(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 763 092**

(51) Int. Cl.:

C09D 11/322 (2014.01)
B41M 5/00 (2006.01)
C09D 11/037 (2014.01)
C09D 11/106 (2014.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2017** **E 17186818 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019** **EP 3284792**

(54) Título: **Procedimiento para preparar tinta cerámica que comprende precursor de metal y pigmento cerámico y tinta cerámica fabricada mediante el mismo**

(30) Prioridad:

18.08.2016 KR 20160104823

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.05.2020

(73) Titular/es:

INKTEC CO., LTD. (100.0%)
Singil-dong, 108 Neungan-ro, Danwon-gu
Ansan-si, Gyeonggi-do 15426, KR

(72) Inventor/es:

CHUNG, KWANG-CHOON;
GONG, MYOUNG SEON;
HAN, MI-KYOUNG y
KIM, MIN-HEE

(74) Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 763 092 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

Procedimiento para preparar tinta cerámica que comprende precursor de metal y pigmento cerámico y tinta cerámica fabricada mediante el mismo.

1. Campo

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar tinta cerámica que comprende un precursor de metal basado en carbamato y pigmento cerámico, y a la tinta cerámica preparada mediante el mismo, y más particularmente, a un procedimiento para preparar tinta cerámica en el que se dispersa pigmento cerámico en una disolución de carbamato de metal, y a la tinta cerámica preparada mediante el mismo.

2. Antecedentes

En campos industriales tales como cerámica, vidrio, baldosas y similares, aplicar un procedimiento de impresión por chorro de tinta presenta numerosas ventajas en comparación con la producción mediante procedimientos de impresión por serigrafía convencionales. En el procedimiento de impresión por chorro de tinta, se transmiten diseños en archivos, permitiendo por tanto producir una gran variedad elementos en pequeños volúmenes incluso en un sistema de producción en masa. Además, en comparación con procedimientos de impresión por serigrafía convencionales, el procedimiento de impresión por chorro de tinta puede expresar diversos colores y permite una preparación en una etapa. Por lo tanto, puede reducirse el tiempo de procesamiento y pueden realizarse diversos colores con tinta cerámica de cuatro colores primarios digital. El procedimiento de impresión por chorro de tinta asimismo permite obtener imágenes mediante descarga de tinta en una posición deseada y por tanto presenta una eficiencia del 95% o más y establece un sitio de preparación basado en red aumentando de ese modo la eficiencia de procesamiento y minimizando el espacio de la instalación. No sólo eso, el procedimiento de impresión por chorro de tinta permite la impresión sin contacto, que puede utilizarse en diversos materiales y en sustratos no planos, y especialmente, dado que puede utilizarse incluso en bordes de una superficie de impresión, no se requiere un procedimiento adicional de pulido, corte y similares. Actualmente existe una tendencia a nivel mundial de obtener instalaciones de impresión por chorro de tinta y tecnologías de origen para áreas de materiales relacionadas con cerámica, baldosas y similares, y localización de sistemas de impresión por chorro de tinta y están llevándose a cabo de manera activa investigaciones sobre tinta cerámica de expresión de color con alta resolución de cuatro colores primarios digitales (CMYK) por instituciones de investigación e industrias nacionales. Los colores digitales básicos utilizados en la impresión por chorro de tinta son los cuatro colores CMYK, que se refieren a cian, magenta, amarillo y negro. Por tanto, resulta muy importante desarrollar tinta cerámica o nanopigmento para cada color CMYK, que tenga estabilidad térmica, excelente tono de color y estabilidad frente a la dispersión para aplicarse a baldosas cerámicas.

Generalmente, puede prepararse tinta cerámica mediante el siguiente procedimiento.

En primer lugar, la publicación japonesa abierta al público nº 2008-222962 da a conocer un procedimiento de mezclar sales de diversos metales que presentan composiciones de pigmento cerámico como materia prima, plastificarlas y después pulverizarlas para preparar tinta cerámica. Se utilizan un procedimiento de ablación por láser o procedimiento de molienda con bolas de alta energía como procedimiento para pulverizar pigmento plastificado sólido. El procedimiento de ablación por láser es un procedimiento de preparación de nanopartículas mediante condensación del vapor de átomos o moléculas generado aplicando un haz de láser a materia prima a vacío, pero este procedimiento es relativamente caro y utiliza láser que presenta una baja eficiencia térmica, y por tanto presenta un problema de un coste de producción excesivo en comparación con la producción total. Además, en cuanto al procedimiento de preparación de nanopartículas mediante pulverización mecánica, dado que los pigmentos cerámicos presentan una dureza extremadamente alta, resulta difícil obtener partículas del tamaño de 500 nm o inferior mediante pulverización física, y cuando se dispersa un pigmento preparado en un procedimiento de este tipo, la densidad relativa y el tamaño de partícula del pigmento pueden ser demasiado altos, reduciendo la estabilidad frente a la dispersión. No sólo eso, tendrá que utilizarse una cantidad excesiva de dispersante para hacer circular el pigmento cerámico tinta con el fin de prevenir la precipitación o aumentar el efecto de dispersión, en cuyo caso se deteriorarán características tales como viscosidad de la tinta o tensión superficial, requiriendo un aumento de la temperatura de cartucho de la tinta para utilizar la tinta.

En segundo lugar, existe un procedimiento de preparación de nanopartículas mediante un tratamiento químico en el precursor de metal que constituye el pigmento cerámico con el fin de mejorar las dificultades anteriormente mencionadas en la generación de nanopartículas. Los procedimientos de síntesis química pueden clasificarse en gran medida en procedimientos en vapor y procedimientos en fase líquida. Los procedimientos en vapor utilizan procedimientos de evaporación de plasma o gas, y por tanto requieren equipos caros, lo cual resulta desventajoso. Por tanto, los procedimientos en fase líquida se utilizan más ampliamente dado que los procedimientos en fase líquida pueden sintetizar partículas uniformes a bajo coste. Los tipos de procedimientos conocidos para preparar partículas mediante reacción química incluyen el procedimiento de sol-gel, procedimiento hidrotérmico, procedimiento de precipitación, procedimiento de emulsión y procedimiento de pirólisis, etc. Estos procedimientos diseñan la reacción química en unidades de átomo o molécula, que son unidades a escala nanométrica, de modo

que pueden obtenerse las nanopartículas previstas. Sin embargo, no sólo esto cuesta mucho dinero, sino que además hay una desventaja ya que es difícil preparar las nanopartículas en tales procedimientos.

En tercer lugar, tal como se da a conocer en M. Blosi *et al*., Dyes and Pigments 94 (2012) 355-36, y S. Mestre *et al*., J Euro Ceramic Soc., 32 (2012) 2825-2830, a partir de oro o plata, es posible preparar nanopigmentos cerámicos de color rojo y de color amarillo que presentan cada uno nanopartículas individuales. Sin embargo, aunque estos pigmentos muestran sus colores específicos de rojo y amarillo cuando se dispersan en disoluciones, cuando se plastifican las partículas crecen y por tanto sus colores de plasmón único desaparecen. En tal caso, es posible utilizar el procedimiento de preparación de nanocubiertas tales como sílice o alúmina para proteger los núcleos de tamaño nanométrico para mantener los colores de plasmón de oro o plata, pero las nanocubiertas son muy difíciles de preparar y además presenta la desventaja de un alto coste.

En cuarto lugar, existe un procedimiento de disolver precursores de óxidos de metal que forman colores, en un determinado disolvente según la composición de los átomos de pigmento cerámico, y después utilizar la disolución de precursor disuelto como tinta en impresión de patrón utilizando una impresora de chorro de tinta, y después plastificar el mismo de modo que pueden aparecer los colores. Si los precursores de metal pueden descomponerse a baja temperatura, se generarán nanopartículas a esa temperatura, en cuyo caso puede esperarse la expresión de color a partir de la fusión de estas nanopartículas. La patente registrada US nº 6.402.823 da a conocer utilizar sal carboxílica para mezclar precursores que forman los componentes de diversos pigmentos, según la composición de cada pigmento, para preparar tinta cerámica. Sin embargo, cuando se prepara una tinta de precursor de pigmento de este tipo, se utilizan radicales carboxílicos principalmente en la parte de quelato orgánico del compuesto orgánico de metal, lo cual limita la solubilidad en el disolvente orgánico, y si se utiliza una sal de metal polivalente, existe una desventaja en la que el rendimiento del componente de metal se deteriora debido al rendimiento excesivo del componente de quelato orgánico. Pero una desventaja más fundamental es que cuando se realiza la plastificación en una parte superior o inferior de esmalte, pueden diluirse los colores. Esto se debe a que los componentes de esmalte contienen SiO_2, Al_2O_3, ZnO, BaO, CaO, MgO y B_2O_3 como componentes principales que pueden actuar como huéspedes de pigmento cerámico. Existen diversas clases de precursores de metales u óxidos de metal, que pueden formar pigmento cerámico. Por ejemplo, existen iones negativos inorgánicos tales como cloro, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido carbónico, ácido perclórico y similares, pero, aunque estos iones negativos inorgánicos pueden disolverse fácilmente en disolución acuosa, son insolubles en disolventes inorgánicos y, cuando se plastifican, se requiere una alta temperatura para descomponer los iones negativos. Mientras tanto, iones negativos orgánicos y de quelatos de algunos componentes de grupo de ácido orgánico tales como ácido carboxílico, ácido oxálico, acetilacetona, ácido alquil-acetil-acético y similares se disuelven en disolventes orgánicos y se descomponen a bajas temperaturas, de modo que pueden utilizarse en aplicaciones. Sin embargo, los metales requeridos en tinta cerámica presentan diversos números de oxidación, y por tanto la mayoría de las sales orgánicas de metal que han reaccionado con metales con grandes números de oxidación muestran insolubilidad en disolventes orgánicos. Por tanto, existe una necesidad de iones negativos orgánicos que puedan actuar como iones negativos de diversos metales y formar una sal estable, que pueda disolverse fácilmente en disolventes orgánicos polares y no polares, y que puedan sintetizarse fácilmente.

En quinto lugar, según la patente registrada US nº 7.316.741, se realizó un intento de calentar y hacer reaccionar precursores de metal que forman un determinado pigmento cerámico, en un disolvente y material reductor tal como dietilenglicol, para descomponer o hidrolizar iones negativos orgánicos que son iones correspondientes de algunos iones de metal, preparando así partículas de precursor de pigmento cerámico que van a utilizarse como tinta. Estas reaccionan a bajas temperaturas y, por tanto, aunque las partículas de precursor de pigmento cerámico no eran partículas de pigmento cerámico completas, dado que la expresión de color puede realizarse tras la plastificación, mostró la posibilidad de una forma mixta de precursor/pigmento.

Por tanto, existe una necesidad de desarrollar una tinta cerámica que presente excelente dispersabilidad, estabilidad y alta intensidad de color de tinta, que pueda resolver los problemas anteriormente mencionados de la técnica anterior.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

(Documento de patente 1) Publicación de patente japonesa abierta al público n.º 2008-222962
(Documento de patente 2) Publicación de patente registrada US nº 6.402.823
(Documento de patente 3) Publicación de patente registrada US nº 7.316.741

Documentos no de patente

(Documento no de patente 1) M. Blosi *et al*., Dyes and Pigments 94 (2012) 355-362
(Documento no de patente 2) S. Mestre *et al*., J Euro Ceramic Soc., 32 (2012) 2825-2830

Sumario

Por tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar tinta cerámica que presenta excelente dispersabilidad, estabilidad y alta intensidad de color de tinta, utilizando tinta de carbamato de metal y pigmento cerámico.

Además, otro objetivo de la presente invención es proporcionar la tinta cerámica que presenta excelente dispersabilidad, estabilidad y alta intensidad de color de tinta.

Con el fin de lograr los objetivos anteriormente mencionados, un aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento para preparar tinta cerámica, incluyendo el procedimiento: preparar una disolución de carbamato de metal disolviendo carbamato de metal en un disolvente; preparar un pigmento cerámico plastificando carbamato de metal; y mezclar la disolución de carbamato de metal, el pigmento cerámico y un dispersante.

El procedimiento para preparar tinta cerámica según un aspecto puede incluir además pulverizar la mezcla obtenida de la disolución de carbamato de metal, el pigmento cerámico y el dispersante en un oscilador de ultrasonidos, tras la etapa de mezclar la disolución de carbamato de metal, el pigmento y el dispersante.

En el procedimiento para preparar tinta cerámica, el carbamato de metal puede prepararse mediante un procedimiento que comprende preparar una disolución de precursor de metal disolviendo una sal de metal o su hidrato en un disolvente; preparar una disolución de carbamato de amonio disolviendo carbamato de amonio en un disolvente; preparar el carbamato de metal mezclando la disolución de precursor de metal obtenida y la disolución de carbamato de amonio obtenida; y mezclar dos o más clases del carbamato de metal preparado. Además, el carbamato de metal puede prepararse mediante un procedimiento que comprende preparar una disolución de precursor de metal disolviendo dos clases o más sales de metal o su hidrato en un disolvente; preparar una disolución de carbamato de amonio disolviendo carbamato de amonio en un disolvente; y preparar el carbamato de metal mezclando la disolución de precursor de metal obtenida y la disolución de carbamato de amonio obtenida.

La sal de metal puede ser una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en óxido de cobre, cloruro de cobre, acetato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, óxido de hierro, cloruro de hierro, acetato de hierro, nitrato de hierro, sulfato de hierro, cloruro de cobalto, acetato de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, cloruro de níquel, acetato de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel, óxido de manganeso, cloruro de manganeso, acetato de manganeso, nitrato de manganeso, sulfato de manganeso, cloruro de aluminio, acetato de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, óxido de calcio, cloruro de calcio, acetato de calcio, nitrato de calcio, sulfato de calcio, óxido de estaño (II), cloruro de estaño (II), acetato de estaño (II), nitrato de estaño (II) y sulfato de estaño (II).

El carbamato de amonio puede ser una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en etilcarbamato de etilamonio, isopropilcarbamato de isopropilamonio, n-butilcarbamato de n-butilamonio, isobutilcarbamato de isobutilamonio, terc-butilcarbamato de terc-butilamonio, 2-etilhexilcarbamato de 2-etilhexilamonio, octadecilcarbamato de octadecilamonio, 2-metoxietilcarbamato de 2-metoxietilamonio, 2-cianoetilamonio, 2-cianoetilcarbamato, dibutilcarbamato de dibutilamonio, dioctadecilcarbamato de dioctadecilamonio, metildecilcarbamato de metildecilamonio, hexametileniminacarbamato de hexametileniminamonio, mopolilencarbamato de mopolinio, etilhexilcarbamato de piridio, isopropilcarbamato de trietilendiaminio, bencilcarbamato de bencilamonio y trietoxisililpropilcarbamato de trietoxisililpropilamonio.

La sal de metal o su hidrato, y el disolvente en el que se disuelve el carbamato de amonio, puede ser un disolvente polar o disolvente no polar. El disolvente polar puede ser una o más clases seleccionadas de entre el grupo que consiste en etanol, metanol, acetona y agua, y el disolvente no polar puede ser una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en un disolvente de alcano seleccionado de hexano, heptanos, octano, decano y ciclohexano, un alcano aromático seleccionado de benceno, tolueno, xileno y anisol, y un monoalquil éter de acetato de cloroformo, cloruro de metileno, acetato de etilo, dietil éter de etilenglicol, dietil éter y dietilenglicol.

Además, en el procedimiento para preparar tinta cerámica, el carbamato de metal puede ser un material compuesto que incluye dos o más clases del carbamato de metal.

El carbamato de metal puede ser una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en di(2-etilhexilcarbamato) de níquel (II), di(2-etilhexilcarbamato) de manganeso (II), di(2-etilhexilcarbamato) de cobalto (II), tri(2-etilhexilcarbamato) hierro (III), 2-etilhexilcarbamato de cromo (III), tri(2-etilhexilcarbamato) de aluminio (III), estaño (IV) di(2-etilhexilcarbamato) y di(2-etilhexilcarbamato) de calcio (II).

En el procedimiento para preparar tinta cerámica, el pigmento cerámico que se mezcla puede estar a del 3 al 10% en peso por el 100% en peso de una tinta cerámica final.

En el procedimiento para preparar tinta cerámica, el dispersante que se mezcla puede estar a de 0.5 a 2 veces en

peso de un peso del pigmento cerámico contenido en la tinta cerámica. El dispersante puede ser una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en polivinilpirrolidona, copolímero de pirrolidona/ácido acrílico, copolímero de pirrolidona/ácido metacrílico, copolímero de estireno/ácido acrílico, copolímero de estireno/ácido metacrílico, copolímero de estireno/anhídrido maleico, copolímero de éster alquílico de ácido acrílico/ácido acrílico, copolímero de éster alquílico de ácido metacrílico/ácido acrílico, poliviniloxazolina, polivinilamidazol, polietilenglicol y polipropilenglicol.

En el procedimiento para preparar tinta cerámica, el disolvente para disolver el carbamato de metal puede ser una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en metilcarbitol, etilcarbitol, propilcarbitol, butilcarbitol, alquil-Cellosolve, alquil éter de dipropilenglicol, monoalquilacetato de carbitol, monoalquil éter de propilenglicol, etilencarbonato, propilencarbonato, butanol, pentanol, hexanol y 2-etilhexanol.

En el procedimiento para preparar tinta cerámica, la plastificación de carbamato de metal puede realizarse mediante una etapa de plastificación primaria a de 100ºC a 300ºC, y una etapa de plastificación secundaria a de 300ºC a 1500ºC.

El procedimiento para preparar tinta cerámica puede comprender además retirar el disolvente de la disolución mixta obtenida mezclando la disolución de precursor de metal y la disolución de carbamato de amonio.

Otro aspecto de la presente invención proporciona la tinta cerámica que se prepara mediante el procedimiento para preparar tinta cerámica de la presente invención.

El diámetro de partícula del pigmento cerámico incluido en la tinta cerámica puede ser de 50 a 150 nm.

Según el procedimiento para preparar tinta cerámica de la presente invención, es posible preparar fácilmente una tinta cerámica que mantiene la estabilidad frente a la dispersión dispersando pigmento en una cantidad insuficiente en una tinta de precursor cerámico, y que asimismo presenta excelente estabilidad y solubilidad. Además, en la tinta cerámica preparada según la presente invención, puede aumentarse el contenido de materia sólida de metal en la tinta de precursor cerámico, permitiendo una expresión de color intensa, y asimismo reducir el efecto de dilución de la expresión de color que puede provocarse de otro modo por el esmalte tras la plastificación.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico de análisis térmico utilizando (a) TGA y (b) DSC de un complejo de mezcla de 2-etilhexilcarbamato de cobalto (II)/aluminio (III).

La figura 2 representa un espectro de XRD del complejo de mezcla de 2-etilhexilcarbamato de cobalto (II)/aluminio (III) según la temperatura de plastificación.

La figura 3 es una fotografía de SEM de un pigmento cerámico de color azul de $CoAl_2O_4$ obtenido a partir de la plastificación del complejo de mezcla de 2-etilhexilcarbamato de cobalto (II)/aluminio (III).

La figura 4 es una fotografía de TEM de una tinta en la que el pigmento cerámico de color azul de $CoAl_2O_4$ obtenido a partir de la plastificación del complejo de mezcla de 2-etilhexilcarbamato de cobalto (II)/aluminio (III) está dispersado.

Descripción detallada

Las ventajas y características de la presente invención y el procedimiento para lograr esas ventajas y características resultarán evidentes haciendo referencia a las formas de realización que se explicarán en detalle a continuación en la presente memoria, junto con los dibujos adjuntos. Sin embargo, la presente invención no se limita a las formas de realización que se darán a conocer a continuación en la presente memoria, sino que puede ponerse en práctica de diversas formas diferentes. Las presentes formas de realización se proporcionan únicamente para completar la explicación de la presente invención, y para permitir que un experto en la materia entienda completamente el alcance de la presente invención.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos (incluyendo términos técnicos y científicos) utilizados en la presente memoria descriptiva tendrán los significados que entenderá habitualmente un experto en la materia. Además, a menos que se defina clara y específicamente lo contrario, los términos definidos en diccionarios generales no deben interpretarse de manera ideal o hasta el extremo.

A continuación en la presente memoria, se explicará en detalle un procedimiento para preparar tinta cerámica y la tinta cerámica preparada mediante el mismo según la presente invención.

El procedimiento para preparar tinta cerámica según una forma de realización específica de la presente invención puede incluir preparar una disolución de carbamato de metal disolviendo carbamato de metal en un disolvente;

preparar un pigmento plastificando el carbamato de metal; y mezclar la disolución de carbamato de metal, el pigmento cerámico y un dispersante.

El procedimiento para preparar tinta cerámica puede incluir además pulverizar la mezcla obtenida a partir de la etapa de mezclar la disolución de carbamato de metal, el pigmento cerámico y el dispersante, tras la etapa de mezclado. La pulverización de la mezcla puede realizarse, por ejemplo, mediante molienda con bolas, y preferentemente, en un oscilador de ultrasonidos tras hacer que la mezcla entre en contacto con bolas de circonia.

En el procedimiento anteriormente mencionado para preparar tinta cerámica, el carbamato de metal utilizado para preparar la disolución de carbamato de metal y el carbamato de metal utilizado para preparar el pigmento pueden ser carbamatos de metal iguales o diferentes. En una forma de realización, con el fin de preparar la disolución de carbamato de metal, se preparó un carbamato de metal, y después se plastificó una porción del carbamato de metal preparado para preparar un pigmento. En otra forma de realización, se preparó un carbamato de metal, que es diferente del utilizado para preparar la disolución de carbamato de metal, y después se plastificó para preparar el pigmento.

El carbamato de metal puede prepararse mediante un procedimiento que incluye: preparar una disolución de precursor de metal disolviendo una sal de metal o hidrato de la sal de metal en un disolvente; preparar una disolución de carbamato de amonio disolviendo un carbamato de amonio en un disolvente; preparar el carbamato de metal mezclando la disolución de precursor de metal obtenida y la disolución de carbamato de amonio obtenida; y mezclar dos o más clases del carbamato de metal preparado. De lo contrario, el carbamato de metal puede prepararse mediante un procedimiento que incluye: preparar una disolución de precursor de metal disolviendo dos o más clases de sal de metal o hidratos de las dos o más clases de sal de metal en un disolvente; preparar una disolución de carbamato de amonio disolviendo un carbamato de amonio en un disolvente; y preparar el carbamato de metal mezclando la disolución de precursor de metal obtenida y la disolución de carbamato de amonio obtenida.

El procedimiento anteriormente mencionado para preparar el carbamato de metal puede incluir además retirar el disolvente de la mezcla disolución obtenida mezclando el disolvente de precursor de metal y la disolución de carbamato de amonio.

En el procedimiento anteriormente mencionado para preparar el carbamato de metal, la sal de metal puede ser, por ejemplo, una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en sales de metal tales como óxido de cobre, cloruro de cobre, acetato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, óxido de hierro, cloruro de hierro, acetato de hierro, nitrato de hierro, sulfato de hierro, cloruro de cobalto, acetato de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, cloruro de níquel, acetato de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel, óxido de manganeso, cloruro de manganeso, acetato de manganeso, nitrato de manganeso, sulfato de manganeso, cloruro de aluminio, acetato de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, óxido de calcio, cloruro de calcio, acetato de calcio, nitrato de calcio, sulfato de calcio, óxido de estaño (II), cloruro de estaño (II), acetato de estaño (II), nitrato de estaño (II) y sulfato de estaño (II). Además, la sal de metal puede ser una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en sales de metal cloruro, por ejemplo, cloruro de hierro, cloruro de níquel, cloruro de cobalto, magnesio cloruro, magnesio cloruro, cloruro de manganeso, cloruro de hierro, cloruro de cromo, estaño cloruro (II) y cloruro de calcio.

En el procedimiento anteriormente mencionado para preparar el carbamato de metal, el carbamato de amonio puede ser una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en etilcarbamato de etilamonio, isopropilcarbamato de isopropilamonio, n-butilcarbamato de n-butilamonio, isobutilcarbamato de isobutilamonio, terc-butilcarbamato de terc-butilamonio, 2-etilhexilcarbamato de 2-etilhexilamonio, octadecilcarbamato de octadecilamonio, 2-metoxietilcarbamato de 2-metoxietilamonio, 2-cianoetilamonio, 2-cianoetilcarbamato, dibutilcarbamato de dibutilamonio, dioctadecilcarbamato de dioctadecilamonio, metildecilcarbamato de metildecilamonio, hexametileniminacarbamato de hexametileniminamonio, mopolilencarbamato de mopolinio, etilhexilcarbamato de piridio, isopropilcarbamato de trietilendiaminio, bencilcarbamato de bencilamonio y trietoxisililpropilcarbamato de trietoxisililpropilamonio. Preferentemente, puede ser etilcarbamato de etilamonio, isopropilcarbamato de isopropilamonio, n-butilcarbamato de n-butilamonio, isobutilcarbamato de isobutilamonio, terc-butilcarbamato de terc-butilamonio o 2-etilhexilcarbamato de 2-etilhexilamonio, y de manera particularmente preferible, puede ser 2-etilhexilcarbamato de 2-etilhexilamonio.

El disolvente en el que puede disolverse la sal de metal o hidrato de la sal de metal, y el carbamato de amonio, puede ser un disolvente polar o disolvente no polar. El disolvente polar puede ser una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en etanol, metanol, acetona y agua. El disolvente no polar puede ser una o más clases seleccionadas de un grupo que consiste en un disolvente de alcano seleccionado de hexano, heptano, octano, decano y ciclohexano, un alcano aromático seleccionado de benceno, tolueno, xileno y anisol, y un monoalquil éter de acetato de cloroformo, cloruro de metileno, acetato de etilo, dietil éter de etilenglicol, dietil éter y dietilenglicol. El disolvente en el que puede disolverse la sal de metal o hidrato de la sal de metal puede ser preferentemente un disolvente polar, y de manera particularmente preferida, agua. El disolvente en el que puede disolverse el carbamato de amonio puede ser preferentemente un disolvente no polar, y de manera particularmente preferible, hexano.

En una forma de realización, el precursor orgánico de metal basado en carbamato puede prepararse mediante una reacción de transferencia de fase entre una sal de metal que puede disolverse en agua y alquilcarbamato de alquilamonio que puede disolverse en un disolvente orgánico que no se mezcla con agua. En este caso, la sal de metal es de manera representativa ion cloruro, que corresponde a cualquier sal soluble en agua tal como ion bromuro, nitrato, sulfato, acetato, perclorato, fosfato y carbonato, y el disolvente que no se mezcla con agua puede ser un disolvente de alcano de hexano, heptano, octano, decano, dodecano, decalina y ciclohexano, y un alcano aromático tal como benceno, benceno cloruro, tolueno, xileno, alquilbenceno (C2-C12) y anisol. De lo contrario, la sal de metal puede incluir cloroformo, cloruro de metileno, 1,2-dicloroetileno, acetato de etilo y etilenglicol, o un compuesto de éster de un acetato de dietilenglicol, o derivado de mono o dialquil (C1-C4) éter y similares. La reacción se realiza a temperatura ambiente, y puede utilizarse un agitador magnético u homogeneizador y similares para fomentar la reacción en la superficie. El alquilcarbamato de alquilamonio utilizado se disocia para dar iones negativos de carbamato e iones de amonio en el disolvente orgánico, mientras que la sal de metal se disocia para dar iones positivos de metal e iones negativos. En cada uno de los iones disociados tal como se mencionó anteriormente, se realiza un intercambio de iones negativos e iones positivos en la superficie, en el que los iones positivos de amonio en el disolvente orgánico reaccionan con los iones negativos que eran los iones correspondientes del metal dentro de la disolución, para generar iones negativos de amonio que existirán en una fase de disolución acuosa. Mientras tanto, los iones negativos de carbamato, en el disolvente orgánico, reaccionan con los iones positivos de metal dentro de la disolución acuosa, para formar un carbamato de metal que se disolverá en el disolvente orgánico. Mediante esta reacción, pueden obtenerse fácilmente derivados de carbamato de sal de metal que no se mezclan con agua.

En una forma de realización, el alquilcarbamato de alquilamonio de ácido alquil-carbámico puede prepararse mediante una reacción entre la alquilamina correspondiente y CO_2, en cuyo caso puede utilizarse una cantidad ligeramente en exceso de amina. La alquilamina puede ser una alquilamina de carbonos desde C2 hasta C12. Cuanto más corta es la longitud de los carbonos, menor es la solubilidad del alquilcarbamato de alquilamonio en el disolvente no polar. Por el contrario, cuanto más larga es la longitud de los carbonos, mayor es la solubilidad del alquilcarbamato de alquilamonio. Sin embargo, cuanto mayor es el número de oxidación obtenido como resultado de lo anteriormente mencionado, mayor es el número de carbamato, provocando por tanto que disminuya el contenido de sal de metal de materia sólida que forma la totalidad del componente de tinta cerámica y, por tanto, la razón de los componentes debe ajustarse de manera adecuada cuando se mezclan. Además, la alquilamina presenta un número de carbono de C2-C12, y siempre hay un efecto cuando cada número de carbono como ramificaciones. Por ejemplo, en el caso de alquilamina de C3, n-propilamina e isopropilamina pertenecen a tales casos, y en el caso de C4, n-butilamina, isobutilamina, terc-butilamina y sec-butilamina pertenecen a tales casos. En el caso de C5, n-pentilamina, isopentilamina, terc-pentilamina, neopentilamina y sec-pentilamina pertenecen a tales casos. Todos los compuestos n, iso, terc, neo y sec pertenecen a casos de aminas que pertenecen a C6-C12, y las aminas primarias de todos los isómeros que presentan radicales metilo desde el número de carbono 2 a 10, y radicales etilo desde el número de carbono 2 a 9 pertenecen a tales casos. Además, la alquilamina que se utiliza puede ser una amina secundaria en lugar de la amina primaria, y siempre hay un efecto cuando hay ramificaciones como la amina primaria anteriormente mencionada en cada uno de los números de carbono de C2 a C12. Por ejemplo, en el caso de C3, n-propilamina e isopropilamina pertenecen a tales casos. En el caso de C4, n-butilamina, isobutilamina, terc-butilamina y sec-butilamina pertenecen a tales casos. En el caso de C5, n-pentilamina, isopentilamina, terc-pentilamina, neopentilamina y sec-pentilamina pertenecen a tales casos. Todos los compuestos n, iso, terc, neo y sec anteriormente mencionados pertenecen a casos de aminas que pertenecen a C6 a C12, y en el número de carbono 2, las aminas secundarias de todos los isómeros que presentan radicales etilo desde el número de carbono 2 a 9 pertenecen a tales casos. Además de lo anteriormente mencionado, la eteramina de C2 a C10 tal como 2-metoxietilamina y 2-metoxipropilamina, alquilaminas cíclicas tales como ciclohexilamina y ciclopentilamina, y aralquilaminas tales como bencilamina pertenecen a tales casos.

En el procedimiento para preparar tinta cerámica según la presente invención, puede añadirse adicionalmente un compuesto de antimonio, compuesto de estaño o compuesto de titanio en la etapa de preparar la disolución de carbamato de metal o la etapa de preparar el pigmento cerámico. El compuesto de antimonio puede ser uno o más seleccionado de un grupo que consiste en alquilcarboxilato de antimonio (en este caso, alquilo es un alquilo con un número de carbono de 1 a 12), citrato de antimonio, acetilacetonato de antimonio y etilacetoacetato de antimonio. El compuesto de estaño puede ser uno o más seleccionado de un grupo que consiste en dilaurato de dibutil-estaño, dioctoato de estaño, alquilcarboxilato de estaño (en este caso, el alquilo es un alquilo con un número de carbono de 1 a 12), acetilacetonato de de estaño (II), acetilacetoacetato de estaño (II) y dicloruro de bis(acetilacetonato) de estaño (IV). El compuesto de titanio puede ser uno o más seleccionado de un grupo que consiste en complejo de trietanolamina-titanio, tetraalcoxi-titanio (en este caso, el alquilo es un alquilo con un número de carbono de 1 a 6), oxiacetilacetonato de de titanio, oxietilacetoacetato de titanio y dicloruro de dialcoxidobis(acetilacetonato) de titanio (en este caos, el alquilo es un alquilo con un número de carbono de 1 a 6).

En una forma de realización específica, como precursor de metal para expresar el color negro, cualquiera de los iones de metal de potencial eléctrico de níquel (II), cobre (II), cobalto (II), hierro (III) y cromo (III) puede formar el complejo de carbamato. Tres clases de metales: níquel (II), manganeso (II) y cobalto (II), presentan cada una un número de oxidación de 2, y por tanto pueden reaccionar con EHAEBC para formar 2-etilhexilcarbamato de níquel

(II), complejo de 2-etilhexilcarbamato de cobre (II)-diamina, 2-etilhexilcarbamato de cobalto (II), respectivamente. Especialmente, se obtiene cobre en forma de $Cu(NHCR)_2(OOCNHR)_2$, y en el caso de Fe y Cr, que son metales trivalentes, se forman complejo de 2-etilhexilcarbamato de hierro (III) y complejo de 2-etilhexilcarbamato de cromo (III) como $Fe_2(NHCR)_2(OOCNHR)_4$ y $Cr_2(NHCR)_2(OOCNHR)_4$, respectivamente.

Los números de carbono (longitud) de los radicales alquilo del alquilcarbamato que actúan como iones negativos pueden ajustarse. Asimismo, el alquilcarbamato de alquilamonio con números de carbono C2 a C8 puede prepararse mediante una reacción entre la alquilamina correspondiente y CO_2. El alquilcarbamato de alquilamonio con diferentes números de carbono sintetizado en el procedimiento anteriormente mencionado puede mezclarse en razones adecuadas y utilizarse para preparar los carbamatos de metal. En este caso, cuando se mezclan una cadena larga y una cadena corta y se combinan con sales de metal polivalentes, se impide la cristalización, manteniendo así el estado que puede disolverse fácilmente en el disolvente orgánico y la estabilidad de disolución durante un periodo de tiempo prolongado. Mientras tanto, cuando menor es el número de carbono, es decir, más cerca de C4, menor es el rendimiento de la materia orgánica, sirviendo por tanto para aumentar relativamente el contenido de los iones de metal.

Además, en el procedimiento para preparar tinta cerámica de la presente invención, el carbamato de metal puede ser un material compuesto que incluye dos o más clases de carbamatos de metal. En una forma de realización, se preparó una disolución de carbamato de metal y pigmento cerámico utilizando un complejo de 2-etilhexilcarbamato de metal que incluía dos o más clases de 2-etilhexilcarbamatos de metal.

Además, el carbamato de metal puede ser una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en di(2-etilhexilcarbamato) de níquel (II), di(2-etilhexilcarbamato) de manganeso (II), di(2-etilhexilcarbamato) de cobalto (II), tri(2-etilhexilcarbamato) de hierro (III), 2-etilhexilcarbamato de cromo (III), di(2-etilhexilcarbamato) de cinc (II), di(2-etilhexilcarbamato) de magnesio (II), tri(2-etilhexilcarbamato) de aluminio (III), tri(2-etilhexilcarbamato) de praseodimio (III), di(2-etilhexilcarbamato)óxido circonio (IV), tetra(2-etilhexilcarbamato) de estaño (IV) y di(2-etilhexilcarbamato) de calcio (II).

En el procedimiento para preparar tinta cerámica, por el 100% del peso de tinta cerámica total, puede mezclarse del 1 al 20% en peso de pigmento cerámico, y preferentemente del 2 al 10% en peso de pigmento cerámico. Si se mezcla menos del 1% en peso de pigmento, no hay un efecto de color intenso, y si se mezcla más del 20% en peso de pigmento, pueden deteriorarse las prestaciones en dispersión y hacer que la tinta cerámica sea inestable.

En el procedimiento para preparar tinta cerámica, puede mezclarse un dispersante a de 0.5 a 2.0 veces en peso, y preferentemente de 1 a 1.5 veces en peso del pigmento cerámico contenido en la tinta cerámica. El dispersante puede incluir una o más clases seleccionadas de un grupo que consiste, por ejemplo, en polivinilpirrolidona (PVP), copolímero de pirrolidona/ácido acrílico, copolímero de pirrolidona/ácido metacrílico, copolímero de estireno/ácido acrílico, copolímero de estireno/ácido metacrílico, copolímero de estireno/anhídrido maleico, copolímero de éster alquílico de ácido acrílico/ácido acrílico, copolímero de éster alquílico de ácido metacrílico/ácido acrílico, poliviniloxazolina, polivinilimidazol, polietilenglicol y polipropilenglicol, y puede incluir preferentemente polivinilpirrolidona. Además, el dispersante puede incluir un dispersante para utilización industrial. Por ejemplo, puede utilizarse DISPERBYK-111, DISPERBYK-161, DISPERBYK-163, DISPERBYK-185, DISPERBYK-2001, DISPERBYK-187, DISPERBYK-190, DISPERBYK-109, DISPERBYK-2163, DISPERBYK-184, DISPERBYK-161, DISPERBYK-163, DISPERBYK-185, DISPERBYK- 2001, DISPERBYK-187, DISPERBYK-190, DISPERBYK-109, DISPERBYK-2163, DISPERBYK-184, DISPERBYK- 2155, DISPERBYK-180, DISPERBYK-194 N, TEGO® Dispers 755 W, Efka® PX 4300, Efka® PX 4320, Efka PX 4340 y TEGO® Dispers 655 como dispersante, solos o en combinaciones de dos o más. El dispersante anteriormente mencionado puede ser de manera particularmente preferida una combinación de polivinilpirrolidona y DISPERBYK-111.

En el procedimiento anteriormente mencionado para preparar tinta cerámica, el disolvente para disolver el carbamato de metal puede ser un disolvente con un punto de ebullición intermedio/alto. Por ejemplo, el disolvente puede ser una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en metilcarbitol, etilcarbitol, propilcarbitol, butilcarbitol, alquil-Cellosolve, alquil éter de dipropilenglicol, monoalquilacetato de carbitol, monoalquil éter de propilenglicol, etilencarbonato, propilencarbonato, butanol, pentanol, hexanol y 2-etilhexanol. Preferentemente, el disolvente puede ser butilcarbitol.

El procedimiento para preparar tinta cerámica incluye preparar el pigmento cerámico plastificando el carbamato de metal. En esta etapa, la plastificación del carbamato de metal puede consistir en dos etapas de plastificación. La etapa de plastificación primaria puede realizarse a de 100ºC a 300ºC, y preferentemente a de 200ºC a 300ºC. Realizando la etapa de plastificación primaria, pueden retirarse los restos orgánicos y la materia orgánica de alto punto de ebullición restante. La etapa de plastificación secundaria puede realizarse a de 300ºC a 1500ºC. Mediante la etapa de plastificación secundaria, pueden descomponerse o retirarse los iones negativos orgánicos y compuesto quelado restante, y pueden hacerse crecer cristales.

Otro aspecto de la presente invención proporciona la tinta cerámica que se prepara mediante el procedimiento anteriormente mencionado para preparar tinta cerámica. Este procedimiento para preparar tinta cerámica es el

mismo que el anteriormente mencionado.

La tinta cerámica de la presente invención es lo que incluye pigmento cerámico de tamaño nanométrico y, particularmente, es una tinta cerámica con una forma en la que el pigmento cerámico está dispersado en una disolución de precursor de metal no particulado. El pigmento cerámico consiste en óxido de metal en el que se dopan iones de metal de transición o iones de tierras raras. El estado oxidado del metal, el número de coordinación o los átomos con bloques d o f parcialmente llenos asimismo determinan las propiedades del color del pigmento cerámico. La presente invención se refiere a una tinta cerámica de este tipo en la que se dispersa un pigmento preparado plastificando la tinta cerámica, formando la tinta cerámica el precursor de carbamato que forma una disolución estable preparada disolviendo fácilmente, en un disolvente orgánico, el metal que actúa como dopante y los precursores de óxidos de metal que actúan como huéspedes.

El pigmento cerámico incluido en la tinta cerámica de la presente invención puede presentar, por ejemplo, un diámetro de partícula de 10 a 300 nm, y preferentemente un diámetro de partícula de 10 a 150 nm.

A continuación en la presente memoria, se explicará la presente invención en detalle mediante ejemplos y resultados de experimentos implementados para demostrar la excelencia del procedimiento para preparar tinta cerámica de la presente invención. Sin embargo, los ejemplos se proporcionan a título de ejemplo, y por tanto la presente invención no se limita a los ejemplos a continuación en la presente memoria.

<Preparación de materias primas>

Con el fin de sintetizar un carbamato de metal como precursor de óxido de metal, se utilizó 2-etilhexilcarbamato de 2-etilhexilamonio (EHAEHC). Se sintetizó EHAEHC directamente y se utilizó. Específicamente, se pusieron 2-etilhexilamina (60 ml) y 2-propanol anhidro (240 ml) en un matraz de fondo redondo de 2 bocas (500 ml), y después se inyectó lentamente gas CO_2 (50 ml/min) utilizando una aguja de jeringa y después se agitó y se burbujeó durante 1 hora. Si no se producía ninguna reacción adicional tras inyectar el gas CO_2, se retiró el disolvente utilizando un evaporador rotatorio a 40ºC o menos, obteniendo así EHAEHC en fase líquida transparente.

<Medición de propiedades>

Se utilizaron calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un análisis termogravimétrico (TGA) con el fin de analizar el precursor del óxido de metal y las características térmicas del óxido de metal. Se utilizaron unos dispositivos Sinco Evo Setaram DSC 131 y Shimadzu TGA 50 para las mediciones realizadas a una tasa de calentamiento de 10ºC por minuto bajo una atmósfera de nitrógeno.

Se examinó la línea de CuK_α a partir de un espectro de difracción de rayos X a una tasa de barrido de 2ºC por minuto utilizando un difractómetro de rayos X Shimadzu XD-D1. Se tomaron 0.5 ml de tinta con el fin de medir su viscosidad a 20 rpm y 25ºC utilizando un viscosímetro Brookfield, y se midió la tensión superficial mediante un dispositivo K20 (Easy dyne) fabricado por KRUSS.

Utilizando dispersión de la luz dinámica, se midió la dispersión de partículas en un disolvente de butilcarbitol en el que se diluyó la tinta hasta el 10%. Además, se midieron las coordenadas de color en modo SCI utilizando un espectrocolorímetro CM-5 fabricado por Konica Milota.

<Preparación de tinta de precursor cerámico de tipo no particulado>

[Ejemplo preparativo 1] Preparación de tinta de precursor cerámico de color negro del grupo de Ni/Cu/Co/Fe/Cr

Se disolvieron cloruro de níquel hidratado ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 166.4 g, 0.7 mol), cloruro de cobre hidratado ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 51.1 g, 0.3 mol), cloruro de cobalto hidratado ($COCl_2 \cdot 6H_2O$, 71.4 g, 0.3 mol), cloruro de hierro hidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 135.2 g, 0.5 mol) y cloruro de cromo hidratado ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, 133.2 g, 0.5 mol) en agua destilada (12 l), y se disolvió EHAEHC (2042 g, 6.8 mol) en hexano (15 l). Después, se añadió lentamente gota a gota la disolución en la que estaban disueltos los 5 tipos de sales de metal mixtas en la disolución en la que estaba disuelto EHAEHC. Se mezcló esta disolución mixta durante 1 hora utilizando un homogeneizador, y después se separó la fase de hexano y se lavó 3 veces con agua destilada. Después, se retiró el hexano utilizando un evaporador rotatorio, obteniendo así un complejo de carbamato mixto de 2-etilhexilcarbamato de Ni/Cu/Co/Fe/Cr. Se disolvieron 300 g del carbamato mixto de color negro obtenido en 700 g de butilcarbitol, preparando así una tinta cerámica de color negro transparente.

Se realizó la plastificación de la tinta preparada tal como se mencionó anteriormente a una temperatura de 1,000 a 1,250ºC, y se identificó la expresión de color. Tras plastificar toda la tinta, el contenido de materia sólida era del 3% en peso. Además, se aplicó la misma condición de temperatura de plastificación cuando se preparó tinta de precursor de otros colores a continuación en la presente memoria.

[Ejemplo preparativo 2] Preparación de tinta de precursor cerámico de color azul del grupo de Co/Cu

Se disolvieron cloruro de cobalto hidratado ($COCl_2 \cdot 6H_2O$, 47.6 g, 0.2 mol) y cloruro de cobre hidratado ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 340.9 g, 2 mol) en agua destilada (9 l), y se disolvió EHAEHC (1664 g, 5.5 mol) en hexano (11.5 l) mediante agitación utilizando un agitador magnético. Se añadió gota a gota la disolución acuosa en la que estaban disueltas las sales de metal en la disolución en la que estaba disuelto EHAEHC. Se agitó esta disolución mixta a 1000 rpm durante 30 minutos, y después se separó la fase de hexano y se lavó con agua destilada. Después, tras retirar el disolvente utilizando un evaporador rotatorio, se obtuvo 2-etilhexilcarbamato de Co/Cu en fase líquida de color azul que presentaba viscosidad. Se disolvieron 320 g del carbamato mixto de color azul obtenido en 680 g de butilcarbitol, preparando así el 5% en peso de tinta de precursor cerámico de color azul de tipo no particulado en fase sólida.

[Ejemplo preparativo 3] Preparación de tinta de precursor cerámico de color amarillo del grupo de Cr/Sb/Ti

Se disolvió cloruro de cromo hidratado ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, 7.95 g, 30 mmol) en agua destilada (90 ml), y se disolvió EHAEHC (31.8 g, 105 mmol) en dietil éter (150 ml). Se añadió gota a gota la disolución acuosa en la que estaba disuelta la sal de cromo en la disolución en la que estaba disuelto EHAEHC. Se mezcló esta disolución mixta durante 10 minutos utilizando un homogeneizador. Se separó la fase de dietil éter y se lavó con agua destilada 3 veces. Después, tras retirar el dietil éter utilizando un evaporador rotatorio, se obtuvo un 2-etilhexilcarbamato de cromo (III) en fase líquida incoloro que presentaba viscosidad. En el precursor de carbamato de cromo sintetizado, se mezclaron triacetato de antimonio ($Sb(CH_3COO)_2$; 29.9 g, 0.1 mol) y complejo de trietanolamina-titanio (125.6 g), y se disolvieron 300 g del carbamato mixto de color amarillo obtenido en 700 g de butilcarbitol, preparando así el 6% en peso de tinta de precursor cerámico de color amarillo de tipo no particulado en fase sólida.

[Ejemplo preparativo 4] Preparación de tinta de precursor cerámico de color rojo del grupo de Cr/Sn

Se disolvió cloruro de cromo hidratado ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, 5.3 g, 20 mmol) en agua destilada (60 ml), y se disolvió EHAEHC (21.2 g, 70 mmol) en dietil éter (100 ml). Se añadió gota a gota la disolución acuosa en la que estaba disuelta la sal de cromo en la disolución en la que estaba disuelto EHAEHC. Se agitó esta disolución mixta durante 10 minutos utilizando un homogeneizador. Tras separar la fase de dietil éter y lavar la fase de dietil éter separada 3 veces con agua destilada, se retiró el dietil éter utilizando un evaporador rotatorio, obteniendo así un 2-etilhexilcarbamato de cromo (III) incoloro en fase líquida que presentaba viscosidad. En el precursor de carbamato de cromo sintetizado, se mezcló dioctoato de estaño ($Sn(Oct)_2$; 397 g, 0.98 mol), y se disolvieron 300 g del carbamato mixto de color rojo obtenido en 700 g de butilcarbitol, preparando así el 11% en peso de tinta de precursor cerámico de color rojo de tipo no particulado en fase sólida.

<Preparación de pigmento cerámico>

[Ejemplo preparativo 5] Preparación de pigmento cerámico de color negro

El complejo de carbamato mixto de 2-etilhexilcarbamato de Ni/Cu/Co/Fe/Cr en el [ejemplo preparativo 1] del que se había retirado completamente el disolvente se puso en un crisol y, en un horno eléctrico, se aumentó la temperatura a una velocidad de plastificación de 5ºC/min. Se realizó la plastificación en dos etapas. En la primera etapa de plastificación, a medida que la temperatura alcanzó 200ºC, se produjo una descomposición intensa, generando de ese modo gas, y la plastificación avanzó y se mantuvo durante 1 hora de modo que la materia orgánica de alto punto de ebullición restante puede retirarse en primer lugar. Se extrajeron los productos resultantes de la primera etapa y se pulverizaron, y después, en la plastificación secundaria, se aumentó la temperatura de plastificación hasta 350ºC y se mantuvo durante 2 horas con el fin de descomponer/retirar todos los iones negativos orgánicos y compuestos quelados restantes, y hacer crecer cristales. Finalmente, se obtuvo un pigmento cerámico de color negro. Se pusieron 40 g del pigmento de color negro preparado en un orificio de molino de bolas (500 ml), y se introdujeron 500 g de cada una de bolas de circonia (de diámetros de 10 mm y 3 mm), y después se añadieron 80 g de agua destilada y se realizó la molienda con bolas durante 48 horas. El tamaño del pigmento de color negro obtenido era de 50 a 150 nm.

[Ejemplo preparativo 6] Preparación de pigmento cerámico de color azul

Se disolvieron cloruro de cobalto hidratado ($COCl_2 \cdot 6H_2O$, 47.6 g, 0.2 mol) y cloruro de aluminio hidratado ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, 96.5 g, 0.4 mol) en agua destilada (4.5 l), y se disolvió EHAEHC (484 g, 1.6 mol) en hexano (5 ml) utilizando un agitador. Se añadió gota a gota la disolución acuosa en la que estaba disuelta la sal de metal en la disolución en la que estaba disuelto EHAEHC. Se agitó esta disolución mixta durante 30 minutos a 1000 rpm. Tras separar la fase de hexano y lavar la fase de hexano separada con agua destilada, se retiró el disolvente utilizando un evaporador rotatorio, obteniendo así un 2-etilhexilcarbamato de Co/Al en fase líquida de color azul que presentaba viscosidad. Se puso principalmente el complejo de carbamato mixto en un crisol y, en un horno eléctrico, se aumentó la temperatura a una velocidad de plastificación de 5ºC/min. Se realizó la plastificación en dos etapas. En la primera etapa de plastificación, se realizó la plastificación hasta que la temperatura alcanzó 300ºC para retirar en primer lugar la materia orgánica de alto punto de ebullición restante y destruir el carbamato

que se une con el metal, retirando así los restos orgánicos. Se extrajeron los productos resultantes de la primera etapa y se pulverizaron, y después, en la etapa de plastificación secundaria, se aumentó la temperatura de plastificación hasta 1200ºC y se mantuvo durante 2 horas con el fin de descomponer/retirar todos los iones negativos orgánicos y el compuesto quelado restante y hacer crecer cristales. Finalmente, se obtuvo un pigmento cerámico de color azul. Se pusieron 40 g del pigmento de color azul en un orificio de molino de bolas (500 ml), y se introdujeron 500 g de cada una de bolas de circonia (de diámetros de 10 mm y 3 mm), y después se añadieron 80 g de agua destilada y se realizó la molienda con bolas durante 48 horas. El tamaño del pigmento de color azul obtenido era de 50 a 150 nm.

[Ejemplo preparativo 7] Preparación de pigmento cerámico de color amarillo

Se mezclaron el 2-etilhexilcarbamato de cromo (III), triacetato de antimonio ($Sb(CH_3COO)_2$), complejo de trietanol-titanio y 2-etilhexilcarbamato de calcio (II) preparados en el [ejemplo preparativo 3], y después se puso en primer lugar el complejo de metal mixto en un crisol y, en un horno eléctrico, se aumentó la temperatura a una velocidad de plastificación de 5ºC/min para realizar la plastificación en dos etapas. En la primera etapa de plastificación, se aumentó la temperatura hasta 200ºC y se mantuvo durante 1 hora para retirar en primer lugar las materias orgánicas de alto punto de ebullición restantes y destruir el carbamato que se une con el metal, retirando así los restos orgánicos. Se extrajeron los productos resultantes de la primera etapa y se pulverizaron, y después, en la etapa de plastificación secundaria, se aumentó la temperatura de plastificación hasta 350ºC y se mantuvo durante 2 horas con el fin de descomponer/retirar todos los iones negativos orgánicos y compuesto quelado restante, y hacer crecer cristales. Finalmente, se obtuvo un pigmento cerámico de color amarillo. Se pusieron 40 g del pigmento de color amarillo preparado en un orificio de molino de bolas (500 ml), y se introdujeron 500 g de cada una de bolas de circonia (de diámetros de 10 mm y 3 mm), y después se añadieron 80 g de agua destilada y se realizó la molienda con bolas durante 48 horas. El pigmento de color amarillo obtenido presentaba tamaños nanométricos de 50 a 150 nm.

[Ejemplo preparativo 8] Preparación de pigmento cerámico de color rojo

En primer lugar se puso en un crisol el complejo de metal mixto, en el que se mezclaron 2-etilhexilcarbamato de cromo (III) y dioctoato de estaño ($Sn(Oct)_2$; 397 g, 0.98 mol) en el [ejemplo preparativo 4] y, en un horno eléctrico, se aumentó la temperatura a una velocidad de plastificación de 5ºC/min para realizar la plastificación en dos etapas. En la primera etapa de plastificación, se realizó la plastificación hasta que la temperatura alcanzó 200ºC y se mantuvo durante 1 hora para retirar en primer lugar las materias orgánicas de alto punto de ebullición restantes y destruir el carbamato que se une con el metal, retirando así los restos orgánicos. Se extrajeron los productos resultantes de la primera etapa y se pulverizaron, y después, en la plastificación secundaria, se aumentó la temperatura de plastificación hasta 350ºC y se mantuvo durante 2 horas con el fin de descomponer/retirar todos los iones negativos orgánicos y el compuesto quelado restante, y hacer crecer cristales. Finalmente, se obtuvo un pigmento cerámico de color rojo. Se pusieron 40 g del pigmento de color rojo preparado en un orificio de molino de bolas de circonia (500 ml), y se introdujeron 500 g de cada una de bolas de circonia (de diámetros de 10 mm y 3 mm), y después se añadieron 80 g de agua destilada y se realizó la molienda con bolas durante 48 horas. El pigmento de color rojo obtenido presentaba tamaños nanométricos de 50 a 150 nm.

<Preparación de tinta cerámica>

[Ejemplo 1] Preparación de tinta de precursor/pigmento de color negro

Se mezclaron las nanopartículas de pigmento de color negro pulverizadas del [ejemplo preparativo 5] en la tinta de precursor cerámico de color negro no particulada obtenida en el [ejemplo preparativo 1] hasta que la materia sólida de pigmento final estaba al 6% en peso. Se utilizaron polivinilpirrolidona (PVP; PM = 40,000) y BYK111 como dispersantes, y la cantidad de los dispersantes utilizados estaba dentro de un intervalo de 1:1 a 1.5 con respecto al peso de las partículas de pigmento. Con el fin de potenciar la dispersabilidad, se pusieron bolas de circonia (de 0.3 mm a 1 mm) en el recipiente, y se mezcló el contenido y se pulverizó al mismo tiempo en un oscilador de ultrasonidos durante 12 horas o más. Si la viscosidad de la disolución dispersada era alta, se añadió o se redujo la tinta de precursor cerámico de color negro de tipo no particulado y después se mezcló para ajustar la viscosidad. Se midieron las propiedades de la tinta final, y después se recubrió la tinta final sobre materiales cerámicos esmaltados para identificar las características de expresión de color.

[Ejemplo 2] Preparación de tinta de precursor/pigmento cerámico de color azul

Se mezclaron las nanopartículas de pigmento de color azul pulverizadas del [ejemplo preparativo 6] en la tinta de precursor cerámico de color azul de tipo no particulado obtenida en el [ejemplo preparativo 2] hasta que la materia sólida de pigmento final alcanzó el 6% en peso. Para la dispersión del pigmento de color azul transparente, se añadieron PVP (PM = 10,000) y BYK111 como dispersantes, estando la cantidad de los dispersantes utilizados dentro de un intervalo de 1:1 a 1.5 con respecto al peso de las partículas de pigmento. Con el fin de potenciar la dispersabilidad de las partículas de pigmento cerámico, se añadieron bolas de circonia (de 0.3 mm a 1 mm), y se mezcló el contenido y se pulverizó al mismo tiempo en un oscilador de ultrasonidos durante 12 horas o más. Se

ajustaron características de chorro de tinta tales como la viscosidad y tensión superficial de la disolución dispersada añadiendo o reduciendo la tinta de precursor cerámico de color azul de tipo no particulado. Después se recubrió la tinta sobre materiales cerámicos esmaltados para identificar las características de expresión de color.

[Ejemplo 3] Preparación de tinta de precursor/pigmento cerámico de color amarillo

Se mezclaron las nanopartículas de pigmento cerámico de color amarillo pulverizadas del [ejemplo preparativo 7] en la tinta de precursor cerámico de color amarillo de tipo no particulado obtenida en el [ejemplo preparativo 3] hasta que la materia sólida de pigmento final alcanzó el 10% en peso. Con el fin de potenciar la dispersabilidad del pigmento mixto, se añadieron PVP (PM = 10,000) y BYK111 como dispersantes, estando la cantidad de los dispersantes utilizados dentro de un intervalo de 1:1 a 1.5 con respecto al peso del pigmento cerámico. Para la estabilidad frente a la dispersión, se llenaron bolas de circonia de 0.3 mm a 1 mm, y se mezcló el contenido y se pulverizó al mismo tiempo en un oscilador de ultrasonidos durante 12 horas o más. Con el fin de ajustar la viscosidad y tensión superficial que determinan las características de la tinta, se mezcló tinta de precursor cerámico de color amarillo de tipo no particulado. Después se recubrió la tinta sobre materiales cerámicos esmaltados para identificar las características de expresión de color amarillo.

[Ejemplo 4] Preparación de tinta de precursor/pigmento cerámico de color rojo

Se plastificaron las nanopartículas de pigmento de color rojo preparadas y pulverizadas en el [ejemplo preparativo 8] y después se mezclaron en la tinta de precursor cerámico de color rojo de tipo no particulado obtenida en el [ejemplo preparativo 4] hasta que la materia sólida alcanzó el 13% en peso. Para una dispersión eficaz del pigmento cerámico, se añadieron PVP (PM = 10,000) y BYK111 como dispersantes, estando la cantidad de los dispersantes utilizados dentro de un intervalo de 1:1 a 1.5 con respecto al peso del pigmento cerámico. Con el fin de potenciar la dispersabilidad, se llenaron bolas de circonia (de 0.3 mm a 1 mm), y después se mezcló el contenido y se pulverizó al mismo tiempo en un oscilador de ultrasonidos durante 12 horas o más. Con el fin de ajustar la viscosidad y tensión superficial que afectan a las características de la tinta, se mezcló tinta de precursor cerámico de color rojo de tipo no particulado. Después se recubrió la tinta sobre materiales cerámicos esmaltados para identificar las características de expresión de color rojo.

<Resultados de medición de propiedades>

Las características del complejo de carbamato de sal de metal preparado, pigmento cerámico y la tinta cerámica que utiliza el mismo son las siguientes.

1. Análisis mediante pirólisis de carbamato mixto de Co(II)/Al(III)

Los (a) y (b) de la figura 1 son gráficos que muestran resultados de análisis mediante pirólisis de carbamato mixto de Co/Al utilizando TGA y DSC. En el análisis mediante TGA y DSC, se realizaron mediciones siendo la tasa de calentamiento de 10ºC/minuto. Especialmente, a partir de (a) de la figura 1, puede observarse que el precursor de metal de 2-etilhexilcarbamato de cobalto (II) se descompuso a 400ºC o menos, formando $CoAl_2O_4$ al tiempo que mantenía un determinado peso. La pérdida de peso inicial y el pico endotérmico que se produce a 130ºC parecen estar provocados en primer lugar por la destrucción de la unión entre los iones de 2-etilhexilcarbamato y metal, y el gran pico endotérmico y la pérdida de peso que se producen a 187ºC después de eso parecen estar provocados por la descomposición de cobalto y CoO de carbamato, dióxido de carbono y alquilamina. Al mismo tiempo, dado que Al presenta 3 carbamatos, la temperatura de descomposición aumenta, y el pico endotérmico que se produce a 300ºC o más después de eso parece ser un pico provocado por la descomposición de los iones de metal y algunos de hidróxido. Mediante TGA se identificó que la pérdida de masa total era del 75% a 400ºC. Parecen formarse CoO y Al_2O_3 a medida que se descompone carbamato mixto de cobalto/aluminio mediante un simple tratamiento térmico dentro de un intervalo de 80 a 320ºC y genera $CoAl_2O_4$.

2. Análisis mediante patrón de XRD en función de cada temperatura cuando se plastifica $CoAl_2O_4$.

La figura 2 representa un patrón de XRD en función de cada temperatura cuando se plastifica $CoAl_2O_4$. En la muestra de XRD plastificada a desde 200ºC hasta 1100ºC, no aparece una estructura de espinela entre los 200ºC-400ºC iniciales, pero la estructura de espinela comenzó a aparecer a 600ºC. Después de eso, a medida que la temperatura aumentó hasta 1100ºC, se identificó que la estructura de espinela apareció de manera más marcada.

3. Análisis mediante SEM de pigmento cerámico de color azul de $CoAl_2O_4$ obtenido a partir de la plastificación de precursor de carbamato de Co(II)Al(III)

La figura 3 es una fotografía de SEM de $CoAl_2O_4$ plastificado a 1100ºC. Se observó que el pigmento de color azul obtenido mediante pulverización en molino de bolas del componente de circonia tras sintetizarse presentaba un tamaño de partícula de aproximadamente 50 a 150 nm.

4. Análisis mediante TEM de pigmento cerámico de color azul de $CoAl_2O_4$ obtenido a partir de la plastificación de

precursor de carbamato de Co(II)/Al(III)

La figura 4 representa una fotografía de TEM del pigmento de color azul obtenido plastificando $CoAl_2O_4$ a 1100ºC. El tamaño de partícula medido tras la dispersión, en etanol, del pigmento de color azul obtenido mediante pulverización en molino de bolas del componente de circonia tras sintetizarse era de 30 a 180 nm.

5. Identificación de propiedades de tinta de precursor cerámico no particulada

5.1. Propiedades de tinta de precursor cerámico no particulada de color negro

Para preparar una tinta cerámica de color negro utilizando complejo de carbamato de níquel, cobre, cobalto, hierro y cromo en el [ejemplo preparativo 1], pueden mezclarse un carbamato de metal dopante y carbamato de metal huésped en razones adecuadas, preparando así una tinta cerámica que expresa color negro. La composición que expresaba el color negro más adecuado cuando se utilizaron estas 5 clases de iones de metales era $(Co_{0.3}Ni_{0.7}Cu_{0.3})(Cr_{0.5}Fe_{0.5})$. En este caso, cuando no existía cromo, en una reacción con esmalte, la expresión de color marrón era prominente, y la insuficiencia de hierro provocó que se expresara color azul. Disolviendo Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(III) y Cr(III) en determinadas cantidades tal como se mencionó anteriormente, era posible preparar de manera sencilla y fácil carbamato de metales mixtos, y dado que las tendencias a la ionización eran similares entre sí en condiciones de almacenamiento, era posible obtener el carbamato mixto sin ningún cambio provocado por reacción de oxidación/reducción al mezclar los metales. La viscosidad de la tinta obtenida era de 12.1 cps, y la tensión superficial era de 31.7 dyn/cm^{-2}. Los valores de Lab de la tinta cerámica no particulada del grupo $(Ni,Co,Cu)(Fe,Cr)_2Ox$ eran L*16.63, a*-4.93, y b*12.57, respectivamente.

5.2. Propiedades de tinta de precursor cerámico no particulada de color azul

En el [ejemplo preparativo 2], el complejo de carbamato de cobalto y cobre que se utiliza como dopante de pigmento de color azul puede prepararse fácilmente a partir de cloruro de cobalto y cloruro de cobre hidratado. Diversos componentes de metal tales como alúmina, sílice, óxido de calcio, óxido de magnesio y óxido de bario pueden actuar como huésped del pigmento de color azul, y dado que son el componente principal del esmalte, se excluyeron de la tinta de color azul de la presente invención. La viscosidad de la tinta obtenida era de 12.9 cps y la tensión superficial era de 31.9 dyn/cm^{-2}. Los valores de Lab de la tinta cerámica de tipo no particulado de color azul de (Co,Cu)Ox eran L*70.35, a*-8.82, y b*19, respectivamente.

5.3. Propiedades de tinta de precursor cerámico no particulada de color amarillo

En el [ejemplo preparativo 3], se utilizó cromo como material dopante de pigmento de color amarillo, y se utilizaron antimonio y titanio como materiales huéspedes. Puede prepararse fácilmente carbamato de cromo a partir de cloruro de cromo hidrato, pero dado que la sal de antimonio se disuelve en acidez fuerte, no puede hacerse reaccionar con EHAEHC para preparar un compuesto de carbamato. Por tanto, se utilizó triacetato de antimonio, que puede disolverse en butilcarbitol utilizado como disolvente de tinta cerámica. Asimismo se utiliza óxido de titanio como huésped de rutilo. Es conocido que el carbamato de titanio presenta una fórmula estructural de $Ti_3(O)(OOCNHR)_7$, y, dado que es inestable, reacciona con la humedad en el momento en que se genera y forma un gel. Por tanto, se seleccionó complejo de trietanolamina-titanio, que es un compuesto orgánico de metal estable que presenta buena solubilidad en disolventes orgánicos. La viscosidad de la tinta obtenida era de 10.4 cps y la tensión superficial era de 35.0 dyn/cm^{-2}. Los valores de Lab de la tinta cerámica de tipo no particulado de color amarillo de (Cr,Sb,Ti)Ox eran L*78.63, a*3.78, y b*42.69, respectivamente.

5.4. Propiedades de tinta de precursor cerámico no particulada de color rojo

El compuesto de carbamato de estaño que se utiliza como dopante del pigmento cerámico de color rojo en el [ejemplo preparativo 4] puede prepararse a partir de cloruro de estaño 4 hidratado. Sin embargo, en este caso, dado que 4 carbamatos se combinan con estaño mediante iones negativos, el contenido de iones de estaño disminuirá relativamente, y se produce un fenómeno en el que la viscosidad de tinta aumenta significativamente cuando se utiliza una determinada cantidad o más de tinta. Además, el cloruro de estaño 2 presenta una capacidad de reducción muy fuerte, y por tanto puede generarse un precipitado debido a la oxidación-reducción en el procedimiento de mezclarse con otras sales de metal, y por tanto no puede utilizarse cloruro de estaño 2. Por tanto, se seleccionó dioctoato de estaño $(Sn(Oct)_2)$ dado que presenta una alta solubilidad en disolventes orgánicos y presenta una alta estabilidad. Generalmente se utiliza calcio como material huésped de pigmento cerámico de color rojo, pero se excluyó porque contiene una gran cantidad de esmalte. La viscosidad de la tinta obtenida era de 10.8 cps, y la tensión superficial era de 33.4 dyn/cm^{-2}. Los valores de Lab de la tinta cerámica de tipo no particulado de color rojo de (Cr,Sn)Ox eran L*67.91, a*15.79, y b*- 9.39, respectivamente.

6. Identificación de propiedades de pigmento cerámico

6.1. Propiedades de pigmento cerámico de color negro

Para aumentar la expresión de color de tinta cerámica de color negro en el [ejemplo preparativo 5], se prepararon nanopartículas de pigmento de color negro que van a dispersarse en el precursor de tipo no particulado. Generalmente, un pigmento cerámico preparado mediante un procedimiento de plastificación en sólido de sales de metal inorgánicas que forman componentes de pigmento cerámico presenta partículas grandes y es difícil de nanogranularse mediante pulverización física. Por tanto, están utilizándose compuestos orgánicos de metal que forman combinaciones de quelato orgánico con diversas formas de metal. Por tanto, con el fin de preparar una tinta cerámica de tipo mixto en la que se dispersa nanopigmento, se plastificaron los sólidos restantes tras retirar el disolvente a partir del componente de tinta de color negro de tipo no particulado del [ejemplo preparativo 1]. En primer lugar, se plastificó de manera primaria el complejo de carbamato mixto a 300ºC para retirar las materias orgánicas restantes y después se realizó una plastificación secundaria durante 1-2 horas a 1000ºC o 1250ºC. La totalidad de $(Ni,Co,Cu)(Fe,Cr)_2O_4$ mostró estructuras de espinela. Existe $CoFe_2O_4$ que presenta una composición simple que se utiliza habitualmente como pigmento cerámico de color negro, pero el color de $CoFe_2O_4$ puede diluirse o alterarse debido a la reacción con esmalte. Por este motivo se seleccionó la composición que incluía las 5 clases de elementos.

6.2. Propiedades de pigmento cerámico de color azul

Con el fin de aumentar la expresión de color en el [ejemplo preparativo 6], se utilizó $CoAl_2O_4$ como pigmento de color azul que iba a dispersarse en la tinta cerámica de color azul. En este caso, el cobalto es un dopante de color azul tradicional, y la alúmina actúa como huésped eficaz. Se utilizan ampliamente Co_2SiO_4 y olivino, willemita tal como $(Co, Zn)_2SiO_4$ y estructuras de espinela de $CoAl_2O_4$ y $(Co,Zn)Al_2O_4$ como pigmento de color azul. Especialmente, $CoAl_2O_4$ es el denominado “azul de cobalto”, que es el más ampliamente utilizado, y en una disposición de empaquetamiento cúbico compacto de $M'M_2O_4$, los iones M'^{2+} ocupan la posición del tetraedro. Mientras tanto, los iones M^{3+} ocupan la posición del octaedro. Es conocido que el color vívido de $CoAl_2O_4$ está provocado por la transición d-d o la absorción de red cristalina de huésped en la teoría del campo cristalino. Con el fin de ser adecuado como color cian, el valor de a* es de la manera más óptima de aproximadamente -10 y el valor de b* es de la manera más óptima de aproximadamente -30, y, por tanto, añadiendo Zn(II), puede cambiarse el valor de b* al mismo tiempo que el valor de a*, mostrando de ese modo el efecto de expresión de color cian. Con el fin de preparar una tinta cerámica de tipo mixto en la que se dispersa el nanopigmento, se plastificó y se sintetizó complejo de carbamato mixto de 2-etilhexilcarbamato de cobalto (II)/aluminio (III).

6.3. Propiedades de pigmento cerámico de color amarillo

En el [ejemplo preparativo 7], se utilizó (Cr,Sb,Ti)Ox como nanopartículas cerámicas para mostrar color amarillo, y se utilizaron diversas materias primas. Cr(III) puede formar un carbamato, y por tanto la tinta estaba constituida por 2-etilhexilcarbamato de cromo (III), diacetato de antimonio y complejo de trietanolamina-titanio. En este caso, se seleccionó el grupo de antimonio teniendo en cuenta la estabilidad y solubilidad en disolventes orgánicos. Existen precursores de Ti unidos a compuesto orgánico de diversas maneras. Se utilizan principalmente grupos alcoxilo, pero dado que son débiles frente a la hidrólisis, se utilizó complejo de trietanolamina. Generalmente, se imprime tinta cerámica encima de un material cerámico que se ha sometido a recocido de galleta, y después se aplica esmalte sobre una capa superior del mismo, o se imprime la tinta cerámica encima del lugar en el que se aplica el esmalte. Después, se realiza un procedimiento de plastificación. La mayor parte de los esmaltes utilizados en este procedimiento consisten en diversos óxidos de metal tales como SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, Na_2O, K_2O, Li_2O, CaO, MgO, ZrO_2, ZnO y BaO, y especialmente, SiO_2 existe en la mayor abundancia. En una tinta que utiliza precursores, pueden excluirse tales precursores de óxido de metal que actúan como huéspedes, dado que pueden sustituirse por esmalte. El componente Si se excluyó por este motivo en el caso de nanopartículas cerámicas de color amarillo. Las nanopartículas de color amarillo preparadas presentaban tamaños nanométricos de 50 a 150 nm.

6.4. Propiedades de pigmento cerámico de color rojo

En el [ejemplo preparativo 8], se utilizaron complejo de 2-etilhexilcarbamato de cromo (III) y dioctoato de estaño (II) como pigmento cerámico para expresar color rojo. Con el fin de expresar color rojo, se necesita un dopante de cromo, y cuanto menor es la cantidad de cromo, más claro es el color rojo. El estaño asimismo actúa como dopante, y si se excluye estaño, el color se desplaza hacia el color verde. Por tanto, el calcio y silicio actúan como huéspedes, y el cambio de color por la cantidad de calcio y silicio es insignificante. Por tanto, se excluyeron calcio y silicio de las nanopartículas de pigmento de color rojo de la presente invención. Esto se debe a que siempre hay una gran cantidad de calcio y silicio existente en cualquier clase de componente de esmalte. La razón de átomos de metal para el nivel más óptimo de expresión de color rojo es $Cr_{0.01}Sn_{0.99}Ca_1Si_1$, y se prepararon las nanopartículas de pigmento cerámico de color rojo. El pigmento de color rojo obtenido plastificando a 1200ºC es el color denominado “bermellón”, que se utiliza ampliamente como magenta en tinta cerámica. El componente de pigmento cerámico presenta $Ca(Cr,Sn)SiO_5$ de la siguiente manera, que se conoce como fase de malayaita. Para la expresión de color, la razón molar de cromo y estaño debe ser de Cr_2O_3/SnO_2 = 0.03 o menor, y la cantidad óptima en la presente invención era de 0.01. Parece que en Cr_2O_3 que afecta a la expresión de color, están mezclados cromo (III) y cromo (IV), pero se sabe que los iones Cr(IV) empleados en cristales de malayaita desempeñan el papel principal. Los valores de Lab de color rojo del grupo $Ca(Cr,Sn)SiO_5$ eran L*32.89, a*22.83, y b*5.93, respectivamente.

7. Identificación de propiedades de tinta cerámica

7.1. Propiedades de tinta cerámica de color negro

En el [ejemplo 1], se dispersaron nanopartículas de precursor de color negro, obtenidas a partir de la plastificación de 2-etilhexilcarbamato de Ni(II)/Cu(II)/Co(II)/Fe(III)/Cr(III) del [ejemplo preparativo 5], en la tinta de precursor cerámico de color negro (100 ml) que consistía en el complejo de carbamato mixto de 2-etilhexilcarbamato Ni(II)/Cu(II)/Co(II)/Fe(III)/Cr(III) del [ejemplo preparativo 1], preparando así la tinta de precursor cerámico de color negro de tipo dispersado de nanopartículas de color negro final. La superficie de las partículas que consisten en 5 clases de óxidos de metal incluye generalmente numerosos radicales hidroxilo. Los radicales hidroxilo combinados con el metal tal como se mencionó anteriormente muestran alcalinidad, y absorben aditivos de copolímero ácido tales como BYK 111, proporcionando características de dispersión estable en disolventes orgánicos. Además, PVP molecular baja se disuelve fácilmente en disolventes orgánicos, y el nitrógeno y oxígeno de cadenas de pirrolidona presentan una fuerte fuerza de interacción con óxidos de metal que carecen de electrones, contribuyendo así significativamente a la dispersión de nanopartículas de óxido de metal. Se midió que la viscosidad de la tinta obtenida era de 14.3 cps, y la tensión superficial era de 33.6 dyn/cm^{-2}. Los valores de Lab de tinta cerámica de tipo dispersado de nanopartículas de color negro de $(Ni,Co,Cu)(Fe,Cr)_2Ox$ eran L*13.28, a*-1.43, y b*2.48.

7.2. Propiedades de tinta cerámica de color azul

Se seleccionó el grupo de Co(II)/Al(III) como pigmento cerámico para expresar color azul en el [ejemplo 2]. Tal grupo presenta una fórmula general de AB_2O_4, y en una espinela, los iones A^{2+} están en las posiciones del tetraedro y los iones B^{3+} están en las posiciones del octaedro, y su estructura representativa es $CoAl_2O_4$. En la presente invención, con el fin de expresar color azul que es próximo al cian, se preparó $CoAl_2O_4$ directamente plastificado a alta temperatura en lugar de polvo de precursor. Se identificó que, tras realizar una molienda con bolas, el tamaño de partícula del pigmento de color azul obtenido se pulverizó para dar nanopartículas, y con la ayuda del dispersante, dentro de la tinta no particulada de color azul, se preparó tinta de precursor cerámico de color azul de tipo dispersado de nanopartículas de color azul. La viscosidad medida de la tinta obtenida era de 15.6 cps, y la tensión superficial era de 33.4 dyn/cm^{-2}. Los valores de Lab de la tinta cerámica de tipo dispersado de nanopartículas de color azul de (Co,Cu)Ox eran L*8.41, a*40.74, b*-56.54, respectivamente.

7.3. Propiedades de tinta cerámica de color amarillo

Se dispersaron las nanopartículas de pigmento de color amarillo pulverizadas en el [ejemplo 3] en la tinta de precursor de color amarillo de tipo no particulado utilizando PVP y BYK111 como dispersantes. La viscosidad medida de la tinta obtenida era de 10.8 cps, y la tensión superficial era de 35.3 dyn/cm^{-2}. Los valores de Lab de la tinta cerámica de tipo dispersado de nanopartículas de color amarillo de (Cr,Sb,Ti)Ox eran L*61.08, a*22.32, y b*-50.31, respectivamente.

7.4. Propiedades de tinta cerámica de color rojo

Se identificó que, en el pigmento de color rojo obtenido plastificando 2-etilhexilcarbamato de cromo (III) y dioctoato de estaño (II) de color rojo en el [ejemplo preparativo 4], con la ayuda del dispersante, dentro de la tinta no particulada de color rojo, se realiza fácilmente la dispersión. La viscosidad medida de la tinta obtenida era de 13.3 cps, y la tensión superficial era de 35.0 dyn/cm^{-2}. Los valores de Lab de la tinta cerámica de tipo dispersado de nanopartículas de color rojo de Ca(Cr,Sn)Ox eran L*48.39, a*24.26, y b*-15.11, respectivamente.

En la tabla 1 a continuación se muestran características tales como los componentes de cada tinta cerámica preparada en los ejemplos, las condiciones de preparación, los colores y los valores de Lab y similares.

Tabla 1

Propiedades de tinta cerámica que incluye precursores de metal y pigmento al mismo tiempo.					
Color		Color negro	Color azul	Color amarillo	Color rojo
Composición (eq)		0.3Co/0.7Ni/0.3Cu/0.5Cr/0.5Fe	0.2Co/2Cu	0.03Cr/0.1Sb/0.5Ti	0.02Cr/0.98Sn
Contenido en sólidos (%)		6	6	7	13
Viscosidad (cps)		14.3	15.6	10.8	13.3
Tensión superficial (dyn/cm^2)		33.6	33.4	35.3	35
Coordenadas de color	L*	13.28	8.41	61.08	48.39
	a*	-1.43	40.74	22.32	24.26
	b*	2.48	-56.54	50.31	-15.11

Propiedades de tinta cerámica que incluye precursores de metal y pigmento al mismo tiempo.				
Color	Color negro	Color azul	Color amarillo	Color rojo
Tamaño de partícula promedio	119 nm	122 nm	129 nm	126 nm

Tal como puede observarse a partir de la tabla 1, todos los componentes sólidos del pigmento tras la plastificación final de cada tinta cerámica según la presente invención estaban al 6% o más. Esto es mayor que la materia sólida de la tinta dispersada de pigmento cerámico que se comercializa actualmente (la materia sólida de la tinta dispersada de pigmento cerámico que se comercializa actualmente está generalmente al 5% o menos). Por tanto, la tinta cerámica de la presente invención incluye una cantidad suficiente de materia sólida de pigmento cerámico, permitiendo la impresión por chorro de tinta intensa. Mientras tanto, dado que las coordenadas de color pueden variar dependiendo de una pequeña diferencia de contenido en metales dopantes, las coordenadas de color pueden ajustarse según la razón de mezclado de materias primas en el momento de la preparación, y por tanto asimismo pueden ajustarse fácilmente la tensión superficial y viscosidad.

El derecho del alcance de la presente invención no se limita a las formas de realización anteriormente mencionadas, sino que puede realizarse en diversos tipos de formas de realización comprendidas dentro de las reivindicaciones adjuntas a la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar tinta cerámica, comprendiendo el procedimiento:

preparar una disolución de carbamato de metal disolviendo un carbamato de metal en un disolvente;

preparar un pigmento cerámico plastificando el carbamato de metal; y

mezclar la disolución de carbamato de metal, el pigmento cerámico y un dispersante.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

que comprende además pulverizar una mezcla de la disolución de carbamato de metal, el pigmento cerámico y el dispersante.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,

en el que el carbamato de metal se prepara mediante un procedimiento que comprende:

preparar una disolución de precursor de metal disolviendo una sal de metal o su hidrato en un disolvente;

preparar una disolución de carbamato de amonio disolviendo un carbamato de amonio en un disolvente;

preparar el carbamato de metal mezclando la disolución de precursor de metal obtenida y la disolución de carbamato de amonio obtenida; y

mezclar dos o más clases de los carbamatos de metal preparados.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

en el que el carbamato de metal se prepara mediante un procedimiento que comprende:

preparar una disolución de precursor de metal disolviendo dos o más clases de sales de metal o sus hidratos en un disolvente;

preparar una disolución de carbamato de amonio disolviendo un carbamato de amonio en un disolvente; y

preparar el carbamato de metal mezclando la disolución de precursor de metal obtenida y la disolución de carbamato de amonio obtenida.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

en el que el carbamato de metal es un material compuesto que comprende dos o más clases de carbamatos de metal.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

en el que el carbamato de metal es una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en di(2-etilhexilcarbamato) de níquel (II), di(2-etilhexilcarbamato) de manganeso (II), di(2-etilhexilcarbamato) de cobalto (II), tri(2-etilhexilcarbamato) de hierro (III), 2-etilhexilcarbamato de cromo (III), tri(2-etilhexilcarbamato) de aluminio (III), di(2-etilhexilcarbamato) de estaño (II) y di(2-etilhexilcarbamato) de calcio (II).

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

en el que el pigmento cerámico que se mezcla es 3 a 10% en peso sobre la base de 100% en peso de una tinta cerámica final.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

en el que el dispersante que se mezcla es 1 a 1.5 veces en peso de un peso del pigmento cerámico contenido en la tinta cerámica.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

en el que la plastificación de carbamato de metal se realiza mediante una etapa de plastificación primaria a 100ºC a 300ºC, y una etapa de plastificación secundaria a 300ºC a 1500ºC.

10. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4,

en el que la sal de metal es una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en óxido de cobre, cloruro de cobre, acetato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, óxido de hierro, cloruro de hierro, acetato de hierro, nitrato de hierro, sulfato de hierro, cloruro de cobalto, acetato de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, cloruro de níquel, acetato de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel, óxido de manganeso, cloruro de manganeso, acetato de manganeso, nitrato de manganeso, sulfato de manganeso, cloruro de aluminio, acetato de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, óxido de calcio, cloruro de calcio, acetato de calcio, nitrato de calcio, sulfato de calcio, óxido de estaño (II), cloruro de estaño (II), acetato de estaño (II), nitrato de estaño (II) y sulfato de estaño (II).

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3, 4, 10,

en el que el carbamato de amonio es una o más clases seleccionadas de entre un grupo que consiste en etilcarbamato de etilamonio, isopropilcarbamato de isopropilamonio, n-butilcarbamato de n-butilamonio, isobutilcarbamato de isobutilamonio, terc-butilcarbamato de terc-butilamonio, 2-etilhexilcarbamato de 2-etilhexilamonio, octadecilcarbamato de octadecilamonio, 2-metoxietilcarbamato de 2-metoxietilamonio, 2-cianoetilamonio, 2-cianoetilcarbamato, dibutilcarbamato de dibutilamonio, dioctadecilcarbamato de dioctadecilamonio, metildecilcarbamato de metildecilamonio, hexametileniminacarbamato de hexametileniminamonio, mopolilencarbamato de mopolinio, etilhexilcarbamato de piridio, isopropilcarbamato de trietilendiaminio, bencilcarbamato de bencilamonio y trietoxisililpropilcarbamato de trietoxisililpropilamonio.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3, 4, 10, 11,

en el que la(s) sal(es) de metal o su(s) hidrato(s), y el carbamato de amonio se disuelven en un disolvente polar o un disolvente no polar.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3, 4, 10, 11, 12,

que comprende además retirar el disolvente de la disolución mixta obtenida mezclando la disolución de precursor de metal y la disolución de carbamato de amonio.

14. Tinta cerámica preparada mediante el procedimiento para preparar tinta cerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Tinta cerámica según la reivindicación 14,

en la que el diámetro de partícula del pigmento cerámico incluido en la tinta cerámica es de 50 a 150 nm.

FIG. 1

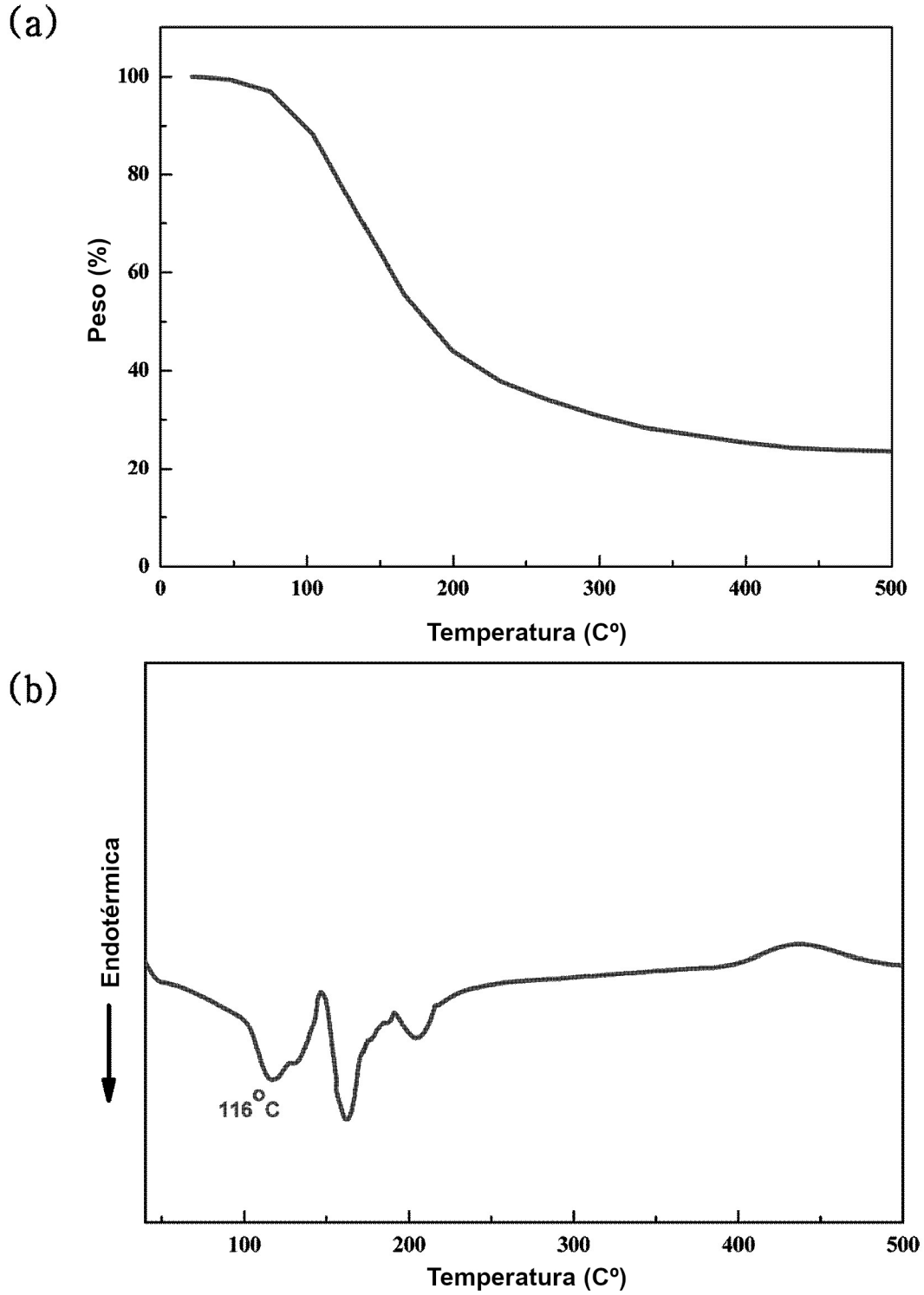

(a)
Peso (%)
100
80
60
40
20
0
0
100
200
300
400
500
Temperatura (Cº)
(b)
Endotérmica
116 °C
100
200
300
400
500
Temperatura (Cº)

FIG. 2

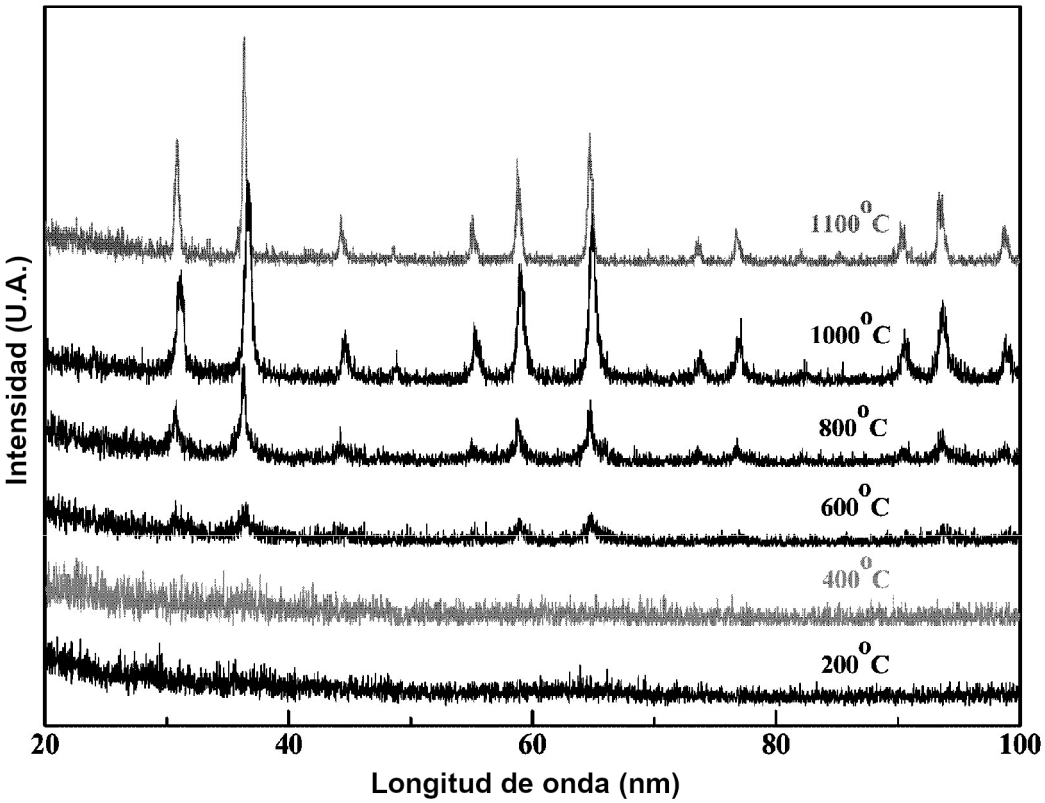
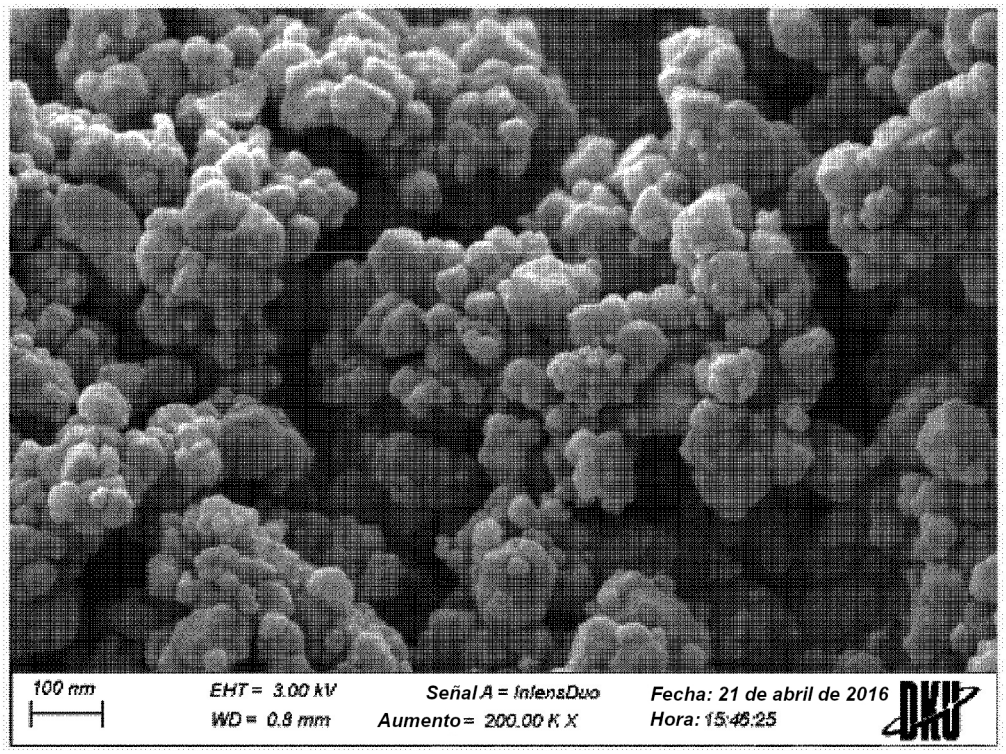

1100 °C
1000 °C
800 °C
600 °C
400 °C
200 °C
Intensidad (U.A.)
20
40
60
80
100
Longitud de onda (nm)

FIG. 3


100 nm
EHT = 3.00 kV
WD = 0.8 mm
Señal A = InlensDuo
Aumento = 200.00 K X
Fecha: 21 de abril de 2016
Hora: 15:46:25

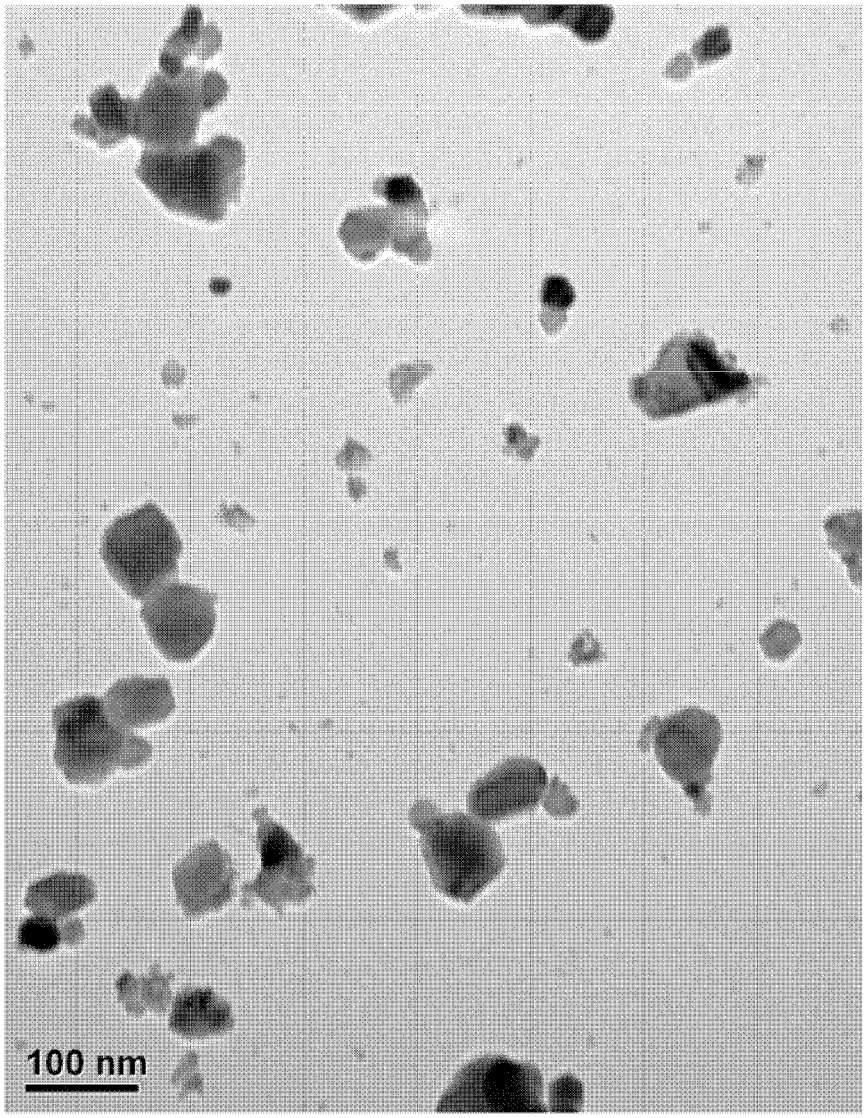



FIG. 4