



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 285 932**

② Número de solicitud: 200600774

⑤ Int. Cl.:

B05D 5/06 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)

C04B 41/51 (2006.01)

C23C 24/00 (2006.01)

C09C 1/62 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **06.03.2006**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2007**

Fecha de la concesión: **24.09.2008**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.11.2008**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

⑰ Titular/es: **Fundación Centro Tecnológico Andaluz de la Piedra**
Ctra. Olula-Macael, Km. 1.7
04867 Macael, Almería, ES
Universidad de Almería

⑱ Inventor/es: **Fernández Barbero, Antonio**

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Tintado de superficies y efectos visuales mediante el uso de micro y nanopartículas metálicas.**

㉒ Resumen:

Tintado de superficies y efectos visuales mediante el uso de micro y nanopartículas metálicas.

Sistema de coloración de superficies mediante el empleo de soluciones de partículas nanoscópicas metálicas depositadas sobre la superficie del objeto a tintar. Al no suponer un recubrimiento completo de la superficie, como el que se da en depósitos moleculares, sino un depósito discreto de partículas, dejará pasar los detalles originales de la superficie. Este método presenta la ventaja de que el color se controla mediante la elección del tipo de partícula o mezcla de ellas y no únicamente mediante el control del espesor de la lámina depositada, en el caso de deposiciones moleculares. Los parámetros de control y diseño son: forma de las partículas, tamaño de las partículas, relación de aspecto de las mismas, naturaleza material de las partículas, concentración de partículas, relación de mezcla de las partículas.

ES 2 285 932 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Tintado de superficies y efectos visuales mediante el uso de micro y nanopartículas metálicas.

Sector de la técnica

El sector de aplicación es muy amplio. Cualquier sector industrial o empresarial que precise de recubrimientos superficiales para dar color, modificar el mismo y/o para inducir efectos visuales controlables mediante la iluminación externa. De modo directo, el sector de la piedra natural, artificial y conglomerados son candidatos a la utilización de estos métodos.

La invención que se presenta en esta solicitud se podría enlazar dentro de los siguientes campos:

- Nanotecnología, piedra natural, piedra artificial y aglomerados.
- Sistemas coloidales de partículas metálicas.
- Tintado de materiales pétreos.
- Tratamientos superficiales.

Estado de la técnica

La piedra natural, cuando se utiliza con fines ornamentales, debe todo su valor a sus propiedades estéticas. La piedra natural puede presentar infinidad de colores y patrones, pero algunos colores son extremadamente difíciles de encontrar, y esta escasez hace que los materiales con esta coloración sean muy caros (azul, rojo, violeta, negro, ...).

El tintado mediante técnicas tradicionales permite obtener cualquier color, pero hace que la piedra pierda su aspecto natural y por tanto su atractivo.

Las técnicas actuales disponibles para el tintado de piedra natural se basan en la aplicación de pigmentos sobre la superficie. Estos pigmentos pierden color, especialmente cuando se encuentran expuestos a radiación solar (uso exterior) y reaccionan con determinados agentes químicos. La manipulación y aplicación de estos productos comporta una serie de riesgos para la salud; ya que los pigmentos suelen ser sustancias tóxicas.

Ultimamente se están usando técnicas de electrodeposición por plasma para alterar el aspecto superficial de la piedra a partir de la formación de películas delgadas metálicas sobre la superficie de la piedra. Estas técnicas, en el actual estado de desarrollo, no permiten preservar el aspecto original de la piedra y, además, su implantación industrial es costosa.

La tecnología de recubrimientos metálicos es una Ciencia que implica la deposición de material conductor de un grosor de varios micrómetros sobre una superficie. La absorción selectiva de longitudes de onda se consigue controlando el espesor de la lámina metálica depositada, ya sea mediante técnicas de evaporación o por electrodeposición.

Descripción detallada de la invención

Con el desarrollo de la Nano-Ciencia, el concepto de coloración se ha transformado, apareciendo una generación de materiales con respuesta óptica selectiva. La utilización de micro y nanopartículas metálicas permite la elección de la tonalidad a través de una extinción selectiva de colores (longitudes de onda). Estos materiales pueden ser líquidos o sólidos y disponerse en tres o en dos dimensiones, formando superficies. El color o colores extinguidos por las partículas (por tanto el color resultante en una reflexión

será el de la luz de iluminación menos el eliminado) esta estrechamente relacionado con el tamaño de la partícula, su forma y relación de aspecto (si ésta no fuese esférica) y la distancia entre las partículas.

5 Cuando una misma partícula tiene dos distancias asociadas (por ejemplo un cilindro tiene la altura y la anchura) se extinguen dos longitudes de onda (colores) a la vez, si la iluminación es natural o parcialmente polarizada. Cuando la luz incidente está linealmente polarizada o domina una dirección de polarización frente a otra, al incidir ésta sobre la partícula metálica, provoca una resonancia en la dirección de polarización de la luz incidente si una de las dimensiones de la partícula coincide con esta y, por tanto, se absorberá el color asociado a aquella. Si la polarización es parcial o el alineamiento de una o de las varias dimensiones de la partícula no es completo, el resultado es un promedio de aportaciones.

20 El recubrimiento de superficies para cambios de coloración y obtención de efectos ornamentales conlleva la modificación de las propiedades naturales de la superficie, como son la rugosidad, veteado, ... La utilización de recubrimientos de superficies con nanopartículas metálicas permite diseñar el color de la superficie, respetar las apariencias originales de la misma, cambiar la coloración mediante cambios en las características de la luz de iluminación de la superficie (Polarización).

25 La idea es emplear soluciones de partículas micro y nanoscópicas metálicas depositadas sobre superficies para conseguir efectos de coloración. Al no suponer un recubrimiento completo de la superficie, como el que se da en depósitos moleculares, sino un depósito discreto de partículas, dejará pasar los detalles naturales de la superficie. Además, este método presenta la ventaja de que el color se controla mediante la elección del tipo de partícula o mezcla de ellas y no únicamente mediante el control del espesor de la lámina depositada, como es el caso de deposiciones moleculares. Los parámetros de control y diseño son: forma de las partículas, tamaño de las partículas, relación de aspecto de las mismas, naturaleza material de las partículas, concentración de partículas, relación de mezcla de las partículas.

45 i) Controlando las dimensiones de las partículas se puede seleccionar el color o colores que se desean eliminar y por tanto definir el color mediante los colores que permanecen (no extinguidos por las partículas).

50 ii) Realizando una mezcla de partículas de diferentes tamaños o relaciones de aspecto, se puede diseñar el color deseado. La estrategia de diseño de coloración consiste en partir de tres especies de partículas con tres tamaños diferentes asociados a los tres colores básicos, Rojo, Verde y Azul. Mezclando adecuadamente poblaciones de estas tres especies de partículas se puede diseñar cualquier color o tonalidad, al igual que se hace en la pantalla de un monitor o televisión (sistema RGB). Cualquier otra combinación o modificación en cuanto a características de las partículas u especies que intervienen en la mezcla para conseguir el color y efectos deseados, se entiende que se basa en la misma idea y por tanto debe ser protegida igualmente. Si los tamaños de las partículas son inferiores o superiores a aquellos que provocan una absorción (resonancia) en el espectro visible, y por tanto eliminan longitudes de onda en otros rangos del espectro electromagnético, como son el ultravioleta

leta o el infrarrojo, se entiende que se basa en la misma idea y por tanto debe ser protegido mediante esta patente.

iii) Combinando partículas que poseen a la vez diferentes dimensiones características (ejemplo de cilindros) y controlando la polarización de la luz incidente, se consiguen efectos de coloración. La respuesta óptica depende de la polarización de la luz incidente empleada, de modo que, mediante cambios de polarización o simplemente del ángulo de incidencia de la luz incidente (por ejemplo la luz natural a diferentes horas: amanecer, día y al atardecer), se consiguen diferentes efectos de coloración y brillo.

iv) La distancia interpartícula también es un parámetro de control del color, de modo que modificando esta distancia mediante la concentración de partículas utilizada, pueden cambiarse los efectos de coloración.

v) Estos mismos procedimientos pueden aplicarse a materiales compuestos: partículas de metal-polímero, metal-material inorgánico u orgánico de cualquier tipo, metal-semiconductor, ... al igual que puede usarse cualquier aditivo de estabilización y fijado o respuesta biológica, ..., sin que se modifique el objeto de protección de esta patente. Todos estos puntos pueden combinarse entre ellos para conseguir el efecto deseado. Igualmente, la mezcla de partículas puede realizarse con un número inferior o superior a tres especies al igual que combinando partículas de diferentes formas, tamaños y materiales metálicos.

Las ventajas de este método consisten en:

- *Respeto apariencia original*: La posibilidad de producir efectos de coloración mediante deposición de partículas, implica un depósito muy delgado, y no continuo, sino discreto de material, lo que permite respetar el aspecto y propiedades de la superficie original (beta natural y defectos en su caso. Cualquier característica visual de la superficie, previa al tratamiento es susceptible de ser respetada).
- *Durabilidad*: los metales empleados para la nanopartículas (oro, plata, platino, o cualquier aleación,..) son muy resistentes a ataques ambientales externos. No se afectan, por ejemplo, por oxidación o irradiación ultravioleta. Los productos actuales en el mercado se basan en coloraciones con pigmentos, en su mayoría basados en moléculas orgánicas que se degradan con el tiempo, la temperatura, la acción ultravioleta y los agentes químicos del entorno (atmosféricos o de otra naturaleza).
- *Aplicación*: Puede aplicarse a las superficies mediante deposición mecánica (pulverización), lo que hace de este método una técnica barata de implementar a la producción.
- *Barato de producir*: Las partículas metálicas son baratas de producir y por tanto el método es implementable a nivel industrial.
- *Coloración*: Permite diseñar la coloración de las superficies.

- *Efectos de coloración*: Permite cambiar el aspecto de las superficies tratadas, mediante cambios de la luz ambiental. El grado de polarización de la luz incidente modifica el color de la superficie.

- *Adherencia*: el tamaño de las partículas hace que se puedan incrustar en los poros de la superficie (en el caso se superficies pétreas es perfecto, pues estas presentan una alta rugosidad y presencia de poros de gran tamaño), fijándose muy firmemente a esta.

- *Compatibilidad*: Alternativamente puede recubrirse con resinas de protección y fijación o aplicarse las nanopartículas mezcladas con la misma resina, en un solo proceso industrial.

- *Bajos riesgos laborales y bajo impacto ambiental*: al contrario que los pigmentos tradicionales, el método de tinción basado en las nanopartículas metálicas presenta muy baja toxicidad en el proceso industrial de tinción. Este hecho reduce los riesgos laborales. Una vez finalizado el producto, este es a su vez no tóxico con lo que es muy seguro para uso doméstico y para su utilización en exteriores, sin que la acción de ningún tipo de meteoro pueda contaminar el medio ambiente, en el caso de extraerse parte del material depositado sobre la superficie tratada.

Descripción de las figuras

Figura 1: Se muestra la idea básica del método de tinción de la superficie, mediante la extinción selectiva por micro y nanopartículas. La luz incidente es reflejada por la superficie. Parte de esta luz es dispersada por las partículas, otra parte es absorbida y el resultado total es una extinción. La intensidad extinguida no se refleja. Al producirse una extinción selectiva, de modo que esta se produce más a unas longitudes de onda (colores) que a otras, la luz reflejada pierde estos colores. La longitud de onda (λ) a la que se produce la máxima extinción se controla mediante el tamaño y forma de las partículas, la naturaleza material de las mismas y finalmente de la concentración, pues el espectro de extinción depende a su vez de las distancia entre las partículas. En la Figura 1 se representa el espectro de dispersión, absorción y extinción para nanopartículas metálicas esféricas de plata con tamaño de 50 nm. El eje y representa la sección eficaz, función proporcional a la intensidad de la radiación, mientras que el eje x es la longitud de onda.

Figura 2: Cuando las partículas presentan varias dimensiones, se produce una resonancia y por tanto una absorción por dimensión. Esto se manifiesta si se ilumina con luz no polarizada o parcialmente polarizada (caso de la gráfica de la figura). Si se ilumina con luz polarizada en la dirección que coincide con alguna de las direcciones características de las partículas, solo se excita un modo y por tanto, solo aparecerá el pico correspondiente en la gráfica. De este modo, haciendo coincidir la polarización con la dirección, se puede elegir qué color que absorberá la partícula y por tanto, el color de la luz reflejada por la superficie. Las flechas indican la dirección de resonancia.

REIVINDICACIONES

1. Método de tintado y/o producción de efectos de visuales sobre superficies **caracterizado** por el uso de partículas micro y nanoscópicas metálicas depositadas sobre dicha superficie y donde el control del color y/o efectos visuales provocados por el depósito se realiza a través de los parámetros propios de las partículas, entre los que se comprenden los siguientes:

- Naturaleza material de las partículas (especie química)
- Forma de las partículas
- Tamaño de las partículas
- Relación de aspecto de las partículas
- Distancia entre partículas.

2. Método de tintado y/o producción de efectos visuales sobre superficies, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el efecto se consigue mediante la mezcla de distintas micro y nanopartículas metá-

licas con diferentes parámetros propios de modo que el efecto final se consigue como una mezcla de los efectos de cada uno de los tipos de partículas empleados.

3. Método de tintado y/o producción de efectos visuales sobre superficies, según reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho efecto se consigue mediante cambios de polarización de la luz o simplemente del ángulo de incidencia, sobre partículas con mas de una dirección característica, por ejemplo cilindros.

4. Método de tintado y/o producción de efectos visuales sobre superficies, según reivindicación 1, **caracterizado** porque las partículas utilizadas sean de naturaleza compuesta: metal-polímero, metal-semiconductor, ...

5. Método de producción de efectos sobre superficies, según reivindicación 1, donde se utilizan partículas que eliminan longitudes de onda en otros rangos del espectro electromagnético (por ejemplo el infrarrojo o el ultravioleta) y por tanto el efecto producido queda fuera del espectro visible.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DIBUJOS

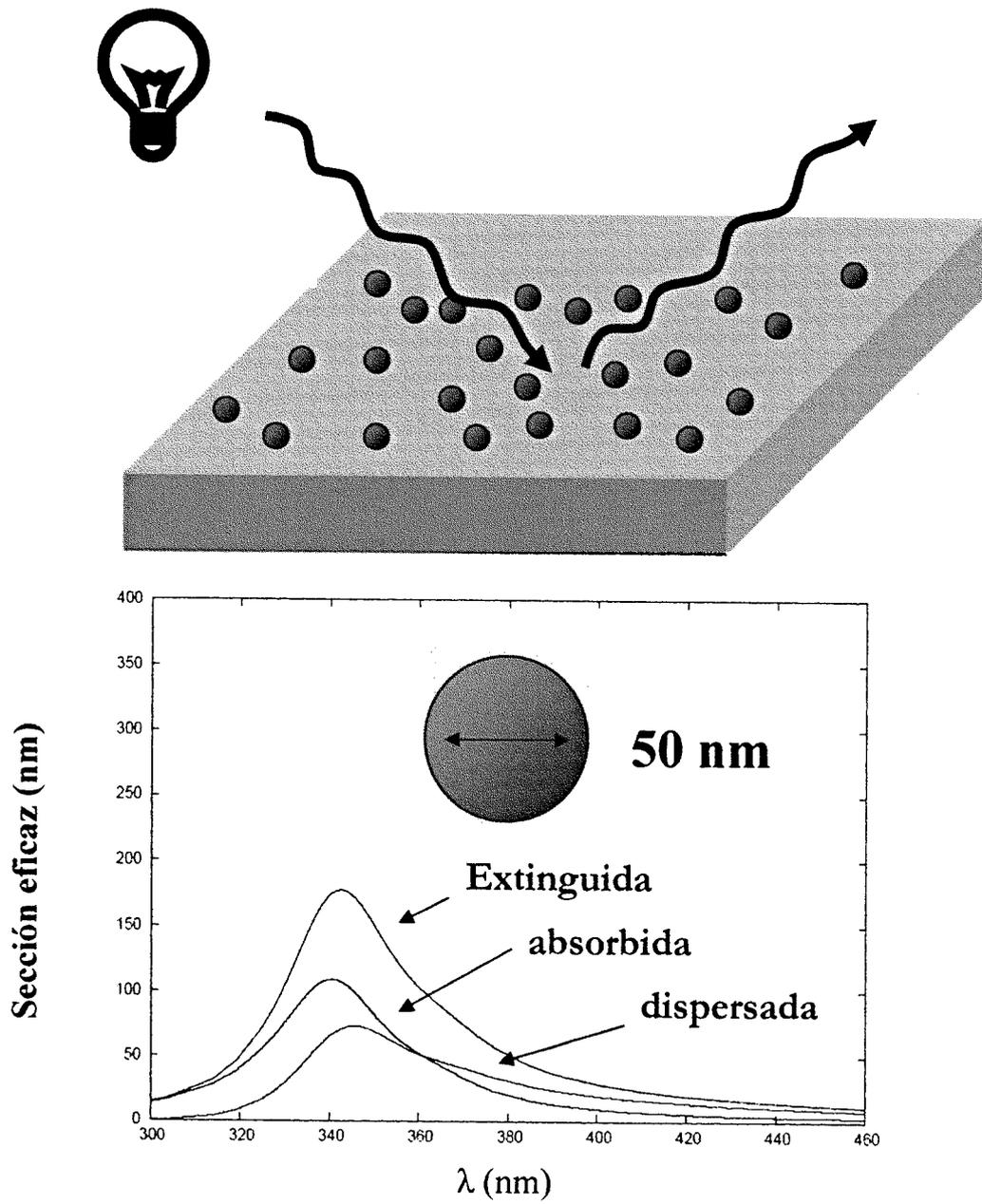


FIGURA 1

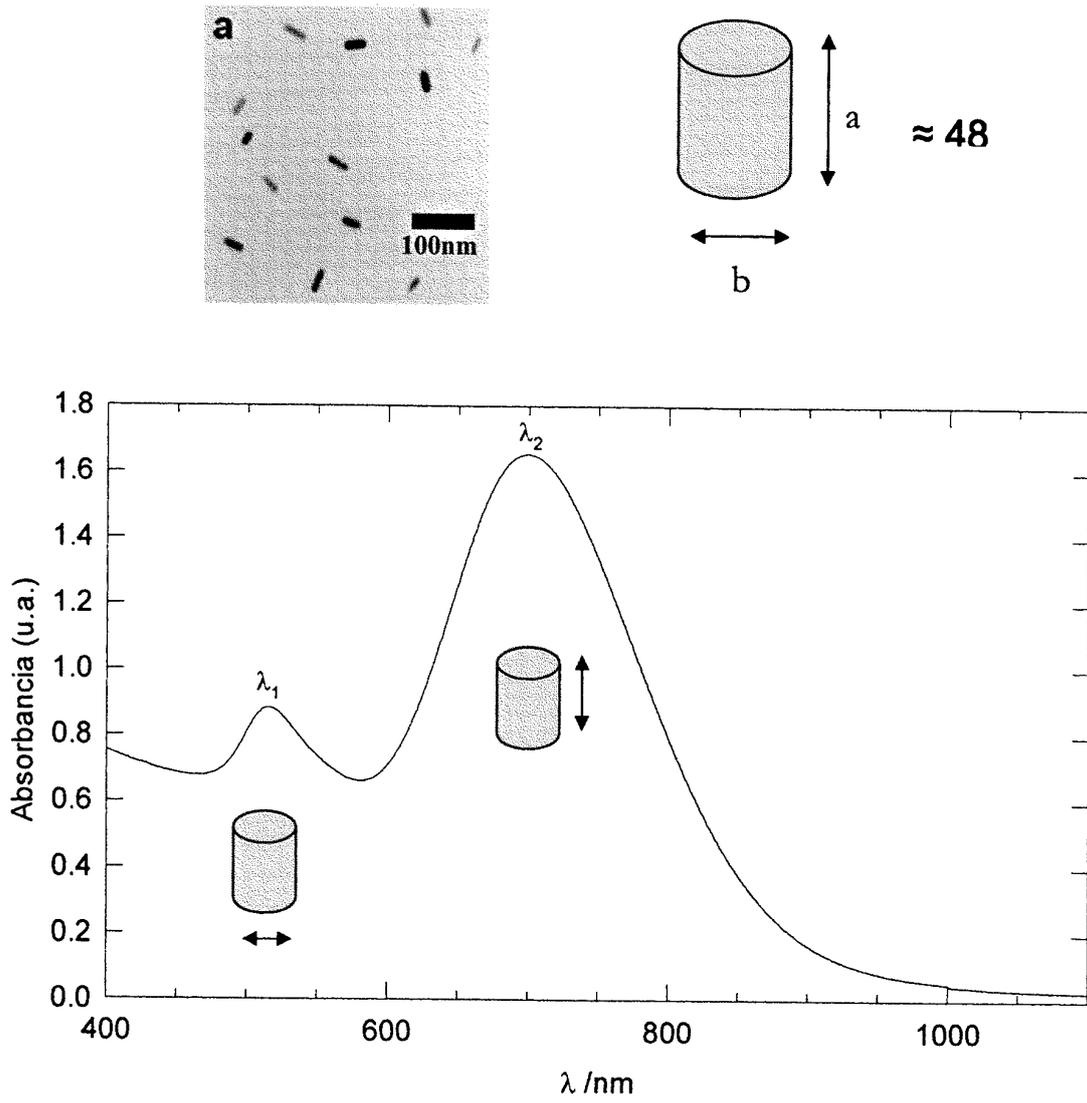


FIGURA 2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 285 932

② Nº de solicitud: 200600774

③ Fecha de presentación de la solicitud: **06.03.2006**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| X | LIZ-MARZAN L.M. "Nanometals: formation and color". Materials Today, feb-2004, Vol 7, número 2, páginas 26-31, ISSN 1369-7021. | 1-5 |
| X | ES 2222348 T3 (JOHNSON MATTHEY PLC) 01.02.2005, páginas 5-6. | 1-5 |
| X | EP 1621574 A1 (FIAT RICERCHE) 01.02.2006, páginas 2-4. | 1-5 |
| X | MOCK et al. "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles". Journal of Chemical Physics 2002, Vol 116, número 15, página 6755, ISSN 0002-7863. | 1-5 |
| X | LINK et al. "Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals". International reviews in physical chemistry, 2000, Vol 19, número 3, páginas 409-453, ISSN 0144-235X. | 1-5 |

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

25.10.2007

Examinador

A. Colomer Nieves

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B05D 5/06 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)

C04B 41/51 (2006.01)

C23C 24/00 (2006.01)

C09C 1/62 (2006.01)