



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 322 840**

(21) Número de solicitud: **200803195**

(51) Int. Cl.:

C09D 17/00 (2006.01)

C04B 41/51 (2006.01)

C04B 41/88 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C04B 33/14 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **10.11.2008**

(71) Solicitante/s: **ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE LAS INDUSTRIAS CERÁMICAS A.I.C.E.**
Campus Universitario
Ctra. de Borriol, Km. 0,7
12004 Castellón de la Plana, Castellón, ES

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2009**

(72) Inventor/es: **Mestre Beltrán, Sergio y Palacios Tejero, María Dolores**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
29.06.2009

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

(54) Título: **Pigmentos rojos basados en nanopartículas de oro para aplicaciones decorativas, procedimiento para su preparación y su uso.**

(57) Resumen:

Pigmentos rojos basados en nanopartículas de oro para aplicaciones decorativas, procedimiento para su preparación y su uso.

La presente invención se refiere a un pigmento rojo basado en nanopartículas de oro para aplicaciones decorativas, que esencialmente está comprendido por nanopartículas de oro, dispersadas en una matriz de un material protector seleccionado entre óxidos, oxihidróxidos y combinaciones de los mismos, al procedimiento de preparación de dichos pigmentos y a su uso para la elaboración de decoraciones de color rojo-púrpura en vidrios, vidriados y materiales cerámicos, en especial en aquellos materiales que han de someterse a temperaturas de cocción mayores de 500°C.

DESCRIPCIÓN

Pigmentos rojos basados en nanopartículas de oro para aplicaciones decorativas, procedimiento para su preparación y su uso.

5

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra en el campo técnico de los pigmentos para la industria cerámica y vidriera, y más concretamente en el sector de los pigmentos que producen coloraciones púrpura-rojizas en los materiales cerámicos a 10 los que se incorporan, especialmente en aquéllos que requieren elevadas temperaturas de cocción (1150-1200°C).

Estado de la técnica anterior a la invención

Las decoraciones púrpuras de oro en materiales cerámicos (Púrpura de Cassius), son conocidas desde tiempos 15 remotos. Con posterioridad se ha tratado de obtener pigmentos basados en el mismo principio para decorar cerámicas, así como materiales sintéticos, barnices, productos cosméticos, pinturas para vidrio y pinturas de decoración.

El proceso original para obtener los pigmentos púrpuras implicaba numerosas etapas: 1) precipitación de púrpura 20 de Cassius en forma de gel (oro coloidal adsorbido a oxihidrato de Sn(IV)) a partir de una disolución de sales de oro con adición de una sal de Sn(II), 2) mezclado de la púrpura húmeda de oro con vidrio finamente molturado, 3) presinterización de la mezcla entre 600°C y 800°C, en donde las partículas de oro quedan al menos parcialmente revestidas de vidrio y 4) molienda fina del material sinterizado y, en caso de ser necesario, ajuste del tono del color 25 mediante adición de compuestos de plata y/u otros fundentes. Los principales inconvenientes de este proceso radican en las numerosas etapas que implica, la dificultad de separar el gel de oro de la solución acuosa en la etapa 1), la escasa reproducibilidad en el poder colorante del pigmento, y su falta de estabilidad cuando la cocción del producto al que 30 se incorporan se realiza a temperaturas elevadas (en torno a 1200°C), de modo que en dichas condiciones se pierde la coloración.

Dados los problemas que presenta el proceso original descrito, en los últimos años se han propuesto diferentes 35 alternativas.

Mediante la coprecipitación de un púrpura de oro en presencia de sustancias que formen oxihidratos, como sales 40 de Al y Sn, se pueden obtener precipitados más fácilmente filtrables de oro coloidal y de los hidróxidos, los cuales se comportan de modo más reproducible (un ejemplo es la patente RO 64442 B). Las demás etapas del procedimiento para la preparación de los pigmentos púrpuras se corresponden con las etapas 2), 3) y 4) antes mencionadas. Según 45 el documento DD-A 143 423, la precipitación de la púrpura de oro se puede realizar en presencia de materiales inertes, como caolín, feldespato o pegmatita. A continuación, el precipitado húmedo se mezcla homogéneamente con un fundente de vidrio, y opcionalmente con carbonato de plata para controlar el tono del color, se moltura vía húmeda, se sinteriza entre 650°C y 680°C y se vuelve a molturar. Este procedimiento mantiene gran parte de los 50 inconvenientes descritos previamente, especialmente la pérdida del poder colorante en materiales que se cuecen a temperaturas elevadas.

Unos pigmentos púrpuras a base de fritas de vidrio se describen en el documento DE-A 41 06 520. La frita 55 molturada se dispersa en una disolución de una sal hidrosoluble de oro, y sus partículas se recubren de oro al introducir en el líquido un agente reductor como la glucosa. Los pigmentos obtenidos con este método también adolecen de una falta de poder colorante a temperaturas elevadas.

El documento DE-A 44 11 104 describe la preparación de pigmentos púrpuras mediante la mezcla y/o molienda 60 conjunta de un material de soporte y un compuesto de oro, o la preparación de una suspensión acuosa del material de soporte, a la que se incorpora un compuesto de oro, ya sea insoluble o soluble (en el último caso también se incorpora un agente para provocar su precipitación, como el amoníaco). El posterior tratamiento de la mezcla a una temperatura elevada para provocar la descomposición de los compuestos de oro, pero no lo suficiente para provocar la sinterización del material de soporte, provoca la aparición de oro coloidal sobre la superficie del material de soporte. Según 65 el documento DE-A 44 11 103, las decoraciones púrpura también pueden obtenerse a partir del precursor previo al tratamiento térmico, y por tanto incoloro. Tanto el pigmento como el precursor adolecen de una falta de poder colorante en materiales que se cuecen a temperaturas elevadas.

El documento GB-A 1 436 060 describe la preparación de pigmentos partiendo de sustancias estables en vidriados, como ZrSiO₄, SnO₂ y Al₂O₃ y oro coloidal. La preparación tiene lugar mediante reacción entre sustancias sólidas a 60 elevada temperatura. Sin embargo los pigmentos generados no producen coloraciones brillantes.

La patente ES-2 154 869-T describe la preparación de unos pigmentos púrpuras a partir de suspensiones de fritas, oxihidratos de elementos cuyos óxidos son estables en vidrios de silicato, y compuestos de oro insolubles en agua, u oro coloidal. La coprecipitación de los tres ingredientes y en su caso la reducción del compuesto de oro mediante 65 tratamiento con un reductor químico o térmicamente, genera el pigmento. Este pigmento presentaría un poder colorante mejorado en materiales cerámicos que se cuecen a temperaturas elevadas, si bien el proceso de coprecipitación simultánea de los tres componentes es difícil de controlar.

- Finalmente la patente ES-2 162 177-T describe un método para obtener un pigmento púrpura en forma de partículas esféricas, mediante los siguientes pasos: 1) preparación de precursor líquido que contiene el compuesto de oro, 2) preparación de otro precursor líquido que contiene el compuesto que generará el material de soporte (sales de Al, Si, Ti, etc.), 3) incorporación de los dos precursores a un reactor de pirólisis, en el que se mantienen unas condiciones 5 adecuadas para generar simultáneamente el material de soporte y el oro, de modo que este último se deposita sobre el primero. 4) separación del pigmento del gas de pirólisis. Este método genera pigmentos con notable poder colorante en materiales que se cuecen a elevadas temperaturas, si bien el proceso de obtención requiere una instalación específica para el mismo.
- 10 Como puede apreciarse, el estado de la técnica presenta el inconveniente de que no existen pigmentos rojo-púrpura con elevado poder colorante en diferentes materiales cerámicos, incluyendo aquellos que necesitan temperaturas de cocción en el orden de 1200°C que puedan obtenerse mediante un proceso que se lleve a cabo en fase líquida, y que en su forma más simple no requiera tratamiento térmico a alta temperatura.
- 15 **Descripción de la invención**
- La presente invención tiene por objeto superar los inconvenientes del estado de la técnica más arriba descritos, mediante un producto y un procedimiento para su preparación. Dicho producto es un pigmento para generar decoraciones de colores rojo-púrpura en vidrios, vidriados, esmaltes o materiales cerámicos cocidos a temperaturas mayores 20 de 500°C, que contiene oro y un material de soporte para el oro. Dicho pigmento esencialmente está comprendido por nanopartículas de oro, dispersadas en una matriz de un material protector seleccionado entre óxidos, oxihidróxidos y combinaciones de los mismos.
- 25 De esta manera, en los pigmentos según la invención las nanopartículas de oro están convenientemente dispersadas en una masa de uno o varios óxidos u oxihidróxidos, que las separan y mantienen la individualidad de esas nanopartículas. Por el término “esencialmente” se entiende que los pigmentos pueden contener adicionalmente al cromóforo principal (oro), hasta alrededor de un 10% en peso de otras sustancias, y presentes en una cantidad total inferior a la de oro. Estas otras sustancias están seleccionadas entre metales que pueden formar tanto nanopartículas independientes, 30 como formar nanopartículas de sus aleaciones con el oro (tales como elementos de la serie Ag, Cu, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, y Pt), así como compuestos de metales como los óxidos (CoO, NiO, Fe₂O₃ etc.), que se incorporarán a la cápsula protectora, cuya misión en todos los casos es modificar la tonalidad del color que pueda generar el pigmento en los materiales a los que se incorpora. Por otra parte, el término “nanopartícula” se entiende como una partícula microscópica con al menos una de sus dimensiones menor que 100 nm.
- 35 Preferentemente, según una realización particular de la invención, el pigmento comprende, referido su peso total: 0,001% y el 40% en peso de oro;
- 40 50%-99,999% en peso del material protector;
- 45 0-10% en peso de otras sustancias que modifican el color, seleccionadas entre metales y/o compuestos de metales.
- 50 Según realizaciones particulares adicionales el pigmento comprende, referido al peso total del pigmento, 0,05-10% en peso de oro;
- 55 80%-99,95% en peso del material protector;
- 60 0-10% en peso de otras sustancias que modifican el color, seleccionadas entre metales y/o compuestos de metales.
- Según realizaciones particulares adicionales el pigmento comprende, referido al peso total del pigmento, 55 0,1%-5% en peso de nanopartículas de oro;
- 60 90%-99,9% en peso del material protector;
- 65 0%-5% en peso de otras sustancias que modifican el color, seleccionadas entre metales y/o compuestos de metales.
- El material protector está comprendido por uno o varios óxidos u oxihidróxidos, que pueden formar una fase única o un sistema polifásico. Dicho material protector está comprendido por uno o varios óxidos u oxihidróxidos de elementos tales como por ejemplo Si, Al, Sn, Ti, Zr, Nb, Ta, Sc, Y, La, Ce y Zn.
- Según realizaciones particulares, dicho material protector está seleccionado entre óxidos hidratados o anhidros de Al, Si, Sn y combinaciones de los mismos.

La presente invención tiene como objeto también un procedimiento para obtener el pigmento descrito, caracterizado porque comprende las etapas de:

- 5 (a) síntesis de las nanopartículas de oro en medio acuoso o acuoso-orgánico, a partir de una disolución de iones
áureos,
- 10 (b) preparación de una dispersión de al menos un coloide precursor del material protector,
- 10 (c) mezcla de al menos un agente reductor o bien con la disolución de iones áureos o con la dispersión de al menos
10 un coloide precursor de material protector de la etapa (b) y
- 15 (d) tratamiento térmico de la suspensión obtenida en la etapa (c) para eliminar las sustancias líquidas presentes,
formar la matriz del material protector y englobar las nanopartículas de oro en dicha matriz de material protector.

15 Según una realización particular el procedimiento comprende:

- 20 (a) síntesis de las nanopartículas de oro en medio acuoso o acuoso-orgánico, a partir de una disolución de iones
áureos,
- 20 (b) preparación de una dispersión de al menos un coloide precursor del material protector,
- 25 (c) mezcla de al menos un agente reductor con la disolución de iones áureos de la etapa (a) y
- 25 (d) tratamiento térmico de la suspensión obtenida en la etapa (c) para eliminar las sustancias líquidas presentes,
formar la matriz del material protector y englobar las nanopartículas de oro en dicha matriz de material protector.

30 Según una realización particular la etapa (a) comprende añadir al menos un agente reductor a una disolución
acuosa o acuoso-orgánica que comprende iones de oro disueltos, preferentemente con una concentración de oro entre
1 y 0,0005 mol/L, y más preferentemente entre 0,001 y 0,05 mol/L, para reducir dichos iones de oro y obtener una
suspensión que comprende las nanopartículas de oro, añadiéndose el agente reductor.

35 Por lo tanto, el agente reductor se puede según realizaciones concretas incorporar simultáneamente -como se ha
indicado en el párrafo precedente- con una sal soluble de oro durante la preparación de dicha disolución acuosa o
acuoso-orgánica de iones áureos en la etapa (a), y previamente a la incorporación del coloide precursor del material
protector.

40 Según otra variante del procedimiento el agente reductor se prepara en forma de disolución separada, que se une a
la disolución acuosa o acuoso-orgánica de iones áureos mencionada en la etapa (a), previamente a la mezcla de todo
ello con el precursor del material protector.

45 Según otra variante del procedimiento el agente reductor en la etapa (c) se disuelve en el coloide precursor del
material protector, y el agente reductor disuelto en el coloide precursor se incorpora a la disolución acuosa o acuoso-
orgánica de iones áureos de la etapa (a).

50 Las disoluciones acuosas o acuoso-orgánicas a partir de las cuales se preparan las nanopartículas contienen iones
Au(I) o Au(III).

55 Estas disoluciones son disoluciones acuosas o acuoso-orgánicas de sales de oro solubles en dichos medios, como
por ejemplo, los dicianoauratos(I) de litio, sodio y potasio, ácidos tetrahalogenoáuricos(III), cianuro de oro, disulfatoauratos(I)
de litio, sodio y potasio, potasio etc., y combinaciones de las mismas, siendo preferibles las sales inorgánicas
disponibles comercialmente como el ácido tetracloroáurico(III) y sus hidratos. Dicha disolución puede contener
una concentración entre 1 y 0,0005 mol/L de oro, si bien resultan preferibles los valores en el intervalo de 0,001 y 0,05
mol/L, obteniéndose resultados óptimos con una concentración de oro entre 0,01 y 0,02 mol/L.

60 A la disolución del precursor de oro se le incorpora un agente reductor para provocar la aparición del oro metálico
en forma de nanopartículas. Dicho agente reductor se puede escoger entre una gran variedad de reactivos como sulfitos,
borohidruros, tales como el borohidruro sódico, bromuros tales como bromuro de amonio, litio, sodio o potasio,
hidracina, hidroxilamina, formaldehído ditionitos, tiosulfatos, fosfitos, ácido hipofosforoso e hipofosfitos, glucosa
ácidos orgánicos reductores, tales como ácido cítrico y ácido ascórbico, sales de dichos compuestos anteriores, tales
como citrato amónico, y combinaciones de dichos reactivos.

65 El agente reductor se dosifica con un exceso sobre el estequiométricamente necesario para transformar todos los
iones de oro en metal. Dicho agente reductor se puede incorporar directamente a la disolución áurea, o combinarlo
con el coloide de material protector si bien es preferible preparar una disolución separada, y luego mezclar lentamente
las dos disoluciones para favorecer la génesis de las nanopartículas de oro, cuya presencia es revelada por el cambio
de color del líquido.

Según realizaciones concretas del procedimiento de la invención, éste comprende opcionalmente, incorporar en dicha dispersión al menos un aditivo estabilizador para estabilizar la suspensión de nanopartículas de oro y las partículas coloidales del material protector.

5 Según realizaciones concretas del procedimiento de la invención, éste comprende opcionalmente, ajustar la reología de dicha dispersión mediante adición de al menos un aditivo reológico.

Una vez generada la suspensión de nanopartículas se le ha de incorporar el material protector en el cual quedarán dispersadas, salvo que se hubiese combinado con el agente reductor como se ha descrito previamente. Se pueden 10 utilizar óxidos u oxihidróxidos de Si, Zr, Sn, Al, Ti, Nb, Ta, Ce, La, Y, Sc, Zn, etc., caracterizados por su elevado punto de fusión, que son miscibles en dicha disolución acuosa o acuoso-orgánica en la que están disueltos los iones de oro. Estos materiales se incorporan en forma de suspensiones coloidales, siendo por ello preferibles aquéllos que 15 se pueden obtener comercialmente en dicho estado, como los coloides de SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 o combinaciones de los mismos. En el caso de que el coloide del material protector posea un pH muy diferente al de la suspensión de nanopartículas de oro, se introducirá un corrector de pH adecuado para evitar la coagulación del coloide.

Para favorecer la unión entre las nanopartículas de oro y las partículas coloidales del material protector opcionalmente se pueden incorporar a la suspensión aditivos estabilizadores que actúen como puente. El aditivo estabilizador puede estar seleccionado entre compuestos hidrocarbonados solubles en agua o mezclas acuoso-orgánicas que comprenden al menos dos grupos funcionales, iguales o diferentes, escogidos entre grupos funcionales oxhidrilo, tiol y 20 amino, y combinaciones de estos compuestos. Ejemplos de tales aditivos pueden ser la etanolamina, el 6-mercaptop-hexanol, la dietilentriamina, la etilendiamina, el diaminopropano, el aminopropanol, el propanodiol, el propanoditiol, combinaciones de los anteriores etc.

25 A la suspensión se le puede incorporar además un agente reológico para ajustar su viscosidad, y así evitar una separación de partículas de distinta densidad durante el tratamiento térmico utilizado para eliminar el líquido y fijar las nanopartículas de oro en el material protector. La necesidad de este agente reológico será tanto mayor cuanto más lento sea el tratamiento térmico. Dicho agente puede presentar naturalezas variadas como polímeros de cadenas hidrocarbonadas solubles en medio acuoso o acuoso-orgánico. Son recomendables como aditivo reológico los polímeros hidrosolubles como las carboximetilcelulosas, los polivinilalcoholes, los poliacrilatos, las polivinilpirrolidonas, etc., ya que se oxidan por completo durante los tratamientos térmicos posteriores que sufre el pigmento.

35 El tratamiento térmico final constituye fundamentalmente un secado para eliminar el líquido presente en la suspensión y para provocar la unión íntima entre las nanopartículas de oro y las partículas del material protector. En este sentido se puede realizar de modo relativamente lento en secaderos con inyección de aire caliente o calefacción por infrarrojos, o bien a mayor velocidad como en un atomizador y simultáneamente obtener un pigmento con tamaño de partícula más controlado. Si la temperatura de secado es suficientemente elevada (200°C-300°C), la unión entre 40 las nanopartículas de oro y el material protector es lo suficientemente estrecha para que el sólido pueda ser utilizado directamente para colorear materiales cerámicos, sin necesidad de un tratamiento térmico posterior a temperaturas más elevadas, en caso contrario es necesario realizar un segundo tratamiento térmico para lograr la fijación de las nanopartículas de oro en la matriz formada por el material protector.

45 Según una realización particular del procedimiento, el tratamiento térmico se lleva a cabo en una o varias etapas y en un intervalo de temperaturas entre 100°C y 500°C, según las características del pigmento a obtener, preferentemente en el intervalo de temperaturas entre 100°C y 300°C.

El tratamiento térmico se puede realizar en equipos de calefacción por inyección de aire caliente tales como secaderos de convección o atomizadores, radiación infrarroja y radiación de microondas.

50 Los pigmentos según la invención se pueden utilizar de la misma forma que los pigmentos cerámicos previamente conocidos, para la coloración de vidriados, esmaltes, soportes y vidrios. La naturaleza del material protector se puede ajustar teniendo en cuenta la temperatura de cocción del producto al que se va a incorporar, tendiendo a utilizar óxidos tanto más refractarios e insolubles en fases vítreas, cuanto mayor sea la temperatura de cocción del material al que se incorpore.

55 Es por lo tanto un objeto adicional de la invención, el uso de los pigmentos obtenidos para la elaboración de decoraciones de color rojo-púrpura en vidrios, vidriados y materiales cerámicos, en especial en aquellos materiales que han de someterse a temperaturas de cocción mayores de 500°C.

60 Las ventajas esenciales de los pigmentos según la invención radican en la eliminación de la etapa de cocción (600°C-1000°C) durante la síntesis de los pigmentos y la posibilidad de ajustar el tamaño de las nanopartículas (y por tanto el color del pigmento), mediante el adecuado control de la reacción de reducción. Ventajas adicionales son el amplio abanico de materiales protectores que permiten adecuar sus características para colorear diferentes materiales, el elevado poder colorante de los pigmentos, y su notable estabilidad, que permite que los pigmentos sean incorporados a 65 materiales con elevadas temperaturas de cocción (1150°C-1200°C), sin que produzcan los defectos típicos provocados por los pigmentos utilizados actualmente para obtener tonalidades rojizas (es el caso del sulfoseleniuro de cadmio encapsulado en circón).

ES 2 322 840 A1

La invención se explicará más detalladamente mediante los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se refieren a la preparación y al uso de los pigmentos según la invención.

Ejemplo práctico de la invención (1)

5 En un vaso de precipitados se introdujeron 50 mL de agua destilada y 0,3 gramos de ácido tetracloroáurico trihidrato, y se mantuvo bajo agitación hasta la total disolución, con lo cual el líquido adquirió un color amarillento. Paralelamente se preparó una disolución de bromuro amónico (0,14 gramos en 50 mL de agua destilada). La disolución de bromuro amónico se añadió lentamente a la disolución de ácido tetracloroáurico, con lo cual el color de 10 ésta viró de amarillento a naranja intenso, a medida que se formaban las nanopartículas de oro. A la suspensión se incorporaron 5 mL de un coloide de sílice (densidad 1,5 gramos/cm³ y 40% en peso de SiO₂), 3 mL de amoníaco al 30% para mantener un pH básico en la suspensión, y 100 μ L de 6-mercaptophexanol. Tras cinco minutos de reacción, se incorporaron 30 mL de una disolución de carboximetilcelulosa en agua al 1% en peso. Una vez homogeneizada la suspensión, se detuvo la agitación y el líquido se secó en una estufa de infrarrojos.

15 Tras el secado se obtuvo un material de color violáceo oscuro, que se disgregó hasta atravesar una malla de 200 micras. Según la relación entre el ácido tetracloroáurico introducido y el sólido obtenido, el pigmento contenía teóricamente un 3,2% en peso de oro metálico.

20 El pigmento se incorporó a un vidriado transparente de alta temperatura de cocción en una proporción calculada para introducir un 0,06% en peso de oro metálico en el vidriado. Para ello se preparó una barbotina con el pigmento y un esmalte en polvo industrial, que se aplicó sobre piezas de revestimiento blanco. Tras una cocción caracterizada por una permanencia de 6 minutos a 1180°C se obtuvo una superficie de color rojizo, cuyas coordenadas cromáticas CIELab fueron L* = 57,9; a* = 16,4; b* = 3,4.

Ejemplo práctico de la invención (2)

30 En un vaso de precipitados se introdujeron 50 mL de agua destilada y 0,3 gramos de ácido tetracloroáurico trihidrato, y se mantuvo bajo agitación hasta la total disolución, con lo cual el líquido adquirió un color amarillento. Paralelamente se preparó una disolución de bromuro amónico (0,14 gramos en 50 mL de agua destilada). La disolución de bromuro amónico se añadió lentamente a la disolución de ácido tetracloroáurico, con lo cual el color de 35 ésta viró de amarillento a naranja intenso, a medida que se formaron las nanopartículas de oro. A la suspensión se le añadieron 10 mL de un coloide de óxido de alúmina (densidad 1,19 gramos/cm³ y 20% en peso de Al₂O₃), 3 mL de amoníaco al 30% para mantener un pH básico en la suspensión, y 100 μ L de 6-mercaptophexanol. Tras cinco minutos de reacción, se incorporaron 32 mL de una disolución de carboximetilcelulosa en agua al 1% en peso. Una vez homogeneizada la suspensión, se detuvo la agitación y el líquido se secó en una estufa de infrarrojos.

40 Tras el secado se obtuvo un material de color violáceo oscuro, que se disgregó hasta atravesar una malla de 200 micras. Según la relación entre el ácido tetracloroáurico introducido y el sólido obtenido, el pigmento contenía teóricamente un 4,6% en peso de oro metálico.

45 El pigmento se incorporó a un vidriado transparente de temperatura de cocción intermedia en una proporción calculada para introducir un 0,06% en peso de oro metálico en el vidriado. Para ello se preparó una barbotina con el pigmento y frita industrial, que se aplicó sobre piezas de revestimiento blanco. Tras una cocción caracterizada por una permanencia de 6 minutos a 1120°C se obtuvo una superficie de color rojizo, cuyas coordenadas cromáticas CIELab fueron L* = 54,3; a* = 20,1; b* = 10,3.

Ejemplo práctico de la invención (3)

50 En un vaso de precipitados se introdujeron 50 mL de agua destilada y 0,3 gramos de ácido tetracloroáurico trihidrato, y se mantuvo bajo agitación hasta la total disolución, con lo cual el líquido adquirió un color amarillento. Paralelamente se preparó una disolución de bromuro amónico (0,14 gramos en 50 mL de agua destilada). La disolución de bromuro amónico se añadió lentamente a la disolución de ácido tetracloroáurico, con lo cual el color de 55 ésta viró de amarillento a naranja intenso, a medida que se formaban las nanopartículas de oro. A la suspensión se le añadieron 13 mL de un coloide de óxido de estaño (densidad 1,15 gramos/cm³ y 15% en peso de SnO₂), 3 mL de amoníaco al 30% para mantener un pH básico en la suspensión, y 100 μ L de 6-mercaptophexanol. Tras cinco minutos de reacción, se incorporaron 32 mL de una disolución de carboximetilcelulosa en agua al 1% en peso. Una vez homogeneizada la suspensión, se detuvo la agitación y el líquido se secó en una estufa de infrarrojos.

60 Tras el secado se obtuvo un material de color violáceo oscuro, que se disgregó hasta atravesar una malla de 200 micras. Según la relación entre el ácido tetracloroáurico introducido y el sólido obtenido, el pigmento contenía teóricamente un 5,7% en peso de oro metálico.

65 El pigmento se incorporó a una composición de gres porcelánico blanco en una proporción calculada para introducir un 0,06% de oro metálico en la masa. Dicha mezcla se conformó por prensado en forma de probetas cilíndricas y tras un secado en estufa se cocieron con un ciclo térmico caracterizado por una permanencia de 18 minutos a 1180°C. Las probetas cocidas presentaron un color rosado cuyas coordenadas cromáticas en el sistema CIELab fueron L* = 64,7; a* = 6,6 y b* = 6,3.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pigmento rojo basado en nanopartículas de oro para aplicaciones decorativas, **caracterizado** porque esencialmente está comprendido por nanopartículas de oro, dispersadas en una matriz de un material protector seleccionado entre óxidos, oxihidróxidos y combinaciones de los mismos.
- 10 2. Pigmento según la reivindicación 1 a 17, **caracterizado** porque comprende, referido al peso total del pigmento 0,001% y el 40% en peso de oro;
- 15 50%-99,999% en peso del material protector;
- 0-10% en peso de otras sustancias que modifican el color, seleccionadas entre metales y/o compuestos de metales.
- 20 3. Pigmento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque comprende, referido al peso total del pigmento, 0,05-10% en peso de oro;
- 80%-99,95% en peso del material protector;
- 0-10% en peso de otras sustancias que modifican el color, seleccionadas entre metales y/o compuestos de metales.
- 25 4. Pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque comprende, referido al peso total del pigmento,
- 0,1%-5% en peso de nanopartículas de oro;
- 30 90%-99,9% en peso del material protector;
- 0%-5% en peso de otras sustancias que modifican el color, seleccionadas entre metales y/o compuestos de metales.
- 35 5. Pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, **caracterizado** porque comprende uno o más elementos de la serie Ag, Cu, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, y Pt en un contenido en peso total inferior al contenido en peso del oro.
- 40 6. Pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el material protector está comprendido por uno o varios óxidos u oxihidróxidos, que forman una fase única o un sistema polifásico.
- 45 7. Pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el material protector está comprendido por uno o varios óxidos u oxihidróxidos de elementos de la serie Si, Al, Sn, Ti, Zr, Nb, Ta, Sc, Y, La, Ce y Zn.
8. Pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el material protector está seleccionado entre óxidos hidratados o anhidros de Al, Si, Sn y combinaciones de los mismos.
- 50 9. Procedimiento para preparar un pigmento rojo basado en nanopartículas de oro, **caracterizado** porque comprende:
- (a) síntesis de nanopartículas de oro en medio acuoso o acuoso-orgánico, a partir de una disolución de iones áureos,
- 55 (b) preparación de una dispersión de al menos un coloide precursor de un material protector de las nanopartículas de oro,
- (c) mezcla de al menos un agente reductor o bien con la disolución de iones áureos de la etapa (a) o con la dispersión de al menos un coloide precursor de material protector de la etapa (b) y
- 60 (d) tratamiento térmico de la suspensión obtenida en la etapa (c) para eliminar las sustancias líquidas presentes, formar la matriz del material protector y englobar las nanopartículas de oro en dicha matriz de material protector.
- 65 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque comprende:
- (a) síntesis de las nanopartículas de oro en medio acuoso o acuoso-orgánico, a partir de una disolución de iones áureos,

- (b) preparación de una dispersión de al menos un coloide precursor del material protector,
- (c) mezcla de al menos un agente reductor con la disolución de iones aúreos de la etapa (a) y
- 5 (d) tratamiento térmico de la suspensión obtenida en la etapa (c) para eliminar las sustancias líquidas presentes, formar la matriz del material protector y englobar las nanopartículas de oro en dicha matriz de material protector.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque la etapa (a) comprende añadir al menos un agente reductor a una disolución acuosa o acuoso-orgánica que comprende iones de oro disueltos, en una concentración de oro entre 1 y 0,0005 mol/L y añadiéndose el agente reductor con un exceso sobre el estequiométricamente necesario.
- 15 12. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque dichas disoluciones acuosas o acuoso-orgánicas contienen iones Au(I) o Au(III).
- 20 13. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque dicha disolución acuosa o acuoso-orgánica de iones Au(I) o Au(III) está seleccionada entre disoluciones de dicianoauratos(I) de litio, sodio y potasio, ácidos tetrahalogenoáuricos(III), cianuro de oro, disulfitoauratos(I) de litio, sodio o potasio y combinaciones de las mismas.
- 25 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, **caracterizado** porque dicha disolución acuosa o acuoso-orgánica de iones Au(I) o Au(III) es una disolución de ácido tetracloroáurico, anhídrido u hidratado.
- 30 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de 9 a 14, **caracterizado** porque el agente reductor está seleccionado entre sulfitos, borohidruros, bromuros, hidracina, hidroxilamina, formaldehído ditionitos, tiosulfatos, fosfitos, ácido hipofosforoso e hipofosfitos, glucosa, ácidos orgánicos reductores, sales de los compuestos anteriores, y combinaciones de dichos reactivos.
- 35 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de 9 a 13, **caracterizado** porque el agente reductor está seleccionado entre bromuro de amonio, litio, sodio y potasio.
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, **caracterizado** porque el coloide precursor del material protector está seleccionado entre uno o varios coloides de óxidos u oxihidróxidos de los elementos Si, Al, Sn, Ti, Zr, Nb, Ta, Sc, Y, La, Ce y Zn.
- 40 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17 **caracterizado** porque el coloide precursor del material protector está seleccionado entre coloides de SiO_2 , Al_2O_3 y SnO_2 y combinaciones de los mismos.
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 18, **caracterizado** porque el aditivo estabilizador está seleccionado entre compuestos hidrocarbonados solubles en agua o mezclas acuoso-orgánicas que comprenden al menos dos grupos funcionales, iguales o diferentes, escogidos entre grupos funcionales oxhidrilo, tiol y amino, y combinaciones de estos compuestos.
- 45 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 19, **caracterizado** porque comprende además añadir un aditivo estabilizador seleccionado entre 6- mercaptohexanol, dietilentriamina, etilendiamina, etanolamina, diaminopropano, aminopropanol, propanodiol, y propanoditiol, y combinaciones de los mismos.
21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 20, **caracterizado** porque comprende añadir además un aditivo reológico seleccionado entre polímeros de cadenas hidrocarbonadas solubles en medio acuoso o acuoso-orgánico.
- 50 22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 21, **caracterizado** porque comprende añadir además un aditivo reológico seleccionado entre polivinilalcoholes, carboximetilcelulosas, polivinil-pirrolidonas, poliacrilatos, y combinaciones de los mismos.
23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 22 **caracterizado** porque el agente reductor se incorpora simultáneamente con una sal soluble de oro durante la preparación de dicha disolución acuosa o acuoso-orgánica de iones aúreos en la etapa (a), y previamente a la incorporación del coloide precursor del material protector.
- 60 24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 22 **caracterizado** porque el agente reductor se prepara en forma de disolución separada, que se une a la disolución acuosa o acuoso-orgánica de iones aúreos mencionada en la etapa (a), previamente a la mezcla de todo ello con el precursor del material protector.
25. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 22 **caracterizado** porque el agente reductor en la etapa (c) se disuelve en el coloide precursor del material protector, y el agente reductor disuelto en el coloide precursor se incorpora a la disolución acuosa o acuoso-orgánica de iones aúreos de la etapa (a).

ES 2 322 840 A1

26. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 25, **caracterizado** porque el tratamiento térmico al que se somete dicha dispersión de nanopartículas de oro, partículas del material protector y eventuales aditivos, se realiza en una o varias etapas y en un intervalo de temperaturas entre 100°C y 500°C, según las características del pigmento a obtener.

5 27. Procedimiento para obtener los pigmentos según las reivindicaciones 9 a 26, **caracterizado** porque el tratamiento térmico se lleva a cabo en una o varias etapas y en el intervalo de temperaturas entre 100°C y 300°C.

10 28. Procedimiento para obtener los pigmentos según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 27, **caracteriza-**
do porque el tratamiento térmico se realiza mediante un tratamiento seleccionado entre tratamientos en equipos de
calefacción por inyección de aire caliente, radiación infrarroja y radiación de microondas.

15 29. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 28, **caracterizado** porque el coloide precursor
del material protector es una suspensión coloidal de al menos un óxido hidratado o un óxido anhidro de Al, Si, Sn y
combinaciones de los mismos, y dicha disolución acuosa o acuoso-orgánica que comprende iones de oro disueltos es
una disolución de hidrato del ácido tetracloroáurico.

20 30. Uso de los pigmentos obtenidos según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8 para la elaboración de
decoraciones de color rojo-púrpura en vidrios, vidriados y materiales cerámicos, en especial en aquellos materiales
que han de someterse a temperaturas de cocción mayores de 500°C.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 423463 A1 (DEGUSSA) 01.05.1976, página 2, líneas 8-20; página 5, líneas 10-20; página 6, líneas 13-25.	1-9,30
A	ES 2154869 T3 (DMC2 DEGUSSA METALS CATALYSTS CERDEC AG) 16.04.2001, página 3, líneas 38-61; página 4, líneas 10-61; página 5, líneas 1-50; página 7, líneas 44-60; reivindicaciones 1-3.	1-9,30
A	ES 2162177 T3 (DMC2 DEGUSSA METALS CATALYSTS CERDEC AG) 16.12.2001, página 3, líneas 9-58; página 4, líneas 10-25; página 7, líneas 22-30; reivindicaciones 1-4.	1,2,30
A	US 6071332 A (SCHULZ et al.) 06.06.2000, reivindicaciones 1-9.	

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 16.06.2009	Examinador V. Balmaseda Valencia	Página 1/4
--	-------------------------------------	---------------

INFORME DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

Nº de solicitud: 200803195

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C09D 17/00 (2006.01)

C04B 41/51 (2006.01)

C04B 41/88 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C04B 33/14 (2006.01)

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

C09D, C04B, C09C

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

INVENES, EPODOC,WPI,XPESP,NPL,HCAPLUS,ISI-WEB

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 200803195

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.06.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	10-29	SÍ
	Reivindicaciones	1-9,30	NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	10-29	SÍ
	Reivindicaciones	1-9,30	NO

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 ha sido publicada.

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	ES 423463 A1	01-05-1976

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 presente invención es un pigmento rojo basado en nanopartículas de oro dispersadas en una matriz de material protector (óxidos, oxihidróxidos y combinaciones de los mismos), su procedimiento de obtención y su uso en la elaboración de decoraciones en vidrios, vidriados y materiales cerámicos.

En el documento D01 se describe un procedimiento para la producción de pigmentos cerámicos a partir de silicato de zirconio y resinato de oro, siendo el contenido resultante en oro aproximadamente del 5%. Las partículas metálicas coloidales de oro tienen aproximadamente un tamaño comprendido entre 5 y 100 nanómetros. A su vez, se contempla la adición de 1 a 10% de Hg, Cd, Ni, Sn, Pb, Ag o Zn (página 2, líneas 8-20; página 5, líneas 10-20; página 6, líneas 13-25).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-9 y 30 son conocidas de los documentos D01. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva a la vista del estado de la técnica de acuerdo con los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.

El objeto de las reivindicaciones 10-29 difiere principalmente de los documentos citados en el IETen que ninguno de ellos muestra un procedimiento de obtención para preparar un pigmento rojo basado en nanopartículas de oro que comprenda todas las etapas reivindicadas ni el orden de las mismas, eliminándose de este modo la etapa de cocción (600°C-1000°C) durante la síntesis de los pigmentos y permitiendo ajustar el tamaño de las nanopartículas (y por tanto el color del pigmento), mediante el adecuado control de la reacción de reducción. Así el procedimiento definido por las reivindicaciones 10-29 implica un efecto mejorado comparado con el estado de la técnica. Además, no se considera obvio que un experto en la materia desarrolle dicho procedimiento a partir de los documentos citados. Por lo tanto, el objeto de estas reivindicaciones cumple los requisitos de novedad, y actividad inventiva de acuerdo con los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.