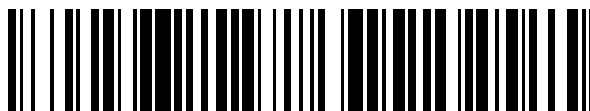


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 305 650**

51 Int. Cl.:

C03C 8/14 (2006.01)
C09D 5/38 (2006.01)
C04B 41/51 (2006.01)
C03C 17/06 (2006.01)
B44C 1/16 (2006.01)
C09D 179/02 (2006.01)
B44C 1/10 (2006.01)
C03C 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2004 E 04027737 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **13.04.2016 EP 1559693**

54 Título: **Formulaciones de metales nobles y formulaciones de lustre para la serigrafía directa e indirecta**

30 Prioridad:

17.12.2003 DE 10359448
06.04.2004 DE 102004017335

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
22.07.2016

73 Titular/es:

HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
(100.0%)
Heraeusstr. 12-14
63450 Hanau, DE

72 Inventor/es:

LANDGRAF, GÜNTER DR.;
WISSEL, SABINE;
WENZEL, PATRICK;
LUKAS, ANNETTE;
WERNER, GÜNTER y
DUCHAC, JOHANN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 305 650 T5

DESCRIPCIÓN

Formulaciones de metales nobles y formulaciones de lustre para la serigrafía directa e indirecta

- 5 La invención se refiere a formulaciones de metales nobles y a formulaciones de lustre así como a calcomanías que las contienen, las cuales se emplean de manera preferente en los casos de serigrafía indirecta y directa.

10 Las formulaciones de metales nobles para la decoración de vidrio, materiales cerámicos, porcelana, porcelana china de hueso (bone china), baldosas y otros sustratos silicáticos, se componen por regla general de unas soluciones de compuestos orgánicos de oro, paladio y platino (los cuales están disueltos en materiales de soporte en su mayor parte orgánicos), de resinas artificiales o naturales, así como de agentes fundentes, que aseguran la resistencia de adhesión sobre el material de soporte respectivo. Como agentes fundentes se utilizan usualmente determinados compuestos metálicos orgánicos, por ejemplo alcoholatos, carboxilatos, resinatos o sulforresinatos de los elementos rodio, plata, cromo, bismuto, vanadio, silicio, etc. Al cocer, los compuestos orgánicos se descomponen para dar los respectivos óxidos o metales, con lo cual se establecen las propiedades de resistencia de adhesión y ópticas de la película metálica sobre el sustrato.

20 Al decorar sustratos silicáticos, tales como los de vidrio, materiales cerámicos, porcelana y porcelana china de hueso con colorantes cerámicos, se establecen diferencias en el tipo de la aplicación. Así, junto a la decoración a mano mediante aplicación con brocha, estampación, transferencia desde neopreno, sistemas de Netsch, impresión por tampón – directa e indirecta –, son usuales también los procedimientos de impresión por serigrafía. A causa de las numerosas aplicaciones y ventajas de la serigrafía, este procedimiento se cuenta como uno de los más habituales. En este caso, se establecen de nuevo diferencias entre la serigrafía directa y la indirecta. En el caso de la serigrafía directa, se imprime directamente mediante una plantilla sobre el sustrato que se ha de decorar y este proceso se repite eventualmente con otras pastas. En el caso de la serigrafía indirecta, se imprime con una plantilla sobre un papel especial, el cual está revestido con una capa o bien de dextrina o de cera. La ventaja de este procedimiento es la posibilidad de imprimir varios colorantes de un modo exactamente adaptado y de esta manera producir diseños exquisitos. Con el fin de poder aplicar las decoraciones así producidas, se necesita una máscara de barniz, que puede ser aplicada asimismo por serigrafía. Las imágenes de calcomanías así producidas – en el caso de la impresión sobre un papel revestido con dextrina – se desprenden por remojo en agua desde el papel de soporte, o en el caso de la impresión sobre la capa de cera mediante calentamiento por la cara trasera. A continuación, las decoraciones se transfieren a los respectivos sustratos. En el caso primeramente mencionado se debe de asegurar que ya no esté presente nada de agua por debajo de la calcomanía antes de la cocción (esta agua, al calentar, se hubiera convertido en vapor de agua, que puede romper agujeros en la decoración). En el otro caso, queda por debajo de la calcomanía una pequeña cantidad de cera, que se quema conjuntamente al efectuar la cocción.

40 En el documento de patente europea EP 863.187 B1, párrafo [0020], se enumeran agentes aglutinantes posibles para agentes colorantes de decoración líquidos o pastosos, entre ellos una serie de homopolímeros, copolímeros y copolímeros de bloques - entre otras, ciertas poliamidas - que pueden contener eventualmente grupos solubilizantes, entre ellos grupos amino o de amonio.

45 En el documento de solicitud de patente alemana DE 101.46.684 A1 se mencionan resinas amínicas como agentes aglutinantes para formulaciones destinadas a la impresión directa.

El documento EP 0972793 divulga una formulación de oro brillante obtenible en el comercio para la impresión indirecta sobre vidrio y porcelana china de hueso. El producto GGP 1230 de la entidad Heraeus contiene grupos amido que hacen probable la presencia de una poliamida.

50 Para la serigrafía directa e indirecta, las formulaciones deben de tener determinadas propiedades y cumplir unos requisitos, que se explican a continuación con mayor detalle.

55 Ciertas formulaciones de metales nobles, que contienen una poliamida y una resina de colofonia, las cuales son apropiadas para la serigrafía, se describen por ejemplo en los documentos DE 198.31.141 A1, DE 198.31.141 C2 y de solicitud de patente europea EP 514.073 A2. Tales formulaciones de metales nobles tienden a experimentar efectos de envejecimiento, es decir que con el período de tiempo de almacenamiento aumenta la viscosidad de las formulaciones, tratándose en este caso de una función de la temperatura. Esto, en un período de tiempo relativamente corto, también a la temperatura ambiente, puede conducir a que estos productos sean inapropiados y se vuelvan inutilizables para la producción de calcomanías. Precisamente durante el transporte y la expedición en países con altas temperaturas medias, las formulaciones reaccionan posteriormente con mayor rapidez y se espesan fuertemente. Además, muchas formulaciones tienen tendencia, también en la calcomanía impresa, al envejecimiento en forma de fragilizaciones, que se muestran por formación de grietas al efectuar la aplicación y en la cocción total. Asimismo no es insignificante el espesamiento de los productos que aparecen parcialmente al imprimir las formulaciones mediante reacciones de oxidación, el cual puede aparecer junto al aumento de la viscosidad por la pérdida de disolvente.

Sigue subsistiendo una necesidad de formulaciones que no tengan las desventajas mencionadas y respectivamente que sean más estables frente al envejecimiento y a las influencias térmicas.

5 Se encontró que ciertas formulaciones de metales nobles, que contienen poli(aminoamidas), son sorprendentemente estables frente al envejecimiento y cumplen en una forma excelente todos los otros requisitos, que se plantean a pastas destinadas a la serigrafía – directa e indirecta -.

10 Se conocen poli(aminoamidas) como agentes endurecedores de epóxidos (publicación de la entidad Bakelit-AG, página 5, columna 3, documento DE 37.11.947 A1). En el caso de "poli(aminoamida)" se trata en lo esencial de productos de reacción de la invención a partir de la reacción de condensación entre un ácido graso polimérico, tal como por ejemplo un ácido dímero o trímero, y una poliamina tal como por ejemplo una polietilen-poliamina. Puesto que en este ejemplo el ácido graso polimérico es una mezcla de aproximadamente 70 a 80 % en peso de un dímero, de aproximadamente 15 a 25 % en peso de un trímero y un tetrámero, y de menos que 10 % en peso de un monómero, se obtiene una cierta cantidad de diferentes poli(aminoamidas), que nuevamente dependen del tipo y de la cantidad de la poliamina empleada. Por consiguiente, no se puede indicar una fórmula estructural exacta.

15 Entran en cuestión para la utilización conforme a la invención en primer término representantes de los compuestos de "poli(aminoamidas)", cuya viscosidad es compatible con el empleo en formulaciones de metales nobles.

20 Una ventaja especial de la utilización de poli(aminoamidas) en formulaciones de metales nobles brillantes, consiste en que se pueden preparar formulaciones totalmente sin las adiciones usuales de resinas naturales (tales como una colofonia o una resina de Dammar). De esta manera, por un lado, se es independiente de las fluctuaciones de calidad, a las que están sujetas dichas sustancias naturales. Por otro lado, los sistemas de agentes aglutinantes conocidos a partir del estado de la técnica para formulaciones destinadas a la serigrafía indirecta, se producen a partir de relativamente muchos componentes, que se deben de adquirir y mezclar de un modo costoso o respectivamente hacer reaccionar químicamente.

30 El problema y respectivamente el desafío al poner a disposición una pasta para calcomanías consiste sin embargo en primer término en que las calcomanías impresas deben de ser muy flexibles y elásticas y no deben poder ser atacadas por la máscara de barniz, así como en que mediante ellas no deben resultar trastornos de la cocción de ningún tipo. Estas propiedades se consiguieron hasta ahora solamente con los sistemas de agentes aglutinantes costosos que se han descrito con anterioridad. Conforme a la invención, esto se hace posible mediante la adición de una única clase de resina.

35 Convenientemente, se emplea en las formulaciones de 3 a 50 % en peso de una poli(aminoamida), de manera preferida de 3 a 30 % en peso, de manera especialmente preferida de 3 a 20 % en peso de un producto de reacción de la poli(aminoamida) con una cantidad por lo menos equimolar de un ácido carboxílico en presencia de un disolvente, tal como se describe ilustrativamente en el Ejemplo 1 ó 4.

40 Es ventajoso además emplear las poli(aminoamidas) de tal manera que las funciones amino sean en primer lugar desactivadas o parcialmente desactivadas, puesto que mediante los grupos amino libres, en unión con las porciones orgánicas metálicas de la formulación de metal noble, se puede llegar a una polimerización indeseada. En este contexto puede también ser ventajoso añadir por encima de la relación estequiométrica un agente desactivador, que bloquee a los grupos amino.

45 Los agentes desactivadores se emplean convenientemente en una cantidad equimolar con respecto a los grupos amino libres, pero se puede emplear también un pequeño defecto o exceso hasta llegar a grandes excesos, por ejemplo un exceso molar de 2 a 5 veces, en especial un exceso de 2 a 4 veces.

50 Una posibilidad del bloqueo de los grupos amino se puede conseguir en el caso más sencillo mediante la forma protonada. Para esto, la poli(aminoamida) se emplea en un disolvente, que contiene un ácido. Junto a los ácidos carboxílicos usuales, tales como ácido acético, fórmico, benzoico o cítrico, entran en cuestión para esto también unos ácidos más exóticos, tales como por ejemplo el ácido 2-etil-hexil-carboxílico o el ácido furano-carboxílico, pero también ácidos dicarboxílicos. Además, se puede emplear también una cantidad controlada de un epóxido con el fin de realizar la desactivación. Mediante la reacción con el grupo epoxi se desactiva asimismo a la función amino.

55 Como agentes desactivadores son apropiados también componentes naturales, que con todo se pueden emplear en formulaciones de metales nobles, tales como por ejemplo una resina de Dammar sulfurada, y sorprendentemente incluso unas bases tales como una solución de hidróxido de sodio. Si se utilizan éstas, entonces es conveniente el empleo de 6 a 20 % de una solución al 50 % de hidróxido de sodio.

60 Adicionalmente a las poli(aminoamidas), las formulaciones conformes a la invención pueden contener los ingredientes usuales en este sector, por ejemplo resinatos metálicos, compuestos orgánicos metálicos, resinas naturales, resinas artificiales, aceites de resinas, colorantes y materiales de carga orgánicos, agentes de tixotropía, disolventes y antiespumantes.

65

Las formulaciones contienen por ejemplo uno o varios compuestos solubles de los metales nobles, tomados de la serie formada por oro, plata, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. Sin embargo, también es posible la adición en una forma elemental. Los compuestos de metales nobles se presentan usualmente en forma de compuestos orgánicos, en los cuales el metal noble está unido a un entramado orgánico a través de un puente de azufre o de oxígeno. Puesto que con frecuencia se trata de mezclas de sustancias, éstas se designan como resينات de metales nobles y sulforresينات de metales nobles. En el caso de los compuestos usados como agentes fundentes se trata en particular de resينات y sulforresينات de elementos de los grupos principales tercero a quinto y de los grupos secundarios tercero a octavo del sistema periódico. En el caso de los medios de soporte se trata en la mayor parte de los casos de una combinación de por lo menos un disolvente y de un agente aglutinante. El medio de soporte líquido puede ser puramente orgánico, orgánico-acuoso o en lo esencial puramente acuoso. En los casos de los medios orgánicos se trata con frecuencia de los constituidos sobre la base de hidrocarburos, alcoholes y compuestos sulfurados, tales como hidrocarburos terpénicos y alcoholes terpénicos sulfurados, así como resinas naturales sulfuradas, que entonces sirven al mismo tiempo como agentes aglutinantes e influyen sobre las propiedades ópticas y mecánicas de las decoraciones cocidas así como desempeñan un cometido esencial para las propiedades de elaboración de las formulaciones.

El contenido de metales nobles de las formulaciones está situado en la mayor parte de los casos en el intervalo de 6 a 16 % en peso de metales nobles, referido a la formulación, de manera preferida en el intervalo de 8 a 15 % en peso y de manera especialmente preferida en el intervalo de 9 a 12 % en peso.

En el caso de las formulaciones de lustre, el contenido de metal noble está situado por debajo de 6 %, o respectivamente, según sean el tono de color y la composición, se puede tratar también de productos exentos de metales nobles.

En el caso de los compuestos de metales nobles contenidos en las formulaciones de metales nobles brillantes conformes a la invención, se trata de unos compuestos orgánicos, que son solubles en el medio orgánico, orgánico-acuoso o esencialmente acuoso, que está presente. En el caso de los compuestos orgánicos de metales nobles se trata en particular de aquellos en los cuales el metal noble está unido a través de un puente de azufre o de oxígeno con un entramado orgánico. En particular se trata de los denominados sulforresينات, que resultan a partir de la reacción de un compuesto de oro con un compuesto de tipo resinoso sulfurado, así como de tioésteres y en particular de tiolatos sobre la base de mercaptanos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Siempre y cuando que la formulación de metal noble contenga un medio acuoso o bien orgánico-acuoso, el compuesto orgánico de metal noble contiene adicionalmente grupos solubilizantes tomados de la serie formada por $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NH}_2$ y $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$. Los compuestos orgánicos de metales nobles, solubles en un medio de soporte orgánico, son generalmente conocidos en el mundo especializado, a modo de ejemplo se remite a los documentos citados al comienzo. Ciertos compuestos de oro solubles en un medio de soporte acuoso-orgánico son conocidos a partir de los documentos EP-B 0.514.073 y EP-B 0.668.265.

Aparte de los compuestos orgánicos de metales nobles, las formulaciones conformes a la invención pueden contener compuestos orgánicos o/y inorgánicos de metales no nobles, que son solubles en la formulación y que forman en las condiciones de cocción el correspondiente óxido del elemento. La elección del radical orgánico o inorgánico de estos compuestos de metales no nobles puede efectuarse libremente, siempre y cuando que el compuesto sea soluble de manera homogénea en el medio de soporte escogido y que el compuesto en la cocción total sea descomponible sin dejar residuo mediando formación del óxido del elemento. De modo similar a como en el caso de los compuestos de metales nobles se puede tratar en este contexto de alcoholatos y tiolatos de bajo peso molecular así como de los denominados resينات y sulforresينات. Algunos elementos fundentes, entre ellos cobalto y cromo, pueden también ser empleados en la forma de sales de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como etil-hexanoatos u octanoatos, o en la de complejos con dicetonas alifáticas, tales como por ejemplo pentanodionatos o mezclas de estos compuestos. Se pueden emplear agentes fundentes inorgánicos en formulaciones con un medio acuoso o acuoso-orgánico. Los compuestos orgánicos y/o inorgánicos de metales no nobles contienen por regla general iones de metales de los grupos 3a y b, 4a y b, 5a y b, 6b, 7b, 8b, 1b y 2b. Las formulaciones de metales nobles pueden tener por consiguiente por lo menos un elemento adicional tomado entre el conjunto formado por Ru, Si, Zr, V, Cr, Os, Ni, Mn, Fe, Co, Bi, W, Ce, Ta, Mo, Ba, B, Pb, Ge, Ca, Ir, Al, Ti, Cu, Sn, Zn, Ga en forma de compuestos orgánicos y/o inorgánicos, que sirven para la modificación de las propiedades de brillo y tono de color, así como para el mejoramiento de la estabilidad mecánica y química. Se prefieren, por ejemplo en el caso de formulaciones brillantes, uno o varios compuestos de los elementos de la serie formada por boro y aluminio; indio; escandio, itrio, lantano, cerio; cromo y silicio, germanio y estaño; titanio y zirconio; bismuto; vanadio, niobio y tántalo; hierro y cobre. Aún cuando el rodio se cuenta entre los metales nobles, los compuestos de rodio ejercen un efecto de agente fundente.

Como medios de soporte entran en cuestión los que son conocidos en las formulaciones de metales nobles conocidas con anterioridad con un medio orgánico u orgánico-acuoso. Usualmente el medio de soporte contiene tanto un agente aglutinante orgánico como también un disolvente orgánico, orgánico-acuoso o en lo esencial puramente acuoso. La composición del medio de soporte, así como la cantidad empleada del mismo, se escogen de tal manera que los compuestos orgánicos de metales nobles y los compuestos orgánicos de metales no nobles son solubles a transparencia en él, y la formulación tiene una viscosidad apropiada para el modo de aplicación escogido.

y buenas propiedades como película de la película secada pero todavía no cocida. Preferiblemente, los compuestos orgánicos de metales nobles y los compuestos orgánicos de metales no nobles forman después de la desecación todavía un sistema homogéneo o respectivamente una solución. El o los agentes aglutinantes presentes deben de estar disueltos en lo posible a transparencia en el disolvente o en la mezcla de disolventes que está presente.

5 Agentes aglutinantes conocidos para formulaciones de metales nobles brillantes, son resinas poliacrílicas y polimetacrílicas, poli(vinilpirrolidonas), éteres de celulosa, tales como hidroxialquil-, alcoxi- y carboalquil-celulosas, poliamidas, poli(alquilenglicoles), tales como poli(etilenglicoles), poliésteres, poli(acrilamidas), un poli(acetato de vinilo), un poli(alcohol vinílico), resinas alquídicas, poliaminas, resinas de poliuretanos, resinas de hidrocarburos, resinas de urea y formaldehído, resinas modificadas de urea y formaldehído, resinas de melamina, resinas alquídicas, resinas de poliuretanos o resinas epoxídicas (o sus mezclas), así como resinas naturales y resinas naturales sulfuradas, tales como una resina de Dammar sulfurada, asfalto, colofonia, ésteres de colofonia, resinas modificadas con colofonia, resinas amínicas sobre una base natural, nitrocelulosa, resinas cetónicas y resinas terpénicas sulfuradas.

15 Las formulaciones de metales nobles con un medio de soporte esencialmente orgánico contienen por lo general de 10 a 40 % en peso de uno o varios disolventes orgánicos. Son apropiados ciertos hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, en particular compuestos aromáticos alquilados, e hidrocarburos terpénicos, cetonas, alcoholes y éteres; son bien apropiados asimismo los aceites esenciales.

20 Eficaces componentes agentes aglutinantes son también ácido maleico, resinas de colofonia modificadas, así como resinas fenólicas modificadas con colofonia. Como agentes aglutinantes son apropiadas también ceras tomadas de la serie formada por alcoholes grasos, amidas grasas, ceras poliolefínicas y poli(alquilenglicoles). Usualmente, las formulaciones de metales nobles brillantes no acuosas contienen un medio de soporte orgánico, que contiene uno o varios agentes aglutinantes y uno o varios disolventes orgánicos en una proporción total de aproximadamente 20 a 25 60 % en peso, referida a la formulación.

30 Las formulaciones de metales nobles brillantes se pueden preparar de un modo usual por homogeneización de los compuestos orgánicos de metales nobles, de los compuestos usados como agentes fundentes así como del medio de soporte que contiene disolventes y/o agentes aglutinantes. La preparación puede abarcar adicionalmente una etapa de sulfuración, siendo reticulados los agentes aglutinantes y/o disolventes insaturados, así como eventualmente los compuestos de metales nobles, a través de puentes de azufre. Siguen la aplicación y las condiciones de cocción.

35 También es posible, mediante reacciones y adiciones de otras resinas (sintéticas o de origen natural - por ejemplo asfalto) producir unas formulaciones, que estén optimizadas y mejoradas adicionalmente en lo que se refiere al tono de color y a la estabilidad mecánica y química de las decoraciones producidas a partir de ellas. Lo mismo es válido para la composición orgánica metálica. Estos concierne asimismo al sector de las formulaciones tanto de brillo como también de las de lustre, pulimentación y mateado sedoso.

40 Unas poli(aminoamidas) apropiadas para las formulaciones son por ejemplo los productos Aradur 100 BD o Aradur 350 BD de la entidad Vantico, Basilea.

El siguiente Ejemplo ilustra el tratamiento previo de la poli(aminoamida):

45 Ejemplo 1:

Una solución de 26 % de isopropanol, 24 % de ácido etil-hexanoico y 50 % del agente endurecedor del tipo de poli(aminoamida) Aradur 100 BD (de Vantico) es tratada durante ½ h a 120° C. La solución resultante se emplea directamente en una receta para una formulación de metal noble.

50 Con el fin de ilustrar formas especiales de realización de la invención, en Ejemplos adicionales se describen unas recetas para formulaciones de metales nobles brillantes destinadas a vidrio y porcelana/material cerámico (los datos de % se dan en % en peso).

Ejemplo 2: Para porcelana		%
Sulforresinato de oro	(54 % de Au)	22,2
Sulforresinato de plata	(52 % de Ag)	2,88
Resinato de rodio disuelto en aceite de pino	(5 % de Rh)	2,0
Resinato de silicio disuelto en aceite de pino	(10 % de Si)	1,5
Resinato de bismuto	(10 % de Bi)	0,5
Resina de poli(aminoamida)		
(al 50 % en una solución según el Ejemplo 1)		20,0
Aceite de pino		48,60
Agente de tixotropía		2,0
Antiespumante		0,3

Ejemplo 3: para vidrio		%
Sulforresinato de oro	(54 % de Au)	22,2
Sulforresinato de plata	(52 % de Ag)	2,88
Resinato de rodio disuelto en aceite de pino	(5 % de Rh)	2,0
Resinato de silicio disuelto en aceite de pino	(10 % de Si)	1,5
Hexanoato de cromo	(10 % de Cr)	0,5
Resinato de vanadio disuelto en aceite de pino	(3 % de V)	1,0
Resina de poli(aminoamida)		
(al 50 % en solución según el Ejemplo 1)		20,0
Aceite de pino		48,60
Agente de tixotropía		2,0
Antiespumante		0,3

Las pastas preparadas de esta manera se imprimen con un tejido de acero de malla 400, se secan y se sobrebarnizan con una máscara de barniz (tejido de poliéster 32er Lack L 406 de Heraeus). Después de la desecación de la máscara de barniz se puede cocer la decoración tras de la aplicación.

5

Ejemplo 4:

Reacción de Aradur 100 BD (de Vantico) con ácido 2-furano-carboxílico y subsiguiente conversión química y reacción con los restantes componentes de la pasta:

Aradur 100 BD	10,00 %
Aceite de pino (componente de compensación)	56,18 %
Ácido furano-carboxílico	3,50 %

10

- Reacción a 130° C durante 30 min y adición subsiguiente de

Sulforresinato de oro	(54 % de Au)	22,20 %
Sulforresinato de plata	(52 % de Ag)	2,12 %
Resinato de rodio disuelto en aceite de pino	(5 % de Rh)	1,00 %
Resinato de silicio disuelto en aceite de pino	(10 % de Si)	2,00 %
Resinato de bismuto	(10 % de Bi)	1,00 %
Resina de Dammar sulfurada		2,00 %

- Mediante breve reacción a 125° C la pasta se gelifica

15

Ejemplo 5:

Reacción de Aradur 350 BD (de Vantico) con ácido 2-furano-carboxílico:

Aradur 350 BD	43,00 %
Ácido furano-carboxílico	4,80 %
Aceite de pino (componente de compensación)	52,20 %

20

- Reacción a 130° C durante 30 min.

Ejemplo 6:

Reacción de Aradur 350 BD (de Vantico) con una resina de Dammar sulfurada:

25

Aradur 350 BD	43,00 %
Resina de Dammar sulfurada	43,00 %
Aceite de pino (componente de compensación)	7,00 %

Ejemplo 7:

Aradur 350 BD	43,00 %
Solución al 50 % de hidróxido de sodio	10,00 %
Aceite de pino (componente de compensación)	47,00 %

30

Ejemplo 8:

Las soluciones de resinas así preparadas (Ejemplos 5 a 7) se incorporan en la siguiente receta para porcelana:
Procedimiento de preparación:

ES 2 305 650 T5

Sulforresinato de oro	(54 % de Au)	22,20 %
Sulforresinato de plata	(52 % de Ag)	2,12 %
Resinato de rodio disuelto en aceite de pino	(5 % de Rh)	1,00 %
Resinato de silicio disuelto en aceite de pino	(10 % de Si)	2,00 %
Resinato de bismuto	(10 % de Bi)	1,00 %
Aceite de pino (compensación hasta 100 %)		
Resina de Dammar sulfurada		2,00 %

Los componentes arriba descritos se gelifican a 120° C. Después de un enfriamiento se añade la resina y se homogeneiza:

- 5 Resina de poli(aminoamida) (Ejemplos 5, 6 ó 7) 20,00 %

Las 3 mezclas del Ejemplo 8 se imprimen con un tejido de malla 350, se secan y se sobrebarnizan con una máscara de barniz (tejido de poliéster 32 er Lack L 406 de Heraeus), se secan y a continuación se aplican y cuecen.

- 10 Las pastas producidas de esta manera son excelentes en lo que se refiere a su capacidad de almacenamiento (ésta se comprueba a 80° C en un armario de desecación como ensayo rápido) y son aptas para la elaboración incluso después de un almacenamiento durante varios años.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Formulaci3n de metal noble o formulaci3n de lustre, que contiene por lo menos una poli(aminoamida), la cual se puede obtener mediante una reacci3n de condensaci3n entre un 3cido graso polim3rico y una polietileno-poliamina.
2. Formulaci3n de metal noble o formulaci3n de lustre de acuerdo con la reivindicaci3n 1, estando desactivadas las funciones amino de la poli(aminoamida).
- 10 3. Formulaci3n de metal noble o formulaci3n de lustre de acuerdo con la reivindicaci3n 2, estando protonadas las funciones amino de la poli(aminoamida).
- 15 4. Formulaci3n de metal noble o formulaci3n de lustre de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, que adicionalmente contiene una o varias sustancia(s) tomada(s) entre el conjunto formado por resinatos met3licos, compuestos org3nicos met3licos, resinas naturales, resinas artificiales, aceites de resinas, colorantes y materiales de carga org3nicos, agentes de tixotropia, disolventes y antiespumantes.
5. Formulaci3n de metal noble o formulaci3n de lustre de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, en la cual la proporci3n de la poli(aminoamida) es de 3 a 50 % en peso.
- 20 6. Utilizaci3n de una formulaci3n de metal noble o de una formulaci3n de lustre de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones para la serigrafia indirecta y directa destinada a superficies silic3ticas, tales como las de materiales cer3micos, vidrio o porcelana.
- 25 7. Calcoman3a cer3mica que contiene una formulaci3n de metal noble o una formulaci3n de lustre de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.