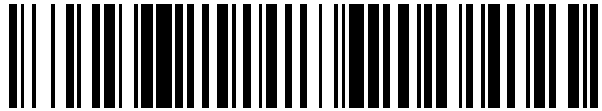


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 412**

51 Int. Cl.:

C04B 41/00 (2006.01)
C04B 41/51 (2006.01)
C04B 41/88 (2006.01)
C07C 319/12 (2006.01)
C07C 323/52 (2006.01)
C03C 17/00 (2006.01)
C03C 17/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2009 E 09006305 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2128113**

54 Título: **Uso de compuestos de oro a base de mercaptoésteres cicloalifáticos en colores de metal noble cerámicos**

30 Prioridad:

30.05.2008 DE 102008026071

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

25.07.2013

73 Titular/es:

**HERAEUS PRECIOUS METALS GMBH & CO. KG
(100.0%)
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau , DT**

72 Inventor/es:

**HESSE, PEER;
WENZEL, PATRICK;
WISSEL, SABINE y
EIFE, PETER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 415 412 T3

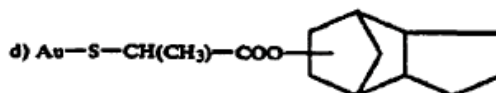
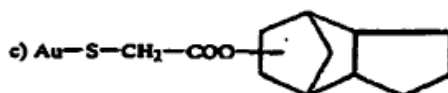
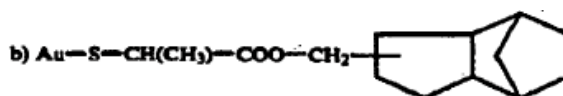
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de compuestos de oro a base de mercaptoésteres cicloalifáticos en colores de metal noble cerámicos

La invención se refiere al uso de compuestos de oro a base de mercaptoésteres cicloalifáticos en colores de metal noble cerámicos.

- 5 De acuerdo con el párrafo [0004] del documento DE 60008298T2 son adecuados mercapturos de oro y sulforresinatos de oro para pastas de oro. Para tintas líquidas, la aplicación junto con acrilatos lleva sin embargo ventajas (párrafo [0005]). En el párrafo [0007] y en la reivindicación 1 se propone entonces usar compuestos de fórmula general $\text{Au-SCHR-CO}_2\text{R}'$ (con R y R' respectivamente alquilo, arilo o H) junto con acrilatos en tintas cerámicas líquidas.
- 10 De acuerdo con los documentos US 5328769/DE4040446A1 se reivindican compuestos de oro derivados de ésteres de mercapto-TCD-alcoholes para aplicaciones cerámicas:



Su ventaja consiste en tiempos de secado más cortos.

- 15 Los tioles forman con oro compuestos muy estables. A diferencia de los sulforresinatos de oro preparados a partir de productos naturales sulfatados o compuestos de oro preparados a partir de productos naturales sulfatados hidrogenados, tal como por ejemplo pinanilmercapturo de oro, pueden sintetizarse de manera relativamente sencilla con los tioles compuestos definidos de manera unívoca. Sin embargo, la mayor parte de los mercaptocompuestos de oro aromáticos y de cadena corta son muy poco solubles en disolventes orgánicos. Con tioles alifáticos de cadena larga, que como con terc-dodecilmercaptano están disponibles sin embargo en la mayoría de los casos
- 20 técnicamente sólo como isómeros, y con mercaptoésteres alifáticos si bien pueden prepararse compuestos de oro solubles, sin embargo resultan sólo masas pegajosas. Por consiguiente está relativamente limitada la elección de los mercaptocompuestos orgánicos disponibles para la preparación de compuestos de oro que pueden usarse de manera cerámica.

- 25 Mediante esterificación de mercaptoácidos y alcoholes monocíclicos pueden prepararse moléculas que por un lado dan como resultado compuestos de oro sólidos, que pueden aislarse fácilmente y por otro lado muestran una buena solubilidad en muchos disolventes orgánicos así como que al mismo tiempo dan como resultado en formulaciones cerámicas una película de oro brillante. En particular en sistemas termoplásticos muestran éstas una película de oro muy amarilla y brillante y en pastas tiempos de secado mejorados.

- 30 La presente invención se refiere al uso de compuestos de oro de ésteres mercapto-alquílicos monocíclicos y ésteres mercapto-alquílicos monocíclicos alquilsustituídos, que pueden obtenerse mediante
- A** reacción de ácido tioglicólico, ácido tioláctico y ácido 3-mercaptopropiónico con alcoholes monocíclicos y
- B** reacción del producto de reacción con complejos de sulfuro de dialquilo de cloruro de oro (I) en solución acuosa y separación del compuesto de mercaptoéster de oro insoluble en agua,

en colores de metal noble cerámicos no líquidos.

- 35 Tras la etapa **B** se realiza eventualmente

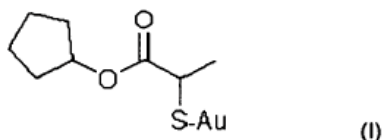
C una incorporación del producto de reacción en el color de metal noble.

Los alcoholes monocíclicos son: alcohol ciclopentílico, ciclohexílico, cicloheptílico, ciclooctílico y ciclododecílico.

Preferentemente se realiza la etapa

- 40 **B** mediante reacción del producto de reacción de la etapa **A** con $\text{Au (I)-Cl} \cdot \text{RSR}$ (por ejemplo $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{-OH}$, tioglicol).

Se prefiere especialmente un compuesto de oro de fórmula



Preparación:

5 Partiendo de los correspondientes alcoholes y los mercaptoácidos fácilmente disponibles ácido tioglicólico, ácido tioláctico y ácido 3-mercaptopropiónico pueden sintetizarse ésteres. En una etapa siguiente se preparan y se aíslan mediante reacción con cloruro de Au(I) el correspondiente compuesto de oro. El cloruro de Au(I) está estabilizado a este respecto de manera conveniente con un ditiocompuesto.

10 Se conocen en sí colores de metal noble cerámicos. En un sentido más amplio pueden enumerarse para ello también preparados de metal noble y preparados de lustre. Las preparaciones de este tipo se describen por ejemplo en "Dekorprodukte für die Keramik, Aspekte der Produktverantwortung", copyright © 1998: AFN-NECC, CERAMICOLOR, EPSOM, VdMi.

15 Los preparados de metal noble para la decoración de vidrio, cerámica, porcelana, porcelana de ceniza de hueso, azulejos u otros sustratos de silicato están constituidos por regla general por disoluciones de compuestos orgánicos de oro, paladio y platino (que están disueltos en materiales de soporte en la mayoría de los casos orgánicos), resinas sintéticas o naturales así como fundentes que garantizan la adhesividad sobre el material de soporte respectivo. Como fundente se usan habitualmente determinados compuestos de metal orgánicos, por ejemplo alcoholatos, carboxilatos, resيناتos o sulforresinatatos de elementos del tercer al quinto grupo principal y del tercer al octavo grupo secundario del sistema periódico, especialmente de los elementos rodio, plata, cromo, bismuto, vanadio, silicio etc. Durante el secado al horno se descomponen los compuestos orgánicos en los respectivos óxidos o metales, de manera que se consiguen la adhesividad y las propiedades ópticas de la película de metal sobre el sustrato.

20 Los preparados de metal noble brillante están constituidos esencialmente por uno o varios compuestos de fundentes y compuestos de metal noble solubles en un medio de soporte líquido. En caso de los compuestos de metal noble más importantes se trata de aquéllos de oro, por lo que preparados de este tipo también se denominan con frecuencia preparados de oro brillante.

25 Los preparados de metal noble brillantes, tales como oro brillante, platino brillante y paladio brillante, están constituidos por disoluciones de compuestos orgánicos de oro, platino y paladio, en la mayoría de los casos sulforresinatatos, en coadyuvantes de procesamiento orgánicos que durante la combustión se queman o se evaporan sin restos, y contienen habitualmente aún otros compuestos de metal orgánicos, por ejemplo los resinatatos o sulforresinatatos de rodio, bismuto y plata. Los preparados se aplican sobre el objeto que va a decorarse y por regla general se secan al horno a temperaturas entre 500 °C y 850 °C. La decoración de metal noble generada de esta manera llega a ser de brillo intenso fuera del horno y no necesita pulirse por tanto posteriormente.

30 Los pulidos de oro son suspensiones de polvo de oro fino y/o compuestos de oro poco solubles en coadyuvantes de procesamiento orgánicos o en disoluciones de oro brillante y pueden contener todavía adicionalmente fundentes solubles, vidrios de silicato y compuestos poco solubles. Las pastas de oro blanco pulido, de oro pulido y de platino pulido contienen metal noble o compuestos de metal noble en forma sólida, finamente dividida y disuelta, agentes adherentes así como disoluciones de resina como formadores de película. Las decoraciones preparadas con preparados pulidos se queman con una superficie mate, parda. Sobre todo mediante pulido con un cepillo de fibras de vidrio, arena o medios auxiliares similares se produce el brillo satinado típico de decoraciones de oro pulido y de platino pulido.

35 Además de este efecto óptico, la compactación obtenida durante el pulido de las partículas de metal noble en la superficie de la decoración conduce también a una clara mejora de la resistencia a la abrasión. Las decoraciones preparadas con preparados pulidos son por regla general más resistentes a la abrasión que las decoraciones de oro brillante. Dependiendo del contenido en metal noble y del espesor de aplicación se forma tras la combustión una película de oro de aproximadamente 0,3 µm a 1,0 µm.

40 Los preparados de lustre de metal noble se asemejan en su composición a los preparados de metal noble brillantes, sin embargo son más pobres en metal noble y más ricos en compuestos orgánicos de metal no noble solubles que aquéllos. Mediante secado al horno pueden obtenerse a partir de esto capas eléctricamente no conductoras de distintos colores. Los preparados de lustre se basan en compuestos de metal disueltos en disolventes orgánicos. Tras la combustión, éstos forman una capa muy delgada (aproximadamente 0,1 µm). Ciertas características típicas de colores de lustre son su brillantez y el brillo de iridiscencia metálica cuando el preparado se quemó en sustratos lisos. Sobre una base mate, el lustre confiere su efecto iridiscente y aparece de color mate. Los lustres son

adecuados para la decoración de vidrio, porcelana, porcelana de ceniza de hueso, loza y azulejos.

5 Los termolustres se basan en compuestos de metal disueltos en disolventes orgánicos. Tras la combustión estos preparados libres de plomo, cadmio y uranio forman una capa muy delgada ($< 0,1 \mu\text{m}$) de alto brillo con carácter de color de iridiscencia metálica. Dado que los termolustres se aplican sobre el vidrio aún incandescente a temperaturas comparativamente altas, éstos son mucho más resistentes a la abrasión que colores de lustre convencionales secados al horno a $500 - 580 \text{ }^\circ\text{C}$. Debido a la fuerte fusión de los lustres con el vidrio se habla también de difusión.

10 En caso de los medios de soporte se trata en la mayoría de los casos de una combinación de al menos un disolvente y un aglutinante. El medio de soporte líquido puede ser puramente orgánico, orgánico-acuoso o esencialmente puramente acuoso. En caso de los medios orgánicos se trata con frecuencia de aquéllos a base de hidrocarburos, alcoholes y compuestos que contienen azufre, tales como hidrocarburos terpénicos y alcoholes terpénicos sulfatados así como resinas naturales sulfatadas.

La preparación de la decoración comprende en la mayoría de los casos una combustión a temperaturas en el intervalo de aproximadamente $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

15 Los siguientes ejemplos explican en más detalle la invención. Las partes y datos de porcentaje se refieren al peso, siempre que no se indique lo contrario.

Ejemplo de preparación

El compuesto preferente de fórmula I se prepara tal como sigue:

Etapa **A** éster

20 Se disuelven $19,5$ ($0,22 \text{ mol}$) de ciclopentanol y $27,6$ ($0,26 \text{ mol}$) de ácido 2-mercaptopropiónico en 100 ml de tolueno. Como catalizador se añaden $0,45 \text{ g}$ de ácido p-toluensulfónico. Con entrada de calor se lleva la mezcla a ebullición. Tras aproximadamente 2 h se encuentran en el separador de agua aproximadamente 4 ml de agua. La mezcla enfriada se lava varias veces con agua hasta aproximadamente $\text{pH } 7$. El tolueno se separa por destilación. Se obtienen aproximadamente $34,5 \text{ g}$ de éster bruto.

25 Etapa **B** mercaptocompuesto de oro

30 Para la preparación del mercaptocompuesto de oro se forma en la primera etapa a partir de cloruro de Au(III) un complejo de Au(I) . Para ello se añaden gota a gota $262,5 \text{ g}$ de solución de cloruro de oro ($37,5 \%$ de oro fino) en una solución enfriada ($< 5 \text{ }^\circ\text{C}$) de 1 mol de tioglicol. Tras la decoloración de la solución se añade lentamente con enfriamiento adicional el éster $95,8 \text{ g}$ ($0,55 \text{ mol}$). Se forma un precipitado blanco a modo de goma que puede separarse fácilmente. Tras el secado puede recristalizarse en tolueno. Se obtiene ciclopentil-2-mercaptopropionato de oro (170 g , rendimiento del 92% , contenido en Au real del $53,18 \%$, teórico del $53,21 \%$).

Ejemplo de aplicación 1

Un preparado de oro constituido por los componentes

ciclopentil-2-mercaptopropionato de oro	18,8 % en peso
solución de sulforresinato de plata al 42 %	2,60 % en peso
solución de resinato de rodio al 5 %	1,0 % en peso
solución de iridio al 7 %	1,0 % en peso
solución de cromo al 3 %	0,6 % en peso
solución de resinato de silicio al 13 %	5,0 % en peso
resina de poliaminoamido (que ha reaccionado con ácido etilhexanoico) ²	20,0 % en peso
pineol	39,0 % en peso
azufre	1,0 % en peso
resina alquilfenólica	8,0 % en peso
colofonio	3,0 % en peso

(² véase el documento DE 103 59 448.5)

35 se aplica sobre un papel de calcomanía, se sobrepinta con lacas de transferencia a base de poli(metacrilatos de butilmetilo)/mezclas de compuestos aromáticos, se transfiere a porcelana y se quema a $820 \text{ }^\circ\text{C}$. Se obtiene una película de oro amarilla, de brillo intenso.

Ejemplo de aplicación 2

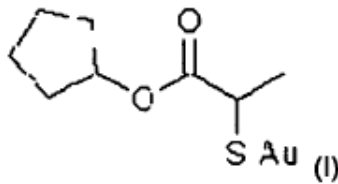
Ejemplo de un preparado de metal noble brillante termoplástico:

- 5 ciclopentil-2-mercaptopropionato de oro 20,00 % en peso
resinato de silicio, disuelto en pineol (10 % de Si) 1,00 % en peso
resinato de rodio, disuelto en pineol (8 % de Rh) 0,40 % en peso
resinato de cobre, disuelto en pineol (5 % de Cu) 0,20 % en peso
resinato de cromo, disuelto en pineol (10 % de Cr) 1,00 % en peso
resinato de vanadio, disuelto en pineol (2 % de V) 2,00 % en peso
10 resinato de bismuto, disuelto en pineol (10 % de Bi) 1,00 % en peso
alcohol estearílico 49,90 % en peso
resina de urea-formaldehído, disuelta en aguarrás (60 %) 7,00 % en peso
resina fenólica sulfatada (contenido en azufre del 20 %) 15,00 % en peso
carboxilato de plata (39 % de Ag) 2,50 % en peso

- 15 La pasta sólida, que solidifica fácilmente se aplica con un tejido de acero calentado o de poliéster metalizado sobre recipientes para beber y se secan al horno a 600 grados C. Se forman películas de oro de color amarillo dorado, de brillo intenso con muy buena adherencia y excelente resistencia al lavavajillas. La película de oro no modifica ni su brillo, tonalidad de color ni su resistencia al lavavajillas mediante la adyacencia o bajo solapamiento sobre el color.

REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos de oro de ésteres mercaptoalquílicos monocíclicos y mercaptoésteres monocíclicos sustituidos con alquilo, que pueden obtenerse mediante
- 5 **A** reacción de ácido tioglicólico, ácido tioláctico y ácido 3-mercaptopropiónico con alcoholes monocíclicos del grupo constituido por alcohol ciclopentílico, ciclohexílico, cicloheptílico, ciclooctílico y ciclododecílico y sus derivados sustituidos con alquilo
- y
- 10 **B** reacción del producto de reacción con complejos de sulfuro de dialquilo de cloruro de oro (I) en solución acuosa y separación del compuesto de mercaptoéster de oro insoluble en agua, en colores de metal noble cerámicos no líquidos.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que el compuesto de oro corresponde a la fórmula



3. Uso según una de las reivindicaciones anteriores en colores de metal noble cerámicos a base de resina natural o termoplásticos.
- 15 4. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa **B** se hace reaccionar con Au (I)-Cl · RSR, en el que R representa C₂H₄-OH.
5. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que tras la etapa **B en C** realiza una incorporación del producto de reacción en el color de metal noble.