

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 260**

21 Número de solicitud: 201890054

51 Int. Cl.:

C09D 5/06 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

17.03.2017

30 Prioridad:

30.03.2016 JP 2016-068160

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.02.2019

71 Solicitantes:

**NORITAKE CO., LIMITED (100.0%)
3-1-36 Noritakeshinmachi, Nishi-ku
Nagoya-shi JP**

72 Inventor/es:

**HAYASHI, Hiromichi;
SHIOTA, Jun y
KUMAZAWA, Tomoshi**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PINTURA ROJA PARA DECORACIÓN DE CERÁMICA**

57 Resumen:

Pintura roja para decoración de cerámica.

La presente invención proporciona una pintura roja para la decoración de cerámica, que incluye una matriz vítrea y un colorante rojo y un material protector que están entremezclados en la matriz vítrea. El colorante rojo contiene nanopartículas de oro y nanopartículas de plata. El material protector contiene nanopartículas de sílice.

ES 2 698 260 A2

DESCRIPCIÓN

PINTURA ROJA PARA DECORACIÓN DE CERÁMICA

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención hace referencia a una pintura roja para la decoración de cerámica. Más en particular, la presente invención hace referencia a una pintura roja que contiene nanopartículas de oro (Au) y nanopartículas de plata (Ag) como colorante rojo.

La presente solicitud reclama prioridad en base a la Solicitud de Patente de Japón N° 2016-068160, presentada el 30 de Marzo, de 2016, cuyos contenidos totales se incorporan en la presente patente a modo de referencia.

15

ESTADO DEL ARTE

Un ejemplo de producción de cerámica representada por porcelana, baldosas y similares implica en primer lugar amasar y moldear tierras preparadas tales como caolín, sílice, y feldespato, como materiales de partida, seguido de secado y cocción para producir un sustrato. A continuación, se aplica esmalte o pintura a la superficie del sustrato, y se realiza la cocción de decorado, Como resultado, puede obtenerse una pieza de cerámica decorada que tiene un color o patrón grabado a fuego sobre la superficie de la misma.

25

El rojo es un color sumamente demandado en la decoración cerámica, en virtud de estar asociado con banderas nacionales, logos corporativos, personajes, la Navidad, etcétera. Se han utilizado ampliamente materiales a base de cadmio, tales como rojo de selenio-cadmio, convencionalmente como colorantes rojos contenidos en pinturas rojas, ya que dichos materiales proporcionan una coloración roja intensa. Existe una tendencia, sin embargo, hacia la restricción del uso del rojo de selenio-cadmio, debido a la toxicidad del cadmio.

Lista de citas

35 Bibliografía de Patentes

Bibliografía de Patentes 1: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa N° 2013-023735.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5

En vista de las anteriores consideraciones, es un objeto de la presente invención proporcionar una pintura roja para decoración cerámica (con pintura) que da lugar a una coloración roja intensa.

10

La presente invención proporciona una pintura roja para la decoración de cerámicas, que incluye una matriz vítrea, y un colorante rojo y un material protector que se encuentran entremezclados en la matriz vítrea. El colorante rojo contiene nanopartículas de oro y nanopartículas de plata. El material protector contiene nanopartículas de sílice.

15

Las nanopartículas de oro producen una coloración roja azulada (rojo-púrpura), denominada "granate", debido a la absorción de la luz verde a azul claro. Las nanopartículas de plata proporcionan una coloración amarilla a través de la absorción de la luz azul. Por consiguiente, el uso concomitante de nanopartículas de oro y nanopartículas de plata como colorante rojo permite que las nanopartículas de plata absorban la luz azul en el "granate" obtenido de las nanopartículas de oro. Como resultado, puede lograrse una coloración roja intensa. Además, dispersar el colorante rojo en la matriz vítrea junto con el material protector hace el colorante rojo menos susceptible de penetrar en la matriz vítrea durante la cocción de decorado, y permite

20

25

lograr una coloración roja cuidadosamente matizada.

30

A menos que se indique de otro modo, el término "nanopartículas" en la presente especificación indica partículas que tienen un valor medio aritmético (tamaño de partícula D50) de 1 a 100 nm de un diámetro de círculo equivalente, en base a un microscopio electrónico, por ejemplo, un microscopio electrónico de transmisión (MET).

A menos que se indique de otro modo, el término "cerámica" en la presente especificación indica materiales inorgánicos no metálicos en general. Por ejemplo,

materiales de porcelana, materiales de vidrio etcétera, son ejemplos abarcados dentro del término cerámica en la presente especificación.

La bibliografía de patentes 1 divulga un esmalte rojo que contiene nanopartículas de cobre. En la bibliografía de patentes 1, se logra una coloración roja a través de la cocción de decorado del esmalte rojo anterior en atmósfera oxidante. Sin embargo, no se genera ni siquiera un poco de óxido de cobre (II), mediante la oxidación del cobre, cuando las nanopartículas de cobre divulgadas en la Bibliografía de Patentes 1 se cuecen en atmósfera oxidante (por ejemplo, una atmósfera de aire). Cuando se utiliza el esmalte rojo anterior, por lo tanto, una parte decorativa en rojo adquiere un tono de color oscuro y apagado, derivado de un brillo insuficiente o un tinte amarillo insuficiente (por ejemplo, un valor L^* y un valor b^* en el espacio de color $L^*a^*b^*$). Por lo tanto, el esmalte rojo anterior no es adecuado para convertirse en una alternativa a, por ejemplo, el rojo de selenio-cadmio que proporciona un rojo intenso.

En una realización preferida de la pintura roja que se divulga en la presente patente, la relación de volumen de las nanopartículas de oro y las nanopartículas de plata satisface la relación de nanopartículas de oro: nanopartículas de plata = 80:20 a 20:80. Como resultado, el efecto de utilizar de forma concomitante nanopartículas de oro y nanopartículas de plata puede llevarse a un nivel superior, y puede lograrse una coloración roja intensa de forma aún más estable.

En una realización preferida de la pintura roja divulgada en la presente patente, la proporción de nanopartículas de oro es 0,05 partes por volumen a 0,5 partes por volumen, con respecto a 100 partes por volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector. Como resultado, el valor a^* en la dirección del rojo en el $L^*a^*b^*$ aumenta, y el desarrollo del color rojo puede de este modo ser mejorado. Además, aumenta el valor L^* del brillo en el espacio de color $L^*a^*b^*$, y se puede lograr de forma adecuada un tinte intenso y brillante. Más aún, los costes pueden mantenerse bajos evitando que la pintura roja se vuelva excesivamente cara.

En una realización preferida de la pintura roja divulgada en la presente patente, la proporción de nanopartículas de plata es de 0,05 partes por volumen a 0,4 partes por volumen con respecto a 100 partes por volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector. Como resultado, aumenta el valor de b^* en la dirección del amarillo,

en el espacio de color $L^*a^*b^*$, lo que permite suprimir la coloración azulada en las nanopartículas de oro a un nivel alto. Puede lograrse, por lo tanto, un desarrollo del color rojo aún más definido. Más aún, los costes pueden mantenerse bajos evitando que la pintura roja se vuelva excesivamente cara.

5

En una realización preferida de la pintura roja divulgada en la presente patente, el volumen del material protector es 20 veces o más el volumen del colorante rojo. Como resultado, esto vuelve la penetración del colorante rojo en la matriz vítrea durante la cocción de decorado aún menos probable, y se suprime mejor la decoloración del rojo.

10 Puede realizarse un excelente desarrollo del color rojo como resultado, a un nivel incluso más alto.

En una realización preferida de la pintura roja divulgada en la presente patente, la proporción del material protector es 10% en volumen a 40% en volumen con respecto

15

al 100% en volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector. Además del desarrollo del color rojo, puede lograrse como resultado una parte decorativa de color rojo de alto brillo especular y de apariencia excelente en la percepción del brillo.

En otro aspecto, la presente invención proporciona también un producto cerámico que

20

tiene una parte decorativa de color rojo. La parte decorativa de color rojo contiene vidrio, oro y plata. La parte decorativa de color rojo satisface las siguientes condiciones en el espacio de color $L^*a^*b^*$, en base a los estándares industriales Japoneses JIS Z8729 (2004): el valor de L^* es de 35 a 70; el valor de a^* es 20 o mayor, y el valor de b^* es 15 o mayor.

25

En una realización preferida, un brillo especular de 45 grados de la parte decorativa de color rojo en base a los estándares industriales japoneses JIS Z8741 (1997) es del 70% o mayor.

30 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La Fig. 1 es un diagrama de flujo para explicar un método para producir una pintura roja de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Fig. 2 es una matriz que indica la relación existente entre la relación del contenido de colorante y brillo y la cromaticidad en el espacio de color $L^*a^*b^*$.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES

5

Se explicarán a continuación realizaciones preferidas de la presente invención. Cualquier característica distinta de las características expuestas específicamente en la presente descripción y que pueden ser necesarias para realizar la presente invención, puede ser considerada como ejemplo de la materia de diseño, para una persona experta en el arte, en base a técnicas convencionales en el campo técnico en cuestión. La presente invención puede ser realizada en base a la divulgación de la presente especificación y conocimiento técnico común en el campo técnico relevante. En la presente especificación un rango de valores numéricos anotados como A a B (donde A y B son valores numéricos arbitrarios), indica un valor igual a o mayor que A, e igual a o menor que B.

15

<<Pintura roja>>

La pintura roja divulgada en la presente patente es una pintura roja para formar una parte decorativa de color rojo en una pieza de cerámica, como un objeto a ser decorado, recubriendo la superficie de la cerámica con la pintura roja y realizando a continuación la cocción de decorado. La pintura roja tiene una matriz vítrea, y un colorante rojo y un material protector disperso en la matriz vítrea, en donde el colorante rojo contiene nanopartículas de oro (Au) y nanopartículas de plata (Ag), y el material protector contiene nanopartículas de sílice. Otras propiedades no se encuentran por lo tanto particularmente limitadas, y pueden establecerse de forma arbitraria en vista de diversos criterios, por ejemplo, a través de la adición de diversos componentes y la modificación de las composiciones del mismo. Los diversos componentes constituyentes se explicarán a continuación en orden.

20

La matriz vítrea tiene las propiedades de una matriz reticular de dispersar el colorante rojo y el material protector. El colorante rojo y el material protector se entremezclan en la matriz vítrea. El componente de vidrio, el componente de colorante rojo y el componente del material protector se encuentran habitualmente en forma de un producto compacto sinterizado que es el resultado de la sinterización integral de lo anterior.

25

30

La matriz vítrea es un componente que funciona como un aglomerante inorgánico del colorante rojo. La matriz vítrea tiene también la función de mejorar la adherencia entre el colorante rojo y la cerámica que es el objeto que va a ser decorado. El coeficiente de expansión térmica lineal (coeficiente medio de la expansión lineal medida en una región de temperatura de 25°C a 500°C utilizando un analizador termomecánico; igualmente de aquí en adelante) del vidrio que constituye la matriz vítrea, no está particularmente limitado y puede ser idéntico al de la cerámica como objeto a ser decorado. Como un ejemplo, el coeficiente de expansión térmica lineal del vidrio puede ser de aproximadamente (coeficiente de expansión térmica del objeto a ser decorado) $\pm 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. El coeficiente de expansión térmica lineal del vidrio puede encontrarse por ejemplo en el rango de $4,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a $8,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Como resultado, la diferencia entre los factores de contracción del objeto a ser decorado (cerámica) y de la pintura roja en el momento de la cocción de decorado se vuelve menor, y la aparición de desconchado, grietas etcétera en el sitio decorado con el colorante rojo se vuelve menos probable.

El punto de transición vítrea (valor de Tg en base a calorimetría diferencial de barrido; igualmente de aquí en adelante) del vidrio que constituye la matriz vítrea, no está particularmente limitado. Por ejemplo, el punto de transición vítrea puede ser de aproximadamente 400°C a 1500°C, en base a la relación descrita a continuación con respecto a la temperatura de sinterización. Dentro del rango anterior, el punto de transición vítrea puede ser de aproximadamente 900°C a 1300°C en aplicaciones de decoración bajo esmalte y aplicaciones de inmersión. El punto de transición vítrea en aplicaciones de decoración sobre esmalte puede ser de aproximadamente 500°C a 900°C.

Entre los ejemplos de tipos de vidrio que pueden tener dichas propiedades (coeficiente de expansión térmica y punto de transición vítrea) se incluyen, por ejemplo, vidrio SiO₂-RO (donde RO representa un óxido de un elemento del grupo II, por ejemplo MgO, CaO, SrO y BaO; igualmente de aquí en adelante), vidrio SiO₂-RO-R₂O (donde R₂O representa un óxido de un elemento de metal alcalino, por ejemplo Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O y Fr₂O, en particular Li₂O; igualmente de aquí en adelante), vidrio SiO₂-RO-ZnO, vidrio SiO₂-RO-ZrO₂, vidrio SiO₂-RO-Al₂O₃, vidrio SiO₂-RO-Bi₂O₃, vidrio SiO₂-R₂O, vidrio SiO₂-ZnO, vidrio SiO₂-ZrO₂, vidrio SiO₂-Al₂O₃, vidrio RO-R₂O, vidrio

RO-ZnO o similares. Los anteriores tipos de vidrio pueden contener uno, o dos o más componentes además de los principales componentes constituyentes proporcionados en la anterior denominación. El vidrio puede ser cristal amorfo común, o vidrio cristalizado que contiene cristales.

5

En una realización preferida, el SiO₂ es la mitad (50% mol) o más con respecto al 100% mol como vidrio completo. El punto de transición vítrea tiende, generalmente, a aumentar con una proporción creciente de SiO₂. Por consiguiente, la proporción de SiO₂ puede mantenerse a, o por debajo de, aproximadamente 80% mol en el caso, por ejemplo, en el que la temperatura de sinterización descrita más adelante se ajuste para ser baja.

Añadir componentes tales como RO, R₂O, y B₂O₃ es efectivo desde el punto de vista de reducir el punto de transición vítrea y, de este modo, aumentar la fusibilidad del vidrio. En contraste, el coeficiente de expansión térmica del vidrio tiende a volverse más elevado con un contenido creciente de los anteriores componentes. En una realización preferida, el RO es aproximadamente de un 15 a un 35% mol con respecto al 100% mol a modo de la totalidad del vidrio. En otra realización preferida, el R₂O es de 0 a 5% mol con respecto al 100% mol a modo de la totalidad del vidrio.

20

En una realización preferida, el vidrio está constituido por un sistema multicomponente de cuatro o más componentes (por ejemplo, cinco o más componentes). La estabilidad física de la parte decorativa de color rojo se ve aumentada como resultado. En aplicaciones que implican, por ejemplo, la decoración de vajillas, se requiere que la parte decorativa de color rojo muestre suficiente resistencia a los ácidos hacia comidas ácidas, y suficiente resistencia a álcalis hacia detergentes alcalinos. En estos casos, resulta efectivo añadir, por ejemplo, un componente tal como Al₂O₃, ZnO, y CaO, por ejemplo en una proporción de 1% mol o mayor, además de los principales componentes constituyentes proporcionados en la denominación anterior. La durabilidad química de la parte decorativa de color rojo puede mejorarse de forma más óptima como resultado. Preferiblemente, también la resistencia al desgaste puede ser mejorada.

En una realización preferida, el vidrio no contiene sustancialmente ningún componente que pueda tener un impacto adverso sobre la salud humana o el medio ambiente, por

35

ejemplo componentes de arsénico, componentes de plomo o componentes de cadmio. En aplicaciones de decoración de vajillas, en particular, es preferible no añadir activamente ningún componente de este tipo (que pueden, sin embargo, mezclarse permisiblemente en el vidrio como impurezas inevitables).

5

La proporción de la matriz vítrea en la pintura roja no está particularmente limitada. La proporción de la matriz vítrea es de aproximadamente un 50% en volumen o mayor, habitualmente un 60% en volumen o mayor, y por ejemplo un 70% en volumen o mayor, con respecto al 100% en volumen a modo de la totalidad de la pintura roja, desde el punto de vista de mejorar la adherencia con la pieza de cerámica, que es el objeto a ser decorado. La proporción de la matriz vítrea es de aproximadamente un 95% en volumen o menor, habitualmente un 90% en volumen o menor, y por ejemplo un 80% en volumen o menor, con respecto al 100% en volumen a modo de la totalidad de la pintura roja, desde el punto de vista de aumentar el desarrollo del color rojo. Por idénticas razones, la proporción de la matriz vítrea es de aproximadamente un 50% en volumen o mayor, habitualmente un 60% en volumen o mayor, y por ejemplo un 70% en volumen o mayor, y es de aproximadamente un 95% en volumen o menor, habitualmente un 90% en volumen o menor, y por ejemplo un 80% en volumen o menor, con respecto al 100% en volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector.

El colorante rojo es un componente que imparte color rojo a la superficie de la cerámica que es el objeto a ser decorado. El colorante rojo se encuentra entremezclado con el material protector en la matriz vítrea. El colorante rojo y el material protector pueden encontrarse presentes uno independientemente del otro, o pueden estar presentes como agrupaciones que son el resultado de la agregación del material protector alrededor del colorante rojo. El colorante rojo contiene nanopartículas de oro y nanopartículas de plata como nanopartículas de metal.

Las nanopartículas de metal muestran características ópticas específicas (por ejemplo, unas bandas de fuerte absorción de luz) en las regiones del ultravioleta a visibles, que surgen de la resonancia del plasmón superficial (SPR, por sus siglas en inglés). Por ejemplo, las nanopartículas de oro (Au) absorben luz de una longitud de onda cercana a los 530 nm (luz verde a luz azul claro) y muestran una coloración roja azulada (rojo-púrpura) denominada como "granate". Por ejemplo, las nanopartículas de plata (Ag)

absorben luz (luz azul) en una longitud de onda cercana a los 420 nm y muestran una coloración amarilla. A través del uso concomitante de nanopartículas de oro y nanopartículas de plata, por consiguiente, la longitud de onda azulada de las nanopartículas de oro es absorbida por las nanopartículas de plata, y de este modo se produce una coloración roja intensa. Las nanopartículas de oro y las nanopartículas de plata pueden encontrarse en forma de partículas únicas respectivas, o pueden encontrarse en estado de aleación. Siempre que el efecto de la tecnología divulgada en la presente patente no se vea perjudicado de forma significativa de este modo, el colorante rojo puede incluir nanopartículas de metal aparte de las de oro y plata, por ejemplo, en una proporción de volumen no mayor de 1/10 del volumen total de nanopartículas de oro y nanopartículas de plata.

El tamaño de partículas D50 de las nanopartículas de oro y de las nanopartículas de plata es un tamaño nanométrico (aproximadamente de 1 a 100 nm), en términos de una compensación con la anterior resonancia del plasmón superficial. El efecto de la resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas de metal puede variar dependiendo del tamaño de partícula. El efecto de la resonancia del plasmón superficial puede ser mejor explotado a través del ajuste adecuado del tamaño de partícula hacia un tamaño nanométrico.

En una realización preferida, cada tamaño de partícula D50 de las nanopartículas de oro y nanopartículas de plata es de 5 nm o mayor, habitualmente de 10 nm o mayor y por ejemplo 15 nm o mayor. En otra realización preferida, cada tamaño de partícula D50 de las nanopartículas de oro y las nanopartículas de plata es de aproximadamente 80 nm o menor, habitualmente de 50 nm o menor, y por ejemplo de 30 nm o menor. Establecer que el tamaño de partículas D50 se encuentre dentro de los rangos anteriores permite aumentar la absorbancia en las longitudes de onda específicas de las nanopartículas de metal, a la vez que se logra una buena coloración roja con pequeñas cantidades de adición. Además, puede realizarse una decoración precisa, con poca irregularidad en el color.

La relación de la mezcla de nanopartículas de oro y nanopartículas de plata se ve afectada también, por ejemplo, por el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas de metal, y por consiguiente no se encuentra particularmente limitada. Por ejemplo, la relación del volumen puede ser ajustada de

manera que el volumen de las nanopartículas de oro sea mayor, o de manera que el volumen de las nanopartículas de plata sea mayor. En una realización preferida, la relación del volumen de nanopartículas de oro y de nanopartículas de plata satisface lo siguiente, nanopartículas de oro: nanopartículas de plata = 80:20 a 20:80, por ejemplo nanopartículas de oro:nanopartículas de plata = 72:28 a 36:64. Como resultado, el efecto de la tecnología divulgada en la presente patente puede presentarse a un nivel elevado, y puede realizarse una coloración roja intensa de forma incluso más estable.

La proporción del colorante rojo en la pintura roja no está particularmente limitada. La proporción del colorante rojo es de aproximadamente 0,1% en volumen o mayor, por ejemplo 0,15% en volumen o mayor, y es de aproximadamente 1% en volumen o menor, habitualmente 0,8 % en volumen o menor, y por ejemplo 0,7% en volumen o menor, con respecto al 100% en volumen a modo de la totalidad de la pintura roja, por ejemplo, desde el punto de vista de mejorar el desarrollo del color rojo y en términos de coste. Por razones idénticas, la proporción del colorante rojo puede ser de aproximadamente 0,1 partes por volumen o más, por ejemplo 0,15 partes por volumen o más, y puede ser de aproximadamente 1 parte por volumen o menos, habitualmente 0,8 partes por volumen o menos y por ejemplo 0,7 partes por volumen o menos, con respecto a 100 partes por volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector.

En una realización preferida, el volumen del colorante rojo es de aproximadamente 1/100 a 1/200, por ejemplo 1/120 a 1/180, del volumen de la matriz vítrea. Puede lograrse una coloración roja homogénea de forma estable como resultado.

En una realización preferida, la proporción de nanopartículas de oro es de aproximadamente 0,05 partes por volumen o más, preferiblemente 0,1 partes por volumen o más, y por ejemplo 0,11 partes por volumen o más, con respecto a 100 partes por volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector. Estableciendo que la proporción de nanopartículas de oro sea igual o mayor que un valor predeterminado, es posible aumentar el valor a^* en la dirección del rojo, en el espacio de color $L^*a^*b^*$, y mejorar por tanto el desarrollo del color rojo. Además, el valor L^* del brillo puede también aumentarse, y puede lograrse de forma más óptima un tinte intenso y brillante.

En otra realización preferida, la proporción de nanopartículas de oro es de aproximadamente 0,5 partes por volumen o menos, habitualmente 0,45 partes por volumen o menos, preferiblemente 0,35 partes por volumen o menos, y por ejemplo 0,32 partes por volumen o menos, con respecto a 100 partes por volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector. Estableciendo que la proporción de nanopartículas de oro sea igual a o menor que un valor predeterminado, es posible aumentar el valor L^* del brillo en el espacio de color $L^*a^*b^*$, y realizar de forma más óptima un tinte intenso y brillante. Además, los costes pueden mantenerse bajos.

En una realización preferida, la proporción de nanopartículas de plata es de aproximadamente 0,05 partes por volumen o más, preferiblemente 0,1 partes por volumen o más, y por ejemplo 0,11 partes por volumen o más, con respecto a 100 partes por volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector. Estableciendo que la proporción de las nanopartículas de plata sea igual a o mayor que un valor predeterminado, es posible aumentar el valor b^* en la dirección del amarillo, en el espacio de color $L^*a^*b^*$, y lograr un desarrollo del color rojo incluso superior.

En otra realización preferida, la proporción de nanopartículas de plata es de aproximadamente 0,4 partes por volumen o menor, preferiblemente 0,35 partes por volumen o menor, y por ejemplo 0,32 partes por volumen o menos, con respecto a 100 partes por volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector. Estableciendo que la proporción de nanopartículas de plata sea igual a o menor que un valor predeterminado, es posible aumentar el valor L^* del brillo en el espacio de color $L^*a^*b^*$, y realizar de forma más óptima un tinte intenso y brillante. Además, los costes pueden mantenerse bajos.

El material protector es un componente para suprimir la decoloración del colorante rojo durante la cocción de decorado y para mejorar el desarrollo del color rojo. De forma específica, el material protector tiene un punto de fusión más elevado que una temperatura de cocción de decorado descrita más adelante. Como resultado, el colorante rojo (nanometal) y el vidrio no entran en contacto fácilmente entre sí durante la cocción de decorado, gracias al hecho de que la pintura roja contiene el material protector. En consecuencia, es posible evitar que el colorante rojo sea absorbido como un componente constituyente del vidrio, en otras palabras, suprimir la disolución del

colorante rojo en el vidrio. El estado en el que el colorante rojo se dispersa en el vidrio en forma de partículas de metal, también después de la cocción de decorado, puede mantenerse, como resultado, de forma estable. Por lo tanto, puede lograrse una coloración roja cuidadosamente matizada que presume de un excelente desarrollo del color. El material protector se entremezcla con el colorante rojo en la matriz vítrea. El material protector puede encontrarse en un estado independiente del estado del colorante rojo, o puede por ejemplo estar adherido a, como enlace o en modo coordinado con la superficie del colorante rojo.

El material protector contiene nanopartículas de sílice. La transparencia de la sílice aumenta cuando es sinterizado. Se provoca un efecto como resultado de acentuar el desarrollo del color en la parte decorativa de color rojo, y reforzar la percepción del brillo. Además, la sílice se encuentra disponible comercialmente a un coste comparativamente bajo, y por consiguiente es preferible en términos de disponibilidad y coste. Siempre que el efecto de la tecnología divulgada en la presente patente no se vea perjudicado de forma significativa de este modo, el material protector puede contener nanopartículas de cerámica distintas de las nanopartículas de sílice, por ejemplo, en una proporción de volumen inferior que la de las nanopartículas de sílice. Ejemplos concretos de lo mismo incluyen por ejemplo nanopartículas de óxido de circonio, nanopartículas de alúmina y nanopartículas de óxido de titanio.

El tamaño de partícula D50 del material protector es de tamaño nanométrico (de aproximadamente 1 a 100 nm). El tamaño de partícula D50 del material protector (habitualmente nanopartículas de sílice) es habitualmente idéntico a, o menor que, el tamaño de partícula D50 de las nanopartículas de metal. En una realización preferida, el tamaño de partícula D50 del material protector es de aproximadamente 50 nm o menor, habitualmente de 30 nm o menor y por ejemplo de 20 nm o menor. Estableciendo que el tamaño de partícula D50 sea igual a o menor que un valor predeterminado, el área de superficie específica del tamaño de partícula aumenta, y se provoca de forma más óptima el efecto de suprimir la decoloración del colorante rojo durante la cocción de decorado. Es por lo tanto posible lograr una coloración roja superior de forma incluso más estable.

En una realización preferida, el volumen del material protector es aproximadamente 5 veces o más, habitualmente 10 veces o más, preferiblemente 20 veces o más, por

ejemplo 30 veces o más el volumen del colorante rojo. Como resultado puede producirse el efecto de suprimir la decoloración del colorante rojo durante la cocción de decoración de forma más óptima.

5 En otra realización preferida, el volumen del material protector es aproximadamente 90 veces o menos, habitualmente 80 veces o menos, preferiblemente 70 veces o menos, por ejemplo 60 veces o menos, y más preferiblemente 50 veces o menos el volumen del colorante rojo. Como resultado, puede realizarse una parte decorativa con una apariencia mejorada (percepción del brillo, luminosidad, y tono de color).

10

La proporción del material protector en la pintura roja no está particularmente limitada. La proporción del material protector puede ser de aproximadamente un 10% en volumen o mayor, por ejemplo 20% en volumen o mayor, con respecto al 100% en volumen como el total de la pintura roja, desde el punto de vista de una mejora del desarrollo del color rojo. La proporción del material protector puede ser de aproximadamente un 40% en volumen o menor, por ejemplo 30% en volumen o menor, con respecto al 100% en volumen de la totalidad de la pintura roja, desde el punto de vista de aumentar la percepción del brillo, o la luminosidad. Por razones similares, la proporción del material protector puede ser de aproximadamente un 10% en volumen o mayor, por ejemplo 20% en volumen o mayor, y puede ser aproximadamente 40% en volumen o menor, por ejemplo 30% en volumen o menor, con respecto al 100% en volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector.

25 La pintura roja divulgada en la presente patente puede estar constituida de los tres componentes anteriores (vidrio, colorante rojo y material protector), o puede tener añadidos a los mismos otros componentes, según sea apropiado, por ejemplo dentro de un rango de menos de aproximadamente 10% en volumen, con respecto al 100% en volumen a modo de la totalidad de la pintura roja, siempre que el efecto de la tecnología divulgada en la presente patente no se vea perjudicada de forma significativa al hacerlo. Entre los ejemplos de componentes adicionales se incluyen por ejemplo aglomerantes orgánicos, aceleradores de la reacción, tensioactivos, dispersantes, espesantes, agentes de ajuste del pH, conservantes, agentes antiespumantes, plastificantes, estabilizantes, antioxidantes y similares.

En una realización preferida, la pintura roja no contiene sustancialmente ningún componente que pueda ejercer un impacto adverso sobre la salud en humanos o sobre el medio ambiente, por ejemplo, componentes de arsénico, componentes de plomo o componentes de cadmio (que pueden sin embargo encontrarse mezclados de forma permisible en la pintura roja como impurezas inevitables). En aplicaciones de decoración de vajillas, en particular, es preferible que la pintura roja no contenga dichos componentes.

La pintura roja divulgada en la presente patente puede ser ajustada de diversas maneras dependiendo de la aplicación deseada. Por ejemplo, la pintura roja puede prepararse en forma de casco de vidrio, en forma de polvos, en forma de frita, forma de gránulos, forma de placa o forma de pasta. Como ejemplo, en un caso por ejemplo en el que se ha de impartir una decoración fina a la superficie del objeto que va a ser decorado, la pintura roja puede ser preparada como una pasta mediante la adición de un disolvente (por ejemplo, un disolvente acuoso) a la pintura roja.

<<Método para producir la pintura roja>>

El método para producir dicha pintura roja no está particularmente limitado, y por ejemplo puede implicar añadir una frita de vidrio a una mezcla del colorante rojo y el material protector, con mezclado, secado y sinterizado adicionales, seguido de pulverización, para producir de este modo la pintura roja. Los diversos pasos serán explicados a continuación en referencia al diagrama de flujo de la Fig. 1.

El método de producción ilustrado en la Fig. 1 incluye los siguientes pasos: (paso S1) preparar una primera mezcla líquida mediante mezclado de un colorante rojo y un material protector de acuerdo con un método húmedo; (paso S2) mezclar una frita de vidrio en la primera mezcla, para preparar una segunda mezcla; (paso S3) someter la segunda mezcla a un tratamiento térmico, para producir de este modo un producto compacto sinterizado en el que el colorante rojo y el material protector se entremezclan en la matriz vítrea; y (paso S4) pulverizar el producto compacto sinterizado. Este método de producción permite producir una pintura roja de la presente realización en pasos simples, es decir, mezcla y un tratado térmico. Por lo tanto, el anterior método de producción es preferible en términos de conveniencia, trabajabilidad y productividad de la masa en comparación con, por ejemplo, un método

de producción que requiere un paso de formación de una película de recubrimiento de sílice en la superficie de las nanopartículas de metal.

En el paso S1 se mezclan el colorante rojo y el material protector. Al menos
5 nanopartículas de oro y nanopartículas de plata se preparan como el colorante rojo. Al menos se preparan nanopartículas de sílice como material protector. Las nanopartículas tienen alta cohesividad, y por lo tanto se encuentran habitualmente disponibles comercialmente en forma de dispersiones en las que las partículas han sido estabilizadas en un disolvente de dispersión. En la presente realización, por lo
10 tanto, unas dispersiones de nanopartículas respectivas se pesan y se mezclan de tal manera que las nanopartículas de oro, nanopartículas de plata y nanopartículas de sílice obedezcan relaciones de volumen predeterminadas. La afinidad del colorante rojo y el material protector puede ser aumentada mezclando el colorante rojo y el material protector de antemano, previamente a la adición de la frita de vidrio. La
15 operación de mezclado puede realizarse por ejemplo utilizando un agitador magnético o contando con ondas ultrasónicas. Se prepara de este modo una primera mezcla líquida.

En el paso S2 se mezcla la frita de vidrio, a una relación predeterminada, en la primera
20 mezcla líquida. En la presente realización puede obtenerse una mezcla sumamente homogénea mezclando la primera mezcla y la frita de vidrio, de acuerdo con un método húmedo. Se prepara de este modo una segunda mezcla líquida.

En el paso S3 la segunda mezcla se somete a tratamiento térmico. Por ejemplo, la
25 segunda mezcla se seca en primer lugar en una región de temperatura no mayor de 100°C, para retirar el medio de dispersión hasta cierto grado. La mezcla resultante se calienta a continuación a una temperatura igual a o mayor que el punto de transición vítrea de la frita de vidrio, para de este modo sinterizar integralmente la mezcla. La temperatura de sinterización puede ajustarse para que se encuentre en el rango de
30 aproximadamente un punto de transición vítrea de +0°C a 300°C. En la producción, por ejemplo, de una pintura para la decoración sobre esmalte la temperatura de sinterización puede ajustarse a aproximadamente 800°C a 900°C, en un caso en el que el punto de transición vítrea de la frita de vidrio es 600°C a 800°C. El tiempo de sinterización puede ajustarse de forma ordinaria para encontrarse en un rango de
35 aproximadamente 0,1 a varias horas. La atmósfera a la que se recurre en el momento

de la sinterización puede ser una atmósfera de aire, una atmósfera oxidante, una atmósfera de gas inerte o similar. Como resultado de dicho tratamiento térmico se obtiene un producto compacto sinterizado integral en el que el colorante rojo y el material protector se entremezclan en la matriz vítrea.

5

En el paso S4 el producto compacto es pulverizado (por ejemplo, triturada) y/o clasificada en un tamaño deseado. La operación de pulverización puede lograrse por ejemplo utilizando un molino vibratorio, un molino planetario, un triturador de agitación o similares. La forma y el tamaño de la pintura roja no están particularmente limitados, y por ejemplo el tamaño medio de partícula en base a la dispersión de la luz por difracción láser puede ajustarse a aproximadamente 10 μm o menor, habitualmente en el rango de 0,1 a 10 μm , y por ejemplo de aproximadamente 0,5 a 5 μm , por ejemplo, en términos de manejabilidad.

15 La pintura roja obtenida se utiliza para decorar la superficie de una pieza cerámica tal como el objeto a ser decorado. La operación de decoración puede lograrse aplicando la pintura roja sobre la superficie de una cerámica, seguido de la cocción de decorado a una temperatura predeterminada. Por ejemplo, en la "decoración bajo esmalte", en la que la decoración se imparte en un sustrato horneado, y en la "inmersión" donde la
20 pintura roja se incorpora en un esmalte, puede aplicarse la pintura roja a la superficie de una cerámica, seguido de la cocción de decorado a una temperatura elevada, de aproximadamente 1200°C a 1400°C. En la decoración "sobre esmalte", en la que la decoración se imparte en un sustrato esmaltado (después del esmaltado), puede aplicarse la pintura roja a la superficie de la cerámica, seguida de la cocción de
25 decorado a una temperatura media, de aproximadamente 700°C a 1000°C. La pintura roja de la presente realización puede producir una coloración roja particularmente buena a través de la cocción a la temperatura media anterior.

La cocción de decorado después de la aplicación de la pintura roja puede realizarse
30 habitualmente en una atmósfera de aire (atmósfera oxidante). Por ejemplo, el cinabrio (óxido cuproso) ampliamente utilizado como colorante rojo requiere una cocción de decorado bajo una atmósfera reductora. En contraste, la pintura roja divulgada en la presente patente desarrolla una coloración roja a través de la cocción en una atmósfera de aire, y por consiguiente no se requiere ningún equipo para mantener una
35 atmósfera reductora, que es ventajosa en términos de facilidad de uso.

Un producto cerámico que tiene una parte decorativa de color rojo puede obtenerse de este modo tal como se describe anteriormente. El término “producto cerámico” abarca en la presente patente alfarería, porcelana, loza, gres cerámico, vidrio, etcétera. Entre los artículos específicos se incluyen, por ejemplo, vajillas, jarros decorativos, diversas baldosas de pared y de suelo, cerámicas sanitarias, tejas, ladrillos, tubos de arcilla, tubos de cerámica y similares.

La parte decorativa de color rojo del producto de cerámica es un cuerpo cocido que contiene al menos vidrio, oro y plata. La parte decorativa de color rojo de la presente realización proporciona como resultado una coloración roja intensa única. La apariencia (tono de color y percepción del brillo) de esta parte decorativa de color rojo permite mejorar adicionalmente la estética y la sensación de calidad de la cerámica, y contribuye a proporcionar artículos que acumulan una elevada satisfacción del cliente.

El tono de color de la parte decorativa de color rojo de la presente realización en el espacio de color $L^*a^*b^*$ de acuerdo con el estándar JIS Z8729 (2004) puede satisfacer de forma adecuada las siguientes condiciones:

- el valor L^* se encuentra en el rango de 35 a 70 (preferiblemente 35 a 55);
- el valor a^* es 20 o mayor (preferiblemente 30 o mayor, y por ejemplo 50 o menor);
- el valor b^* es 15 o mayor (preferiblemente 20 o mayor, y por ejemplo 40 o menor).

Puede realizarse un tinte intenso y brillante estableciendo que el valor L^* de brillo sea igual a o mayor que un valor predeterminado. Puede realizarse un tinte cálido profundo estableciendo que el valor L^* de brillo sea igual a o menor que un valor predeterminado. El desarrollo del color rojo puede ser aumentado, y puede realizarse un tinte claro y nítido, estableciendo que un valor de a^* en la dirección del rojo sea igual a o mayor que un valor predeterminado. Estableciendo que el valor de b^* en la dirección del amarillo sea igual a o mayor que un valor predeterminado, en otras palabras, manteniendo el valor de $-b^*$ pequeño en la dirección del azul, es posible realizar una coloración roja intensa suprimiendo la coloración púrpura al azul, por ejemplo, como en la coloración “granate”.

La percepción del brillo de la parte decorativa de color rojo de la presente realización implica un brillo especular de 45 grados de acuerdo al estándar JIS Z8741 (1997), que puede satisfacer un valor del 70% o mayor, preferiblemente el 80% o mayor, y particularmente preferible del 90% o mayor. Como resultado la parte decorativa de color rojo emite brillo cuando se irradia con luz, lo que se traduce en una mejora en la percepción del brillo. Además, aumenta la suavidad de la superficie y puede lograrse una bonita apariencia lujosa.

A continuación, se explicarán unos ejemplos que pertenecen a la tecnología divulgada en la presente patente, pero la invención no pretende estar limitada por los ejemplos siguientes.

<I. Evaluación del tono de color>

En el presente ejemplo de ensayo se prepararon nanopartículas de oro y nanopartículas de plata como colorante rojo, y se evaluó el tono de color a través de la modificación de las relaciones del contenido de las nanopartículas de oro y las nanopartículas de plata.

Específicamente, en primer lugar, se mezcla una dispersión (producto comercial) de nanopartículas de oro con un tamaño de partícula D50 de 20 nm, una dispersión (producto comercial) de nanopartículas de plata con un tamaño de partícula D50 de 20 nm y una dispersión (producto comercial) de nanopartículas de sílice con un tamaño de partícula D50 de 20 nm, para producir una primera solución mezclada. A continuación, se añadió una fritada de vidrio (punto de transición vítrea: 640°C) con la composición que se proporciona en la Tabla 1 a la primera solución mezclada, con un mezclado adicional de todo el conjunto, para producir de este modo una segunda solución mezclada. La segunda solución mezclada se secó en un horno, y a partir de ahí se sometió a un tratamiento térmico en una atmósfera de aire a una temperatura de 800°C a 900°C durante 30 minutos, para producir de este modo un producto compacto sinterizado. Cada producto compacto sinterizado se desintegró utilizando una máquina de mezclado y molienda Ishikawa, seguido de pulverización utilizando un molino vibratorio y un molino planetario, en este orden, para producir una pintura roja en polvo con un tamaño medio de partícula de 0,5 a 5 µm.

La primera solución mezclada y la segunda solución mezclada se prepararon de manera que, en el estado de pintura roja, el vidrio fuera un 80% en volumen, sílice como material protector fuera un 20% en volumen, y las nanopartículas de oro (Au) y las nanopartículas de plata (Ag), como el colorante rojo, estuvieran presentes en la proporción (partes por volumen) que se proporciona en la Tabla 2 con respecto al total (100 partes por volumen) de vidrio más sílice.

Tabla 1 Composición de la frita de vidrio

	SiO ₂	CaO	SrO	BaO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	SnO ₂
(% mol)	57	11	8	6	3	4	9	1	1

Tabla 2 Relación del contenido de colorante rojo y resultados de la evaluación

	Relación del contenido de colorante rojo		Espacio de color L*a*b*: resultados de la evaluación				
	Au (partes por vol.)	Ag (partes por vol.)	L* valor	Determinación 1	Valor de a*	Valor de b*	Determinación 2
Ej. de Ref. 1	-	0,11	85,0	P	1,1	25,0	P
Ej. de Ref. 2	-	0,22	73,5	P	1,9	50,1	P
Ej. de Ref. 3	0,28	-	40,5	G	46,3	4,8	P
Ej. 1	0,60	0,45	30,2	P	43,3	34,9	E
Ej. 2	0,05	0,09	66,2	G	20,5	18,3	G
Ej. 3	0,11	0,05	58,1	G	32,9	15,8	G
Ej. 4	0,11	0,11	52,2	E	33,8	24,3	E
Ej. 5	0,22	0,16	42,9	E	41,4	28,3	E
Ej. 6	0,28	0,11	43,9	E	46,3	25,8	E
Ej. 7	0,28	0,22	39,6	E	46,9	35,3	E
Ej. 8	0,32	0,32	37,6	E	46,4	37,3	E

10

Cada pintura roja producida se aplicó a la superficie de una pieza cerámica (pieza de ensayo), y se realizó la cocción de decorado de 700°C a 900°C en una atmósfera de aire (atmósfera oxidante), para producir de ese modo una respectiva pieza de cerámica con una parte decorativa de color rojo. Cada parte decorativa roja se midió

para determinar su brillo (L^*) y cromaticidad (a^* , b^*) en el espacio de color $L^*a^*b^*$, de acuerdo con el estándar JIS Z8729 (2004), utilizando un espectrofotómetro de Konica Minolta, Inc. Los resultados se muestran en la Tabla 2 en las correspondientes columnas.

5

Las columnas de “Determinación” en la Tabla 2 muestran los resultados de determinación en base a los criterios (1) de la Tabla 3. La columna “Determinación 1” en la Tabla 2 establece los resultados de determinación del valor de L^* . La columna “Determinación 1” establece la anotación “E (Excelente)” donde el valor de L^* es “⊗” (excelente), la anotación “G (bueno)” donde el valor de L^* es “O” (bueno), y la anotación “P (Pobre)” donde el valor de L^* es “X” (pobre). Los resultados de determinación de la cromaticidad (a^* , b^*) se muestran en la columna “Determinación 2”. La columna “Determinación 2” muestra la anotación “E (Excelente)” donde tanto el valor de a^* y el valor de b^* son “⊗” (excelente), la anotación “G (bueno)” donde uno de entre el valor de a^* y el valor de b^* es “⊗” (excelente) y el otro es “O” (Bueno), o donde tanto el valor de a^* y el valor de b^* son “O” (bueno), y muestra la anotación “P (Pobre)” donde al menos uno de entre el valor de a^* y el valor de b^* es “X” (pobre).

Tabla 3 Criterios (1)

		X	O	⊗
Tono de color	Valor de L^*	Menor de 35 o mayor de 70	35 a 70	35 a 55
	Valor de a^*	Menor de 20	20 o mayor	30 o mayor
	Valor de b^*	Menor de 15	15 o mayor	20 o mayor

La Fig. 2 es una matriz que indica la relación existente entre la relación del contenido de colorante rojo y el brillo y la cromaticidad en el espacio de color $L^*a^*b^*$. Como ilustran la Tabla 2 y la Fig. 2, pudo realizarse una parte decorativa de color rojo de una coloración intensa con una buena cromaticidad (a^* , b^*) utilizando los colorantes rojos de los Ejemplos 1 a 8, que contienen nanopartículas de oro y nanopartículas de plata. Entre los anteriores, se mejoró el brillo (L^*) y pudo conseguirse de forma más óptima un tinte intenso y brillante mediante el uso de las pinturas rojas de los Ejemplos 2 a 8, en los que la proporción de nanopartículas de oro y nanopartículas de plata era de 0,32 partes por volumen o menos con respecto al total de la matriz vítrea más el material protector. En particular, la tendencia al azul se suprimió adicionalmente y se

pudo lograr una parte decorativa de color rojo que muestra una coloración roja notablemente nítida mediante el uso de las pinturas rojas de los Ejemplos 4 a 8, en los que la proporción de nanopartículas de oro y nanopartículas de plata se encuentra en el rango de 0,11 a 0,32 partes por volumen con respecto al total de la matriz vítrea más el material protector.

<II. Evaluación de la percepción del brillo>

En el presente ejemplo de ensayo se prepararon nanopartículas de oro y nanopartículas de plata como el colorante rojo, y el tono de color se evaluó a través de la modificación de las relaciones del contenido de las nanopartículas de oro y las nanopartículas de plata. Se obtuvieron pinturas rojas de la misma manera que en la sección I anterior, pero en la presente sección se prepararon las pinturas rojas de manera que, en el estado de la primera solución mezclada y la segunda solución mezclada, el vidrio y el material protector estaban presentes en las proporciones que se muestran en la Tabla 4, y el contenido de nanopartículas de oro como el colorante rojo era de 0,3 partes por volumen y el contenido de nanopartículas de plata era de 0,2 partes por volumen, con respecto al total (100 partes por volumen) del vidrio más sílice. Una parte decorativa respectiva de color rojo se formó utilizando cada pintura roja, y se midió la “apariencia (tono de color y percepción del brillo)”.

El método para medir el tono de color es el mismo que en la sección I anterior. La percepción del brillo se midió de acuerdo al estándar JIS Z8741 (1997) utilizando un medidor de brillo fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. La Tabla 5 establece los criterios para determinar el “tono de color” y el “Brillo”, donde los resultados de la determinación se proporcionan en las columnas correspondientes de la Tabla 4. El criterio para el tono de color proporcionado en la Tabla 5 es idéntico al criterio “⊗” (Excelente) en el ejemplo de ensayo I. Por consiguiente, los ejemplos en los que el criterio en la columna del tono de color en la Tabla 4 se satisface se muestran como “E (Excelente)”. Los ejemplos que no satisfacen el criterio de la Tabla 5 se señalan con un asterisco (*) en la columna del brillo de la Tabla 4. En la determinación completa de la Tabla 4, los ejemplos en los que el tono de color fue “E” y el brillo fue del 90% o mayor se clasificaron como “E (Excelente)”, mientras que los ejemplos en los que el tono de color fue “E” y el brillo fue del 80% o mayor se clasificaron como “G (Bueno)”.

Tabla 4 Proporción de vidrio, material protector y colorante rojo

		Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Vidrio (% en volumen)		95	90	80	70	60	50
Material protector (% en volumen)		5	10	20	30	40	50
Material protector/colorante rojo		10	20	40	60	80	100
Apariencia	Tono de color	-	E	E	E	E	-
	Brillo (%)	91	93	92	87	83	*32
	Determinación completa	-	E	E	G	G	-

Tabla 5 Criterios (2)

		Criterios
Tono de color	Valor de L*	35 a 55
	Valor de a*	30 o mayor
	Valor de b*	20 o mayor
Brillo		70% o mayor

5 Como revela la Tabla 4, pudieron lograrse unas partes decorativas en las que el tono de color y el brillo fueron ambas particularmente buenas en los Ejemplos 10 a13, en los que la proporción del material protector fue de 10 a 40% en volumen con respecto al 100% en volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector. Entre lo anterior, una parte decorativa de percepción del brillo particularmente alta, con un brillo del 90% o más, pudo lograrse utilizando las pinturas rojas de los Ejemplos 10 y 11.

10 Se han explicado ejemplos concretos de la tecnología divulgada en la presente patente en detalle anteriormente, pero los ejemplos concretos son simplemente de carácter ilustrativo y no pretenden limitar el alcance de las reivindicaciones en forma alguna. La tecnología expuesta en las reivindicaciones incluye variaciones y modificaciones de los ejemplos concretos ilustrados anteriormente.

15

REIVINDICACIONES

1. Pintura roja para la decoración de cerámica, que comprende: una matriz vítrea; y un colorante rojo y un material protector que están entremezclados en la matriz vítrea,
5 donde el colorante rojo contiene nanopartículas de oro y nanopartículas de plata, y el material protector contiene nanopartículas de sílice.
2. Pintura roja según la reivindicación 1, donde la relación de volumen de las nanopartículas de oro y las nanopartículas de plata satisface la relación de nanopartículas de oro:nanopartículas de plata = 80:20 a 20:80.
10
3. Pintura roja según la reivindicación 1 o 2, donde la proporción de las nanopartículas de oro es de 0,05 partes por volumen a 0,5 partes por volumen con respecto a 100 partes por volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector.
15
4. Pintura roja según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la proporción de las nanopartículas de plata es de 0,05 partes por volumen a 0,4 partes por volumen con respecto a 100 partes por volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector.
20
5. Pintura roja según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el volumen del material protector es 20 veces o más el volumen del colorante rojo.
25
6. Pintura roja según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la proporción del material protector es del 10% en volumen al 40% en volumen con respecto al 100% en volumen como el total de la matriz vítrea y el material protector.
- 30 7. Un producto de cerámica que comprende una parte decorativa de color rojo, donde la parte decorativa de color rojo contiene vidrio, oro y plata, y la parte decorativa de color rojo satisface las siguientes condiciones en el espacio de color $L^*a^*b^*$, en base a los estándares industriales japoneses JIS Z8729 (2004):
el valor de L^* es 35 a 70;
35 el valor de a^* es 20 o mayor; y

el valor de b^* es 15 o mayor.

8. Producto de cerámica según la reivindicación 7, donde un brillo especular de 45 grados de la parte decorativa de color rojo, en base a los estándares industriales japoneses JIS Z8741 (1997), es 70% o mayor.
- 5

FIG.1

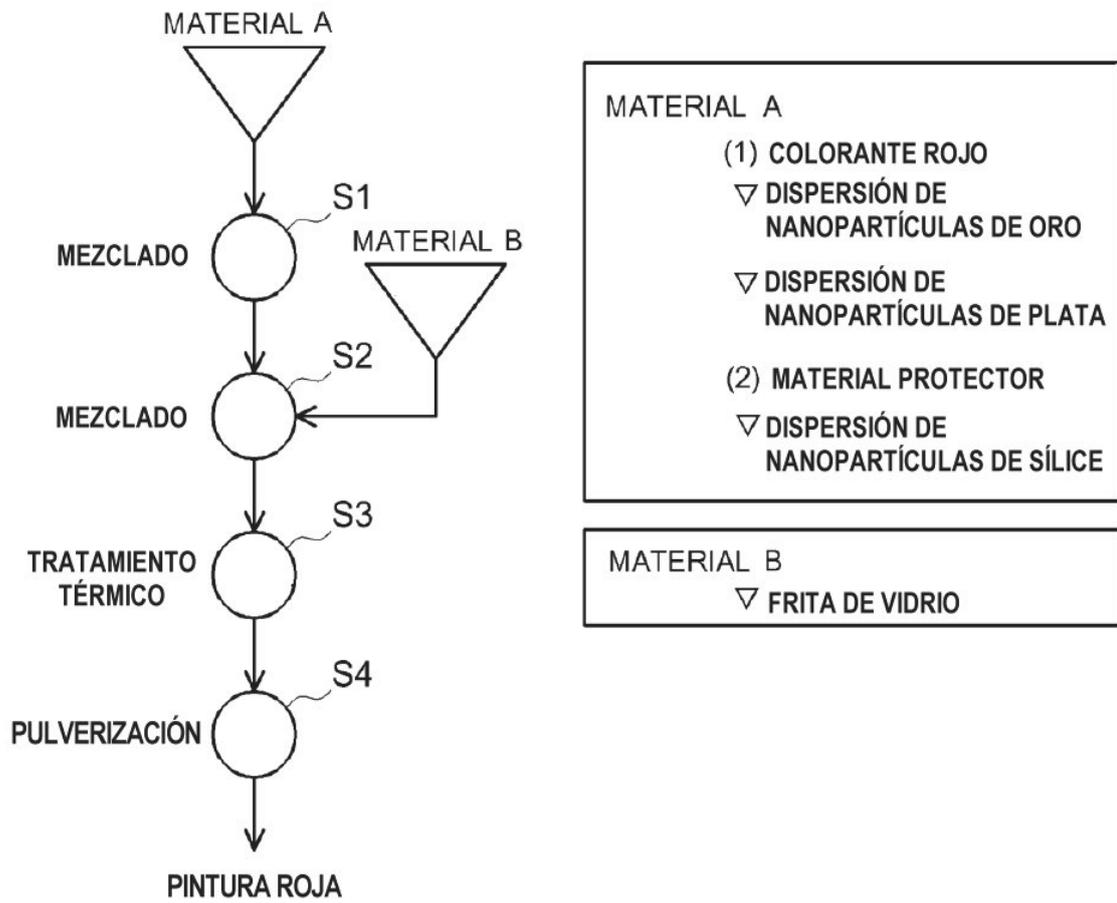


FIG.2

		Ag (vol%)							
		0	0,05	0,09	0,11	0,16	0,22	0,32	0,45
Au (% en volumen)	0				EJEMPLO DE REFERENCIA 1 L=85,0 a=1,1 b=25,0		EJEMPLO DE REFERENCIA 2 L=73,5 a=1,9 b=50,1		
	0,05			EJEMPLO 2 L=66,2 a=20,5 b=18,3					
	0,11		EJEMPLO 3 L=58,1 a=32,9 b=15,8		EJEMPLO 4 L=52,2 a=33,8 b=24,3				
	0,22					EJEMPLO 5 L=42,9 a=41,4 b=28,3			
	0,28	EJEMPLO DE REFERENCIA 3 L=40,5 a=46,3 b=4,8			EJEMPLO 6 L=43,9 a=46,3 b=25,8		EJEMPLO 7 L=39,6 a=46,9 b=35,3		
	0,32							EJEMPLO 8 L=37,6 a=46,4 b=37,3	
	0,60								EJEMPLO 1 L=30,2 a=43,3 b=34,9