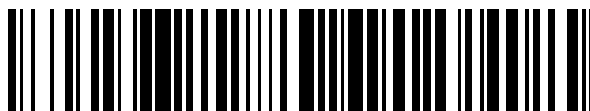


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 911**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2015** **E 15189062 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018** **EP 3009482**

54 Título: **Pintura de color cobre**

30 Prioridad:

13.10.2014 WO PCT/CN2014/088486

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

13.03.2019

73 Titular/es:

HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
(100.0%)

Heraeusstr. 12-14
63450 Hanau, DE

72 Inventor/es:

DIETZ, KARLHEINZ;
IZZY, CAI;
SHENG, SHIRLEY;
SIEVI, ROBERT y
GRECZMIEL, MICHAEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 703 911 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

Pintura de color cobre

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere de forma general a una composición que comprende Au, en particular para uso como pintura, preferiblemente una pintura de color cobre. En particular, la invención se refiere a una composición, un proceso para proporcionar una superficie coloreada, un proceso para su aplicación a un sustrato, preferiblemente cerámico, y superficies coloreadas de esa manera.

Antecedentes de la invención

- 10 El uso de pinturas para producir una coloración metálica de superficies es conocido y su aplicación es muy amplia, incluyendo la decoración de menaje de cocina y loza, ornamentos, muebles y productos de diseño de interior. Ha habido una serie de intentos para mejorar tales pinturas, tanto en términos de los colores disponibles como de la aplicabilidad a diferentes superficies.

- 15 Se han realizado una serie de intentos en la técnica anterior para proporcionar pinturas de color oro, entre las cuales se encuentran el documento DE3809541C1 que investiga el uso de compuestos de silicio en la preparación de pinturas a base de oro y el documento EP1272574A1 que investiga el uso de un conjunto de tintas para proporcionar un color metálico sobre una superficie.

Todavía existe la necesidad en el estado de la técnica de pinturas mejoradas, en particular pinturas de color cobre.

Compendio de la invención

- 20 La invención está basada de forma general en el objeto de superar al menos uno de los problemas encontrados en el estado de la técnica en relación con pinturas coloreadas.

De forma más específica, la invención está basada además en el objeto de proporcionar una composición que puede emplearse para proporcionar una coloración de cobre a una superficie, en particular un color cobre intenso. Otro objeto de la invención es proporcionar una composición que puede emplearse para proporcionar una coloración de cobre a una superficie que presenta buena adhesión física y resistencia química.

- 25 Una contribución para conseguir al menos uno de los objetos antes descritos se realiza por la materia objeto de las reivindicaciones que constituyen la categoría de la invención. Una contribución adicional se realiza por la materia objeto de las reivindicaciones dependientes de la invención que representan formas de realización específicas de la invención.

Descripción detallada

- 30 Una contribución para conseguir al menos uno de los objetos antes descritos se realiza por las siguientes formas de realización de la invención.

[1] Una composición que comprende los siguientes componentes

- a. Al menos aproximadamente 30% en peso de vehículo orgánico;
- 35 b. Aproximadamente 0,5 a aproximadamente 35% en peso, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10% en peso, lo más preferiblemente aproximadamente 2 a aproximadamente 7% en peso, de Au como tal presente en la composición en la forma de un compuesto orgánico de Au;
- 40 c. Aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10, más preferiblemente aproximadamente 0,05 a aproximadamente 8% en peso, lo más preferiblemente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4% en peso, de un metal tetravalente como tal presente en la composición en forma de un compuesto orgánico de metal tetravalente;
- 45 d. Aproximadamente 0 a aproximadamente 6% en peso, preferiblemente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso, más preferiblemente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4% en peso, lo más preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 3% en peso, de Bi como tal presente en la composición en la forma de un compuesto orgánico de Bi;

donde el % en peso está basado en el peso total de la composición.

[2] La composición según la forma de realización [1], donde la relación molar de Au a metal tetravalente está en el intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 20:1 preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 15:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1.

[3] La composición según cualquiera de las formas de realización precedentes, donde el metal tetravalente es uno o más seleccionados del grupo que consiste en: Ti, Zr, Hf, Ce, Ni, Mn, Co, Cu, Sn o Si.

[4] La composición según cualquiera de las formas de realización precedentes, donde el metal tetravalente es Ti, Zr o ambos.

5 [5] La composición según cualquiera de las formas de realización precedentes, donde se satisface uno o más de los siguientes:

- a. El compuesto orgánico de Au es un resinato;
- b. El compuesto orgánico de metal tetravalente comprende uno o más grupos alcoxi;
- c. El compuesto orgánico de Bi es un resinato.

10 [6] La composición según cualquiera de las formas de realización precedentes, donde se satisface uno o más de los siguientes:

a. El Au en el compuesto orgánico de Au está unido a uno o más átomos de O o uno o más átomos de S o uno o más átomos de O y uno o más átomos de S;

b. El metal tetravalente en el compuesto orgánico de metal tetravalente está unido a uno o más átomos de O;

15 c. El Bi en el compuesto orgánico de Bi está unido a uno o más átomos de O o uno o más átomos de S o uno o más átomos de O y uno o más átomos de S.

[7] Una composición según cualquiera de las formas de realización precedentes, que adicionalmente comprende de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,2% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,1% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,05% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,04% en peso, de rodio como tal presente en la composición en la forma de un compuesto orgánico de rodio.

20 [8] Una composición según cualquiera de las formas de realización precedentes, que comprende además de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,1% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,008 a aproximadamente 0,05% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,015 a aproximadamente 0,04% en peso, de cromo como tal presente en la composición en la forma de un compuesto orgánico de cromo.

25 [9] Una composición según cualquiera de las formas de realización precedentes que, cuando de acuerdo con el método de prueba proporcionado en el presente documento, se superpone sobre un sustrato y se cuece, da una superficie con L^* menor de aproximadamente 65 y b^*/a^* menor de aproximadamente 2,6, preferiblemente menor de aproximadamente 2, más preferiblemente menor de aproximadamente 1,6, aún más preferiblemente menor de aproximadamente 0,5, lo más preferiblemente menor de aproximadamente 0,2.

[10] Un proceso para la preparación de una superficie coloreada que comprende las siguientes etapas:

- a. Proporcionar una composición según cualquiera de las formas de realización precedentes;
- b. Proporcionar un sustrato;
- c. Superponer la composición sobre el sustrato para obtener un precursor;
- 35 d. Cocer el precursor para obtener la superficie coloreada.

[11] El proceso de acuerdo con la forma de realización [10], donde el sustrato está seleccionado del grupo que consiste en:

a. Un primer sustrato que comprende al menos aproximadamente 50% en peso, basado en el peso total del sustrato, de SiO_2 ;

40 b. Un segundo sustrato que comprende al menos aproximadamente 50% en peso, basado en el peso total del sustrato, de Al_2O_3 .

[12] Una superficie coloreada obtenible por un proceso de acuerdo con la forma de realización [10] o [11].

45 [13] La superficie coloreada de acuerdo con la forma de realización [12], donde la superficie coloreada tiene L^* menor de aproximadamente 65 y b^*/a^* menor de aproximadamente 2,6, preferiblemente menor de aproximadamente 2, más preferiblemente menor de aproximadamente 1,6, aún más preferiblemente menor de aproximadamente 0,5, lo más preferiblemente menor de aproximadamente 0,2.

Un aspecto adicional de la presente descripción se refiere a un material compuesto estratificado de acuerdo con las

siguientes formas de realización [14] a [16]:

[14] Un material compuesto estratificado que comprende:

- a) Un sustrato con una superficie de sustrato;
- b) Una capa al menos parcialmente superpuesta sobre la superficie de sustrato;

5 donde la capa tiene un valor L^* menor de aproximadamente 65 y b^*/a^* menor de aproximadamente 2,6, preferiblemente menor de aproximadamente 2, más preferiblemente menor de aproximadamente 1,6, aún más preferiblemente menor de aproximadamente 0,5, lo más preferiblemente menor de aproximadamente 0,2.

[15] El material compuesto estratificado de acuerdo con la forma de realización [14], donde la capa comprende los siguientes componentes de capa

10 a. Aproximadamente 3 a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente aproximadamente 30 a aproximadamente 80% en peso, más preferiblemente aproximadamente 40 a aproximadamente 75, lo más preferiblemente aproximadamente 50 a aproximadamente 70% en peso, de Au

b. Aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25% en peso, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso, lo más preferiblemente 15 aproximadamente 8 a aproximadamente 12% en peso, de un metal tetravalente

c. Aproximadamente 0 a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente aproximadamente 5 a aproximadamente 35% en peso, más preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso, lo más preferiblemente aproximadamente 15 a aproximadamente 28% en peso, de Bi.

20 [16] El material compuesto estratificado de acuerdo con la forma de realización [14] o [15], donde la relación molar de Au a metal tetravalente en la capa está en el intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 20:1, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 15:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1.

Composición

25 Composiciones preferidas de acuerdo con la invención son adecuadas para su uso como pinturas para proporcionar una coloración a una superficie, preferiblemente una coloración de cobre, más preferiblemente una coloración de cobre intenso. Composiciones preferidas comprenden como constituyentes de la composición:

a. Al menos aproximadamente 30% en peso de vehículo orgánico;

b. Aproximadamente 0,5 a aproximadamente 35% en peso, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10% en peso, lo más preferiblemente 30 aproximadamente 2 a aproximadamente 7% en peso, de Au como tal presente en la composición en la forma de un compuesto orgánico de Au;

c. Aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10, más preferiblemente aproximadamente 0,05 a aproximadamente 8% en peso, lo más 35 preferiblemente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4% en peso, de un metal tetravalente como tal presente en la composición en forma de un compuesto orgánico de metal tetravalente;

d. Aproximadamente 0 a aproximadamente 6% en peso, preferiblemente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso, más preferiblemente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4% en peso, lo más preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 3% en peso, de Bi como tal presente en la composición en la forma de un compuesto orgánico de Bi;

40 donde el % en peso está basado en el peso total de la composición.

En una forma de realización de la invención, el contenido de bismuto en la composición es mayor de 0% en peso.

En una forma de realización, la composición tiene una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 Pa·s, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 Pa·s, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 Pa·s.

45 Compuesto orgánico de Au

Compuestos orgánicos de Au preferidos en el contexto de la invención comprenden oro y al menos un resto orgánico. El contenido e identidad del compuesto orgánico de Au en la composición se elige preferiblemente de modo que contribuya a cumplir al menos uno de los objetos de la invención, preferiblemente permitir que la composición se aplique a una superficie para dar un color de cobre.

Compuestos orgánicos de Au preferidos pueden ser de cadena recta o cíclica, saturados o insaturados, lineales o cíclicos, aromáticos o no aromáticos.

5 En una forma de realización, el compuesto orgánico de Au comprende un anillo, preferiblemente 2 a 6 anillos, más preferiblemente 3 anillos. En un aspecto de esta forma de realización, el compuesto orgánico no contiene grupos aromáticos. En un aspecto de esta forma de realización, el compuesto orgánico de Au tiene una fórmula general Au-S-R, donde R es un resto orgánico, preferiblemente un compuesto hidrocarbonado, que comprende un anillo, preferiblemente 2 a 6 anillos, más preferiblemente 3 anillos.

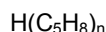
10 En una forma de realización, el compuesto orgánico de Au comprende de 1 a 5 átomos de carbono por molécula. En otra forma de realización, el compuesto orgánico de Au comprende de 6 a 10 átomos de carbono por molécula. En otra forma de realización, el compuesto orgánico de Au comprende de 11 a 20 átomos de carbono por molécula. En otra forma de realización, el compuesto orgánico de Au comprende de 21 a 40 átomos de carbono por molécula.

En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de Au comprende una o más uniones Au-O-C. En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de Au comprende una o más uniones Au-S-C.

15 En una forma de realización, el compuesto orgánico de Au comprende uno o más átomos de oxígeno o uno o más átomos de azufre o uno o más átomos de oxígeno y uno o más átomos de azufre. En un aspecto de esta forma de realización, el Au del compuesto orgánico de Au está unido a uno o más átomos de oxígeno o uno o más átomos de azufre o uno o más átomos de oxígeno y uno o más átomos de azufre.

20 En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de Au es un resinato de oro, preferiblemente un resinato de oro azufrado. Tales resinatos están basados en uno o más de los materiales seleccionados del grupo que consiste en: terpenos, derivados de terpeno, bálsamos, derivados balsámicos, copaiba y derivados de copaiba.

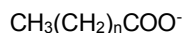
En una forma de realización, el compuesto orgánico de Au comprende uno o más restos derivados de un terpeno, donde el terpeno está constituido preferiblemente por unidades de isopreno. El resto derivado de terpeno comprende preferiblemente un radical con la fórmula general:



25 Donde n es un número entero que no es cero, preferiblemente en el intervalo de 1 a aproximadamente 20, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10. Se prefiere que el resinato comprenda uno o más átomos de O o uno o más átomos de S o uno o más átomos de O y uno o más átomos de S. En una forma de realización, el resinato de Au comprende uno o más restos con una fórmula química seleccionada del grupo que consiste en: C₅H₉S, C₁₀H₁₇S, 30 C₁₅H₂₅S, C₂₀H₃₃S, C₂₅H₄₁S, C₃₀H₄₉S, C₃₅H₅₇S, C₄₀H₆₅S, C₄₅H₇₃S, C₅₀H₈₁S. En una forma de realización, el resinato de Au comprende uno o más restos con una fórmula química seleccionada del grupo que consiste en: C₅H₉O, C₁₀H₁₇O, C₁₅H₂₅O, C₂₀H₃₃O, C₂₅H₄₁O, C₃₀H₄₉O, C₃₅H₅₇O, C₄₀H₆₅O, C₄₅H₇₃O, C₅₀H₈₁O.

En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de Au comprende uno o más grupos carboxilato, preferiblemente uno o más aniones de ácido graso.

35 Grupos carboxilato preferidos tienen la fórmula general:



40 Donde n es un número entero en el intervalo de 0 a aproximadamente 50, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 30, lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 24. Se prefiere que n sea par.

Compuesto orgánico de metal tetravalente

45 Compuestos orgánicos de metal tetravalente preferidos en el contexto de la invención comprenden uno o más metales tetravalentes y al menos un resto orgánico. El contenido e identidad del compuesto orgánico de metal tetravalente en la composición se elige preferiblemente de modo que contribuya a cumplir al menos uno de los objetos de la invención, preferiblemente permitir que la composición se aplique a una superficie para dar un color de cobre.

50 Metales tetravalentes preferidos en el este contexto son uno o más seleccionados del grupo que consiste en: Ti, Zr, Hf, Ce, Ni, Mn, Co, Cu, Sn o Si, preferiblemente Zr o Ti, o ambos. En una forma de realización, el metal tetravalente es Ti. En una forma de realización de la invención, la composición comprende un compuesto orgánico de metal tetravalente, en otra forma de realización, comprende dos compuestos orgánicos de metal tetravalente diferentes, en otra forma de realización, comprende tres compuestos orgánicos de metal tetravalente diferentes, en otra forma de realización comprende cuatro compuestos orgánicos de metal tetravalente diferentes.

Compuestos orgánicos de metal tetravalente preferidos pueden ser de cadena recta o cíclica, saturados o insaturados, lineales o cíclicos, aromáticos o no aromáticos.

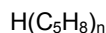
En una forma de realización, el compuesto orgánico de metal tetravalente comprende de 1 a 5 átomos de carbono por molécula. En otra forma de realización, el compuesto orgánico de metal tetravalente comprende de 6 a 10 átomos de carbono por molécula. En otra forma de realización, el compuesto orgánico de metal tetravalente comprende de 11 a 20 átomos de carbono por molécula. En otra forma de realización, el compuesto orgánico de metal tetravalente comprende de 21 a 40 átomos de carbono por molécula.

En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de metal tetravalente comprende una o más uniones M-O-C. En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de Au comprende una o más uniones M-S-C.

En una forma de realización, el compuesto orgánico de metal tetravalente comprende uno o más átomos de oxígeno o uno o más átomos de azufre o uno o más átomos de oxígeno y uno o más átomos de azufre. En un aspecto de esta forma de realización, el metal tetravalente del compuesto orgánico de metal tetravalente está unido a uno o más átomos de oxígeno o uno o más átomos de azufre o uno o más átomos de oxígeno y uno o más átomos de azufre.

En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de metal tetravalente es un resinato de metal tetravalente.

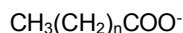
En una forma de realización, el compuesto orgánico de metal tetravalente comprende uno o más restos derivados de un terpeno, donde el terpeno está constituido preferiblemente por unidades de isopreno. El resto derivado de terpeno comprende preferiblemente un radical con la fórmula general:



Donde n es un número entero que no es cero, preferiblemente en el intervalo de 1 a aproximadamente 20, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10. Se prefiere que el resinato comprenda uno o más átomos de O o uno o más átomos de S o uno o más átomos de O y uno o más átomos de S. En una forma de realización, el resinato de metal tetravalente comprende uno o más restos con una fórmula química seleccionada del grupo que consiste en: C_5H_9S , $C_{10}H_{17}S$, $C_{15}H_{25}S$, $C_{20}H_{33}S$, $C_{25}H_{41}S$, $C_{30}H_{49}S$, $C_{35}H_{57}S$, $C_{40}H_{65}S$, $C_{45}H_{73}S$, $C_{50}H_{81}S$. En una forma de realización, el resinato de Au comprende uno o más restos con una fórmula química seleccionada del grupo que consiste en: C_5H_9O , $C_{10}H_{17}O$, $C_{15}H_{25}O$, $C_{20}H_{33}O$, $C_{25}H_{41}O$, $C_{30}H_{49}O$, $C_{35}H_{57}O$, $C_{40}H_{65}O$, $C_{45}H_{73}O$, $C_{50}H_{81}O$.

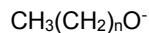
En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de metal tetravalente comprende uno o más grupos carboxilato, preferiblemente uno o más aniones de ácido graso.

Grupos carboxilato preferidos tienen la fórmula general:



Donde n es un número entero en el intervalo de 0 a aproximadamente 50, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 30, lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 24. Se prefiere que n sea par.

En una forma de realización, el compuesto orgánico de metal tetravalente comprende uno o más restos alcoxi, preferiblemente con la fórmula general:



Donde n es un número entero en el intervalo de 0 a aproximadamente 20, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 15, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10.

En una forma de realización de la invención, la composición comprende un titanato, preferiblemente titanato de alquilo, más preferiblemente titanato de butilo.

Compuesto orgánico de Bi

Compuestos orgánicos de Bi preferidos en el contexto de la invención comprenden bismuto y al menos un resto orgánico. El contenido e identidad del compuesto orgánico de Bi en la composición se elige preferiblemente de modo que contribuya a cumplir al menos uno de los objetos de la invención, preferiblemente permitir que la composición se aplique a una superficie para dar un color de cobre.

Compuestos orgánicos de Bi preferidos pueden ser de cadena recta o cíclica, saturados o insaturados, lineales o cíclicos, aromáticos o no aromáticos.

En una forma de realización, el compuesto orgánico de Bi comprende de 1 a 5 átomos de carbono por molécula. En otra forma de realización, el compuesto orgánico de Bi comprende de 6 a 10 átomos de carbono por molécula. En otra

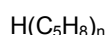
forma de realización, el compuesto orgánico de Bi comprende de 11 a 20 átomos de carbono por molécula. En otra forma de realización, el compuesto orgánico de Bi comprende de 21 a 40 átomos de carbono por molécula.

En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de Bi comprende una o más uniones Bi-O-C. En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de Bi comprende un o más uniones Bi-S-C.

- 5 En una forma de realización, el compuesto orgánico de Bi comprende uno o más átomos de oxígeno o uno o más átomos de azufre o uno o más átomos de oxígeno y uno o más átomos de azufre. En un aspecto de esta forma de realización, el Bi del compuesto orgánico de Bi está unido a uno o más átomos de oxígeno o uno o más átomos de azufre o uno o más átomos de oxígeno y uno o más átomos de azufre.

En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de Bi es un resinato de bismuto.

- 10 En una forma de realización, el compuesto orgánico de Bi comprende uno o más restos derivados de un terpeno, donde el terpeno está constituido preferiblemente por unidades de isopreno. El resto derivado de terpeno comprende preferiblemente un radical con la fórmula general:



- 15 Donde n es un número entero que no es cero, preferiblemente en el intervalo de 1 a aproximadamente 20, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10. Se prefiere que el resinato comprenda uno o más átomos de O o uno o más átomos de S o uno o más átomos de O y uno o más átomos de S. En una forma de realización, el resinato de Bi comprende uno o más restos con una fórmula química seleccionada del grupo que consiste en: C_5H_9S , $C_{10}H_{17}S$, $C_{15}H_{25}S$, $C_{20}H_{33}S$, $C_{25}H_{41}S$, $C_{30}H_{49}S$, $C_{35}H_{57}S$, $C_{40}H_{65}S$, $C_{45}H_{73}S$, $C_{50}H_{81}S$. En una forma de realización, el resinato de Bi comprende uno o más restos con una fórmula química seleccionada del grupo que consiste en: C_5H_9O , $C_{10}H_{17}O$, $C_{15}H_{25}O$, $C_{20}H_{33}O$, $C_{25}H_{41}O$, $C_{30}H_{49}O$, $C_{35}H_{57}O$, $C_{40}H_{65}O$, $C_{45}H_{73}O$, $C_{50}H_{81}O$.
- 20

En una forma de realización de la invención, el compuesto orgánico de Bi comprende uno o más grupos carboxilato, preferiblemente uno o más aniones de ácido graso.

Grupos carboxilato preferidos tienen la fórmula general:

- 25 $CH_3(CH_2)_nCOO^-$

Donde n es un número entero en el intervalo de 0 a aproximadamente 50, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 30, lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 24. Se prefiere que n sea par.

- 30 En una forma de realización, el compuesto orgánico de bismuto es octoato de bismuto.

Vehículo orgánico

- Vehículos orgánicos preferidos comprenden uno o más compuestos orgánicos, siendo uno o más de los compuestos orgánicos líquidos en condiciones atmosféricas (25°C, 100 kPa). El vehículo orgánico contribuye preferiblemente a uno o más de los objetos anteriores. Se prefieren vehículos orgánicos que favorecen la facilidad de impresión de la composición.
- 35

Constituyentes preferidos del vehículo orgánico son uno o más seleccionados del grupo que consiste en: un alcohol, un alcano, un alqueno, un éster, un éter, un terpeno, un derivado de terpeno.

Terpenos preferidos están constituidos preferiblemente por unidades de isopreno. El terpeno tiene preferiblemente la fórmula general:

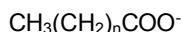
- 40 $(C_5H_8)_n$

Donde n es un número entero que no es cero, preferiblemente en el intervalo de 1 a aproximadamente 20, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10.

- 45 Terpenos preferidos tienen una fórmula química seleccionada del grupo que consiste en: C_5H_8 , $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$, $C_{25}H_{40}$, $C_{30}H_{48}$, $C_{35}H_{56}$, $C_{40}H_{64}$, $C_{45}H_{72}$, $C_{50}H_{80}$. En una forma de realización, el terpeno está sulfurado.

Ésteres preferidos están basados preferiblemente en un diol o un triol, más preferiblemente un triol. El diol preferido en este contexto es glicol. El triol preferido en este contexto es glicerol.

Ésteres preferidos, basados preferiblemente en dioles o trioles, comprenden uno o más radicales carboxilato, preferiblemente con la fórmula general:



Donde n es un número entero en el intervalo de 0 a aproximadamente 50, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 30, lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 24. Se prefiere que n sea par.

Alcoholes preferidos en este contexto comprenden 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono, o aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o aproximadamente 11 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

Alcoholes preferidos están basados en terpinas, siendo el alcohol preferido terpineol.

Alcanos preferidos comprenden 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono, o aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o aproximadamente 11 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

Color

Una contribución para conseguir al menos uno de los objetos citados antes se realiza por una composición que, cuando se aplica a una superficie y se cuece, proporciona una superficie coloreada, preferiblemente con un color cobre, más preferiblemente con un color cobre intenso. Se prefiere que el color cobre sea un color cobre rojo. Un modo de expresar el color, en particular el color preferido es en términos de los valores L^* , a^* , b^* .

Aplicación a una superficie

La composición de acuerdo con la invención puede aplicarse a una superficie en cualquier modo en el que el experto en la técnica lo considere oportuno con el fin de alcanzar los objetos de la invención. Métodos preferidos de aplicación son uno o más seleccionados del grupo que consiste en: impresión, pulverización, por goteo, vertido, salpicado, pintado con brocha y rasquetado, preferiblemente impresión.

Métodos preferidos de impresión son uno o más seleccionados del grupo que consiste en: impresión por serigrafiado, impresión por chorro de tinta, impresión por transferencia, ófset.

Cocción

La cocción reduce preferiblemente el contenido de material volátil en la composición en al menos aproximadamente 90% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 95% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 99% en peso, para obtener una superficie coloreada sólida.

En una forma de realización, las temperaturas de cocción están en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 1000°C, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 800°C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 600°C.

Sustratos

Los sustratos preferidos son aislantes térmicos.

En una forma de realización de la invención, el sustrato contiene al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso de óxido inorgánico, preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en: óxido de silicio, óxido de aluminio.

Sustratos preferidos son porcelana o vidrio, preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en: una tetera, un tazón, un vaso, una taza de té, un cuenco, un plato, una olla de cocina, una fuente de horno, una sartén, una cacerola, un wok, una plancha y una jarra. Cada uno de estos se considera una forma de realización preferida de la invención.

Descripción de los dibujos

La invención se explica ahora por medio de figuras que únicamente pretenden ilustrar y no se considerarán limitantes del ámbito de la invención.

La Figura 1 muestra un proceso 100 preferido para proporcionar una superficie coloreada. De arriba abajo: Primero se proporciona un sustrato 101, preferiblemente SiO_2 o AlO_2 . A continuación, se superpone una composición 102 de acuerdo con la invención sobre una superficie 101 del sustrato. A continuación, se cuece el sustrato 101, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 500°C tal que la composición 102 se convierta en una superficie coloreada 103, preferiblemente una superficie de color cobre.

Métodos de prueba

Medida del color L*,a*,b*

- 5 El color de la composición de acuerdo con cualquier forma de realización de la invención se proporciona por valores de color en el espacio de color CIE L*a*b* definido en la norma internacional EN ISO 11664-4. Las medidas del color se llevaron a cabo usando un Espectrofotómetro Konica Minolta CM-700d (de Konica Minolta Sensing China, Shanghai) en el sistema de espacio de color CIE L*a*b*. Después de calibrar con dos dispositivos que representan el fondo de negro ideal y de blanco ideal tal como se suministra por Minolta-Konica, se realizaron las medidas colocando el instrumento en la capa de oro cocida en modo SCE. En el caso de sustratos transparentes, las muestras se colocaron en el fondo blanco ideal de Minolta. Se registraron y se promediaron cinco medidas. Para estas medidas la pasta se aplicó sobre placas de cuarzo HSQ 100 (Heraeus Quarzglas GmbH & Co KG) con 2 mm de grosor y se cocieron con el siguiente perfil: calentamiento desde temperatura ambiente hasta 700°C en 30 minutos, mantenimiento a 700°C durante 10 minutos seguido de enfriamiento balístico.

Composición elemental de la composición

- 15 Para determinar el contenido de los metales Ag, Au, B, Bi, Ca, Cr, Cu, Ni, Ir, Pd, Pt, Rh, V, Zn, Zr, Si, Sn, Os y Ti en las composiciones se usó espectroscopía de emisión atómica de acoplamiento inductivo (ICP). El instrumento usado fue un Varian Vista-MPX (de Varian Inc.) y el software ICP expert (de Varian Inc.).

La calibración se realiza preparando dos muestras de calibración para los siguientes metales mezclando soluciones patrón de los metales con contenido conocido de metal con agua regia (mezcla de HCl y HNO₃ concentrados con la relación 3:1). En la tabla siguiente se dan las concentraciones de las soluciones de calibración mg/l.

Metales	Concentración de metal solución de calibración 1 [mg/l]	Concentración de metal solución de calibración 2 [mg/l]
Ag	35	70
Au	50	150
Ir, Pd, Pt, Rh, Ru	15	30
Si, Ti, V, Sn, Zr, B, Bi, Ca, Cr, Cu, In, Ni, Zn	10	20
Os	4	7

- 20 Medida de muestras: Se mezclan 0,10 +/- 0,02 g de la muestra con 3 ml de HNO₃ y 9 ml de HCl concentrado, y se trata en un horno de microondas Multiwave 3000 (de Anton Paar) a 800-1200 W durante 60 min. La solución resultante se añade a 9 ml de solución de HCl al 50% en volumen y se mide.

Se hace funcionar el instrumento ICP en las siguientes condiciones:

	Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Ti, V, Sn, Zr, B, Bi, Ca, Cr, Cu, In, Ni, Zn	Os
Potencia:	1,25 kW	1,20 kW
Gas de plasma argón	15,0 l/min	16,5 l/min
Gas auxiliar argón	1,50 l/min	1,50 l/min
Presión de gas nebulizador argón	220 kPa	180 kPa
Intervalo de repetición	20 s	15 s
Tiempo de estabilización	45 s	45 s
Altura de observación	10 mm	11 mm
Tiempo de succión	45 s	35 s
Tiempo de purga	10 s	10 s
Tiempo de bombeo	20 s	15 s
Repeticiones	3	3

- 25 Se usaron las siguientes longitudes de onda [nm] para evaluar el contenido en metal: Ag 338,29; In 303,94; Sn 181,06 520,91 325,61 189,93 546,55; Ir 254,40; Ti 334,19; Au 197,74 263,97 336,12 242,79;

Pd 229,65; V 292,40 267,59 340,46 309,31; B 208,96 360,96; Zn 206,20; 249,77; Pt 203,65 334,50; Bi 223,06 214,42; Zr 343,82 306,77 217,47 349,62; Ca 396,85; Rh 249,08 422,67 343,49; Cr 205,56 369,24 283,56; Ru 240,27; Cu 224,70 245,66 324,75; Si 251,61; Ni 216,55 288,16 231,60; Os 225,59 y 236,74.

Abrasión

- 5 Para la prueba de abrasi3n se us3 un equipo de pruebas de abrasi3n modelo "Payne Pin Abrasion Tester PPAT2" (de Anderen Ltd., Reino Unido). Se envolvi3 un perno de 5 mm de diámetro con algod3n y se us3 una carga de 100 g para presionar el perno sobre la superficie. Se registr3 el n3mero de golpes despu3 del cual aparecieran los primeros arañazos visibles. Se registraron y promediaron tres medidas.

Adhesi3n

- 10 La adhesi3n se prob3 usando una cinta adhesiva TESA 4124 (de tesa Beiersdorf) que se aplic3 cuidadosamente a una superficie plana de la capa de oro sobre el sustrato. Esta se froto3 firmemente y se presion3 sobre la misma y a continuaci3n se despeg3 con la mano con un ángulo de 90° con respecto a la superficie. La cinta adhesiva retirada se coloc3 sobre un trozo blanco de papel y la prueba se pasa cuando no hay part3culas visibles de la capa probada que se adhieren a la cinta adhesiva.

- 15 Prueba del lavavajillas

Se realiz3 una prueba del lavavajillas de acuerdo con las normas DIN EN 12875-1 y DIN EN 12875-2. Se us3 un lavavajillas profesional Miele G7835 CD (Miele, Guetersloh) y se aplic3 el detergente "finish classic" (Rickett-Benckieser, Ladenburg). En la tabla 2 "pasa" indica que pasa la prueba despu3 de al menos 500 ciclos, mientras que "falla" denota que no pasa la prueba despu3 de 500 ciclos.

- 20 Ejemplos

Preparaci3n de la composici3n

Los constituyentes de acuerdo con la Tabla 1 se mezclaron durante 10 minutos a 25°C, 100 kPa, usando agitaci3n magn3tica.

Tabla 1

Ejemplo	Sulforesinato de Au - % en peso	Titanato de butilo - % en peso	Octoato de bismuto - % en peso	Octoato de cromo - % en peso	Resinato de Rh - % en peso	Veh3culo orgánico
1 (invenci3n)	10,42	3,48	7	1	0,5	Resto hasta 100% en peso
2 (comparativo)	10,42	0	7	1	0,5	Resto hasta 100% en peso
3 (comparativo)	10,42	3,48	0	1	0,5	Resto hasta 100% en peso
4 (comparativo)	10,42	3,48	7	0	0,5	Resto hasta 100% en peso
5 (comparativo)	10,42	3,48	7	1	0	Resto hasta 100% en peso

- 25 Aplicaci3n a un sustrato

Las pastas se aplicaron por serigrafiado usando una malla de poli3ster 140T disponible comercialmente de Sefar AG, Suiza, a un sustrato de di3xido de silicio disponible comercialmente de Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, Alemania. A continuaci3n, se calent3 la pasta sobre el sustrato hasta 700°C durante 30 minutos y se mantuvo a 700°C durante 10 minutos y se enfri3 hasta temperatura ambiente bal3sticamente y midieron los valores de color L*, a* & b* de acuerdo con el m3todo de prueba. Los resultados se dan en la Tabla 2.

- 30

Tabla 2

Ejemplo	L*	b*/a*	Adhesión	Prueba del lavavajillas	Resistencia al rayado normalizada al Ejemplo 1
1 (invención)	34	1,07	Pasa	Pasa	1
2 (comparativo)	66	3,1	Pasa	Pasa	0,5
3 (comparativo)	35	1,05	Pasa	Falla	1
4 (comparativo)	36	1,08	Falla	Falla	1
5 (comparativo)	33	1,06	Falla	Pasa	1

El color del Ejemplo comparativo 2 fue oro, no cobre como se requería.

Referencias de la figura

- 100 Proceso de aplicación
- 5 101 Sustrato
- 102 Composición
- 103 Superficie coloreada

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende los siguientes componentes
 - a. Al menos 30% en peso de vehículo orgánico;
 - b. 0,5 a 35% en peso de Au como tal presente en la composición en la forma de un compuesto orgánico de Au;
- 5 c. 0,1 a 10% en peso de un metal tetravalente como tal presente en la composición en forma de un compuesto orgánico de metal tetravalente;
- d. 0 a 6% en peso de Bi como tal presente en la composición en la forma de un compuesto orgánico de Bi;
- donde el % en peso está basado en el peso total de la composición.
2. La composición según la reivindicación 1, donde la relación molar de Au a metal tetravalente está en el intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 20:1.
- 10 3. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el metal tetravalente es uno o más seleccionados del grupo que consiste en: Ti, Zr, Hf, Ce, Ni, Mn, Co, Cu, Sn o Si.
4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el metal tetravalente es Ti, Zr o ambos.
5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se satisface uno o más de los siguientes:
- 15 a. El compuesto orgánico de Au es un resinato;
- b. El compuesto orgánico de metal tetravalente comprende uno o más grupos alcoxi;
- c. El compuesto orgánico de Bi es un resinato.
6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se satisface uno o más de los siguientes:
- 20 a. El Au en el compuesto orgánico de Au está unido a uno o más átomos de O o uno o más átomos de S o uno o más átomos de O y uno o más átomos de S;
- b. El metal tetravalente en el compuesto orgánico de metal tetravalente está unido a uno o más átomos de O;
- c. El Bi en el compuesto orgánico de Bi está unido a uno o más átomos de O o uno o más átomos de S o uno o más átomos de O y uno o más átomos de S.
- 25 7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,2% en peso de rodio como tal presente en la composición en la forma de un compuesto orgánico de rodio.
8. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,1% en peso de cromo como tal presente en la composición en la forma de un compuesto orgánico de cromo.
- 30 9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que cuando de acuerdo con el método de prueba proporcionado en el presente documento se superpone sobre un sustrato y se cuece, da una superficie con L^* menor de aproximadamente 65 y b^*/a^* menor de aproximadamente 2,6.
10. Un proceso para la preparación de una superficie coloreada que comprende las siguientes etapas:
 - a. Proporcionar una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores;
 - 35 b. Proporcionar un sustrato;
 - c. Superponer la composición sobre el sustrato para obtener un precursor;
 - d. Cocer el precursor para obtener la superficie coloreada.
11. El proceso según la reivindicación 10, donde el sustrato está seleccionado del grupo que consiste en:
 - 40 a. Un primer sustrato que comprende al menos aproximadamente 50% en peso, basado en el peso total del sustrato, de SiO_2 ;
 - b. Un segundo sustrato que comprende al menos aproximadamente 50% en peso, basado en el peso total del sustrato, de Al_2O_3 .

12. Una superficie coloreada obtenible por un proceso según la reivindicación 10 u 11.

13. La superficie coloreada según la reivindicación 12, donde la superficie coloreada tiene L^* menor de aproximadamente 65 y b^*/a^* menor de aproximadamente 2,6.

FIGURA 1

