

19

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 406 354**

21 Número de solicitud: 201131517

51 Int. Cl.:

**C03C 8/04** (2006.01)**C04B 41/89** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**20.09.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**06.06.2013**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) - (33.3%)****C/ Serrano, nº 117****28006 MADRID ES;****KERAFRIT, S.A. - (33.3%) y****NANOBIOMATTERS INDUSTRIES, S.L. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**FERNÁNDEZ LOZANO, José Francisco;****JIMENEZ REINOSA, Julian;****MENENDEZ MEDINA, José Javier;****CAMPILLO MARTÍNEZ, Ángel y****JAQUOTOT GARCÍA, Pedro José**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**54 Título: **COMBINACIÓN Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ESMALTES CERÁMICOS  
BACTERICIDAS PARA PRODUCTOS CERÁMICOS**

57 Resumen:

Combinación y procedimiento de obtención de esmaltes cerámicos bactericidas para productos cerámicos.

La presente invención se refiere a una combinación para un esmalte cerámico bactericida con micro-rugosidad caracterizada porque comprende una primera formulación y una segunda formulación, y cada una de ellas tiene una cantidad distinta de cationes cinc, tal que la primera formulación comprende un porcentaje equivalente de ZnO de  $\leq 20\%$  en peso y la segunda formulación comprende un porcentaje equivalente de ZnO menor que la nominal correspondiente a la composición de la primera formulación; así como a un esmalte cerámico bactericida que comprende la combinación de formulaciones dispuesta de modo que la primera formulación constituye una capa externa de esmalte en contacto con el aire y la segunda formulación constituye una capa interna de esmalte en contacto con una superficie, y la capa externa tiene menor espesor que la capa interna, y al uso de la combinación o del esmalte bactericida para aplicar sobre sustratos y obtener materiales esmaltados.



Figura 1

ES 2 406 354 A1

**DESCRIPCIÓN**

Combinación y procedimiento de obtención de esmaltes cerámicos bactericidas para productos cerámicos

**SECTOR DE LA TÉCNICA**

5 Esta patente tiene su ámbito en el campo de la preparación de formulaciones para la industria cerámica, en particular en aplicaciones de esmaltes para superficies vitrificadas de productos cerámicos, tanto en la producción de baldosas cerámicas como en cerámica estructural, cerámica sanitaria y cerámica ornamental.

Más concretamente la presente invención se refiere a un nuevo tipo de esmaltes cerámicos bactericidas.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

10 Los esmaltes cerámicos se aplican sobre múltiples productos cerámicos empleados en diferentes ámbitos, como por ejemplo: vajillas, mobiliario, complementos cerámicos de cocina, pavimentos y revestimientos cerámicos, elementos sanitarios, elementos cerámicos estructurales, complementos cerámicos de cuarto de baño, elementos cerámicos ornamentales, etc.

15 Un esmalte cerámico es el resultado de la fusión de una mezcla molturada que comprende diferentes minerales, óxidos metálicos, carbonatos, y vidrio, entre otros, [Esmaltes y pigmentos Cerámicos, P. Escribano, J. B. Carda y E. Cordoncillo, Faenza Editrice S. L. Castellón 2001]. Es una práctica habitual realizar una fusión previa de los diferentes componentes para obtener un polvo de vidrio, denominado frita, que facilita los procesos tecnológicos de aplicación de los esmaltes cerámicos. El esmalte cerámico se prepara generalmente en forma de suspensión acuosa y se aplica sobre la superficie del producto cerámico. El esmalte se consolida mediante tratamiento térmico a alta temperatura. El esmalte cerámico final es una superficie vidriada que consta de una matriz vítrea y puede contener diferentes fases cristalinas, bien introducidas previamente, o bien formadas durante el tratamiento térmico. Estas fases cristalinas se encuentran generalmente dispersas en la matriz vítrea.

20 Es bien conocido en el estado de la técnica que las ventajas de los productos cerámicos esmaltados radican en presentar una superficie libre de porosidad, poseer alta resistencia mecánica y ser resistentes a agentes químicos, como ácidos y bases. Estas características técnicas facilitan la limpieza de las superficies esmaltadas. Las superficies cerámicas esmaltadas mantienen los colores de forma duradera y pueden decorarse con diferentes motivos o reproducir elementos como piedras, madera, metales, etc. Los aspectos estéticos en los esmaltes cerámicos son muy valorados por su estabilidad con el tiempo y su durabilidad frente a agentes externos.

25 Sin embargo la facilidad de limpieza de los productos cerámicos que poseen un esmalte cerámico no impide que las bacterias proliferen en presencia del esmalte cerámico. Una propiedad bactericida en los esmaltes cerámicos es por tanto una propiedad deseada en este tipo de productos.

30 En el estado de la técnica existen varios procedimientos para conferir la propiedad bactericida a un esmalte cerámico. Uno de los efectos que se emplean para impedir la proliferación de bacterias en la superficie de un producto cerámico es el efecto fotocatalítico. Este efecto requiere la presencia de estructuras cristalinas semiconductores consistentes en partículas cristalinas de iones metálicos en el esmalte. Dichas partículas deben estar localizadas en la superficie externa del esmalte. La absorción de luz por parte de los cristales de iones metálicos produce un par electrón-hueco en la superficie del cristal que interacciona con las sustancias orgánicas produciendo su oxidación. Estos procesos se ven fuertemente favorecidos en presencias de partículas nanométricas de óxidos semiconductores, como por ejemplo  $TiO_2$ , debido a que los fenómenos de confinamiento cuántico de los nanocristales permiten la obtención de excitones que alcanzan la superficie de dichas partículas. Existen procedimientos para aplicar capas externas mediante soles sobre esmaltes cerámicos basadas en partículas de  $TiO_2$  con cationes de plata y cobre [JP3063735 B2]. El conjunto se consolida térmicamente. Otros procedimientos que emplean el mismo efecto consisten en esmaltes cerámicos que comprenden cationes de óxidos de tierras raras como, por ejemplo  $CeO_2$ , y se aplican por mezclado o por fritado sobre pavimentos y revestimientos cerámicos [ES 2142249 B1]. Las limitaciones que presentan los esmaltes bactericidas basados en el efecto fotocatalítico radican en la necesidad de iluminar el esmalte, generalmente se requiere iluminación con luz ultravioleta. Esta limitación consiste más bien en una restricción de uso, debido a que el efecto bactericida solo se logra bajo iluminación con luz ultravioleta. Otro aspecto más limitante aún de los esmaltes bactericidas basados en el efecto fotocatalítico es la necesidad de que las partículas semiconductoras se localicen en la superficie externa del esmalte, para poder ceder los electrones producidos por la fotoexcitación. La eficiencia de este tipo de soluciones está, por tanto, limitada a la presencia de partículas semiconductoras en la superficie y en particular a la presencia de nanopartículas semiconductoras. La naturaleza aislante de los esmaltes cerámicos es deletérea para la generación de portadores electrónicos en partículas semiconductoras de óxidos metálicos si éstas se encuentran embebidas en la matriz vítrea. Otro aspecto no resuelto en el estado de la técnica es como preservar la naturaleza de las partículas semiconductoras en los procesos de tratamiento térmico a alta temperatura en las matrices vítreas.

El efecto bactericida se puede obtener también mediante procesos químicos en esmaltes cerámicos que contienen sustancias que aportan cationes de plata. La difusión de cationes plata,  $\text{Ag}^+$ , presentes en el esmalte cerámico desactiva o destruye las enzimas que favorecen el aporte de oxígeno a las bacterias, y así se destruye la membrana celular impidiendo su proliferación. El efecto antimicrobiano de la plata es bien conocido desde la antigüedad y su incorporación en vidrios dota de efecto bactericida a los esmaltes cerámicos existiendo varios procedimientos para su obtención [WO2006/064059 A1] [US5807641]. La ventaja de la incorporación de plata tanto en forma de nanopartículas de plata como en forma de cationes plata en la red vítrea, es que las propiedades superficiales del esmalte cerámico se mantienen. Su uso se encuentra limitado por el coste de la aplicación así como por el riesgo medioambiental que supone la lixiviación incontrolada de cationes plata. El principal inconveniente que presenta la presencia de cationes plata en los esmaltes cerámicos es la durabilidad del efecto bactericida. Para que se produzca el efecto bactericida es necesaria la migración de iones plata desde el seno de la matriz vítrea hacia el medio donde están las bacterias. La existencia de un número finito de átomos de plata y la naturaleza protectora de la matriz vítrea para su liberación, limitan fuertemente en tiempo la respuesta bactericida de estos esmaltes, en claro contraste con la alta durabilidad exigible a los productos cerámicos esmaltados. Una solución parcial de este problema consiste en diseñar matrices vítreas más fácilmente atacables y así aumentar la proporción de plata o iones plata lixiviables del esmalte cerámico, como se ha descrito empleando vidrios de fosfatos [KR20000004200 A]. Este efecto bactericida se obtiene también por combinación con otros cationes que se incorporan en fases vítreas como son cationes de cobre o de cinc [JP11228186]. La principal limitación de estos vidriados es que al aumentar su atacabilidad la degradación de la superficie es muy severa y pierde las propiedades de superficie exigibles a los productos cerámicos industriales.

Existen vidrios que presentan una alta solubilidad en medio acuoso y en cuya composición hay un alto porcentaje de cationes alcalinos y alcalino-térreos [JP7257938 A]. La propiedad bactericida se atribuye a los elevados valores de pH causados por la liberación de los cationes alcalinos y alcalino-térreos de la matriz vítrea. Este tipo de vidrios muestran un mayor efecto bactericida cuando se aumenta la superficie específica del vidrio; por tanto se emplea el vidrio en forma de polvo de vidrio obtenido por ejemplo mediante molturación. Este tipo de productos se denominan en el estado de la técnica vidrios bioactivos. Una notable mejora de las propiedades bactericidas en los vidrios bioactivos se logra mediante la cristalización controlada de fases cristalinas en la matriz vítrea de forma que la presencia de dichas cristalizaciones genere un alto número de aristas o ángulos en la superficie sin disminuir la solubilidad de las especies químicas en el medio acuoso [US 7141520 B2]. La existencia de cristalizaciones, en particular de cristales en forma de aguja, contribuye notablemente a la rotura de las membranas de las bacterias. La existencia de nanocristales en forma de aguja o con aristas vivas es conocida en el ámbito de la técnica como efectiva por su efecto bactericida. Es obvio para cualquier experto en esmalte cerámicos que a pesar de la alta efectividad de las partículas de vidrio bioactivo, su aplicación en superficies de esmaltes cerámicos para productos cerámicos industriales no es tecnológicamente compatible ya que el polvo cerámico no cumple con los requisitos técnicos exigibles a un producto cerámico esmaltado.

Un aspecto interesante del estado de la técnica consiste en el efecto bactericida de superficies micro-rugosas que actúan como repelentes de las bacterias [DE 19818956 A1]. La rugosidad se obtiene en diferentes materiales como son polímeros, metales y vidrios por procedimientos de irradiación, estampación, abrasión o colado sobre una superficie micro-rugosa. Debido a que la consolidación mediante tratamiento térmico de los esmaltes cerámicos genera una superficie de baja rugosidad, que no absorbe agua y no presenta efecto bactericida, la generación de micro-rugosidad a posteriori en una superficie esmaltada representa un proceso complejo y económicamente inviable.

Como puede desprenderse del estado de la técnica, la obtención de un esmalte cerámico bactericida para productos cerámicos presenta dificultades de aplicación práctica debido fundamentalmente, a restricciones en los efectos que proporcionan el efecto bactericida. Uno de los aspectos comunes a los diferentes procedimientos propuestos y no resuelto hasta la fecha es la incompatibilidad de los procesos con las propiedades estéticas requeridas por los materiales cerámicos esmaltados que se suman a los requisitos establecidos en las propiedades técnicas de la cerámica industrial.

El objetivo de la presente invención consiste en establecer las composiciones y un método de producción de esmaltes para la obtención de esmaltes de micro-rugosidad superficial controlada que presenten efecto bactericida. Los esmaltes objeto de la presente invención son aplicables como recubrimientos en cerámica industrial, tanto en la producción de baldosas cerámicas como en vajillas, complementos cerámicos, cerámica estructural y cerámica sanitaria.

Se puede ver que la utilización de mezclas y óxidos es conocida pero en la presente invención, los óxidos y proporciones utilizados se combinan siguiendo un procedimiento novedoso que resulta ventajoso frente a los conocidos por el estado de la técnica para producir de forma controlada el efecto bactericida en esmaltes cerámicos.

Por otro lado, el procedimiento de preparación y las formulaciones empleadas en la presente invención son ventajosos para producir esmaltes cerámicos con propiedades bactericidas en un amplio intervalo de temperaturas, extendiendo su aplicación a diferentes técnicas que abarcan desde productos para cerámica estructural como ladrillos y

tejas, vajillas, complementos cerámicos, pavimentos de gres rojo y blanco, revestimientos de pasta roja y blanca, azulejos de gres porcelánico y esmaltes de porcelana sanitaria.

5 Otra de las ventajas que posee la presente invención es que el procedimiento empleado es compatible con los esmaltes habitualmente empleados en la industria cerámica. De esta forma los esmaltes con efecto bactericida se pueden aplicar en diferentes procesos cerámicos manteniendo las propiedades de los esmaltes cerámicos como son la facilidad de limpieza, resistencia mecánica y resistencia al ataque químico. Un aspecto particularmente ventajoso de la presente invención es que la composición y procedimiento de la misma permite mantener los efectos estéticos y de decoración que caracterizan a los productos cerámicos esmaltados.

**DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN**

10 La presente invención proporciona a un producto cerámico industrial una superficie esmaltada cerámica con micro-rugosidad controlada que presenta efecto bactericida denominada esmalte bactericida. El esmalte bactericida con micro-rugosidad comprende en su composición la presencia de cationes cinc y al menos una fase cristalina. La formación del esmalte bactericida con micro-rugosidad es posible a partir de una combinación adecuada de capas de esmalte con diferente composición. La combinación de diferentes capas de esmalte está caracterizada por la existencia  
15 de una relación de espesor entre las capas de esmalte externa e interna está determinada por los correspondientes gramajes de partida. La capa externa de esmalte está caracterizada por presentar una menor viscosidad a la máxima temperatura de consolidación del esmalte que la viscosidad a la misma temperatura de la capa interna de esmalte. La formación del esmalte bactericida con micro-rugosidad a partir de una combinación adecuada de capas de esmalte con diferente composición es posible mediante un tratamiento térmico adecuado.  
20

Un primer objeto de la invención es una combinación para un esmalte cerámico bactericida con micro-rugosidad caracterizada porque comprende una primera formulación y una segunda formulación, y cada una de ellas tiene una cantidad distinta de cationes cinc, tal que la primera formulación comprende un porcentaje equivalente de ZnO de  $\leq 20\%$  en peso y la segunda formulación comprende un porcentaje equivalente o una concentración equivalente de ZnO menor que la nominal correspondiente a la composición de la primera formulación.  
25

Según realizaciones particulares en la combinación la primera formulación comprende al menos:

- un feldespato;
- una frita vítrea o una combinación de fritas vítreas,
- óxido de cinc; y
- 30 - una arcilla tipo caolinítica.

Según realizaciones particulares adicionales en la combinación:

- la primera formulación comprende feldespato frita y caolín, preferentemente en el intervalo de porcentajes en peso respecto al peso total de la formulación:

componente	Intervalo de porcentaje en peso
u óxido equivalente	
ZnO	$\leq 20 \%$
Frita	10 a 70 %
Feldespato	20 a 60 %
Caolín	3 a 14 %

35 - la segunda formulación comprende feldespato, frita y caolín, preferentemente en el intervalo de porcentajes en peso respecto al peso total de la formulación:

componente u óxido equivalente	Intervalo de porcentaje en peso
Frita	10 a 70 %
Feldespatos	20 a 60 %
Caolín	3 a 14 %

- y la segunda formulación tiene una concentración equivalente de ZnO menor que la nominal correspondiente a la composición de la primera formulación.

5 La frita puede comprender componentes que están presentes en el intervalo de porcentajes en peso respecto al peso total de la frita:

Oxido equivalente	Intervalo de porcentaje en peso
SiO <sub>2</sub>	40 a 70 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 a 30 %
CaO	2 a 25 %
ZnO	≤ 22 %
Na <sub>2</sub> O	≤ 10 %
K <sub>2</sub> O	0,5 a 4 %
MgO	0.5 a 9 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤15 %
BaO	≤5 %

Según realizaciones particulares adicionales la primera formulación comprende además, al menos un componente seleccionado entre:

- un segundo óxido;
- 10 - un pigmento cerámico;
- un precursor de un pigmento;

15 Dicho pigmento cerámico puede estar presente en la primera formulación en un porcentaje en peso respecto al peso total de dicha formulación, de hasta el 10 %, o en la segunda formulación en un porcentaje en peso respecto al peso total de dicha formulación, de hasta el 10%, o en ambas en un porcentaje en peso respecto al peso total de cada formulación, de hasta el 10.

La presente invención se refiere también al uso de la combinación definida para obtener un material esmaltado, en el que la primera formulación se aplica como capa externa sobre una superficie del material y la segunda formulación se aplica como al menos una capa interna sobre dicha superficie, tal que la capa externa tiene un espesor menor que la capa interna.

20 La combinación definida también se puede aplicar sobre superficies vitrificadas de productos cerámicos, sobre productos cerámicos para cerámica estructural, cerámica sanitaria o cerámica ornamental.

25 Igualmente la combinación se puede usar para su aplicación sobre materiales seleccionados entre ladrillos, tejas, vajillas, mobiliario, complementos cerámicos de cocina, pavimentos, revestimientos cerámicos, elementos sanitarios, elementos cerámicos estructurales, complementos cerámicos de cuarto de baño, azulejos de gres porcelánico y esmaltes de porcelana sanitaria y elementos cerámicos ornamentales.

La presente invención se refiere también a un esmalte cerámico bactericida caracterizado porque comprende la combinación de formulaciones definida anteriormente.

5 En el esmalte de la invención la combinación de formulaciones está dispuesta de modo que la primera formulación constituye una capa externa de esmalte en contacto con el aire y la segunda formulación constituye una capa interna de esmalte en contacto con una superficie, y la capa externa tiene menor espesor que la capa interna.

10 Además la presente invención se refiere también a un esmalte cerámico bactericida caracterizado porque es obtenible mediante un procedimiento que comprende la aplicación de la combinación de formulaciones definida anteriormente sobre una superficie de un material de modo que la primera formulación constituye una capa externa de esmalte sobre la superficie del material y la segunda formulación constituye una capa interna de esmalte sobre dicha superficie, y tal que la capa externa tiene menor espesor que la capa interna.

Según realizaciones particulares, la capa externa de esmalte tiene una viscosidad a la máxima temperatura de consolidación del esmalte menor que la viscosidad a la misma temperatura de la capa interna.

15 Según realizaciones particulares la capa interna de esmalte y la capa externa tienen entre ellas una proporción en el gramaje tal que el gramaje de la capa interna es superior al gramaje de la capa externa de esmalte, preferentemente, la capa externa tiene un gramaje inferior a  $450 \text{ g/m}^2$ , más preferentemente inferior a  $300 \text{ g/m}^2$  y más preferentemente inferior a  $150 \text{ g/m}^2$ .

Según realizaciones particulares el procedimiento comprende someter la combinación de formulaciones aplicada sobre la superficie de un material a temperaturas entre  $900^\circ\text{C}$  y  $1280^\circ\text{C}$ .

20 El esmalte cerámico bactericida en su superficie el esmalte puede comprender cristalizaciones correspondientes a fases cristalinas de la familia de los tecnosilicatos y cristalizaciones de gahnita.

Según realizaciones particulares la capa de esmalte interna está depositada sobre:

- un esmalte de diferente naturaleza
- una capa de engobe
- o bien directamente sobre el sustrato cerámico.

25 Según realizaciones particulares la capa interna de esmalte está decorada con pigmentos cerámicos.

Según realizaciones particulares la superficie del esmalte micro-rugoso bactericida tiene un valor de rugosidad medio  $R_a$  superior a  $0,7 \mu\text{m}$ , preferentemente superior a  $1 \mu\text{m}$ , y un valor de máxima aspereza  $R_t$  superior a  $7 \mu\text{m}$ , preferentemente superior a  $10 \mu\text{m}$ .

30 La presente invención tiene también como objeto un material esmaltado caracterizado porque comprende un esmalte cerámico bactericida tal como se ha definido anteriormente.

El procedimiento para la obtención de esmaltes bactericidas micro-rugosos comprende al menos aplicar una capa externa que corresponde a la primera formulación definida anteriormente que se deposita sobre una capa interna de esmalte previamente depositada. La composición que emplea la capa externa de esmalte comprende:

- un feldespato y;
- 35 - una frita vítrea o una combinación de fritas vítreas, y;
- un óxido de cinc,  $\text{ZnO}$ , y;
- una arcilla tipo caolinítica.

40 En una realización preferida de la composición de la invención, la capa externa de esmalte además comprende un pigmento cerámico. Y en una realización más preferida el porcentaje en peso del pigmento cerámico en la capa externa de esmaltes es hasta el 10 % respecto al peso total de la composición. Los pigmentos cerámicos pueden seleccionarse entre los diferentes tipos de pigmentos disponibles en la industria cerámica como, por ejemplo, los pigmentos con estructura de espinela, aunque no limitados a los mismos.

45 La incorporación de un segundo elemento óxido, o de un pigmento cerámico, o de una combinación de ambos, o de un precursor de los mismos, está caracterizada por modificar la coordenada cromática del esmalte metalizado con brillo manteniendo su respuesta bactericida. La incorporación de un segundo elemento óxido o de un pigmento cerámico o de una combinación de ambos o de un precursor de los mismos diferente de los anteriormente descritos con el objeto

5 de modificar las coordenadas cromáticas no representa una ventaja respecto de las propiedades bactericidas de la capa de esmalte. En la presente invención cuando se hace referencia a un elemento óxido como por ejemplo un óxido metálico no se establece una restricción en su estado de oxidación. Por tanto su sustitución por un óxido con diferente estado de oxidación o incluso si su sustitución se realiza por un precursor de dicho óxido no es relevante dado que los procesos de cocción posterior del esmalte resultante se realizan a alta temperatura en atmósfera oxidante, generalmente aire.

10 En una realización particular la formulación para obtener esmaltes bactericidas micro-rugosos y que es especialmente adecuada para aplicar en esmaltes para gres porcelánico, se caracteriza por que la combinación de capas de esmalte comprende una capa de esmalte externa que emplea la formulación referida. La formulación de la capa externa de esmalte comprende ZnO, feldespato, frita y caolín, los cuales se encuentran preferentemente en el intervalo de porcentajes en peso respecto al peso total de la formulación expresado en la tabla 1.

Componente u óxido equivalente	Intervalo de porcentaje en peso
ZnO	≤ 20 %
Frita	10 a 70 %
Feldespato	20 a 60 %
Caolín	3 a 14 %

Tabla 1

15 En la realización particular descrita, la frita se corresponde con un material vidriado que ha sido fritado y cuyos componentes se encuentran preferentemente en el intervalo de porcentajes en peso respecto al peso total de la frita recogido en la tabla 2.

Oxido equivalente	Intervalo de porcentaje en peso
SiO <sub>2</sub>	40 a 70 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 a 30 %
CaO	2 a 25 %
ZnO	≤ 22 %
Na <sub>2</sub> O	≤ 10 %
K <sub>2</sub> O	0,5 a 4 %
MgO	0,5 a 9 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤15 %
BaO	≤5 %

Tabla 2

En la realización particular descrita, la frita puede contener otros compuestos considerados como minoritarios y siempre en una composición inferior al 1% en peso respecto del total de la frita. Opcionalmente la frita podrá incorporar el óxido de ZnO que comprende la formulación en su totalidad o en una parte.

20 El contenido total del esmalte en ZnO puede alcanzarse bien por el contenido de la frita, bien por la incorporación de partículas de ZnO o por una mezcla de los dos.

El contenido de ZnO en la capa externa es desde el inicio mayor que el contenido en la capa interna.

25 La incorporación de los compuestos en el proceso de fritado garantiza la inertización de dicho compuesto limitando la posterior volatilización durante la cocción del esmalte. Asimismo, y como es conocido en el estado de la técnica, los procesos de fritado permiten adecuar las materias primas para su posterior uso en la industria cerámica, facilitando su empleo mediante técnicas convencionales. El procedimiento descrito en la presente invención permite

adaptar la formulación para el desarrollo de capas de esmaltes bactericida a los diferentes soportes comúnmente empleados en la industria cerámica. La composición requerida para un producto específico puede obtenerse por combinación de diferentes fritas, siempre y cuando la composición final resultante de la combinación de fritas se encuentre dentro de los límites establecidos en la presente invención.

5 En la realización particular descrita el feldespato comprende un grupo de minerales de la familia de los tectosilicatos, o silicatos tridimensionales o silicatos de estructura en armazón que se encuentran constituidos fundamentalmente por rocas de tipo ígneo y que presentan como característica un cierto grado de sustitución de silicio por aluminio. Se pueden emplear también mezclas de dos o más de los mencionados tectosilicatos, silicatos tridimensionales y silicatos de estructura en armazón.

10 Según realizaciones particulares se usa un mineral que es una mezcla de feldespatos que se conoce como nefelina.

15 Los feldespatos comprenden silicatos de aluminio y de calcio como la anortita de fórmula general  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , o silicatos de sodio como la albita de fórmula general  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , o silicatos de potasio como el feldespato potásico de fórmula general  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , o mezclas de estas bases. Los minerales mixtos con una composición entre el feldespato potásico y la albita se denominan feldespatos alcalinos, los minerales mixtos de composición entre albita y anortita forman el grupo de las plagioclasas. Todos los feldespatos son minerales duros, de peso específico comprendido entre 2,5 y 2,8 g/cm<sup>3</sup>. Los feldespatos se emplean en forma pulverulenta con un tamaño de partícula menor de 100 µm, preferentemente menor de 63 µm.

20 En la realización particular descrita, la arcilla tipo caolinítica o caolín comprende un mineral de la familia de los filosilicatos y puede estar constituida por una mezcla de los mismos cuya composición se encuentra descrita ampliamente en el estado de la técnica. La arcilla de tipo caolinítica permite suspencionar la formulación, con objeto de formar una barbotina estable en medio acuoso de los diferentes elementos constituyentes en la formulación para capas de esmaltes micro-rugosos con propiedad bactericida. La homogeneidad en la composición de la barbotina y su estabilidad reológica deben ser compatibles con los diferentes procesos de deposición del esmalte en medio húmedo. Dicha formulación se procesará siguiendo rutas similares a las convencionalmente utilizadas en la industria de pavimentos cerámicos y que se encuentran ampliamente definidas en el estado de la técnica. En la preparación de esmaltes en medio acuoso se emplean comúnmente otros aditivos para garantizar un adecuado proceso y aplicación de las capas de esmaltes, tales como defloculantes, dispersantes, antiespumantes, suspensionantes, plastificantes, colas, etc.

30 El empleo de rutas convencionales para el conformado del esmalte permite que el mismo sea aplicado por métodos de vía húmeda, como son los conocidos de campana, de velo, de disco, de pulverización o de inmersión, entre otros. Otras rutas menos extendidas en su utilización también pueden dar lugar a la aplicación del esmaltes como son colado en cinta, deposición electrostática, entre otras.

35 Adicionalmente, por secado de dicha barbotina, se genera un esmalte en seco que se puede aplicar bien como aplicaciones en seco, por ejemplo granillas, o bien una vez micronizado como tinta serigráfica.

40 Para la preparación de la barbotina se pueden emplear los sistemas habituales utilizados por la industria cerámica, como son molienda o dispersión. El tamaño promedio de partícula de la barbotina de esmalte de la presente invención será tal que no presente un rechazo mayor del 5% en peso en un tamiz de 63 µm. El tamaño final de los materiales para conformar la combinación de las capas de esmalte vendrá determinado por la técnica de aplicación que se emplee para conformar dichas capas de esmalte.

45 En la invención particular referida la capa interna de esmalte comprende una composición similar a la capa externa de esmalte reflejada en la tabla 1, donde la concentración equivalente de ZnO presenta una concentración menor que la nominal correspondiente a la composición de la capa esmalte externa. La capa de esmalte externo está caracterizada por poseer un contenido equivalente de óxido de cinc que en proporción es superior al correspondiente de la capa de esmalte interno.

En una realización preferida de la combinación de la invención la capa interna de esmalte además comprende un pigmento cerámico. Y en una realización más preferida el porcentaje en peso del pigmento cerámico en la capa interna de esmaltes es hasta el 10 % respecto al peso total de la formulación.

50 En la realización particular referida de esmalte bactericida micro-rugoso la proporción entre el gramaje de la capa interna de esmalte es superior al gramaje de la capa externa de esmalte. Se define la unidad de gramaje como los gramos de esmalte aplicados por unidad de metro cuadrado de soporte cerámico, esto es, g/m<sup>2</sup>. A modo de ejemplo y no restrictivo a dicho ejemplo, un gramaje de 450 g/m<sup>2</sup> proporciona un espesor de 0.2 mm de capa de esmalte una vez se ha consolidado térmicamente.

Preferiblemente para la obtención de un esmalte bactericida micro-rugoso el gramaje empleado en la capa externa es inferior a  $450 \text{ g/m}^2$ , más preferentemente el gramaje es inferior a  $300 \text{ g/m}^2$  y más preferentemente aún el gramaje empleado en la capa externa es inferior a  $150 \text{ g/m}^2$ .

5 La invención se basa en la cocción en ciclo industrial (p.e. monococción de un pavimento de gres porcelánico en un horno monoestrato de gas de cocción rápida) de la formulación anterior.

10 Un objeto particular de la invención lo constituye el procedimiento por el cual se emplean fritas con composición diferente tanto para la formulación del esmalte de la capa externa como para el esmalte de la capa interna. La modificación de la composición de la frita representa así una ventaja que permite ajustar en función del sustrato cerámico empleado, el rango de temperaturas en el que se desarrolla la capa de esmalte bactericida micro-rugoso. Este procedimiento resulta ventajoso dado que permite su aplicación en materiales que requieren rangos muy diferentes de temperatura de cocción. En la presente invención el rango de temperaturas en las que se han obtenido esmaltes bactericidas micro-rugosos está comprendido entre  $900^\circ\text{C}$  y  $1280^\circ\text{C}$ .

La combinación de capas de la composición de la invención es ventajosa para producir esmaltes bactericidas micro-rugosos en un amplio intervalo de temperaturas.

15 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al uso de la combinación de capas de la formulación de la invención, como esmalte para el recubrimiento de cerámica, como por ejemplo en esmaltes de porcelana sanitaria.

En una realización preferida las cerámicas son azulejos, ladrillos, tejas, sanitarios, pavimentos o elementos decorativos.

20 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un material esmaltado caracterizado por comprender la combinación de capas de esmalte de composición de la capa externa y de composición de la capa interna de la invención y un soporte cerámico.

25 La superficie del esmalte de la presente invención comprende cristalizaciones correspondientes a fases cristalinas de la familia de los tecnosilicatos como por ejemplo anortita, albita y soluciones sólidas como la plagioclasa. Otras cristalizaciones como la fase gahnita están presentes en menor proporción en la superficie del esmalte de la presente invención. Otras cristalizaciones pueden incorporarse en la capa externa como cuarzo, circón, corindón, espinelas, granates, etc. El efecto de estas otras cristalizaciones está relacionado con la modificación cromática de la capa de esmalte.

30 La disminución de la viscosidad del fundido durante el tratamiento térmico favorece la formación de fases cristalinas en el esmalte. La menor viscosidad de la capa externa de esmalte en comparación con la viscosidad de la capa interna de esmalte a la máxima temperatura de sinterización produce la difusión parcial de cationes desde la capa externa de esmalte hacia la capa interna de esmalte, favoreciendo de este modo la presencia de las cristalizaciones en la superficie. Este flujo de masa desde la capa externa hacia la capa interna se corresponde con la fase vítrea y de esta forma las fases cristalinas de la familia de los tecnosilicatos se encuentran en la superficie presentan aristas y caras libres de fase vítrea en las composiciones de esmalte micro-rugoso de la presente invención. La presencia de cristalizaciones en la superficie esta favorecida así mismo por un menor espesor de la capa de esmalte externa frente a la capa de esmalte interna. Para una misma composición este proceso se ve así mismo favorecido para ciclos de cocción a mayor temperatura y ciclos de sinterización con un menor tiempo de residencia a la máxima temperatura de sinterización.

40 Otra característica de los esmaltes micro-rugosos de la presente invención, es que el contenido de fase cristalina tipo gahnita de la capa externa de esmalte es menor que el correspondiente a un esmalte de idéntica composición que se aplica como capa única o cuando su espesor en una combinación de capas de esmaltes es superior al establecido en los límites de la presente invención. La reducción en la cristalización de la fase gahnita es favorable en la combinación adecuada de capas de esmalte. Los cationes de  $\text{Zn}^{2+}$  ocupan posiciones similares a los cationes de  $\text{Ca}^{2+}$  en la red vítrea. Una mayor micro-rugosidad de la superficie y la presencia de cationes  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en la fase vítrea favorecen la sinergia entre los diferentes procesos físicos y químicos que permiten potenciar el efecto bactericida de los esmaltes de la presente invención.

50 Otro aspecto de la presente invención es que la capa de esmalte externa puede ser depositada bien en un esmalte de diferente naturaleza o bien en una capa de engobe o bien directamente sobre el sustrato cerámico. En los casos anteriormente descritos la viscosidad de la capa soporte a la temperatura máxima de cocción, independientemente de su naturaleza, debe ser inferior a la viscosidad de la capa del esmalte externo a dicha temperatura para producir el efecto de formación de cristales libres de fase vítrea en la superficie del esmalte.

Otro aspecto de la invención es que la capa interna de esmalte puede estar decorada con pigmentos cerámicos. Esta decoración puede ser una decoración en masa por incorporación a la formulación de un pigmento cerámico o puede ser una decoración en superficie por las técnicas estándar de decoración empleadas en la industria cerámica como por ejemplo, aunque no limitadas a dichos ejemplos, de serigrafía, decoración digital o tampografía. Dicha decoración se mantiene bajo la capa de esmalte externa de la presente invención una vez la pieza cerámica ha sido sometida a tratamiento térmico. Este aspecto es de especial relevancia pues permite emplear los esmaltes micro-rugosos bactericidas en los productos demandados por el mercado confiriendo a los mismos la funcionalidad bactericida.

La superficie del esmalte micro-rugoso bactericida está caracterizada por presentar una superficie con un valor de rugosidad medio  $R_a$  superior a  $0,7 \mu\text{m}$ , preferentemente superior a  $1 \mu\text{m}$ , y un valor de máxima aspereza  $R_t$  superior a  $7 \mu\text{m}$ , preferentemente superior a  $10 \mu\text{m}$ .

Como valor medio de rugosidad superficial,  $R_a$ , se define el valor promedio aritmético de los valores absolutos de las distancias del perfil de rugosidad de la línea media dentro del tramo de medida. El valor medio de rugosidad superficial se expresa en  $\mu\text{m}$ . El tramo de medida es de al menos  $8 \text{ mm}$  de la superficie del esmalte.

Como valor de máxima aspereza superficial,  $R_t$ , se define la distancia en micrometros,  $\mu\text{m}$ , entre la máxima profundidad y la máxima altura dentro del tramo de medida.

La rugosidad superficial se determina mediante instrumentos electrónicos llamados rugosímetros.

La actividad bactericida de los esmaltes micro-rugosos obtenidos de acuerdo con la presente invención ha sido evaluada mediante ensayos de susceptibilidad bacteriana. Las muestras fueron evaluadas según el estándar JIS Z 2801, versión revisada en 2006. Los microorganismos sobre los que se llevaron a cabo los ensayos de susceptibilidad fueron *Staphylococcus aureus* (CECT 86) y *Escherichia coli* (CECT 516, ATCC 8739). Para ello se inocularon inicialmente  $1 \cdot 10^5$  UFC (unidades formadoras de colonia) sobre cada probeta. Estas muestras se incubaron a  $37^\circ\text{C}$  durante  $24 \text{ h}$  y a continuación se hizo un recuento de células viables. De cada tipo de probetas se analizaron 3 réplicas.

Según indica en el estándar JIS Z 2801, el valor de actividad antimicrobiana de las muestras tras su evaluación se obtiene de la expresión:

$$R = \log (B/C)$$

donde B es el promedio de bacterias viables de la muestra blanco después de  $24 \text{ h}$  incubación a  $37^\circ\text{C}$ , y C es el promedio de bacterias viables de la muestra antimicrobiana después de  $24 \text{ h}$  incubación a  $37^\circ\text{C}$ .

Si  $R \geq 2,0$  se considera que la muestra evaluada tiene efectividad bactericida.

Las muestras esmaltadas de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente invención presentan una elevada efectividad bactericida de acuerdo con los ejemplos descritos. Se han incorporado ejemplos comparativos de esmaltes de composición similar cuya efectividad bactericida es inferior a un valor de  $R=2$ .

Un aspecto requerido para proporcionar la propiedad bactericida en una cerámica esmaltada está determinado por la micro-rugosidad de la superficie, por la existencia de cristales en la superficie y la existencia de cationes calcio y cationes cinc en la matriz vítrea. Las muestras obtenidas como ejemplos comparativos de composición similar y que presentan  $R < 2$  están caracterizadas por una micro-rugosidad  $R_a < 0,7 \mu\text{m}$  y  $R_t < 7 \mu\text{m}$  y por presentar los cristales de la superficie cubiertos por fase vítrea. Así mismo en los ejemplos comparativos que no presentan efecto bactericida, la presencia cinc en la formulación produce la formación de la fase gahnita con estructura de espinela, disminuyendo así la proporción de cationes  $\text{Zn}^{2+}$  en la fase vítrea.

Los esmaltes micro-rugosos con efecto bactericida de la presente invención están caracterizados por presentar valores de  $R > 2$ , preferentemente  $R > 3$  y con especial preferencia  $R > 5$ .

Los esmaltes micro-rugosos con efecto bactericida de la presente invención están caracterizados por la rugosidad superficial del esmalte presenta valores de  $R_a > 0,1 \mu\text{m}$ , preferentemente  $R_a > 1,0 \mu\text{m}$  y  $R_t > 7 \mu\text{m}$ , preferentemente  $R_t > 10 \mu\text{m}$ .

Los esmaltes micro-rugosos con efecto bactericida de la presente invención están caracterizados por que las partículas de las fases cristalinas de la superficie del esmalte presentan caras y aristas libres de fase vítrea.

Un primer aspecto de especial relevancia relacionado con las fases cristalinas en la superficie de los esmaltes micro-rugosos con efecto bactericida es que las fases cristalinas de gahnita están inhibidas completa o parcialmente en comparación con los esmaltes de la misma composición aplicados en monocapa.

Un segundo aspecto de especial relevancia es que las características de los esmaltes micro-rugosos con efecto bactericida se obtienen cuando el gramaje de la capa exterior de esmalte es inferior a 450 g/m<sup>2</sup>, preferentemente 300 g/m<sup>2</sup>.

5 Otro aspecto que representa una ventaja de la presente invención es que la efectividad bactericida se mantiene después de una exposición prolongada de la superficie a un medio acuoso. Los ensayos de efectividad bactericida en muestras de esmaltes micro-rugosos de la presente que se mantuvieron en inmersión en medio acuoso durante 10 días, mantienen un valor de R>2 para las bacterias ensayadas.

10 Un aspecto ventajoso de la presente invención está proporcionado por el reducido espesor de la capa externa de esmalte. Dicha capa externa de esmalte presenta una transparencia adecuada tal que permite realizar una decoración por debajo de la capa de esmalte externa. Dicha decoración resulta visible al exterior permitiendo así decorar y valorizar estéticamente los productos cerámicos esmaltados resultantes dotando a las superficies externas de la propiedad bactericida deseada.

15 Un aspecto ventajoso de la presente invención es su aspecto económico al emplear componentes que son comunes en la industria cerámica y en particular el uso de feldespatos que son minerales de bajo coste y muy abundantes en la naturaleza.

Otro aspecto ventajoso de la presente invención se refiere al uso del material esmaltado descrito anteriormente como elemento de recubrimiento o decorativo, suelos, paredes, en fachadas de edificios, tanto interiores como exteriores, o en cualquier otra aplicación cerámica no convencional, como por ejemplo en entornos urbanos, mobiliario, sanitarios, y aplicaciones en cerámica técnica entre otros.

20 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 los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

## 25 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Esquema para producir un esmalte micro-rugoso bactericida mediante una combinación de capas de esmalte interna (3) y capa de esmalte externa (4) sobre un soporte de gres porcelánico (1) que está recubierto por una capa de engobe cerámico (2).

30 Figura 2.- Esquema para producir un esmalte micro-rugoso bactericida mediante una combinación de capas de esmalte interna (3) y capa de esmalte externa (4) sobre un soporte de gres porcelánico (1) que está recubierto por una capa de engobe cerámico (2). El esmalte incorpora un motivo de decoración (5) aplicado mediante una tinta por serigrafía entre las capas de esmalte externa y la capa de esmalte interno.

35 Figura 3. Diagrama de Difracción de Rayos X de las fases cristalinas en la superficie de esmaltes (a) designado al ejemplo comparativo 1 con una proporción de equivalentes de ZnO de <1,0% en peso en su composición; (b) designado al ejemplo comparativo 2 con una proporción de equivalentes de ZnO de 7,7% en peso en su composición; c) esmalte micro-rugoso bactericida designado al ejemplo 3 consistente en una combinación de una capa de esmalte interna con una proporción de equivalentes de ZnO de <1,0% en peso y un gramaje de ~459 g/m<sup>2</sup>, y una capa de esmalte externa con una proporción de equivalentes de ZnO de <7,7% en peso y un gramaje de ~138 g/m<sup>2</sup> y (d) esmalte micro-rugoso bactericida designado al ejemplo 4 consistente en una combinación de una capa interna de esmalte con una proporción de equivalentes de ZnO de <1,0% en peso y un gramaje de ~480 g/m<sup>2</sup>, y una capa externa de esmalte con una proporción de equivalente de ZnO de <7,7% en peso y un gramaje de ~293 g/m<sup>2</sup>.

40 Figura 4 Rugosimetría en la superficie de esmaltes (a) designado al ejemplo comparativo 1 con una proporción de equivalentes de ZnO de <1,0% en peso en su composición; (b) designado al ejemplo comparativo 2 con una proporción de equivalentes de ZnO de 7,7% en peso en su composición; c) esmalte micro-rugoso bactericida designado al ejemplo 3 consistente en una combinación de una capa de esmalte interna con una proporción de equivalentes de ZnO de <1,0% en peso y un gramaje de ~459 g/m<sup>2</sup>, y una capa de esmalte externa con una proporción de equivalentes de ZnO de <7,7% en peso y un gramaje de ~138 g/m<sup>2</sup> y (d) esmalte micro-rugoso bactericida designado al ejemplo 4 consistente en una combinación de una capa interna de esmalte con una proporción de equivalentes de ZnO de <1,0% en peso y un gramaje de ~480 g/m<sup>2</sup>, y una capa externa de esmalte con una proporción de equivalente de ZnO de <7,7% en peso y un gramaje de ~293 g/m<sup>2</sup>.

50 Figura 5. Micrografía mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Efecto Campo de la superficie de los esmaltes (a) designado al ejemplo comparativo 2 con una proporción de equivalentes de ZnO de 13,0% en peso; y (b) esmalte micro-rugoso bactericida designado al ejemplo 4 consistente en una combinación de una capa de esmalte interna con una

proporción de equivalentes de ZnO de <1,0% en peso y un gramaje de  $\sim 480 \text{ g/m}^2$ , y una capa de esmalte externa con una proporción de equivalentes de ZnO de <7,7% en peso y un gramaje de  $\sim 293 \text{ g/m}^2$ .

5 Figura 6 Esmalte micro-rugoso bactericida designado al ejemplo 4 consistente en una capa interna de esmalte con una proporción de ZnO de <1,0% y un gramaje de  $\sim 480 \text{ g/m}^2$ , y una capa externa de esmalte con una proporción de equivalentes de ZnO de <7,7% en peso y un gramaje de  $\sim 293 \text{ g/m}^2$ . (a) Micrografía mediante Microscopía Óptica Confocal de Luz Reflejada mostrando las cristalizaciones en la superficie del esmalte micro-rugoso bactericida el recuadro señala el área seleccionada; (b) Topografía mediante Microscopía de Fuerzas Atómicas del área seleccionada, las zonas más brillantes se corresponden con las zonas más elevadas de la superficie mientras que las zonas más oscuras se corresponden con las zonas más profundas; (c) Espectros de desplazamiento Raman característicos obtenidos en el área seleccionada, el espectro denominado fase cristalina se corresponde con las cristalizaciones de albita y el espectro denominado como fase vítrea es característico de las zonas donde no se observa la existencia de cristalizaciones; (d) Imagen X-Y de la superficie del esmalte mostrando la localización de las fases cristalinas correspondientes con la fase albita (en color más claro) y las zonas con ausencia de cristalización correspondientes a la fase vítrea (en color más oscuro).

## 15 EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de obtención de materiales esmaltados con efecto bactericida con la combinación de composiciones de la invención.

### 20 Ejemplo nº1 **Ejemplo comparativo de procedimiento de obtención de esmaltes micro-rugosos para pavimentos cerámicos de gres porcelánico. Formulación de Esmalte Interno.**

Obtención de un esmalte micro-rugoso sobre un sustrato de gres porcelánico. Para realizar este proceso se emplea las siguientes formulaciones de materias primas en porcentajes en peso respecto al peso total:

- a) 50% en peso de feldespatos, y
- b) 40% en peso de una fritada, y
- 25 c) 10% en peso de caolín.

En la formulación del esmalte interno la composición expresada en porcentaje en óxido equivalente respecto del total es:

- a) 55,3% de equivalente  $\text{SiO}_2$ , y
- b) 22,3% de equivalente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y
- 30 c) 8,3% de equivalente  $\text{CaO}$ , y
- d) 5,1% de equivalente  $\text{Na}_2\text{O}$ , y
- e) 3,1% de equivalente  $\text{K}_2\text{O}$ , y
- f) 3,1% de equivalente  $\text{MgO}$ , y
- 35 g) 2,3% de otros componentes minoritarios como por ejemplo  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , o  $\text{WO}_3$ , en una concentración menor al 1% cada uno;

La formulación anterior se homogeniza en medio acuoso en una concentración del 60% en peso de contenido en sólidos. A dicha mezcla se le añade 0,2% en peso de una cola tipo carboximetil celulosa, 0,25% en peso de un dispersante tipo tripolifosfato sódico y 0,05% en peso de un agente conservante tipo Adicide. La mezcla se homogeniza mediante molienda en molino de bolas de alúmina para constituir una suspensión estable con una densidad superior a  $1,7 \text{ g/cm}^3$ . La deposición de esta suspensión se realizó mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un gramaje de 50 gramos para una pieza de 33x33 cm.

El esmalte depositado sobre el soporte se trató térmicamente a una temperatura de  $1198^\circ\text{C}$  en atmósfera oxidante en un horno monostrato de cocción rápida en un ciclo de 50 minutos de duración. Como resultado se obtuvo un recubrimiento vítreo de aspecto sedoso y color blanco sobre el soporte de gres porcelánico.

45 Este esmalte se caracteriza por presentar una superficie micro-rugosa con  $R_a=0,68\mu\text{m}$  y  $R_t=7,0\mu\text{m}$ . La superficie del esmalte está así mismo caracterizada por presentar fases cristalinas identificadas por Difracción de rayos X, como partículas cristalinas de feldespatos tipo albita (con ficha ICDD, International Center for Diffraction Data, JCPDS 041-

1480) y anortita (con ficha ICDD, JCPDS 018-1202. Dichas fases cristalinas se encuentran en general recubiertas por una capa de fase vítrea.

El esmalte se caracteriza por no presentar actividad biocida con valores de  $R=0$  para *Staphylococcus aureus* y  $R=0$  para *Escherichia coli*.

5 Ejemplo nº2 **Ejemplo comparativo de procedimiento de obtención de esmaltes micro-rugosos para pavimentos cerámicos de gres porcelánico. Formulación de Esmalte Externo.**

Obtención de un esmalte micro-rugoso sobre un sustrato de gres porcelánico. Para realizar este proceso se emplea las siguientes formulaciones de materias primas en porcentajes en peso respecto al peso total:

- d) 46,3% en peso de feldespato, y
- 10 e) 37% en peso de una fritada, y
- f) 9,3% en peso de caolín, y
- g) 7,4% en peso de ZnO.

En la formulación del esmalte interno la composición expresada en porcentaje en óxido equivalente respecto del total es:

- 15 h) 50,4% de equivalente  $\text{SiO}_2$ , y
- i) 20,3% de equivalente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y
- j) 8,0% de equivalente  $\text{CaO}$ , y
- k) 7,7% de equivalente  $\text{ZnO}$ , y
- l) 5,0% de equivalente  $\text{Na}_2\text{O}$ , y
- 20 m) 2,9% de equivalente  $\text{K}_2\text{O}$ , y
- n) 2,8% de equivalente  $\text{MgO}$ , y
- o) 2,9% de otros componentes minoritarios como por ejemplo  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , o  $\text{WO}_3$ , en una concentración menor al 1% cada uno;

25 La formulación anterior se homogeniza en medio acuoso en una concentración del 60% en peso de contenido en sólidos. A dicha mezcla se le añade 0,2% en peso de una cola tipo carboximetil celulosa, 0,25% en peso de un dispersante tipo tripolifosfato sódico y 0,05% en peso de un agente conservante tipo Adicid. La mezcla se homogeniza mediante molienda en molino de bolas de alúmina para constituir una suspensión estable con una densidad superior a  $1,6 \text{ g/cm}^3$ . La deposición de esta suspensión se realizó mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un gramaje de 50 gramos para una pieza de  $33 \times 33 \text{ cm}$ .

30 El esmalte depositado sobre el soporte se trató térmicamente a una temperatura de  $1198^\circ\text{C}$  en atmósfera oxidante en un horno monostrato de cocción rápida en un ciclo de 50 minutos de duración. Como resultado se obtuvo un recubrimiento vítreo de aspecto sedoso y color blanco sobre el soporte de gres porcelánico. Este esmalte se caracteriza por presentar una superficie micro-rugosa con  $R_a=0,73\mu\text{m}$  y  $R_t=6,2\mu\text{m}$ . La superficie del esmalte está así mismo caracterizada por presentar fases cristalinas identificadas por Difracción de rayos X, como partículas cristalinas de feldespatos tipo albita y anortita, así como por partículas de fase gahnita (con ficha ICDD JCPDS 82-1043). Dichas fases cristalinas se encuentran generalmente recubiertas por una capa de fase vítrea.

35 El esmalte se caracteriza por no presentar actividad biocida con valores de  $R=1,5$  para *Staphylococcus aureus* y  $R=0$  para *Escherichia coli*.

40 Se repitió el ejemplo 2 pero empleando un porcentaje en peso superior de ZnO de un 13 % y el esmalte resultante está caracterizado por presentar un aumento de la formación de fase gahnita. El esmalte se caracteriza por no presentar actividad biocida con valores de  $R=1,8$  para *Staphylococcus aureus* y  $R=0$  para *Escherichia coli*.

**Ejemplo nº3 Ejemplo de procedimiento de obtención de esmaltes micro-rugosos con actividad bactericida para pavimentos cerámicos de gres porcelánico.**

5 Obtención de un esmalte micro-rugoso con efecto bactericida sobre un sustrato de gres porcelánico. Para realizar este proceso se emplean las formulaciones descrita de materias primas en porcentajes en peso respecto al peso total descritas en lo ejemplos comparativos 1 y 2.

En primer lugar se depositó la suspensión del ejemplo 1 denominada capa de esmalte interno, mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un gramaje de 50 gramos para una pieza de 33x33 cm.

10 En segundo lugar y sobre la deposición anterior se depositó la suspensión del ejemplo 2 denominada capa de esmalte externo, mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un gramaje de 50 gramos para una pieza de 33x33 cm.

15 La combinación de capas de esmalte depositado sobre el soporte se trató térmicamente a una temperatura de 1198°C en atmósfera oxidante en un horno monostrato de cocción rápida en un ciclo de 50 minutos de duración. Como resultado se obtuvo un recubrimiento vítreo de aspecto sedoso y color blanco sobre el soporte de gres porcelánico. Este esmalte se caracteriza por presentar una superficie micro-rugosa con  $R_a=0,98\mu\text{m}$  y  $R_t=7,8\mu\text{m}$ . La superficie del esmalte está así mismo caracterizada por presentar fases cristalinas identificadas por Difracción de rayos X, como partículas cristalinas de feldspatos tipo albita y anortita así como por partículas de fase gahnita. Se debe destacar que la presencia de partículas de fase gahnita en la superficie es muy baja en comparación con los esmaltes del ejemplo 2. Dichas fases cristalinas se encuentran parcialmente recubiertas por una capa de fase vítrea.

20 El esmalte se caracteriza por no presentar actividad biocida con valores de  $R=1,6$  para *Staphylococcus aureus* y  $R=0$  para *Escherichia coli*.

Se repitió el ejemplo 3 pero sobre la deposición del ejemplo 1 denominada capa de esmalte interno, se depositó en este caso la suspensión del ejemplo 2 denominada capa de esmalte externo, mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un gramaje de 15 gramos para una pieza de 33x33 cm.

25 El esmalte se caracteriza por presentar actividad biocida con valores de  $R=5,6$  para *Staphylococcus aureus* y  $R=3,6$  para *Escherichia coli*.

Se repitió la medida de actividad biocida tras mantener sumergidas en agua desionizada mediante osmosis, la superficie de las muestra durante 10 días. Se destaca que tras el ensayo de envejecimiento se mantiene la actividad biocida con valores de  $R=6,0$  para *Staphylococcus aureus* y  $R=6,0$  para *Escherichia coli*.

30 Se repitió el ejemplo 3 en un soporte de gres porcelánico de 33x33 cm para un gramaje de 50 g de capa de esmalte interno de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, y de para un gramaje de 15 g de capa esmalte interno de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 2, pero en este caso la composición se realizó empleando una mezcla de fritas con diferente fundencia tal que mantenga la composición anteriormente descrita. El resto del proceso se prosiguió según el ejemplo 3. Se destaca que se los resultados se reprodujeron y como ventaja se observa que la mezcla de diferentes fritas favorece el ajuste de la composición.

**Ejemplo nº4 Ejemplo de procedimiento de obtención de esmaltes micro-rugosos con actividad bactericida para pavimentos cerámicos de gres porcelánico con decoración por serigrafía.**

Obtención de un esmalte micro-rugoso con efecto bactericida sobre un sustrato de gres porcelánico que contiene decoración. Para realizar este proceso se emplea las formulaciones descrita de materias primas en porcentajes en peso respecto al peso total descritas en lo ejemplos comparativos 1 y 2.

40 En primer lugar se depositó la suspensión del ejemplo 1 denominada capa de esmalte interno, mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un gramaje de 52 gramos para una pieza de 33x33 cm.

En segundo lugar y sobre la deposición anterior se depositó mediante serigrafía un motivo de decoración tipo piedra, sobre la capa de esmalte interno consistente en una decoración mediante tintas estándar.

45 En tercer lugar se depositó la suspensión del ejemplo 2 denominada capa de esmalte externo, mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un gramaje de 32 gramos para una pieza de 33x33 cm.

50 La combinación de capas de esmalte depositado sobre el soporte se trató térmicamente a una temperatura de 1220°C en atmósfera oxidante en un horno monostrato de cocción rápida en un ciclo de 39 minutos de duración. Como resultado se obtuvo un recubrimiento vítreo de aspecto sedoso que presenta el motivo de decoración incorporado sobre el soporte de gres porcelánico.. Este esmalte se caracteriza por presentar una superficie micro-rugosa con  $R_a=1,15\mu\text{m}$  y  $R_t=12,2\mu\text{m}$ .

El esmalte se caracteriza por presentar actividad biocida con valores de  $R=6,0$  para *Staphylococcus aureus* y  $R=2,6$  para *Escherichia coli*.

5 Se repitió el ejemplo 3 pero en este caso se depositó la suspensión del ejemplo 2 denominada capa de esmalte externo, mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un gramaje de 16 gramos para una pieza de 33x33 cm.

El esmalte se caracteriza por presentar actividad biocida con valores de  $R=6,0$  para *Staphylococcus aureus* y  $R=6,0$  para *Escherichia coli*. Este esmalte se caracteriza por presentar una superficie micro-rugosa con  $Ra=1,02\mu m$  y  $Rt=13,6\mu m$ .

Se destaca que la capa de esmalte externo mantiene el motivo de decoración introducido.

10 Se repitió el ejemplo 4 pero en este caso una vez preparada las suspensiones de los esmaltes interno y externo, la combinación descrita de estos esmaltes se depositó sobre el sustrato por campana. El resto del proceso se prosiguió según el ejemplo 4. Se destaca que se obtuvieron resultados de actividad bactericida similares, pero en este caso se presentan un menor número de defectos superficiales de aplicación.

15 **Ejemplo nº5 Ejemplo de procedimiento de obtención de esmaltes coloreados micro-rugosos con actividad bactericida para pavimentos cerámicos de gres porcelánico con decoración.**

20 Obtención de un esmalte coloreado micro-rugoso con efecto bactericida sobre un sustrato de gres porcelánico. Para realizar este proceso se emplea las formulaciones descrita de materias primas en porcentajes en peso respecto al peso total descritas en lo ejemplos comparativos 1 y 2. En dichas composiciones se adicionó un 2% en peso de un pigmento rosa coral estándar consistente en  $Fe-ZrSiO_4$  con estructura de zircón. Las modificaciones mediante adición de pigmento dan lugar a esmaltes coloreados.

En primer lugar se depositó la suspensión del ejemplo 1 denominada capa de esmalte interno modificada con la adición de pigmento descrita, mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un gramaje de 50 gramos para una pieza de 33x33 cm.

25 En segundo lugar se depositó la suspensión del ejemplo 2 denominada capa de esmalte externo, mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un gramaje de 15 gramos para una pieza de 33x33 cm.

La combinación de capas de esmalte depositado sobre el soporte se trató térmicamente a una temperatura de  $1198^{\circ}C$  en atmósfera oxidante en un horno monostrato de cocción rápida en un ciclo de 45 minutos de duración. Como resultado se obtuvo un recubrimiento vítreo de aspecto sedoso y color rosa sobre el soporte de gres porcelánico. Este esmalte se caracteriza por presentar una superficie micro-rugosa con  $Ra=1,06\mu m$  y  $Rt=11,0\mu m$ .

30 El esmalte se caracteriza por presentar actividad biocida con valores de  $R=5,8$  para *Staphylococcus aureus* y  $R=3,6$  para *Escherichia coli*.

Se repitió el ejemplo 5 pero en este caso se depositó la suspensión del ejemplo 2 denominada capa de esmalte externo modificada con la adición descrita de un pigmento, mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un gramaje de 15 gramos para una pieza de 33x33 cm.

35 El esmalte se caracteriza por presentar actividad biocida con valores de  $R=6,0$  para *Staphylococcus aureus* y  $R=3,6$  para *Escherichia coli*.

**REIVINDICACIONES**

5 1. Una combinación para un esmalte cerámico bactericida con micro-rugosidad caracterizada porque comprende una primera formulación y una segunda formulación, y cada una de ellas tiene una cantidad distinta de cationes cinc, tal que la primera formulación comprende un porcentaje equivalente de ZnO de  $\leq 20\%$  en peso y la segunda formulación comprende un porcentaje equivalente de ZnO menor que la nominal correspondiente a la composición de la primera formulación.

2. Una combinación para esmalte cerámico según la reivindicación 1, caracterizada porque la primera formulación comprende al menos:

- un feldespato;
- 10 - una frita vítrea o una combinación de fritas vítreas,
- óxido de cinc; y
- una arcilla tipo caolinítica.

3. Una combinación para esmalte según una de las reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que:

15 - la primera formulación comprende feldespato frita y caolín, preferentemente en el intervalo de porcentajes en peso respecto al peso total de la formulación:

componente	Intervalo de porcentaje en peso
u óxido equivalente	
ZnO	$\leq 20 \%$
Frita	10 a 70 %
Feldespato	20 a 60 %
Caolín	3 a 14 %

- la segunda formulación comprende feldespato, frita y caolín, preferentemente en el intervalo de porcentajes en peso respecto al peso total de la formulación:

componente	Intervalo de porcentaje en peso
u óxido equivalente	
Frita	10 a 70 %
Feldespato	20 a 60 %
Caolín	3 a 14 %

- y la segunda formulación tiene una concentración equivalente de ZnO menor que la nominal correspondiente a la composición de la primera formulación.

20 4. Una combinación para esmalte según la reivindicación 3, caracterizada porque la frita comprende unos componentes que están presentes en el intervalo de porcentajes en peso respecto al peso total de la frita:

Oxido equivalente	Intervalo de porcentaje en peso
SiO <sub>2</sub>	40 a 70 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 a 30 %
CaO	2 a 25 %
ZnO	$\leq 22 \%$
Na <sub>2</sub> O	$\leq 10 \%$

K <sub>2</sub> O	0,5 a 4 %
MgO	0.5 a 9 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤15 %
BaO	≤5 %

5. Una combinación de formulaciones según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la primera formulación comprende además, al menos un componente seleccionado entre:
- un segundo óxido;
  - 5 - un pigmento cerámico;
  - un precursor de un pigmento;
6. Una combinación según la reivindicación 5, caracterizada porque dicho pigmento cerámico está presente en la primera formulación en un porcentaje en peso respecto al peso total de dicha formulación, de hasta el 10 %, o en la segunda formulación en un porcentaje en peso respecto al peso total de dicha formulación, de hasta el 10%, o en ambas en un porcentaje en peso respecto al peso total de cada formulación, de hasta el 10.
- 10 7. Uso de la combinación definida en una de las reivindicaciones 1 a 6 para obtener un material esmaltado, en el que la primera formulación se aplica como capa externa sobre una superficie del material y la segunda formulación se aplica como al menos una capa interna sobre dicha superficie, tal que la capa externa tiene un espesor menor que la capa interna.
- 15 8. Uso de la combinación según la reivindicación 7 para su aplicación sobre superficies vitrificadas de productos cerámicos, sobre productos cerámicos para cerámica estructural, cerámica sanitaria o cerámica ornamental.
9. Uso de la combinación para esmalte cerámico según la reivindicación 7 para su aplicación sobre materiales seleccionados entre ladrillos, tejas, vajillas, mobiliario, complementos cerámicos de cocina, pavimentos, revestimientos cerámicos, elementos sanitarios, elementos cerámicos estructurales, complementos cerámicos de cuarto de baño, azulejos de gres porcelánico y esmaltes de porcelana sanitaria y elementos cerámicos ornamentales.
- 20 10. Un esmalte cerámico bactericida caracterizado porque comprende una combinación de formulaciones definida en una de las reivindicaciones 1 a 6.
11. Un esmalte cerámico bactericida según la reivindicación 10, caracterizado porque la combinación de formulaciones está dispuesta de modo que la primera formulación constituye una capa externa de esmalte en contacto con el aire y la segunda formulación constituye una capa interna de esmalte en contacto con una superficie, y la capa externa tiene menor espesor que la capa interna.
- 25 12. Un esmalte cerámico bactericida caracterizado porque es obtenible mediante un procedimiento que comprende la aplicación de una combinación de formulaciones definida en una de las reivindicaciones 1 a 6, sobre una superficie de un material de modo que la primera formulación constituye una capa externa de esmalte sobre la superficie del material y la segunda formulación constituye una capa interna de esmalte sobre dicha superficie, y tal que la capa externa tiene menor espesor que la capa interna.
- 30 13. Un esmalte cerámico bactericida según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque la capa externa de esmalte tiene una viscosidad a la máxima temperatura de consolidación del esmalte menor que la viscosidad a la misma temperatura de la capa interna.
- 35 14. Un esmalte cerámico bactericida según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque la capa interna de esmalte y la capa externa tienen entre ellas una proporción en el gramaje tal que el gramaje de la capa interna es superior al gramaje de la capa externa de esmalte.
15. Un esmalte cerámico bactericida según la reivindicación 14, caracterizado porque la capa externa tiene un gramaje inferior a 450 g/m<sup>2</sup>, más preferentemente inferior a 300 g/m<sup>2</sup> y más preferentemente inferior a 150 g/m<sup>2</sup>.
- 40 16. Un esmalte cerámico bactericida según una de las reivindicaciones 10 a 15, caracterizado porque el procedimiento comprende someter la combinación de formulaciones aplicada sobre la superficie de un material a temperaturas entre 900°C y 1280°C.

17. Un esmalte cerámico bactericida según una de las reivindicaciones 10 a 16, caracterizado porque en su superficie el esmalte comprende cristalizaciones correspondientes a fases cristalinas de la familia de los tecnosilicatos y cristalizaciones de gahnita.
- 5 18. Un esmalte cerámico bactericida según una de las reivindicaciones 10 a 17, caracterizado porque la capa de esmalte interna está depositada sobre:
- un esmalte de diferente naturaleza
  - una capa de engobe
  - o bien directamente sobre el sustrato cerámico.
- 10 19. Un esmalte cerámico bactericida según una de las reivindicaciones 10 a 19, caracterizado porque la capa interna de esmalte está decorada con pigmentos cerámicos.
20. Un esmalte cerámico bactericida según una de las reivindicaciones 10 a 19, caracterizado porque la superficie del esmalte micro-rugoso bactericida tiene un valor de rugosidad medio Ra superior a 0,7  $\mu\text{m}$ , preferentemente superior a 1  $\mu\text{m}$ , y un valor de máxima aspereza Rt superior a 7  $\mu\text{m}$ , preferentemente superior a 10  $\mu\text{m}$ .
- 15 21. Un material esmaltado caracterizado porque comprende un esmalte cerámico bactericida definido en una de las reivindicaciones 10 a 17.



Figura 1

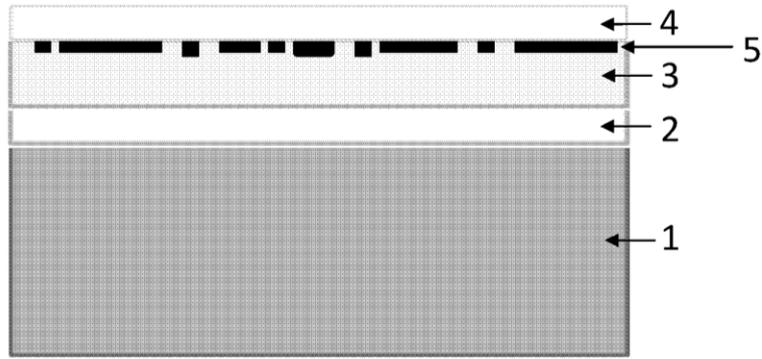


Figura 2

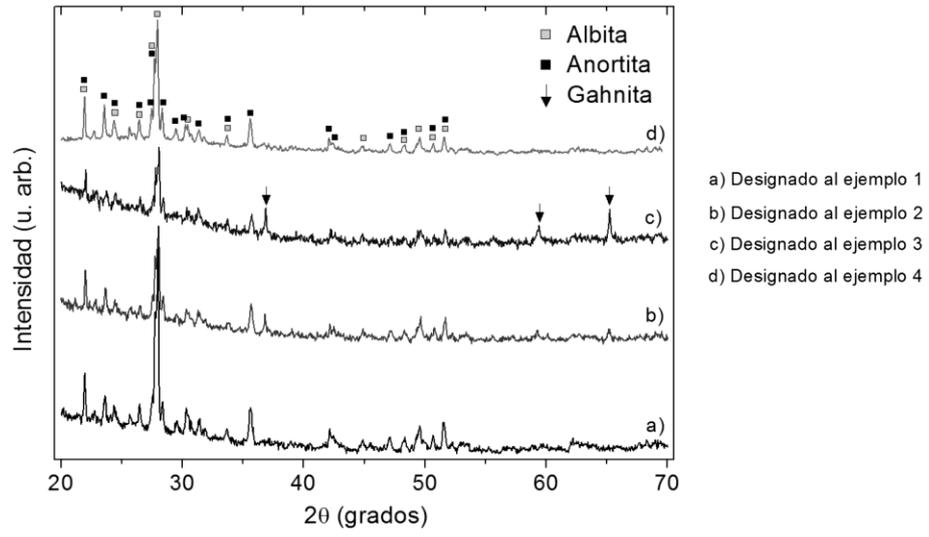


Figura 3

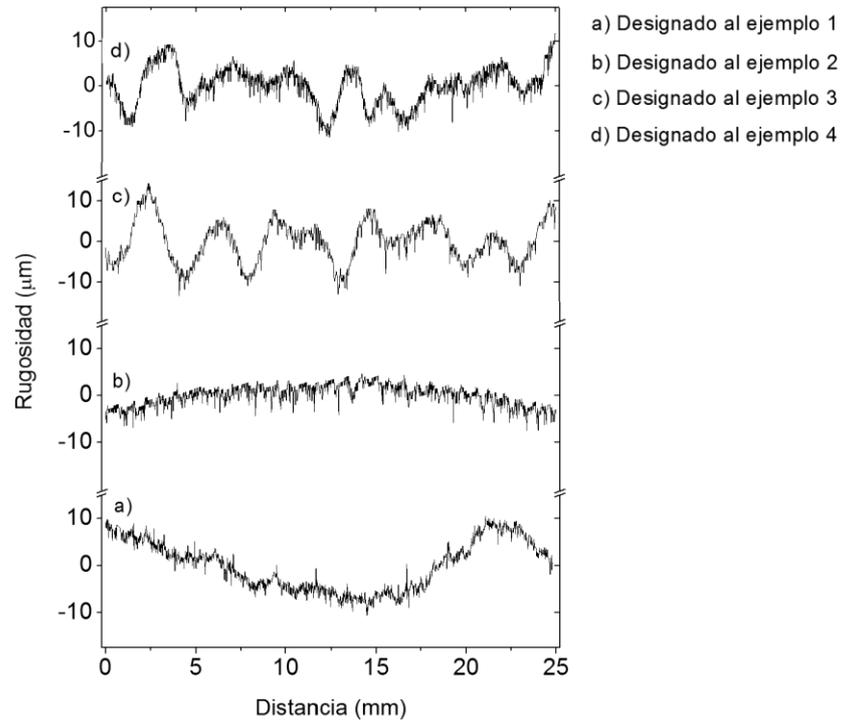


Figura 4

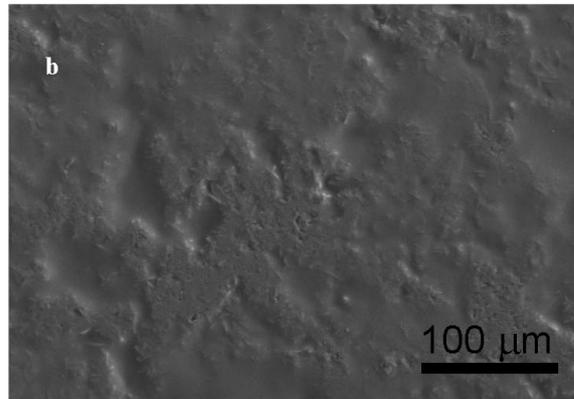
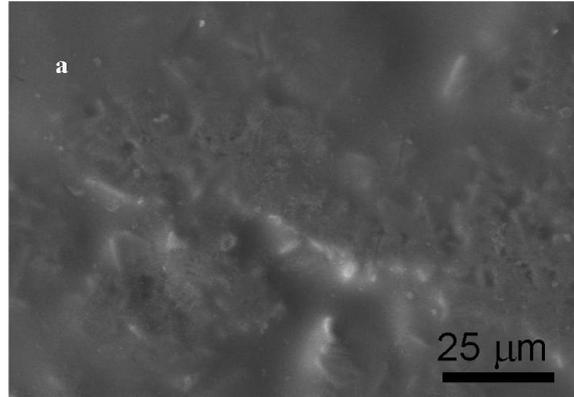


Figura 5

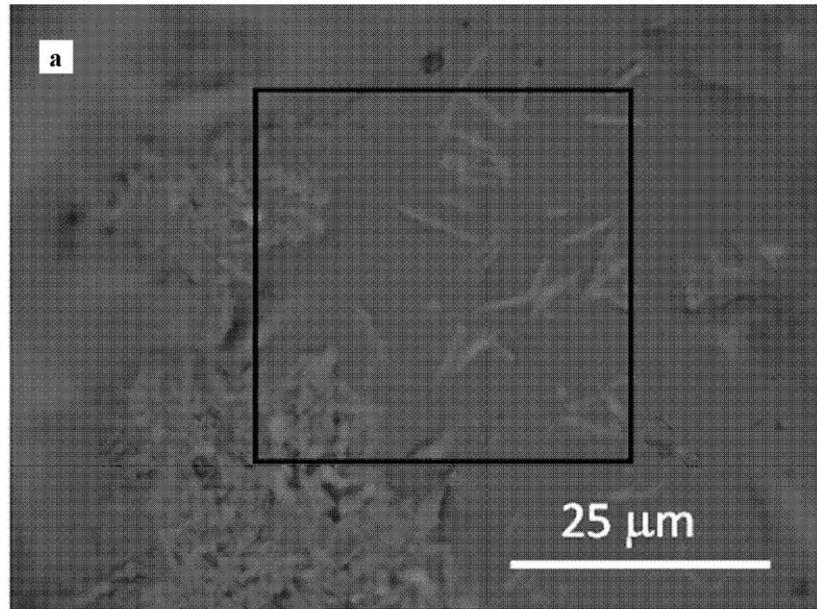


Figura 6 a

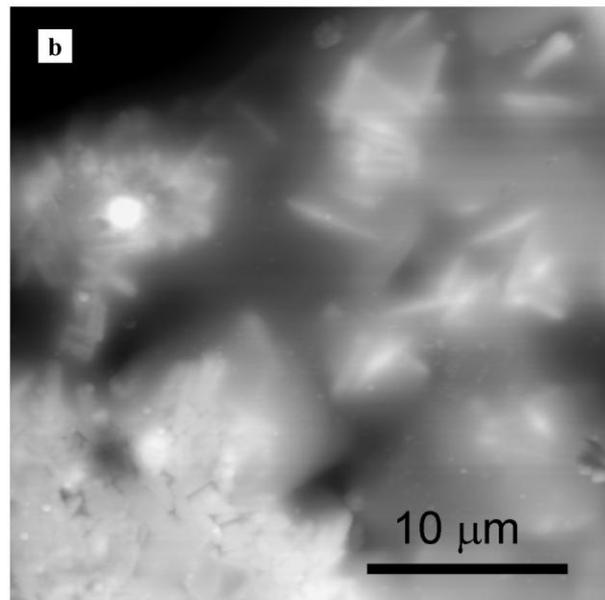


Figura 6 b

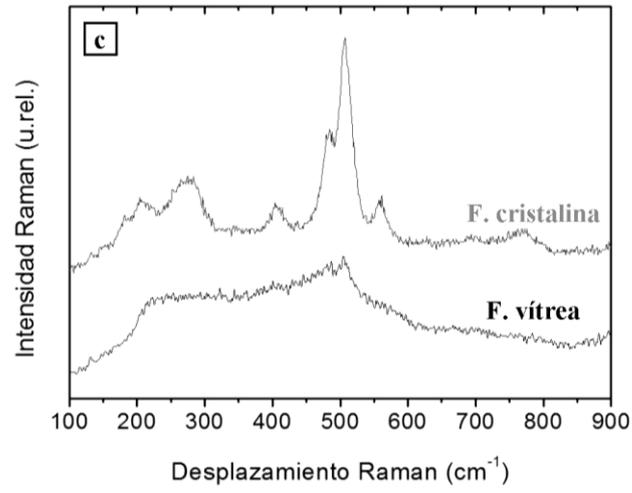


Figura 6 c

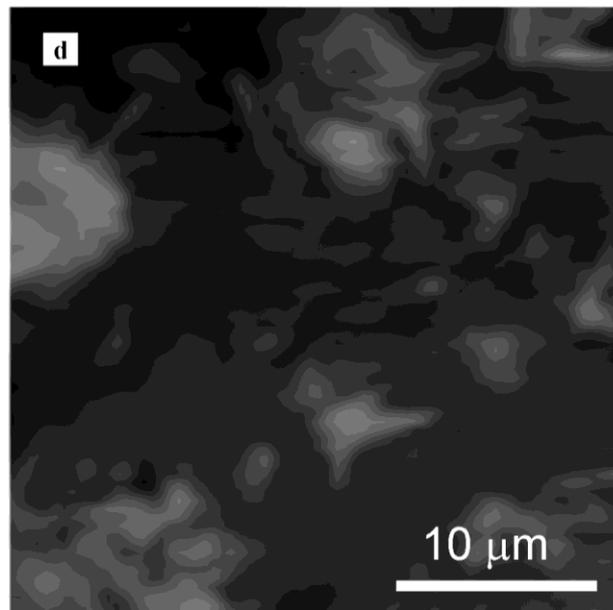


Figura 6 d



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131517

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.09.2011

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C03C8/04** (2006.01)  
**C04B41/89** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 0921105 A1 (ESMALTES S A ) 09/06/1999, párrafos [5-10, 19-20].	1-21
A	EP 0653161 A1 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD) 17/05/1995,página 3, línea 30 – página 6, línea 60; figuras 1 - 2.	1-21
A	ES 2331284 A1 (NANOBIOMATTERS S L) 28/12/2009, página 4, línea 3 - página 5, línea 56.	1-21
A	WO 2008152174 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION ET AL.) 18/12/2008, página 4, línea 20 – página 7, línea 2.	1-21
A	US 6410633 B1 (HIKATA HAJIME ET AL.) 25/06/2002, párrafos [10 - 23].	1-21

#### 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  
19.12.2012

Examinador  
M. García González

Página  
1/4

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

C03C, C04B

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, TXT, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.12.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-21	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-21	<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 0921105 A1 (ESMALTES S A)	09.06.1999
D02	EP 0653161 A1 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD)	17.05.1995

**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 combinación de formulaciones para un esmalte cerámico bactericida y su uso para obtener un material esmaltado. También es objeto de la invención el esmalte cerámico bactericida obtenido mediante esta combinación de formulaciones, así como el material esmaltado con dicho esmalte.

El documento D01 divulga un esmalte cerámico bactericida con la siguiente composición: 35-55% SiO<sub>2</sub>, 5-15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-10% CaO, 5-10% ZnO, 0-5% Na<sub>2</sub>O, 0-5% K<sub>2</sub>O, 0-10% Ba<sub>2</sub>O, 0-5% BaO, 2-10% CeO<sub>2</sub>, 0-5% ZrO<sub>2</sub>.

Este esmalte cerámico se prepara mediante fritado o mezclado de una composición dentro de los intervalos anteriores, la frita obtenida se moltura, se aplica sobre el soporte y se cuece en un horno. Se emplea para revestimiento de cerámica estructural (azulejos, baldosas,...), cerámica sanitaria (lavabos, bañeras,...) o cerámica ornamental. (ver párrafos 5-10, 19-20)

El documento D02 se refiere a una composición de un esmalte con propiedades bactericidas para aplicar sobre productos cerámicos formada por 55% SiO<sub>2</sub>, 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% CaO, 10% ZnO, 1% Na<sub>2</sub>O, 4% K<sub>2</sub>O, 10% ZrO<sub>2</sub> y un compuesto de Ag. Esta composición se aplica sobre un soporte con una capa previa de esmalte convencional y posteriormente se cuece en un horno para obtener un recubrimiento con propiedades bactericidas, o bien se mezcla con el esmalte convencional y se aplica sobre el soporte antes de ser introducido en el horno (ver página 3, línea 30 - página 6, línea 60 y figuras 1-2).

Ninguno de los documentos citados ni ninguna combinación relevante de los mismos divulga una combinación de formulaciones para un esmalte cerámico bactericida con una primera formulación que contiene un porcentaje equivalente de ZnO  $ZnO \leq 20\%$  en peso y una segunda formulación con un porcentaje equivalente de ZnO menor que la correspondiente a la primera, ni una utilización de dicha composición en la que la primera formulación se aplique como capa externa y la segunda formulación como capa interna sobre la superficie del material de forma que la capa externa tenga un espesor menor que la interna, tal y como se recoge en las reivindicaciones de la solicitud, con las ventajas asociadas de conseguir esmaltes cerámicos con propiedades bactericidas en un amplio intervalo de temperaturas y permitir mantener los efectos estéticos y de decoración de los productos cerámicos esmaltados.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-21 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP)