

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2010.08.26</b>	(73) Titular(es): <b>DOMINÓ - INDÚSTRIAS CERÂMICAS, S.A.</b> <b>ZONA INDUSTRIAL DE CONDEIXA-A-NOVA</b> <b>3150-194 CONDEIXA-A-NOVA</b>	<b>PT</b>
(30) Prioridade(s):		
(43) Data de publicação do pedido: <b>2012.02.27</b>	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: /	<b>BRUNO MIGUEL MAGALHÃES JARRAIS</b> <b>JOSÉ FERNANDO OLIVEIRA DA SILVA</b> <b>COSME NEVES RESENDE DE MOURA</b>	<b>PT</b> <b>PT</b> <b>PT</b>
	(74) Mandatário: <b>MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA</b> <b>RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA</b>	<b>PT</b>

(54) Epígrafe: **CAMADA DE SÍLICA COM LIBERTAÇÃO LENTA DE FRAGRÂNCIA, TELHA CERÂMICA E RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO**

(57) Resumo:

FRAGRÂNCIA DE LIBERAÇÃO LENTA COMPREENDENDO CAMADA MATRIZ DE SÍLICA POROSA (2A) E CASCAS OCAS DE SÍLICA (2B) COVALENTEMENTE LIGADOS À MATRIZ DE SÍLICA POROSA (2A), TAMBÉM RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO QUE COMPREENDE UMA FORMULAÇÃO DE REVESTIMENTO COM SOL-GEL E COZIMENTO, EM QUE A DITA FORMULAÇÃO COMPREENDE ALCÓXIDO DE SILÍCIO, POLÍMERO SOLÚVEL EM ÁGUA, CASCAS OCAS DE SÍLICA, UM CATALISADOR BÁSICO. ALÉM DISSO, UMA TELHA DE FRAGRÂNCIA DE LIBERAÇÃO LENTA DE CERÂMICA COMPREENDENDO A REFERIDA CAMADA, COMPOSTO POR UM CORPO DE CERÂMICA (1A) E UMA CAMADA DE ESMALTE (1B), COVALENTEMENTE LIGADA À CAMADA DE FRAGRÂNCIA DE LIBERAÇÃO LENTA. A CAMADA DE FRAGRÂNCIA DE LIBERAÇÃO LENTA COMPREENDE FRAGRÂNCIA ADSORVIDA E, PORTANTO, É ÚTIL PARA A ENTREGA DE PERFUMES OU AROMAS.

## D E S C R I Ç Ã O

### "CAMADA DE SÍLICA COM LIBERTAÇÃO LENTA DE FRAGRÂNCIA, TELHA CERÂMICA E RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO"

#### **Campo Técnico da Invenção**

A presente invenção relaciona-se com uma camada à base de sílica de azulejos com fragrância de liberação lenta, cerâmica e respectivo processo de produção.

#### **Sumário**

A presente invenção descreve uma camada de fragrância de liberação lenta (2) compreendendo uma matriz de sílica porosa (2A) e cascas ocas de sílica (2B) covalentemente ligados à matriz de sílica porosa (2A).

Numa representação preferencial, as cascas ocas de sílica (2B) têm um diâmetro entre 0,65 - 2,0 mm e uma área de superfície específica entre 300 - 500 m<sup>2</sup> / g.

Numa representação preferencial, a matriz de sílica porosa (2A) tem porosidade entre 30-70%.

Numa representação preferencial, a camada de espessura (2) é entre 10 - 50 µm.

A presente invenção também descreve um processo de produção de uma camada de fragrância de liberação lenta (2) compreendendo uma formulação de revestimento com sol-gel e disparando, disse revestimento, em que a dita formulação compreende alcóxido de silício, polímero solúvel em água, cascas ocas de sílica, um catalisador básico.

Numa representação preferencial, a formulação compreende ainda etileno glicol.

Numa representação preferencial, o alcóxido de silício é seleccionado a partir de tetraetilortosilicato (TEOS), ou tetrametilortosilicato (TMOS), ou suas misturas.

Numa representação preferencial, o catalisador básico é seleccionado a partir de hidróxido de amónia, ou trietanolamina, ou suas misturas.

Numa representação preferencial, o polímero solúvel em água é seleccionado a partir de álcool de polivinilo (PVA), poliacrilamida ou ácido poliacrílico, ou suas misturas.

Numa representação preferencial, a formulação é obtida por uma primeira parte, que é obtido por: utilizando 25 mL de uma solução aquosa de PVA com uma concentração de 5 - 15% em peso, de preferência M ~ 30000-70000, misturando com 50 - 150 mg de cascas ocas de sílica, mexendo, de preferência sonoramente por 1 hora, 3 vezes dentro de cada 7 horas de agitação, até 21 horas; e por uma segunda parte, que é obtido por: usando 30-40 mL de uma solução aquosa de alcóxido de silício, de preferência 3-6 mL de alcóxido de silício em 18-36 mL de água, misturando 1-4 mL de catalisador básico, mexendo por um período de tempo; e misturando e mexendo as primeiras e segundas partes, onde todos os referidos montantes são escaláveis à quantidade final de formulação necessária.

Numa representação preferencial, o cozimento do revestimento é de 480-650 ° C e até três horas.

A presente invenção também descreve uma telha de fragrância de liberação lenta de cerâmica (1) compreendendo, como uma camada externa, qualquer camada de fragrância de liberação lenta (2) do acima descrito, no qual a fragrância de liberação lenta de camada (2) é covalentemente ligada à telha de cerâmica (1).

Numa representação preferencial, a telha de cerâmica (1) compreende um corpo de cerâmica (1A) e uma camada de esmalte (1B), e no qual a camada de fragrância de liberação lenta (2) é covalentemente ligada à camada de esmalte (1B).

Numa representação preferencial, a fragrância de liberação lenta da telha cerâmica (1) compreende ainda fragrância adsorvida na camada de liberação lenta da referida fragrância (2).

### **Antecedentes da Invenção**

Um dos objectivos é genericamente para fornecer fragrância ou aroma, de liberação lenta de cerâmica que lhes permite liberar fragrâncias por grandes períodos de tempo.

No campo das tecnologias de liberação lenta, é preciso primeiro distinguir entre as tecnologias que utilizam as soluções dentro de um equipamento ou sistema, geralmente um difusor, que promove a evaporação da fragrância contendo solução através de aquecimento, e todas as outras tecnologias que não usam aquecimento, mas sim o aprisionamento físico.

É sobre esta última tecnologia que o estado da técnica aqui descrita se concentrará, dado que a presente invenção baseia-se também no mesmo fenómeno. Produtos que tenham a capacidade de libertar substâncias progressivamente ao longo do tempo ganharam importância enorme no últimos anos, nas áreas de medicina, agricultura e fragrância. Com o impulso na investigação centrada em materiais com micro e nanoestruturas, muitos novos produtos foram criados. Patentes WO 2010/053337, WO 2009/077732, WO 2008/149320, WO2002/066010, WO 2001/010414, e assim por diante, referem-se a sistemas de partículas que podem entregar drogas ou moléculas bioativas progressivamente. Patentes WO 2008/076538, WO 2007/025462, WO 2007/024753, WO 2007/022732, WO 2004/004453, e assim por diante, referem-se a sistemas de distribuição de fertilizantes, principalmente constituída por materiais poliméricos com um componente preso para ser entregue ao solo.

Como para entrega de fragrância, patentes WO 2007/022168, WO 2005/018795, WO 2004/067584, WO 2004/034819, WO 2001/062311, WO 1999/008721, WO 1998/023149, WO 2009/108051, WO 2003/076175, WO 2004/098555, e similares, descrever os diferentes tipos de sistemas de entrega, ou seja, sistemas de partículas, como microesferas orgânicas encapsuladas com fragrâncias, de várias camadas de filmes poliméricos, garrafas poliméricas, aglomerações porosa, e assim por diante. A base sobre a captação e liberação lenta nestes sistemas são as forças de capilaridade entre as matrizes porosas que constituem estes sistemas e a solução líquida / contendo a fragrância.

A presente invenção soluciona os problemas desses documentos, proporcionando um meio mais duradouros e / ou

alternativas para proporcionar a liberação lenta de fragrância.

### **Descrição geral da Invenção**

A presente invenção refere-se a uma telha de cerâmica com liberação lenta de fragrância e respectivo processo de produção.

Esta invenção refere-se a telhas cerâmicas multi-recozidas com propriedades de liberação lenta de fragrância e seu método de produção. As telhas cerâmicas multi-recozidas com aroma de liberação lenta aqui descritas têm uma composição específica da camada na sua superfície externa que lhes permite libertar fragrâncias por largos períodos de tempo.

Como tal, o que é descrito na presente invenção é uma telha de cerâmica multi-recozida tendo na sua superfície exterior, uma matriz de sílica porosa, que por sua vez, incorporou cascas ocas de sílica e o método para a produção contínua desses telhas cerâmicas que compõem o ciclo de produção, começando com a preparação de matérias-primas, seguido por via húmida e secagem por spray, prensagem e secagem do corpo verde, cozendo com vidros (simples ou duplo), e tratamento térmico adicional.

A presente invenção descreve telhas de cerâmica multi-recozidas com propriedades de liberação lenta de fragrância que devem ser usadas em ambientes fechados, proporcionando uma atmosfera agradável e odor durante longos períodos de tempo. A fragrância em si é incorporada para as telhas de cerâmica, simplesmente por pulverização e/ou limpeza da sua superfície externa com qualquer solução perfumada, que pode

ser uma solução fragrância específica ou um produto de limpeza perfumado disponíveis comercialmente.

A presente invenção também se relaciona com a fabricação contínua de dupla ou tripla cerâmica cozida tendo estas fragrância propriedades de liberação lenta, ou seja, a composição da camada específica sobre a sua superfície externa que lhes permite libertar fragrâncias durante grandes períodos de tempo.

O produto telha cerâmica descrito nesta invenção é uma telha cerâmica dupla ou triplamente cozida com propriedades de liberação lenta de fragrâncias. A telha cerâmica é composta de corpo, vidro, e uma camada externa compósita. Na Figura 1, é retratado o corpo e vidros (1) e a camada de compósito (2).

A Figura 2 mostra a telha cerâmica muti-recozida com fragrância de liberação lenta em esquema de secção transversal com os seguintes elementos: (1A) corpo de cerâmica, (1B) esmalte, (2A) matriz de sílica e (2B) cascas ocas de sílica. O corpo cerâmico é composto, principalmente de argila, feldspato, areia, carbonatos e caulins. A natureza do revestimento esmalte é essencialmente vítreo, embora em muitos casos a estrutura de esmalte contém elementos cristalinos. O esmalte, assim como o corpo de cerâmica, é composto de uma série de matérias-primas inorgânicas. O componente principal é vidrado sílica (vidro antigo), bem como outros elementos que actuam como fundentes (álcalis, terrosos, zinco, boro, etc.), opacificantes (zircónio, titânio, etc.), e como agentes de coloração (de ferro, crómio, manganês, cobalto, etc.) Uma grande variedade de esmaltes são formulados, dependendo do

tipo de produto, temperatura de queima, e os efeitos desejados e as propriedades do produto acabado. As cascas ocas de sílica estão disponíveis comercialmente a partir de um número de fornecedores e a sua existência é conhecida da pessoa qualificada. A forma pode variar de tal forma que a representação circular ou esférica nos desenhos é meramente para fins ilustrativos. O perito irá reconhecer que uma descrição completa da casca não é necessária, enquanto uma porção significativa do espaço vazio é preservada durante a fabricação da camada à base de sílica.

A camada externa é composta por uma matriz de sílica porosa [Figura 2], de preferência com uma faixa de espessura de 10 - 50 mm, e uma porosidade de forma independente, preferível de 30-70%. Dentro dessa matriz porosa, existem cascas de sílica oca com uma faixa de diâmetro preferível entre 0,65 - 2,0  $\mu\text{m}$  e uma superfície de forma independente preferível específica de 300 - 500  $\text{m}^2 / \text{g}$ . Estes parâmetros são faixas preferenciais e da pessoa qualificada será facilmente capaz de encontrar outros valores que ainda representam a invenção na medida em que a espessura e porosidade da camada de permitir a fragrância suficiente para passá-lo, e como o número e dimensão das conchas permitir fragrância suficiente para ser acumulado.

Essas cascas de sílica são covalentemente ligadas à matriz de sílica porosa, que por sua vez, é preferencialmente covalentemente ligada ao seu substrato, de preferência uma telha de cerâmica, de preferência um azulejo de cerâmica, tanto por meio de ligações Si-O-Si. O resultado da matriz de área específica elevada, juntamente com a porosidade inerente das cascas ocas de sílica, será responsável pela

grande capacidade de adsorção das moléculas de fragrância, e, conseqüentemente, para sua liberação lenta no tempo.

O processo de fabricação da representação preferencial de uma telha cerâmica multi-recozida com lenta libertação consiste numa série de etapas sucessivas, que podem ser resumidas da seguinte forma: a preparação de matérias-primas, moagem e secagem por spray, prensagem e secagem do corpo verde, recozendo com vidros (simples ou duplo), e tratamento térmico adicional. O produto a ser obtido é vidrado, seja de tipo recozido simples, duplo ou triplo envolvido, antes de uma etapa adicional de tratamento térmico, onde a camada externa composta é produzida e aplicada. Como será facilmente compreendido pela pessoa qualificada, esta camada pode ser aplicada em diferentes substratos, além de um azulejo de cerâmica, de tal forma que uma das seguintes etapas, a etapa de tratamento adicional de calor, onde a camada externa composta é produzida e aplicada, pode na verdade, ser usado de forma independente das outras etapas anteriores.

O processo começa seleccionando as matérias-primas necessárias para a composição, que são principalmente argilas, feldspatos, areias, carbonatos e caulins. As matérias-primas são geralmente utilizadas como determinado ou após algum tratamento menor. Como estão envolvidas matérias-primas naturais, uma homogeneização preliminar é necessária na maioria dos casos para garantir características consistentes.

Depois de uma primeira mistura dos componentes do corpo, a mistura húmida é moída (contínuo ou descontínuo em moinhos de bolas). No material fresado todas as partículas

resultantes são menores do que 200 micrómetros. As matérias-primas podem ser total ou parcialmente alimentadas nos moinhos de bolas. Parte da água contida na suspensão resultante é removida por secagem por spray para obter um produto com a humidade necessária para a etapa do processo seguinte. Neste processo de secagem, as gotas finas de suspensão pulverizada entram em contacto com o ar quente para produzir um sólido com baixo teor de água. O processo de secagem reduz o teor de água para 0,045-0,080 kg de água / kg a seco. A operação de secagem é a seguinte (Figura 4). O deslizamento dos tanques de moagem da instalação de armazenamento, com um teor de sólidos de 60-70% e viscosidade adequada (em torno de 1000 cp), é alimentado no secador por bombas recíprocas. O deslizamento é pulverizado como uma névoa fina, que seca ao entrar em contacto com o fluxo de gás quente. Os gases vêm de um queimador de gás convencional com ar natural ou são gases de escape de uma turbina de co-geração. O granulado, com teor de humidade entre 5,0% e 8,0%, é descarregada numa esteira rolante e transportado para os silos para posterior prensagem. O fluxo de gases utilizados para secar a escorregar e produzir o pó esgota-se através do topo do secador em spray.

A enformação ocorre mecanicamente comprimindo a pasta (com teor de humidade 5,0-8,0%) no molde com prensas hidráulicas. Na prensagem, o óleo hidráulico do sistema de pressão conduz os pós para o leito em pó no molde. Após a enformação, o corpo da telha é seca para reduzir o teor de humidade (<0,5%) para níveis baixos de forma adequada para o estágio de vitrificação. Nos secadores, o calor é transferido por convecção de gases quentes na superfície da telha, e também um pouco por radiação destes gases e das

paredes secador para a superfície da telha. Portanto, durante a secagem de corpos cerâmicos, um deslocamento simultâneo e consecutivo da água ocorre através do sólido húmido e do gás. O ar utilizado deve ser suficientemente seco e quente, porque não serve apenas para remover a água do sólido, mas também para fornecer energia na forma de calor para evaporar a água. Os corpos são secos em secadores verticais ou horizontais. Após a modelagem, os corpos são colocados no secador onde enfrentam uma contracorrente de gás quente. Os gases quentes provenientes de um queimador de gás natural ou da pilha de arrefecimento do forno. O principal mecanismo de transferência de calor entre o ar e os corpos é de convecção. Nos secadores verticais, as peças são alimentados em cestas consistindo de várias superfícies de rolos. Os grupos de cestas movem-se para cima através do secador, onde eles entram em contacto com os gases quentes. A temperatura neste tipo de secador é normalmente inferior a 200 ° C e os ciclos de secagem variam entre 35-50 minutos. Os secadores horizontais são concebidos como os fornos de rolos. Os itens são alimentados em superfícies diferentes para dentro do secador, e transmitidos horizontalmente sobre os cilindros. Queimadores localizados nas laterais do forno produzir a contracorrente de ar quente de secagem. A temperatura máxima neste tipo de instalações é geralmente maior do que os secadores verticais (em torno de 350°C) e os ciclos de secagem são mais curtos, entre 15 e 25 minutos.

A vitrificação envolve a aplicação de uma ou mais camadas de verniz com uma espessura total de 75-500 micrómetros na superfície da telha apropriada por diferentes métodos. A vitrificação é feita para fornecer ao produto recozido uma

série de propriedades técnicas e estéticas, como impermeabilidade, facilidade de limpeza, brilho, cor, textura de superfície e resistência química e mecânica. A natureza do revestimento vidrado resultante é essencialmente vítreo, embora em muitos casos a estrutura de esmalte contenha elementos cristalinos. O esmalte, assim como o corpo de cerâmica, é composto de uma série de matérias-primas inorgânicas. O componente principal é vidrado de sílica (vidro antigo), bem como outros elementos que actuam como fundentes (álcalis, terrosos, zinco, boro, etc.), opacificantes (zircónio, titânio, etc.), e como agentes de coloração (de ferro, crómio, manganês, cobalto, etc.). Uma grande variedade de esmaltes são formulados, dependendo do tipo de produto, temperatura de queima, e os efeitos desejados e as propriedades do produto acabado. Neste processo, matérias-primas de natureza vítrea (fritas) são utilizadas. Estes são preparados a partir dos mesmos materiais cristalinos que já foram submetidos a tratamento térmico a alta temperatura. No processo de preparação da vitrificação, as fritas e os aditivos são moídos em moinhos de bolas de alumina, até uma predefinição de rejeição seja obtida. As condições da suspensão aquosa são então ajustadas. As características da suspensão dependerão do método de aplicação a ser utilizado. Telha cerâmica vitrificada é feita de forma contínua, por vitrificação em cascata ou pulverização, serigrafia ou rolo e tecnologia de impressão por jacto de tinta.

Na operação de queima, as peças são submetidas a um ciclo térmico durante o qual uma série de reacções ocorrem na peça, gerando mudanças na microestrutura e fornecendo as propriedades finais desejadas. Materiais cerâmicos podem sofrer um, dois ou mais recozimentos e são feitos em fornos

de uma única plataforma de roletes. Uma etapa adicional de secagem após a vitrificação ocorre pouco antes de o material ser colocado no forno, para reduzir o teor de humidade da telha de água a menos de 0,1%. Nos fornos de uma única plataforma de rolo, as telhas passam sobre os rolos e o calor necessário para o recozimento é fornecido por gás natural e os queimadores são instalados nas laterais do forno. O ciclo térmico deve ser adaptado de acordo com a telha a ser feita. Os ciclos podem ser inferiores a 40 minutos, mas para tamanhos grandes, podem ser usados pelo menos 80 minutos. As temperaturas podem subir até 1200°C.

O estágio de tratamento adicional de calor, onde a camada externa composta é produzida e aplicada, compreende um revestimento de pulverização de uma formulação de sol-gel contendo pelo menos um alcóxido de silício, tais como tetraetilortosilicato (TEOS), tetrametilortosilicato (TMOS) e similares, um polímero solúvel em água, como o álcool de polivinilo (PVA), poliacrilamida ou ácido poliacrílico e similares, opcionalmente, etileno glicol, e cascas de sílica oca e um catalisador básico, como o hidróxido de amónio, trietanolamina e similares, na superfície externa das telhas. A mistura é preparada como descrito a seguir (quantidades são escaláveis e será usado aqui como um exemplo).

Em 25 mL de uma solução aquosa de PVA (M ~ 3-70000), com uma concentração em peso de 5 - 15%, é adicionado 50-150 mg de cascas ocas de sílica e preferencialmente esta mistura é agitada até 21 horas, sendo sonicado com um banho ultrasónico (50/60 Hz, 200 W) durante 1 hora, 3 vezes em cada 7 horas de agitação.

Depois, em 30-40 mL de uma solução aquosa do alcóxido de silício (de preferência 3-6 mL do alcóxido de silício em 18-36 mL de água) é adicionado 1-4 mL de catalisador básico, e essa mistura é permitida agitada de preferência até 30 minutos.

Então, a primeira mistura é adicionada à segunda e a mistura final é agitada de preferência até 1 hora.

Os azulejos de cerâmica são conduzidos através de rolos [Figura 6, (3)] e revestidos de preferência pulverizados, preferencialmente com etanol através de um bocal de ar comprimido (4) e são limpos com um aparelho de limpeza (5) e secos com ar comprimido (6). A mistura anteriormente descrita é então aplicada preferencialmente através de uma série de bicos de ar comprimido (7), a uma distância de preferência pelo menos 50 centímetros e com uma pressão de ar de preferência máxima de 8 bar. As telhas de cerâmica em seguida dirigem-se ao forno (8) e passam por uma fase de segundo recozimento numa faixa de temperatura de preferência 480-650°C, de preferência até três horas. O perito irá facilmente concluir que uma temperatura tão alta irá vitrificar a camada e impedir a necessária estrutura porosa, enquanto uma temperatura demasiado baixa não irá curar a formulação para a camada desejada. Caso contrário, as temperaturas de recozimento e os tempos estão ligados (inversamente) como são conhecidos no estado da técnica, as vezes mais longos são necessários para temperaturas mais baixas, a fim de alcançar o resultado desejado.

Os produtos resultantes consistem em obter telha cerâmica

com propriedades de liberação lenta de fragrância com recozimentos duplos ou triplos.

Como ficará claro para a pessoa qualificada, em alternativa azulejos de cerâmica não-vitrificados podem ser usados, ou mesmo como alternativa a outros substratos. A adição de etileno glicol é benéfico para a estabilidade da mistura no manuseio e aplicação.

A introdução de cascas de sílica oca é não só útil para contendo perfumes, mas também proporcionar resistência e facilitar a formação uniforme do filme poroso.

#### **Breve Descrição das Figuras**

As figuras fornecidas apresentam realizações preferenciais para ilustrar a descrição e não devem ser vistas como uma limitação do âmbito da invenção.

**Figura 1:** Representação esquemática de uma realização preferencial de uma telha cerâmica multi-recozida com lenta libertação de fragrâncias onde:

- (1) representa o corpo e vitrificação da telha cerâmica; e
- (2) representa a camada externa composta.

**Figura 2:** Representação esquemática de um corte transversal de uma realização preferencial de uma telha cerâmica multi-recozida com lenta libertação de fragrâncias onde:

- (1A) representa o corpo da telha cerâmica;
- (1B) representa o esmalte da cerâmica;
- (2A) representa uma matriz de sílica; e
- (2B) representa uma casca de sílica oca.

**Figura 3:** Representação esquemática das temperaturas do ciclo de recozimentos, mostrando as fases de pré-aquecimento e refrigeração.

**Figura 4:** Representação esquemática de uma representação preferencial para o tratamento térmico adicional e aplicação de camada externa composta, onde:

- (3) representa rolos,
- (4) representa um bico de ar comprimido,
- (5) representa material de limpeza;
- (6) representa o ar comprimido;
- (7) representa bocais de ar comprimido para aplicação mistura; e
- (8) representa um forno.

As reivindicações que se seguem estabelecem representações preferenciais da invenção.

Lisboa, 30 de Setembro de 2011

## R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1. Fragrância de liberação lenta de camada (2) caracterizado por compreender uma matriz de sílica porosa (2A) e cascas ocas de sílica (2B) covalentemente ligadas à matriz de sílica porosa (2A).
2. Camada de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por as cascas ocas de sílica (2B) apresentarem um diâmetro entre 0,65 - 2,0  $\mu\text{m}$  e uma área de superfície específica entre 300 - 500  $\text{m}^2 / \text{g}$ .
3. Camada de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizada por a matriz de sílica porosa (2A) apresentar porosidade entre 30-70%.
4. Camada de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizada por a espessura da camada (2) se apresentar entre 10 - 50  $\mu\text{m}$ .
5. Processo de produção da camada de liberação lenta da fragrância compreender uma formulação de revestimento com sol-gel e recozimento, caracterizado por a sua formulação compreender:
  - Alcóxido de silício,
  - Polímero solúvel em água,
  - Cascas de sílica oca,
  - Um catalisador básico.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a formulação compreender etileno glicol.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5-6, caracterizado por o alcóxido de silício ser seleccionado a partir de tetraetilortosilicato (TEOS), ou tetrametilortosilicato (TMOS), ou suas misturas.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5-7, caracterizado por o catalisador básico ser seleccionado a partir de hidróxido de amónio ou trietanolamina, ou suas misturas.
9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5-8, caracterizado por o polímero solúvel em água ser seleccionado a partir de álcool de polivinila (PVA), poliacrilamida ou ácido poliacrílico, ou suas misturas.
10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5-9, caracterizado por a formulação ser obtida por uma primeira parte em que é obtido através de:
  - Utilizando 25 mL de uma solução aquosa de PVA com uma concentração em peso de 5 - 15%, de preferência M ~ 30000-70000;
  - Mistura com 50 - 150 mg de cascas de sílica ocas;
  - Agitando, de preferência sonoramente por 1 hora, 3 vezes dentro de cada 7 horas de agitação, até 21 horas;e por uma segunda parte, que é obtido através de:
  - Com 30 - 40 mL de uma solução aquosa de alcóxido de silício, de preferência 3-6 mL de alcóxido de silício em 18-36 mL de água;
  - Mistura 1-4 mL de catalisador básico;
  - Agitação por um período de tempo;e, misturando e mexendo a primeira e segunda partes, onde todos os referidos montantes podem se adaptar à quantidade final de formulação necessária.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5-10, caracterizado por o recozimento do revestimento ser efectuado a 480-650°C e até três horas.
12. Camada de liberação lenta da fragrância (2) caracterizado por ser obtida pelo processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5-11.
13. Telha cerâmica com liberação lenta de fragrância (1) caracterizado por compreender a camada de fragrância de liberação lenta (2) como uma camada externa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 - 4 e 12, onde a camada de fragrância de liberação lenta (2) é covalentemente ligada à telha cerâmica (1).
14. Telha cerâmica com liberação lenta de fragrância (1) de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por compreender um corpo de cerâmica (1A) e uma camada de esmalte (1B), e no qual a camada de liberação lenta de fragrância (2) é covalentemente vinculada à camada de esmalte (1B).
15. Telha cerâmica com liberação lenta de fragrância (1) de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por compreender fragrância adsorvida na referida camada de liberação lenta de fragrância (2).

Lisboa, 30 de Setembro de 2011

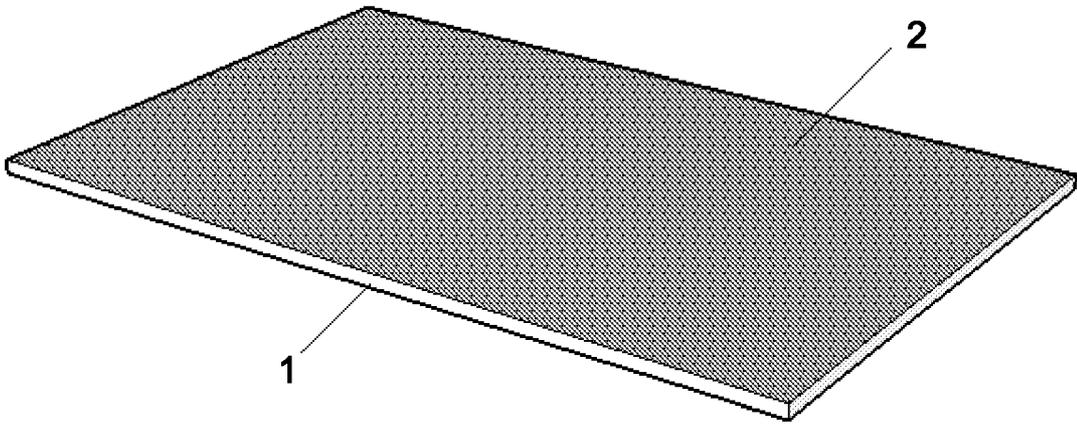


Fig. 1

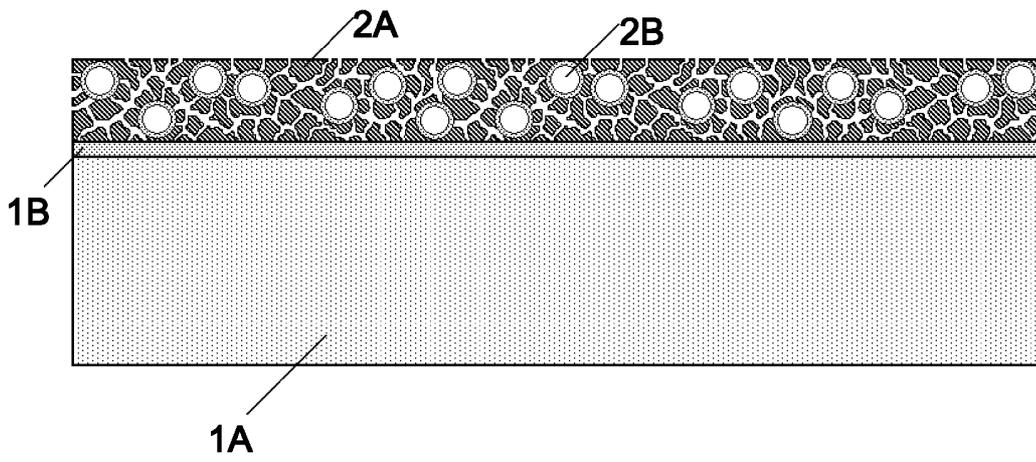


Fig. 2

Fig. 3

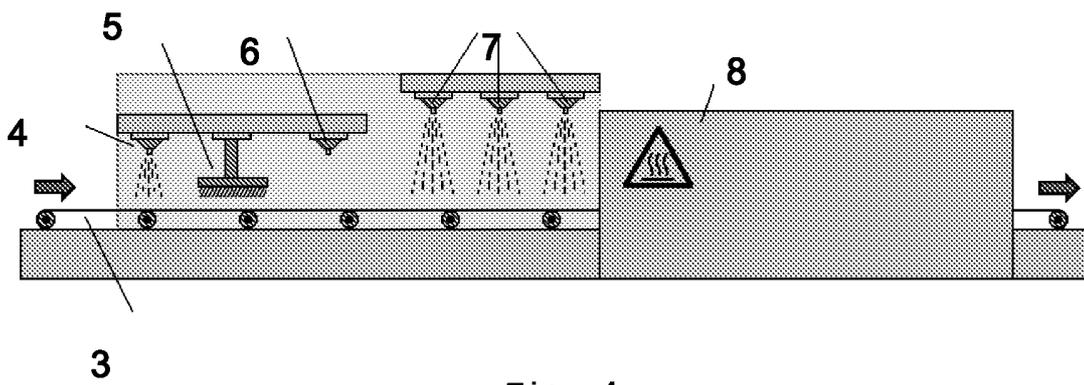
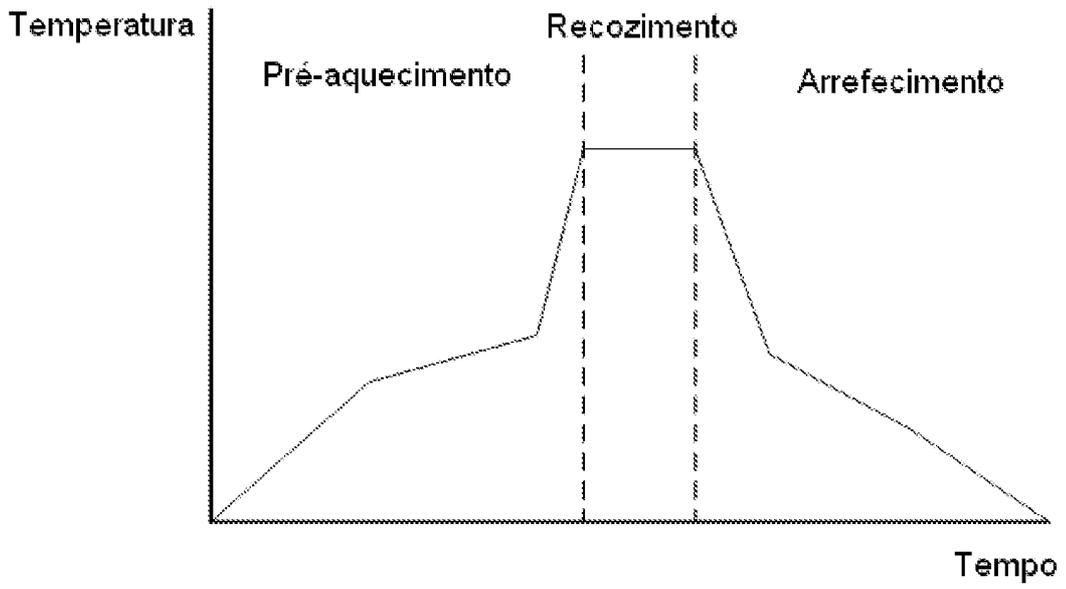


Fig. 4