprende de un 0% en peso a un 5% en peso (de manera ventajosa, de 0% en peso a 3% en peso) con respecto a su propio peso total, de MgO. El adhesivo inorgánico comprende de un 0% en peso a un 35% en peso (de manera ventajosa, de 0% en peso a 30% en peso) con respecto a su propio peso total, de ZnO. El adhesivo inorgánico comprende de un 5% en peso a un 20% en peso (de manera ventajosa, de 8% en peso a 18% en peso) con respecto a su propio peso total, de Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O. El adhesivo inorgánico comprende de un 0% en peso a un 10% en peso (de manera ventajosa, de 0% en peso a 5% en peso) con respecto a su propio peso total, de Li<sub>2</sub>O.

40 De manera ventajosa, el adhesivo inorgánico está constituido por la combinación de parte de los componentes o de todos los componentes indicados anteriormente en los correspondientes porcentajes. En otras palabras, el adhesivo inorgánico no comprende componentes adicionales.

De manera habitual, el adhesivo inorgánico tiene (en particular, está constituido por) una composición según se identifica en la Tabla 1 que aparece a continuación.

Tabla 1

Componente	Rango de porcentaje en peso con respecto al peso total del adhesivo (100% en peso)
SiO <sub>2</sub>	30-50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-30
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-30
BaO	0-15

45

Tabla 1 (continuación)

Componente	Rango de porcentaje en peso con respecto al peso total del adhesivo (100% en peso)
CaO	5-15
MgO	0-5
ZnO	0-35
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	5-20
Li <sub>2</sub> O	0-10

5 De acuerdo con algunas realizaciones ventajosas, el adhesivo inorgánico tiene una temperatura de reblandecimiento que se encuentra en un rango entre 550°C y 800°C (la temperatura de reblandecimiento se mide de acuerdo con el estándar ISO540:2008).

De manera ventajosa, la etapa de calentamiento comprende una fase de tratamiento térmico, durante la cual el artículo intermedio se mantiene a una temperatura igual a o mayor que la temperatura de reblandecimiento del adhesivo inorgánico.

10 La temperatura de reblandecimiento puede ser determinada utilizando un microscopio de calentamiento según el estándar ISO540:2008.

De manera ventajosa, durante la etapa de tratamiento térmico el artículo intermedio se mantiene a una temperatura en un rango de 550°C a 900°C. De manera ventajosa, durante la etapa de tratamiento térmico, el artículo intermedio se mantiene a una temperatura mayor que o igual a 600°C (en particular, inferior o igual a 850°C).

15 De acuerdo a algunas realizaciones, la etapa de tratamiento térmico tiene una duración mayor de o igual a 20 minutos. De manera ventajosa, la etapa de tratamiento térmico tiene una duración menor de o igual a 100 minutos. De acuerdo a modos de realización en particular, la etapa de tratamiento térmico tiene una duración menor de o igual a 75 minutos.

20 De acuerdo a algunas realizaciones, el adhesivo inorgánico comprende (en particular, está constituido por) partículas de adhesivo inorgánico con un diámetro medio mayor que o igual a 3 µm, y menor que o igual a 15 µm. De manera ventajosa, las partículas del adhesivo inorgánico tienen un diámetro medio mayor que o igual a 3µm, y menor que o igual a 8 µm. Las dimensiones indicadas anteriormente hacen posible obtener, tras el calentamiento, un adhesivo inorgánico que es homogéneo y menos sometido a esfuerzos.

25 De acuerdo con algunas realizaciones, el adhesivo inorgánico se aplica en forma de una suspensión acuosa (en particular, que comprende una cantidad de adhesivo desde un 0,3% en peso a un 10% en peso). La suspensión se aplica de tal manera que el artículo intermedio presenta de 0,005 a 0,02 g/cm<sup>2</sup> de suspensión en su superficie y el artículo intermedio presenta de 0,50 a 5 g/m<sup>2</sup> de adhesivo sobre su superficie. De manera ventajosa, la aplicación se realiza utilizando un pulverizador a una presión de 10 a 40 bar.

De acuerdo a algunas realizaciones, la suspensión acuosa del adhesivo comprende de 0,0 a 0,5% en peso (en particular, de 0,1 a 0,5% en peso) de un defloculante, con respecto al peso en seco del adhesivo.

30 De acuerdo a algunos modos de realización, la suspensión acuosa de dióxido de titanio comprende de 0% en peso a 2% en peso (en particular, de 1% en peso a 2% en peso) de un defloculante, con respecto al peso en seco del dióxido de titanio.

35 De manera ventajosa, el defloculante tiene una base de silicato de sodio y/o acrilato de sodio. De acuerdo a algunos modos de realización, el defloculante con base de silicato de sodio comprende 14,3% en peso de Na<sub>2</sub>O, 3,3% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y 25,5% en peso de SiO<sub>2</sub> (porcentajes en peso con respecto al peso total del defloculante), y está diseñado para reducir el riesgo de formación de aglomerados.

De manera ventajosa, la suspensión acuosa de dióxido de titanio tiene una concentración que se encuentra en un rango de 1 a 30 g/l de polvo de TiO<sub>2</sub> con respecto al volumen de agua.

40 De manera ventajosa, durante la etapa de aplicación, una cantidad de suspensión de dióxido de titanio se aplica de tal manera que el artículo intermedio presente en su propia superficie de 0,005 a 0,03 g/cm<sup>2</sup> de suspensión de dióxido de titanio. El artículo intermedio (y/o el artículo tratado) tiene en su propia superficie de 0,3 a 3 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>.

De acuerdo a algunas realizaciones, el polvo de  $TiO_2$  se aplica mediante un pulverizador. De manera ventajosa, el polvo de  $TiO_2$  se aplica a una presión de 10 a 40 bar.

5 Debe ser enfatizado que la relación del peso entre la cantidad de adhesivo y la cantidad de  $TiO_2$  se elige de manera que se obtenga un artículo tratado que sea resistente y, al mismo tiempo, tenga una elevada actividad fotocatalítica. A este respecto, debe señalarse que el porcentaje en peso de dióxido de titanio, con respecto a la suma de dióxido de titanio y del adhesivo inorgánico de las dos capas aplicadas, es, de manera ventajosa, mayor que o igual a 23% en peso y, en particular, menor que 50% en peso.

10 De igual manera, el porcentaje en peso de adhesivo inorgánico, con respecto a la suma de dióxido de titanio y del adhesivo inorgánico de las dos capas aplicadas, es mayor que o igual a 50% en peso y, de manera ventajosa, menor que 77% en peso. De manera ventajosa, durante la etapa de tratamiento de la superficie el producto base está a una temperatura en un rango de 130°C a 230°C (de manera ventajosa, de 150°C a 200°C).

El hecho de que el producto base tenga una temperatura relativamente alta durante la aplicación del adhesivo inorgánico permite que el propio adhesivo se distribuya de manera homogénea por la superficie del producto base.

15 Esto resulta particularmente útil cuando el adhesivo se aplica en suspensión acuosa, ya que una rápida evaporación del agua evita la formación de acumulaciones de adhesivo en regiones que corresponden a imperfecciones de la superficie (por ejemplo, zonas hundidas de dimensiones extremadamente pequeñas) del producto base.

De forma similar a lo que se ha dicho anteriormente, de manera ventajosa, durante la etapa de aplicación el producto base se encuentra a una temperatura en un rango de 130°C a 230°C (de forma ventajosa, de 150°C a 200°C).

20 Según algunos modos de realización ventajosos, para causar que el producto base esté a una temperatura relativamente elevada (tal como se ha definido anteriormente) durante la etapa de tratamiento de la superficie (y de manera ventajosa durante la etapa de aplicación), el producto base se calienta (por ejemplo, en el interior de un horno diseñado expresamente) previamente a la etapa de tratamiento de la superficie. Debe enfatizarse que, en estos casos, la capacidad térmica del producto base permite que el propio producto base conserve una temperatura relativamente elevada (la temperatura del producto base cae de forma relativamente lenta) durante la etapa de  
25 tratamiento de la superficie (y, de manera ventajosa, la etapa de aplicación).

Llevando a cabo algunos ensayos es posible mostrar experimentalmente cuales son las condiciones más favorables para obtener el secado (es decir, la evaporación del componente acuoso) de la superficie del artículo base (y/o el artículo base sobre el que se ha aplicado el adhesivo inorgánico).

30 De acuerdo a un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la obtención de un artículo tratado. El método comprende una etapa de tratamiento de superficie, durante la cual un adhesivo inorgánico se aplica sobre una superficie de un producto base que comprende (in particular, constituido por) material cerámico. El método comprende además: una etapa de aplicación, que al menos parcialmente sigue a la etapa de  
35 tratamiento de superficie y durante la cual se deposita, al menos parcialmente, polvo de  $TiO_2$ , que tiene (en particular, que consiste en) partículas de  $Ti_2O$  con un diámetro medio mayor que o igual a 0,20  $\mu m$ , en el adhesivo inorgánico para obtener un artículo intermedio; y una etapa de calentamiento, durante la cual el artículo intermedio se calienta.

40 De acuerdo a algunos modos de realización, las partículas de  $TiO_2$  tienen un diámetro medio de menos de o igual a 1,0  $\mu m$ . De manera ventajosa, las partículas de  $TiO_2$  tienen un diámetro medio mayor que o igual a 0,2  $\mu m$  (en particular, mayor que o igual a 0,2  $\mu m$  y menor que o igual a 0,8  $\mu m$ ). De acuerdo con algunas realizaciones, las partículas de  $TiO_2$  tienen un diámetro medio menor que o igual a 0,5  $\mu m$ , pero mayor que o igual a 0,2  $\mu m$ .

45 Utilizando el polvo de óxido de titanio de acuerdo con la presente invención, los experimentos han mostrado sorprendentemente que es posible obtener un artículo tratado que es extremadamente activo (es decir, un artículo que resulta fácil de limpiar y/o tiene una alta capacidad para purificar el aire) durante un largo periodo de tiempo y que no requiere el uso de polímeros orgánicos. En particular, se ha advertido que, durante la etapa de calentamiento, las partículas del polvo combinan entre sí de una forma sorprendente (se enlazan entre sí), de tal manera que se crea una capa externa extremadamente activa y resistente. A este respecto, debe enfatizarse que los polvos que muestran las características descritas anteriormente han sido considerados hasta ahora no adecuados para volver activas las superficies, precisamente porque tienen una superficie activa limitada.

50 Debe también enfatizarse que los polvos descritos anteriormente de acuerdo a la presente invención son además fáciles de manejar y relativamente no volátiles. Los polvos con dimensiones más pequeñas podrían implicar riesgos para la salud de los operarios.

De acuerdo con algunos modos de realización, el método del segundo aspecto de la presente invención se implementa según lo que se ha descrito anteriormente en referencia al primer aspecto de la presente invención.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo tratado, obtenido de acuerdo a lo que se ha descrito anteriormente con respecto al primer aspecto y/o segundo aspecto de la presente invención.

- 5 Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo tratado, obtenido de acuerdo a lo que se ha descrito anteriormente con respecto al primer aspecto y/o segundo aspecto de la presente invención.

De acuerdo a realizaciones específicas, el artículo tratado es una baldosa.

- 10 De acuerdo a un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo tratado que comprende: un producto base; una capa inferior, que se sitúa en la superficie del producto base y comprende (más en particular, consiste en) un adhesivo inorgánico; y una primera capa superior, que comprende (más en particular, consiste en) partículas de  $\text{TiO}_2$  y se deposita sobre el adhesivo inorgánico, de tal manera que la capa inferior se sitúa entre el producto base y la primera capa superior. De manera ventajosa, el adhesivo inorgánico y las partículas de  $\text{TiO}_2$  se definen según lo que se indica con respecto al primer aspecto y/o al segundo aspecto de la presente invención.

- 15 En particular, de acuerdo a algunas realizaciones ventajosas, el porcentaje en peso de  $\text{TiO}_2$  con respecto a la suma del peso del dióxido de titanio y del adhesivo inorgánico es mayor que o igual a 23% en peso y, de manera ventajosa, menor que 50% en peso.

De igual manera, el porcentaje en peso del adhesivo inorgánico, con respecto a la suma del dióxido de titanio y del adhesivo inorgánico de las dos capas aplicadas, es mayor que o igual a 50% en peso y, de manera ventajosa, menor que 77% en peso.

- 20 De acuerdo a algunas realizaciones, el artículo tratado tiene en su propia superficie de 0,3 a 3  $\text{g/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$ .

Este rango ha sido identificado como la mejor solución intermedia entre resistencia, eficacia, y los costes implicados.

De acuerdo a algunas realizaciones, el artículo tratado se define de acuerdo con el tercer aspecto o el cuarto aspecto de la presente invención.

- 25 Los contenidos de la solicitud de patente PCTIT0900028 registrada en nombre del presente solicitante, se citan en la presente memoria.

Las características adicionales de la presente invención surgirán de la consiguiente descripción de algunos ejemplos, que se proporcionan simplemente a modo de ilustración no limitativa.

### Ejemplo 1

- 30 Un adhesivo inorgánico "F263" (distribuido por IRIS CERAMICA® S.p.A GLAZES DIVISION), que tiene la composición química determinada en la Tabla 2 y un punto de reblandecimiento de 670°C (el rango de temperatura de reblandecimiento se determinó utilizando un microscopio de calentamiento de acuerdo con el estándar ISO540:2008), fue aplicado como una suspensión acuosa en la superficie de un producto de cerámica cocida llevado a una temperatura de 130°C. La suspensión tenía un porcentaje en peso (con respecto al peso total de la suspensión) de 2,6% en peso de F263. La aplicación se llevó a cabo con un pulverizador Airless (distribuido por Air Power Group®), utilizando una presión de 30 bar. La cantidad de suspensión aplicada se reguló de tal manera que se aplicó aproximadamente 0,008  $\text{g/cm}^2$  de suspensión de F263 con respecto a la superficie del producto de cerámica.

- 40 En este punto, la muestra se secó durante 10 minutos a 130°C. A esto le siguió la aplicación de 0,7  $\mu\text{m}$  de una suspensión acuosa de polvo de dióxido de titanio (KRONOS 1077 con un área de superficie específica de 11,5  $\text{m}^2/\text{g}$  y un diámetro medio  $D(v, 0,5)$  medido mediante un granulómetro láser – en particular, utilizando un granulómetro láser Mastersizer Microplus Ver.2.19 (Malvern Instruments® Ltd). Dicha suspensión tenía una concentración de dióxido de titanio de 8g/l (peso del polvo/volumen de agua). La aplicación se llevó a cabo con un pulverizador Airless (distribuido por Air Power Group®), utilizando una presión de 30 bar. La cantidad de suspensión aplicada fue regulada para aplicar aproximadamente 0,008  $\text{g/cm}^2$  de suspensión de dióxido de titanio con respecto a la superficie de un producto de cerámica, correspondiente a 0,63 $\text{g/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$ .

- 45 El volumen de dióxido de titanio fue un 15 vol% de la suma de los volúmenes de dióxido de titanio y del adhesivo inorgánico (F263); el porcentaje en peso de dióxido de titanio con respecto a la suma de los pesos del dióxido de titanio y del adhesivo inorgánico (F263) fue de 23,3% en peso.

La muestra así obtenida (tratada con adhesivo inorgánico y dióxido de titanio) fue cocida inmediatamente en un horno rotativo de una sola capa Solar mod.F.R.S.2.5/300/1250°C (producido por Solar Impianti s.r.l.), con el siguiente ciclo térmico: 11 minutos de pre-calentamiento desde temperatura ambiente a una temperatura de 710°C, 24 minutos en el área de cocido a 710°C, y 24 minutos de enfriamiento durante un total de 59 minutos.

5

Tabla 2

	Composición del porcentaje en peso con respecto al peso total del adhesivo (102% en peso)
SiO <sub>2</sub>	44% en peso
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4% en peso
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25% en peso
BaO	9% en peso
CaO	2% en peso
ZnO	5% en peso
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	11% en peso
Li <sub>2</sub> O	2% en peso

### Ejemplo 2

Al adhesivo inorgánico "F263" (distribuido por IRIS CERAMICA® S.p.A GLAZES DIVISION), que tiene la composición química proporcionada en la Tabla 2 y un punto de reblandecimiento de 670°C (el rango de temperatura de reblandecimiento se determinó utilizando un microscopio de calentamiento de acuerdo con el estándar ISO540:2008), se añadió una cantidad de 0,5% en peso (con respecto al peso del adhesivo) del defloculante Reoflux E/1380 ((LAMBERTI CERAMIC ADDITIVES® - Reoflux E/1380 es principalmente silicato de sodio y comprende los siguientes porcentajes en peso con respecto a su propio peso total: 14,3% en peso de Na<sub>2</sub>O, 3,3% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 25,5% en peso de SiO<sub>2</sub>).

La mezcla obtenida de este modo se aplicó en forma de suspensión acuosa en la superficie de un producto de cerámica cocida llevado a una temperatura de 130°C. La suspensión tenía un porcentaje en peso (con respecto al peso total) de 2,6% en peso de F263. La aplicación se llevó a cabo con un pulverizador Airless (distribuido por Air Power Group®), utilizando una presión de 30 bar. La cantidad de suspensión aplicada se reguló de tal manera que se aplicara 0,008 g/cm<sup>2</sup> de suspensión de F263 con respecto a la superficie del producto cerámico.

En este punto, la muestra se secó durante 10 minutos a 130°C. A polvo de dióxido de titanio (KRONOS 1077 con un área de superficie específica de 11,5 m<sup>2</sup>/g), se añadió un 1,5% en peso (con respecto al peso del dióxido de titanio) del defloculante Reoflux E/1380 (LAMBERTI CERAMIC ADDITIVES®), de tal manera que se obtenga una mezcla.

Una suspensión acuosa de la mezcla obtenida de este modo fue aplicada a continuación sobre la superficie del producto de cerámica (al cual se había ya aplicado el adhesivo inorgánico). Dicha suspensión tenía una concentración de dióxido de titanio de 8 g/l (peso del polvo/volumen de agua). La aplicación se llevó a cabo con un pulverizador Airless (distribuido por Air Power Group®), utilizando una presión de 30 bar. La cantidad de suspensión aplicada se reguló de tal manera que se aplicara 0,008 g/cm<sup>2</sup> de suspensión de dióxido de titanio, con respecto a la superficie del producto de cerámica, correspondiente a 0,63 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>.

El volumen de dióxido de titanio fue 15 vol% de la suma de volúmenes de dióxido de titanio y del adhesivo inorgánico (F263), mientras que el porcentaje en peso, una vez más en referencia al dióxido de titanio, fue de 23,2% en peso.

La muestra así obtenida (tratada con adhesivo inorgánico y dióxido de titanio) fue cocida inmediatamente en un horno rotativo de una sola capa Solar mod.F.R.S.2.5/300/1250°C (producido por Solar Impianti s.r.l.) con el siguiente ciclo térmico: 11 minutos de pre-calentamiento desde temperatura ambiente a una temperatura de 710°C, 30 minutos en el área de cocido a 710°C, 24 minutos de enfriamiento durante un total de 65 minutos.

### Ejemplo 3

Un adhesivo inorgánico "FC-37010" (distribuido por Ferro Italia S.p.A.), que tiene la composición química proporcionada en la Tabla 3, con un diámetro medio de 4 µm medido con un microscopio electrónico de barrido

(SEM Zeiss EVO 40. D) y un punto de reblandecimiento de 650°C (el rango de temperatura de reblandecimiento fue determinado utilizando un microscopio de calentamiento según el estándar ISO540:2008), fue aplicado en forma de suspensión acuosa sobre la superficie de un producto de cerámica cocida llevada a la temperatura de 180°C. La suspensión tenía una concentración de adhesivo inorgánico de 9g/l. Su aplicación se llevó a cabo mediante un pulverizador mediante un pulverizador Airless (distribuido por Air Power Group®), utilizando una presión de 35 bar. La cantidad de suspensión aplicada fue regulada de manera que se aplicara aproximadamente 0,01 g/cm<sup>2</sup> de suspensión de FC-37010 con respecto a la superficie del producto de cerámica, correspondiente a 0,9 g/m<sup>2</sup> de adhesivo inorgánico.

En este punto, la muestra se secó durante 10 minutos a 180°C. A polvo de dióxido de titanio (KRONOS 1077 con un área de superficie específica de 11,5 m<sup>2</sup>/g) se añadió una cantidad de 1,0% en peso (con respecto al peso del dióxido de titanio) del defloculante Reoflux NF08/64 (LAMBERTI CERAMIC ADDITIVES®) para obtener una mezcla.

A continuación, una suspensión acuosa de la mezcla así obtenida, con un diámetro medio de dióxido de titanio, medido mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), de 0,2 µm, se aplicó sobre la superficie del producto de cerámica (donde el adhesivo inorgánico ya había sido aplicado). Dicha suspensión tenía una concentración de dióxido de titanio de 8g/l (peso del polvo/volumen de agua). Su aplicación se llevó a cabo mediante un pulverizador Airless (distribuido por Air Power Group®), utilizando una presión de 35 bar. La cantidad de suspensión aplicada se reguló de manera que se aplicara aproximadamente 0,01 g/cm<sup>2</sup> de suspensión de dióxido de titanio con respecto a la superficie del producto de cerámica correspondiente a 0,8 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>.

El porcentaje en peso de dióxido de titanio, en referencia al peso de dióxido de titanio y del adhesivo inorgánico de las dos capas aplicadas fue de este modo 47% en peso.

La muestra así obtenida (tratada con adhesivo inorgánico y dióxido de titanio) fue inmediatamente cocida en un horno rotativo de una sola capa Solar mod.F.R.S.2.5/300/1250°C (producido por Solar Impianti s.r.l.) con el siguiente ciclo térmico: 11 minutos de pre-calentamiento desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 652°C, 24 minutos en el área de cocido a 652°C, y 24 minutos de enfriamiento durante un total de 59 minutos.

Tabla 3

	Composición del porcentaje en peso
SiO <sub>2</sub>	42,5% en peso
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5% en peso
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34% en peso
MgO	0,8% en peso
CaO	7,9% en peso
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	14,3% en peso

#### Ejemplo 4

Un adhesivo inorgánico "FC-37010" (distribuido por Ferro Italia S.p.A.), que tiene la composición química proporcionada en la Tabla 3, con un diámetro medio de 4 µm medido con un microscopio electrónico de barrido (SEM Zeiss EVO 40. D) y un punto de reblandecimiento de 650°C (el rango de temperatura de reblandecimiento fue determinado utilizando un microscopio de calentamiento según el estándar ISO540:2008), fue aplicado en forma de suspensión acuosa sobre la superficie de un producto de cerámica cocida llevada a la temperatura de 200°C. La suspensión tenía una concentración de adhesivo inorgánico de 9g/l. Su aplicación se llevó a cabo mediante un pulverizador mediante un pulverizador Airless (distribuido por Air Power Group®), utilizando una presión de 25 bar. La cantidad de suspensión aplicada fue regulada de manera que se aplicara aproximadamente 0,01 g/cm<sup>2</sup> de suspensión de FC-37010 con respecto a la superficie del producto de cerámica, correspondiente a 0,9 g/m<sup>2</sup> de adhesivo inorgánico.

A polvo de dióxido de titanio (KRONOS 1077 con un área de superficie específica de 11,5 m<sup>2</sup>/g) se añadió un 1,0% en peso (con respecto al peso del dióxido de titanio) del defloculante Reoflux NF08/64 (LAMBERTI CERAMIC ADDITIVES®) para obtener una mezcla.

A continuación, una suspensión acuosa de la mezcla así obtenida, con un diámetro medio del dióxido de titanio, medido mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), de 0,2  $\mu\text{m}$ , se aplicó inmediatamente sobre la superficie del producto de cerámica (donde el adhesivo inorgánico ya había sido aplicado) después de un secado instantáneo obtenido mediante el calor suministrado por el propio producto de cerámica. Dicha suspensión tenía una concentración de dióxido de titanio de 8g/l (peso del polvo/volumen de agua). Su aplicación se llevó a cabo mediante un pulverizador Airless (distribuido por Air Power Group®), utilizando una presión de 25 bar. La cantidad de suspensión aplicada se reguló de manera que se aplicara aproximadamente 0,01 g/cm<sup>2</sup> de suspensión de dióxido de titanio con respecto a la superficie del producto de cerámica correspondiente a 0,8 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>.

El porcentaje en peso de dióxido de titanio, en referencia al peso de dióxido de titanio y del adhesivo inorgánico de las dos capas aplicadas fue de este modo 47% en peso.

La muestra así obtenida (tratada con adhesivo inorgánico y dióxido de titanio) fue inmediatamente cocida en un horno rotativo de una sola capa Carfer mod.C-AT 1650/83280 (producido por Carfer Forni S.p.A.) con el siguiente ciclo térmico: 11 minutos de pre-calentamiento desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 690°C, 24 minutos en el área de cocido a 690°C, y 40 minutos de enfriamiento durante un total de 75 minutos.

### 15 Ejemplo 5

Un adhesivo inorgánico "FC-37010" (distribuido por Ferro Italia S.p.A.), que tiene la composición química proporcionada en la Tabla 3, con un diámetro medio de 4  $\mu\text{m}$  medido con un microscopio electrónico de barrido (SEM Zeiss EVO 40. D) y un punto de reblandecimiento de 650°C (el rango de temperatura de reblandecimiento fue determinado utilizando un microscopio de calentamiento según el estándar ISO540:2008), fue aplicado en forma de suspensión acuosa sobre la superficie de un producto de cerámica cocida llevada a la temperatura de 200°C. La suspensión tenía una concentración de adhesivo inorgánico de 9g/l. Su aplicación se llevó a cabo mediante un pulverizador mediante un pulverizador Airless (distribuido por Air Power Group®), utilizando una presión de 25 bar. La cantidad de suspensión aplicada fue regulada de manera que se aplicara aproximadamente 0,0075 g/cm<sup>2</sup> de suspensión de FC-37010 con respecto a la superficie del producto de cerámica, correspondiente a 0,7 g/m<sup>2</sup> de adhesivo inorgánico.

A polvo de dióxido de titanio (KRONOS 1077 con un área de superficie específica de 11,5 m<sup>2</sup>/g), se añadió una cantidad de un 1,0% en peso (con respecto al peso del dióxido de titanio) del defloculante Reoflux NF08/64 (LAMBERTI CERAMIC ADDITIVES®) para obtener una mezcla.

Una suspensión acuosa de la mezcla así obtenida, con un diámetro medio del dióxido de titanio, medido mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), de 0,2  $\mu\text{m}$ , se aplicó a continuación inmediatamente sobre la superficie del producto de cerámica (al cual ya había sido aplicado el adhesivo inorgánico) después de su secado instantáneo obtenido mediante el calor suministrado por el propio producto de cerámica. Dicha suspensión tenía una concentración de dióxido de titanio de 8g/l (peso del polvo/volumen de agua). Su aplicación se llevó a cabo mediante un pulverizador Airless (distribuido por Air Power Group®), utilizando una presión de 25 bar. La cantidad de suspensión aplicada se reguló de manera que se aplicara aproximadamente 0,0075 g/cm<sup>2</sup> de suspensión de dióxido de titanio con respecto a la superficie del producto de cerámica, correspondiente a 0,6 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>.

El porcentaje en peso de dióxido de titanio, en referencia al peso de dióxido de titanio y del adhesivo inorgánico de las dos capas aplicadas, fue de este modo 46,2% en peso. La muestra así obtenida (tratada con adhesivo inorgánico y dióxido de titanio) fue inmediatamente cocida en un horno rotativo de una sola capa Carfer mod.C-AT 1650/83280 (producido por Carfer Forni S.p.A.) con el siguiente ciclo térmico: 11 minutos de pre-calentamiento desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 690°C, 24 minutos en el área de cocido a 690°C, y 40 minutos de enfriamiento durante un total de 75 minutos.

### Ejemplo 6

Fotocatálisis en la fase acuosa

La actividad fotocatalítica en la fase líquida de las muestras fue evaluada por monitorización de la degradación de un colorante orgánico, carmín de índigo (CI). El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente en el interior de un reactor que tiene un volumen de 500 ml, que contiene la muestra, preparada de acuerdo con los métodos descritos en los ejemplos anteriores, y con un área de aproximadamente 16 cm<sup>2</sup>. La suspensión acuosa del colorante tenía una concentración inicial de CI de 1ppm. La fuente de luz utilizada fue una lámpara de vapor de mercurio de 9-W (Philips PL-S 9W/08/2P, NL) con  $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$  colocada sobre la muestra para obtener un nivel de potencia de 28 W/m<sup>2</sup>. Para favorecer la homogeneidad en la solución, una bomba de recirculación estaba presente en el interior del reactor. La variación en la concentración de CI fue evaluada midiendo la absorbancia en la longitud de onda de 610 nm, utilizando un espectrógrafo (Uvikon 923, F), y el índice de fotodegradación  $\eta$  fue calculado de este modo aplicando la relación

$$\eta(\%) = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100$$

donde  $C_0$  es la concentración inicial de Cl, es decir, 1ppm, y  $C_s$  es la concentración después de un periodo definido de irradiación. Las mediciones de la concentración de Cl fueron monitorizadas tomando muestras de la solución del reactor, a intervalos fijos, de manera específica después de 2, 4, 6, 24, 26, 28 y 30 horas de irradiación.

- 5 Los resultados del índice de fotodegradación, después de 30 horas de irradiación, aparecen en la Tabla 4.

Tabla 4

	$\eta$ , % en peso
Ejemplo 1	60
Ejemplo 2	30
Ejemplo 3	80
Ejemplo 4	70
Ejemplo 5	55

Para evaluar la durabilidad de la actividad fotocatalítica, las mismas muestras se sometieron a ensayo repetidamente, al menos 4 veces. Los valores observados aparecen en la Tabla 5.

10

Tabla 5

	$\eta$ , % en peso
Ejemplo 1	60 – 55
Ejemplo 2	30 – 25
Ejemplo 3	80 - 65
Ejemplo 4	70 – 50
Ejemplo 5	55 - 40

Para obtener una mejor evaluación del efecto del envejecimiento en el valor de la actividad fotocatalítica, se realizaron además ensayos de esfuerzo mecánico utilizando un tratamiento con baño ultrasónico. Tras el cuarto ensayo realizado para determinar la actividad fotocatalítica, la muestra del Ejemplo 1 fue sometida a un tratamiento de baño ultrasónico con una duración de 5 minutos. Se realizaron entonces ensayos para determinar la actividad fotocatalítica, que a las 30 horas aún presentaba un valor apreciablemente alto de 55% en peso. Tras un segundo tratamiento con baño ultrasónico, nuevamente con una duración de 5 minutos, el valor de la actividad fotocatalítica medida a las 30 horas no presentó diferencias significativas en comparación con el primer ensayo; es decir, estaba alrededor de un 50% en peso.

15

- 20 Dichos valores son particularmente significativos cuando se comparan a los que se registraron (utilizando metodologías semejantes a las descritas anteriormente) para productos de cerámica presentes en la actualidad en el mercado. Debe señalarse aquí que los mejores productos que se encuentran actualmente en el mercado, publicitados como poseedores de propiedades fotocatalíticas y recubiertos con dióxido de titanio, mostraron actividades menores al 10% en peso.

- 25 Fotocatálisis en la fase gaseosa

(Los ensayos de fotocatálisis en la fase acuosa se realizaron de acuerdo con el Estándar UNI-11247-2007).

La actividad fotocatalítica en la fase gaseosa de las muestras se evaluó monitorizando la degradación de  $\text{NO}_x$  por parte de las muestras bajo iluminación. El ensayo implicaba que un flujo de gas de  $0,06 \text{ m}^3/\text{h}$ , con un contenido de  $0,55 \text{ ppm}$  de  $\text{NO}_x$  ( $0,15 \text{ ppm NO}_2 + 0,4 \text{ ppm NO}$ ) y con un rango de humedad de  $45 - 60\%$ , pasara a través de un

reactor de 3 litros, dentro del cual se colocó la muestra a ser analizada con un área de 64 cm<sup>2</sup>, con la temperatura interna del reactor mantenida entre 26 y 27°C.

La superficie de las muestras fue iluminada mediante una lámpara de 300-W (Vitalux Osram), situada de tal manera que tuviera una densidad de flujo radiante de 20 W/m<sup>2</sup>, entre 300 y 400nm.

- 5 Las variaciones en la concentración de óxidos de nitrógeno fueron determinadas utilizando mediciones de quimioluminiscencia (Analizador de Óxidos de Nitrógeno, Modelo AC32M, de Environment S.A.). La actividad fotocatalítica, A<sub>F</sub>, expresada en m/h se calcula como sigue a continuación:

$$A = \frac{C_B - C_L}{C_B} \times \frac{F}{S} \times I$$

- 10 donde C<sub>B</sub> y C<sub>L</sub>, en ppm, son las concentraciones después de que se haya alcanzado un valor constante en la oscuridad y bajo iluminación, respectivamente, S es el área de la muestra, en m<sup>2</sup>, F es el flujo de gas en m<sup>3</sup>/h, y I es la intensidad dimensional del flujo de luz, obtenida relacionando la intensidad I' medida experimentalmente (expresada en W/m<sup>2</sup>) con 1000W/m<sup>2</sup>, correspondiente con aproximadamente 100000 Lux, es decir, el valor medio que la luz solar alcanza al mediodía en el mes de Julio.

- 15 La Tabla 6 muestra los resultados de la actividad fotocatalítica de la muestra, muestra A, que contiene la capa de superficie fotocatalítica con dióxido de titanio y de una muestra, muestra estándar, totalmente similar a la muestra A pero sin la capa fotocatalítica con relación a la eliminación de NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub>+NO).

Tabla 6

Ejemplos	AF, m/h NO <sub>x</sub>	A <sub>F</sub> , m/h NO
Estándar	13,1	32,8
Ejemplo A	30,0	111,1

- 20 La disminución de NO, en la muestra A, es igual al 24% del valor inicial; en condiciones de flujo, la muestra es capaz de eliminar aproximadamente 8 µg/h de NO.

La muestra A es una muestra obtenida tal como se describe en el Ejemplo 4. La muestra estándar es un producto de cerámica que es similar a la muestra A, pero sin la capa de dióxido titanio.

## REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de un artículo tratado; el método comprende: una etapa de tratamiento de superficie, durante la cual se aplica un adhesivo inorgánico sobre una superficie de un producto base que comprende material cerámico; una etapa de aplicación, que sigue a la etapa de tratamiento de la superficie y durante la cual se deposita, al menos parcialmente, polvo de  $\text{TiO}_2$  que tiene un área de superficie específica en un rango de 5 a 20  $\text{m}^2/\text{g}$  sobre el adhesivo inorgánico para obtener un artículo intermedio; y una etapa de calentamiento, durante la cual el artículo intermedio se calienta; donde el polvo de  $\text{TiO}_2$  tiene partículas de  $\text{TiO}_2$  con un diámetro medio (medido con microscopio electrónico de barrido – SEM) mayor que o igual a 0,20  $\mu\text{m}$ , y menor que o igual a 1  $\mu\text{m}$ .
2. Método según la reivindicación 1, en donde el artículo tratado es una baldosa.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, en donde el artículo intermedio y/o el artículo tratado tiene sobre su propia superficie de 0,3 a 3  $\text{g}/\text{m}^2$  de  $\text{TiO}_2$ .
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el adhesivo inorgánico comprende: de 30% en peso a 50% en peso, con respecto a su peso total, de  $\text{SiO}_2$ ; de 0% en peso a 30% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; de 0% en peso a 40% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; de 0% en peso a 15% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{BaO}$ ; de 0% en peso a 15% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{CaO}$ ; de 0% en peso a 5% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{MgO}$ ; de 0% en peso a 35% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{ZnO}$ ; de 5% en peso a 20% en peso, con respecto a su propio peso total, de la suma de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ; y de 0% en peso a 10% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{Li}_2\text{O}$ .
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el adhesivo inorgánico se aplica en forma de partículas de adhesivo inorgánico con un diámetro medio medido con microscopio electrónico de barrido (SEM) mayor que o igual a 3  $\mu\text{m}$ , y menor que o igual a 15  $\mu\text{m}$ .
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el porcentaje en peso del polvo de  $\text{TiO}_2$  con respecto a la suma del peso del adhesivo inorgánico y de las partículas de  $\text{TiO}_2$  que son aplicadas, es mayor que o igual a 23% en peso y, más en particular, menor que 50% en peso.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes y que comprende una etapa de preparación del producto base, durante la cual el producto base se obtiene mediante prensado y posterior tratamiento térmico; donde la etapa de preparación del producto base precede a la etapa de aplicación.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, durante la etapa de tratamiento de la superficie, se aplica una suspensión acuosa del adhesivo inorgánico sobre el producto base.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, durante la etapa de aplicación, se deposita una suspensión acuosa de polvo de  $\text{TiO}_2$  sobre el adhesivo inorgánico.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, durante la etapa de tratamiento de la superficie, el producto base está a una temperatura que se encuentra en un rango de 130°C a 230°C.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, durante la etapa de aplicación, el producto base está a una temperatura que se encuentra en un rango de 130°C a 230°C.
12. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la etapa de calentamiento comprende una etapa de tratamiento térmico, durante la cual el artículo intermedio se mantiene a una temperatura que se encuentra en un rango de 550°C a 900°C.
13. Método según la reivindicación 12, en donde la etapa de tratamiento térmico tiene una duración mayor que o igual a 20 minutos.
14. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, durante la etapa de aplicación, se aplica una cantidad de  $\text{TiO}_2$  que se encuentra en un rango de 0,3 a 3  $\text{g}/\text{m}^2$  con respecto a la superficie del producto base.
15. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el adhesivo inorgánico se aplica en forma de partículas de adhesivo inorgánico con un diámetro medio, medido con microscopio electrónico de barrido (SEM), mayor que o igual a 3  $\mu\text{m}$  y menor que o igual a 8  $\mu\text{m}$ .

16. Artículo tratado obtenido según un método tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
17. Artículo según la reivindicación 16, en donde las partículas de  $\text{TiO}_2$  tienen un diámetro medio menor que o igual a  $0,8 \mu\text{m}$ .
- 5 18. Artículo según la reivindicación 17, en donde el porcentaje en peso de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , con respecto a la suma del peso del adhesivo inorgánico y de las partículas de  $\text{TiO}_2$  de la capa inferior y de la capa superior, es mayor que o igual a 23% en peso y, más en particular, menor que 50% en peso.
- 10 19. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en donde el adhesivo inorgánico comprende: de 30% en peso a 50% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{SiO}_2$ ; de 0% en peso a 30% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; de 0% en peso a 40% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; de 0% en peso a 15% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{BaO}$ ; de 0% en peso a 15% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{CaO}$ ; de 0% en peso a 5% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{MgO}$ ; de 0% en peso a 35% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{ZnO}$ ; de 5% en peso a 20% en peso, con respecto a su propio peso total, de la suma de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ; y de 0% en peso a 10% en peso, con respecto a su propio peso total, de  $\text{Li}_2\text{O}$ .
- 15 20. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19 y que tiene sobre su propia superficie de  $0,3$  a  $3 \text{ g/m}^2$  de  $\text{TiO}_2$ .
21. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, donde el artículo es una baldosa.