



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 298 503**

(51) Int. Cl.:
C09C 1/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03709752 .4**

(86) Fecha de presentación : **06.03.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1487926**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2004**

(54) Título: **Colorantes cerámicos en forma de suspensiones nanométricas.**

(30) Prioridad: **08.03.2002 IT FI02A0038**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

(73) Titular/es: **Colorobbia Italia S.p.A.**
Via Pietramarina, 19
50053 Sovigliana Vinci, Firenze, IT

(72) Inventor/es: **Baldi, Giovanni;**
Bitossi, Marco y
Barzanti, Andrea

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 298 503 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

Colorantes cerámicos en forma de suspensiones nanométricas.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a colorantes para colorear materiales cerámicos que se puede utilizar en los procedimientos habituales de cocido utilizados en la producción de dichos materiales.

10 **Estado de la técnica**

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos que comprenden elementos metálicos y no metálicos enlazados entre sí habitualmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Desde un punto de vista químico, están representados por óxidos (simples o complejos tales como los titanatos, silicatos, etc.) y por no óxidos (tales como sulfuros o selenuros). Su microestructura se forma mediante enlaces cristalinos y amorfos junto con una morfología y unas características específicas.

El coloreado de materiales cerámicos representa uno de los sectores de investigación más importantes en el desarrollo de nuevos productos útiles para dicho propósito.

Se requieren colorantes para materiales cerámicos, de hecho, para alcanzar criterios particulares de brillantez y conservación de la tonalidad y, además, han de presentar una estructura y composición que pueda garantizar su estabilidad a las temperaturas elevadas a las que se someterán durante las etapas de producción de los productos finales.

La expresión “colorantes cerámicos”, según la presente invención, se refiere a colores cerámicos y pigmentos cerámicos.

Los colores cerámicos son óxidos metálicos cromóforos que pueden proporcionar coloración a los materiales que comprenden vidrio o elementos vítreos y elementos cristalinos. Se disuelven en el vidrio que se forma mediante de las materias primas que constituyen el material cerámico, confiriendo al mismo la coloración típica del ion de transición en estructura vítrea.

Dichos colores dependen tanto de la estructura del ion, y por lo tanto de su estado de oxidación, como de la composición química de la fracción vítrea. Los colores cerámicos se pueden aplicar en tecnología de vidrios y de cerámicas, en el campo de los esmaltes y de las fritas granuladas en seco.

Entre los óxidos metálicos cromóforos que se utilizan en las coloraciones cerámicas, se pueden mencionar a título de ejemplo los siguientes: Fe^{2+} (verde), Fe^{3+} (marrón), Mn^{3+} (púrpura), Cu^+ (rojo), Cu^{2+} (azul en vidrios de silicato de sodio y verde en vidrios de plomo), Co^{2+} (azul oscuro), Cr^{3+} (verde).

Un tipo particular de colorantes cerámicos se constituye, por lo tanto, mediante colorantes metálicos, partículas de metales reducidas al estado elemental, tales como, por ejemplo Au^0 , Ag^0 y Cu^0 , que proporcionan a la masa vítrea una coloración que varía entre amarillo y rojo. Los pigmentos cerámicos son polvos cristalinos producidos normalmente por calcinación, a temperaturas elevadas, de una mezcla de materias primas que comprenden en líneas generales óxidos, óxidos mixtos, carbonatos, silicatos de materiales de las series de transición, o elementos de lantánidos, sulfuros o selenuros en presencia de los agentes mineralizadores apropiados, generalmente fluoruros y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, y en condiciones de cocción que pueden ser tanto oxidantes como reductoras.

El producto obtenido a partir de la calcinación se somete a trituration adicional para producir un polvo que presenta unas dimensiones apropiadas y a continuación se lava para eliminar las sales solubles que han permanecido (por ejemplo, fluoruros y vanadatos).

La trituration, que habitualmente se realiza en molinos del tipo Asling con bolas de alúmina aglutinada, hace posible obtener polvos con unas dimensiones no inferiores a $2\ \mu\text{m}$. Si se utilizan técnicas más sofisticadas, resulta posible alcanzar unas finuras con d_{50} comprendidas entre 1 y $1,5\ \mu\text{m}$, por ejemplo mediante molinos de vibraciones de microsferas o con micronizadores de partículas a presión del tipo Osokawa.

El lavado resulta necesario para eliminar los compuestos solubles y/o tóxicos que presentarían un efecto adverso en la aplicación posterior de los pigmentos en las tecnologías ordinarias de cerámica.

Tras el lavado, se requiere una acción adicional de secado y una estandarización del pigmento con correcciones de calor mediante pigmentos estándar o materiales inertes (tales como el SiO_2).

Los pigmentos se incorporan, en forma de polvo, a los cuerpos cerámicos y a los esmaltes y proporcionan al producto su coloración típica debido a la absorción de longitudes de onda específicas de la luz policromática.

Entre los pigmentos utilizados generalmente para colorear materiales cerámicos, resulta posible mencionar el aluminato de cobalto CoAl_2O_4 (azul oscuro), $(\text{Zr}_{1-x}, \text{Pr}_x)\text{SiO}_4$ (en el que $0,01 < x < 0,1$) (amarillo), $(\text{Cr}_x, \text{Sb}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_2$

ES 2 298 503 T3

(en el que $0,04 < x < 0,08$) (amarillo), $\text{CaSn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{SiO}_5$ (púrpura) (en el que x se encuentra comprendida entre 0,01 y 0,15) $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-x/2}$ (en el que x se encuentra comprendida entre 0,01 y 0,15).

En las técnicas conocidas, la coloración de productos cerámicos se obtiene normalmente, por lo tanto, mediante trituración en seco o por vía húmeda de los materiales responsables de la coloración con los otros elementos el material cerámico y a continuación se somete la mezcla (posiblemente conformada apropiadamente) a los ciclos de cocción habituales.

Alternativamente, los colorantes cerámicos se funden entre sí con el baño de fusión para obtener granos o fritas coloreados, que a su vez se incorporan a los materiales cerámicos según las técnicas utilizadas en la tecnología cerámica.

En lo que se refiere a los esmaltes, ello se aplica en seco o por vía húmeda en un sustrato cerámico y a continuación se somete a los ciclos de cocción habituales.

Un modo alternativo conocido para alcanzar la coloración de materiales cerámicos comprende aplicar al sustrato apropiadamente preparado colorantes líquidos que comprenden disoluciones de sales inorgánicas, generalmente de metales de transición, o compuestos organometálicos con acción cromófora en agua, y posiblemente otros disolventes o mezclas de los mismos.

Dichas disoluciones se pueden asimismo mezclar previamente con polvos cerámicos, que se aplican a continuación en el sustrato (por ejemplo, sustrato cerámico de gres o el esmalte básico de los azulejos de cerámica).

A continuación se somete el sustrato al tratamiento térmico apropiado, tal como se ha descrito previamente. Habitualmente, los colorantes líquidos son disoluciones acuosas (que comprenden sustancias humectantes, agentes dispersantes y agentes lubricantes) de sales de metales de transición, tales como por ejemplo sales de: Co^{++} , Ni^{++} , Cr^{+++} , Cu^{++} , etc.

Los colorantes cerámicos tradicionales, tales como los descritos anteriormente, adolecen, sin embargo, de ciertos inconvenientes.

Como consecuencia del procedimiento de preparación descrito anteriormente, no resulta posible garantizar la constancia del color y, por consiguiente, resultan necesarias correcciones cuando se utilizan distintos colorantes y colorantes de intensidades superiores. Este hecho, además del coste de la operación, puede provocar problemas en la aplicación de los colorantes, sobre todo cuando la mezcla demuestra ser poco compatible con los materiales cerámicos a colorear.

La presencia de sales solubles supone la necesidad de un procedimiento de lavado y secado del pigmento, lo que implica un coste industrial y no evita el riesgo de que el pigmento final presente residuos que pueden poner en peligro la aplicación cerámica. Otro problema lo representan las dimensiones de las partículas. Por ejemplo, tal como se ha mencionado anteriormente, tras la calcinación, los pigmentos se han de triturar debido a que la capacidad de coloración y la calidad de los materiales cerámicos dependen del tamaño de las partículas y, por lo tanto, la distribución granulométrica depende de la efectividad del proceso de trituración.

Un tercer punto es la pureza relativamente baja de los materiales, lo que puede ocasionar problemas en la cantidad del producto aplicado, a causa de las materias primas utilizadas y de los procedimientos.

Los problemas que surgen con los colorantes en forma líquida radican en la dificultad de obtener una amplia variedad de matices de color. De hecho, durante el procedimiento de cocción, las sales metálicas y los compuestos organometálicos se descomponen en el sustrato cerámico y el resultado cromático final es el correspondiente al óxido específico del metal de transición. Además, se ha de considerar asimismo la reactividad de dichas sales metálicas con el sustrato; de hecho, su reactividad puede producir compuestos que presenten distintos colores de los pretendidos durante la etapa de cocción.

Además, la presencia de sales de metales de transición en la disolución convierte dichos productos en muy tóxicos para el usuario final.

En las publicaciones (véanse por ejemplo, Claus Feldman, "Preparation of Nanoscale Pigment Particles" Adv. Mater. 2001, 13, n.º 17, 3 de septiembre, p. 1301 -1303; Claus Feldman *et al.* "Polyol-Mediated Preparation of Nanoscale Oxide Particles" Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, n.º 2, p. 359 a 362 y Jacqueline Merikhi *et al.* Sub-micrometer CoAl_2O_4 "pigment particles - synthesis and preparation of coatings" J. Mater. Chem. 2000. 10, p. 1311 - 1314), se describen sustancias inorgánicas que comprenden óxidos metálicos en forma de partículas a escala nanométrica. En particular, se describen suspensiones de partículas de CoAl_2O_4 , TiO_2 , ZnCo_2O_4 , Ta_2O_5 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , CoO , ZnO , Cu_2O , Cr_2O_3 , $\text{Ti}_{0,85}\text{Ni}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Cu}(\text{Cr.Fe})\text{O}_4$, aparte de metales del tipo: Sn^0 , Fe^0 , Ru^0 , Au^0 , Co^0 , Ni^0 , y aleaciones de Ni-Co , Ag^0 , Pd^0 , Rh^0 , Pt^0 que presentan dimensiones nanométricas. Sin embargo, no aparece indicación alguna en dichos documentos en cuanto a su utilización como colorantes cerámicos para la decoración de gres o de esmaltes cerámicos así como tampoco su utilización en el campo textil, catalítico y farmacéutico o cosmético.

En este sentido, se ha de indicar que los productos mencionados anteriormente no se pueden considerar como colorantes cerámicos, a excepción del CoAl_2O_4 , que, sin embargo, tal como se ha comentado, resulta únicamente indicado para una posible utilización como material para recubrir superficies planas (Merikhi, Feldmann 2000).

5 Por último, con relación a los pigmentos metálicos, durante algún tiempo se ha conocido la utilización de oro coloidal en la coloración de vidrio. Sin embargo, nunca se ha encontrado una utilización del mismo como colorante cerámico a temperaturas tal como es el caso en cuestión.

10 Teniendo en cuenta lo que se ha descrito anteriormente, existe por lo tanto, un interés evidente en desarrollar colorantes cerámicos que permitan superar los problemas descritos anteriormente.

Descripción detallada de la invención

15 En la actualidad, se ha descubierto sorprendentemente que los colorantes cerámicos, tal como se han definido anteriormente, constituidos por partículas de dimensiones nanométricas (es decir, que presentan en general un diámetro medio comprendido entre 5 nm y 600 nm) permiten superar los problemas descritos.

20 Sus dimensiones y su elevado nivel de dispersión en medio líquido permiten una utilización novedosa de los mismos en aplicaciones cerámicas.

Las dimensiones, que se encuentran comprendidas entre unos valores inferiores a diez y unos pocos centenares de nanómetros permiten, en un sustrato cerámico con incluso una porosidad muy baja, la penetración del pigmento hasta una profundidad del material considerable (hasta unos pocos milímetros) o bien la distribución de los mismos en una superficie plana de vidrio o de esmalte en bruto.

25 Además, las partículas nanométricas presentan la estequiometría de los pigmentos cerámicos pretendidos; por consiguiente, no existirán especies iónicas de metales de transición presentes en suspensión, con todos los problemas medioambientales que ello significa.

30 Los colorantes según la presente invención comprenden suspensiones de partículas nanométricas, en las que el disolvente comprende dietilenglicol (DEG, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) o etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), o en cualquier caso un alcohol o disolvente con una temperatura de ebullición elevada.

35 Más particularmente, los pigmentos según la presente invención se representan mediante suspensiones de partículas que presentan dimensiones nanométricas de compuestos de metales cromogénicos seleccionados de entre el grupo constituido por:

40 Au, Al, Cu, Cr, Co, Dy, Fe, Gd, Y, La, Mo, Mn, Ni, Pr, Si, Ti, Zr, W, Ag, Zn, Er, Yb, en los que por “compuestos”, según la presente invención, se entiende óxidos, óxidos mixtos o silicatos de dichos compuestos.

Los colorantes cerámicos particulares según la presente invención son suspensiones tal como se definen a continuación:

45 $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, en el que M^{II} se selecciona de entre el grupo constituido por Fe^{II} , Zn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{II} y M^{III} se selecciona de entre el grupo constituido por Fe^{III} , Al^{III} , Cr^{III} , Mn^{III} ;

	CoAl_2O_4	azul oscuro
	$\text{Ti}(\text{Sb},\text{Cr})\text{O}_2$	amarillo
50	$(\text{Zr},\text{Pr})\text{SiO}_4$	amarillo
	$(\text{Zr},\text{V})\text{SiO}_4$	turquesa
55	$(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$	rojo
	$(\text{Al},\text{Cr})\text{MO}_3$	rojo, en el que $\text{M} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$
	$\text{CaSn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{SiO}_5$	púrpura (en el que x se encuentra comprendido entre 0,01 y 0,1)
60	$\text{Ti}(\text{Sb},\text{Ni})\text{O}_2$	amarillo
	$(\text{Zr},\text{V})\text{O}_2$	naranja
65	$(\text{Zr},\text{Pr})\text{O}_2$	amarillo
	$(\text{Sn},\text{V})\text{O}_2$	amarillo

$\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-x/2}$ púrpura

Au^0 rojo

5 Ag^0 amarillo

Cu^0 rojo

10 La preparación de los colorantes según la presente invención se realiza según procedimientos conocidos que utilizan el procesamiento de polioles, que se ha descrito ampliamente en las publicaciones.

En pocas palabras, el procedimiento comprende la utilización de un alcohol con una temperatura de ebullición elevada, lo que permite trabajar a unas temperaturas elevadas y que formar complejos con las partículas que se están formando, evitando de este modo su crecimiento.

15 Habitualmente, el procedimiento comprende añadir a un volumen conocido de alcohol (por ejemplo, DEG) las sales (preferentemente acetatos, carbonatos, sulfatos, oxalatos, cloruros) o los metales pretendidos. A continuación se calienta la disolución y simultáneamente se mantiene bajo agitación para completar la solubilización de las sales. Se añade agua en cantidades apropiadas para facilitar la hidrólisis de las sales (lo que provoca la formación de los óxidos correspondientes) y se calienta la disolución hasta una temperatura que depende del pigmento final a preparar y, en cualquier caso, es superior a 120°C.

25 El alcohol no únicamente facilita la formación de los óxidos sino que, gracias a su capacidad de formación de complejos, evita el crecimiento de las partículas.

Tras permanecer durante un período de tiempo a una temperatura elevada, que varía de un sistema a otro, se alcanza una suspensión que, una vez se ha dejado enfriar hasta la temperatura ambiente, se utiliza simplemente tal como se ha obtenido, o bien se centrifuga y se seca.

30 Preferentemente, si se pretende producir suspensiones de partículas nanométricas de metales (tal como, por ejemplo, en el caso de Au^0 , Ag^0 o Cu^0), se añade al alcohol con una temperatura de ebullición elevada los coloides protectores apropiados, tales como, por ejemplo, povidona, que es un polímero formado por monómeros de fórmula ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$), (ACRILEM CL) o resinas basadas en el poliuretano (IDROCAP 200).

35 Según una forma de realización particular del procedimiento, se añaden rápidamente los reactivos (disoluciones de sales metálicas) al disolvente (por ejemplo, agua y DEG), que se han dispuesto a la temperatura de hidrólisis pretendida y, a continuación, tras un período de tiempo, que depende asimismo del sistema que se está sintetizando, la suspensión se dispone a temperatura ambiente y se continúa con el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente. Según dicha forma de realización particular, se utilizan disolventes para facilitar la solubilización de las sales precursoras y a continuación se deshidratan los entornos de reacción con deshidratantes del tipo CaCl_2 o Na_2SO_4 o se elimina el agua por destilación.

45 Una forma de realización particular adicional del procedimiento comprende utilizar un disolvente inmiscible en el alcohol con una temperatura de ebullición elevada (u otro disolvente) y a continuación crear una emulsión de micelas de dimensiones nanométricas con agua, controlándose las dimensiones finales de las partículas mediante las dimensiones de las micelas formadas previamente.

50 Resulta interesante señalar que las suspensiones obtenidas presentan distintas coloraciones (frecuentemente completamente distintas) entre sí (*a priori* absolutamente impredecibles) que se van a proporcionar al producto acabado, una vez se completan los procedimientos de cocción a los que se somete el material cerámico, tal como se podrá comprender mejor a partir de los ejemplos que se proporcionan a continuación.

La presente invención se refiere, además, a un procedimiento particular de control de la pureza y del grado de formación de las partículas nanométricas.

55 Según dicho procedimiento, la suspensión se somete a un ciclo de diálisis con membrana. De este modo, según la disolución de lavado adoptada, la suspensión final se enriquece con el disolvente pretendido (agua, alcohol) y resulta posible eliminar los aniones de las sales metálicas utilizadas y, por lo tanto, controlar el rendimiento de la reacción mediante el análisis químico de la disolución de lavado. De hecho, la presencia del ion metálico en la disolución de lavado significa que la reacción de hidrólisis y la posterior formación de las partículas no es completa y que los iones metálicos que no han podido reaccionar han pasado a través de la membrana hasta la disolución de lavado. A escala industrial, dicha operación se ha de realizar mediante un procedimiento de ultrafiltración.

65 Si se prefiere de este modo, los colorantes cerámicos según la presente invención, a parte de en forma de suspensión, se pueden obtener en forma de polvo centrifugando las suspensiones y secando el precipitado o mediante técnicas tales como la deshidratación por aspersión. En dicho caso, se pueden volver a suspender en un disolvente apropiado antes de la aplicación, o bien aplicarse como tales, según técnicas conocidas de decoración de cerámica, en cuerpos cerámicos o en esmaltes o en granos.

ES 2 298 503 T3

A continuación, se presentan algunos ejemplos de preparación de los colorantes según la presente invención. En cada ejemplo se describen dos procedimientos distintos de preparación.

5 Ejemplo 1

Fase I

Reactivos:

71,60 cc de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$

71,42 cc de DEG (dietilenglicol)

Se vertieron 71,42 cm^3 de DEG en un reactor de 4 vías equipado con agitador, refrigerante de Leibig, termómetro y embudo cuentagotas. Se calentó el disolvente hasta 140°C y se añadieron 71,60 cm^3 de isopropóxido de titanio gota a gota. Al formarse vapores blancos de TiO_2 , debido a la descomposición violenta del alcoholato, a causa de la presencia de humedad, resulta mejor trabajar en flujo de nitrógeno.

Cuando el alcoholato entra en contacto con el DEG se descompone y forma alcohol isopropílico. Se enfría la mezcla y se recoge un producto amarillo viscoso (dicho producto es todavía reactivo pero menos que el alcoholato inicial).

Fase II

Reactivos:

19,24 cc del producto de la fase I

1,80 g de $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$

1,32 g de SbCl_3

150 cc de DEG (dietilenglicol)

20 cc de H_2O desionizada

30 cc de ácido acético al 80%

Se vertieron 100 cc de DEG, 20 cc de H_2O , 30 cc de ácido acético al 80% y las cantidades indicadas de SbCl_3 y $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (véase Reactivos) en un reactor de tres vías equipado con termómetro, refrigerador de reflujo y agitador; se calentó la mezcla hasta aproximadamente 60°C ; a continuación se añadieron 19,24 cc del producto obtenido en la fase I utilizando una bomba peristáltica. El último producto se ha de introducir muy lentamente a fin de permitir la disolución del producto tan pronto como entre en contacto con el DEG; además, el conducto de la bomba peristáltica se ha de sumergir en la disolución y actuando tal como se describe no se formarán grumos de gel.

Una vez se ha completado la disolución se calienta a temperatura de reflujo (aproximadamente 120°C) y la mezcla se deja a reflujo durante 30'; se obtiene una disolución de color amarillo - verde, la disolución es estable en agua que se puede utilizar, por lo tanto, como disolvente para diluir la disolución.

El pigmento ($\text{Ti}(\text{Sb},\text{Cr})\text{O}_2$) se puede concentrar por destilación al vacío ($p < 5$ mbar a aproximadamente 115°C); se pueden obtener concentraciones superiores al 10% en TiO_2 .

60 Ejemplo 2

Reactivos:

3,22 g de $\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$

2,08 g de TEOS

ES 2 298 503 T3

0,17 g de NH_4VO_3

100 cc de DEG (dietilenglicol)

5

Síntesis:

Se vertieron 100 cm^3 de DEG y la cantidad indicada de reactivos (véase anteriormente) en un reactor de tres vías equipado con agitador, refrigerador de reflujo y termómetro.

10

Se agitó la mezcla y se calentó hasta completar la disolución de los reactivos.

Se calentó la mezcla a continuación hasta 180°C y la disolución se vuelve opalescente. Se somete la disolución a agitación enérgica durante 1 h a 180°C y a continuación se enfría; se obtiene una disolución transparente de ZrSiO_4 : V.

15

Ejemplo 3

20 Reactivos:

1,0 g de AuCl_3

25 10 g de PVP (povidona)

200 cc de DEG (dietilenglicol)

30 Síntesis:

Se vertieron 200 cm^3 de DEG y la cantidad indicada de reactivos (véase anteriormente) en un reactor de tres vías equipado con agitador, refrigerador de reflujo y termómetro.

35 Se agitó la mezcla y se calentó hasta completar la disolución de los reactivos.

Se calentó la mezcla a continuación hasta 160°C y, una vez se alcanzó la temperatura, la disolución pasó de amarillo a rojo y a continuación a marrón. Se detuvo el calentamiento inmediatamente tras el cambio de color y la disolución (Au^0) se enfrió.

40

La disolución se puede concentrar con un tratamiento posterior a la síntesis evaporando el disolvente en un vaporizador giratorio o por destilación.

45 Ejemplo 4

Reactivos:

50 2,49 g de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$

7,43 g de $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$

50 cc de DEG (dietilenglicol)

55

Síntesis:

60 Se vertieron 50 cm^3 de DEG y las cantidades indicadas anteriormente de los reactivos en un reactor de tres vías equipado con agitador, termómetro y refrigerador de reflujo.

Se agitó la mezcla y se calentó hasta que los reactivos se disolvieron completamente.

65 Cuando se alcanzó la temperatura de 140°C se añadieron 2 ml de H_2O y se mantuvo la reacción durante 30' a la misma temperatura. A continuación se calentó hasta 180°C y se mantuvo la disolución a la misma temperatura durante aproximadamente 2 h.

La mezcla se enfrió agitándose para obtener una disolución de color verde de CoCr_2O_4 .

ES 2 298 503 T3

Ejemplo 5

Reactivos:

6,29 g de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$

11,99 g de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{ OH}$

0,43 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

0,10 g of $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

4,23 g of $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$

20,32 g of $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$

100 cc de DEG (dietilenglicol)

Síntesis:

Se vertieron 100 cm³ de DEG y las cantidades indicadas anteriormente de los reactivos en un reactor de tres vías equipado con agitador, termómetro y refrigerador de reflujo.

Se agitó la mezcla y se calentó hasta que los reactivos se disolvieron completamente.

Se elevó la temperatura hasta 180°C y se mantuvo durante 2 h. Por último se enfrió la mezcla agitándola obteniéndose una disolución de color negro (Mn, Zn, Ni, Co)(Fe, Cr)₂O₄.

Síntesis alternativa del precursor del Fe

Fase 1

Se añadieron continuamente una disolución de Na₂CO₃ al 10% y una disolución de Fe₂(SO₄)₂ al 10% a un reactor de tres vías que comprendía agua desionizada.

La suspensión de hidróxido de hierro se filtró en un embudo Buchner y se lavó.

Se secó el precipitado en un horno a 110°C durante 2 horas.

Fase 2

El producto de la fase 1 se añadió a una cantidad estequiométrica de CH₃COOH con un excedente del 15 al 20% en peso.

Se agitó la suspensión y se calentó hasta la solubilización completa del sólido; se añadió una cantidad de DEG (dietilenglicol) y se destiló el excedente de ácido acético y de agua.

Ejemplo 6

Reactivos:

3,22 g de $\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$

2,08 g de TEOS

0,46 g $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

100 cc de DEG (dietilenglicol)

Síntesis:

Se vertieron 100 cm³ de DEG y las cantidades indicadas anteriormente de los reactivos en un reactor de tres vías equipado con agitador, termómetro y refrigerador de reflujo.

ES 2 298 503 T3

Se agitó la mezcla y se calentó hasta que los reactivos se disolvieron completamente.

Tras la solubilización, se elevó la temperatura hasta 180°C, la disolución se volvió opalescente y se mantuvo en agitación enérgica durante 1 h a 180°C y a continuación se enfrió, obteniéndose una disolución transparente de color

amarillo claro de $(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$.

Ejemplo 7

Reactivos:

2,00 g de $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$

1,85 g de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$

100 cc de DEG (dietilenglicol)

Síntesis:

Se vertieron 100 cm³ de DEG y las cantidades indicadas anteriormente de los reactivos en un reactor de tres vías equipado con agitador, termómetro y refrigerador de reflujo.

Se agitó la mezcla y se calentó hasta que los reactivos se disolvieron completamente.

Cuando se alcanzó la temperatura de 120°C se añadieron 2 ml de H_2O y la reacción se mantuvo durante 1 h a la misma temperatura. A continuación se calentó hasta 180°C y la disolución se mantuvo a la misma temperatura durante aproximadamente 1 h.

Se enfrió la mezcla agitándola para obtener una disolución de color marrón de FeCr_2O_3 .

Ejemplo 8

Reactivos:

50 cc de $\text{Al}(\text{sec-butóxido})$,

4,88 g de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$

100 cc de DEG (dietilenglicol)

Síntesis:

Se dispusieron los reactivos en un reactor equipado con refrigerador de reflujo, refrigerador de Liebig, agitador y termómetro.

Se calentó la mezcla hasta la temperatura de descomposición del alcoholato (160°C) y se destiló el butanol. Se desconectó el refrigerador de Liebig y se elevó la temperatura hasta 180°C sometiendo la disolución a reflujo durante 1 h. Se enfrió la disolución, que se gelifica si entra en contacto con la humedad del aire, y se aplicó en gres presentando una coloración rosa debido a la presencia de un pigmento rosa: $(\text{Al}_{0,84}\text{Mn}_{0,16})_2\text{O}_3$.

Aplicaciones

Los pigmentos según la presente invención, además de producir unos resultados excelentes en la coloración de productos cerámicos han resultado sorprendentemente probados, además ser particularmente aptos para colorear hilos y tejidos.

Además de para colorear, los colorantes descritos, cuando se utilizan en tejidos, han presentado sorprendentemente unas características inusuales en lo que se refiere, por ejemplo, a la protección UV, aislamiento térmico, y la reemisión de radiaciones electromagnéticas en el espectro IR, la capacidad antiestática y la resistencia mecánica.

Alguna de las suspensiones descritas, por ejemplo las suspensiones de oro, y los pigmentos coloreados presentan unas cualidades estéticas inesperadas en los tejidos.

ES 2 298 503 T3

Las suspensiones del Ejemplo 1 se aplican a un sustrato de gres - porcelana corto de cocción. Tras la cocción en el ciclo habitual para el gres se aprecia la apariencia de una coloración amarillo - naranja. La coloración se debe al pigmento $\text{Ti}(\text{Sb},\text{Cr})\text{O}_2$.

5 Las suspensiones del Ejemplo 2 se aplican a un sustrato de gres - porcelana corto de cocción. Tras la cocción en el ciclo habitual para el gres se aprecia la apariencia de una coloración azul claro que se debe al pigmento de fórmula $(\text{Zr},\text{V})\text{SiO}_4$.

10 Las partículas de Au^0 de dimensiones nanométricas, tal como se han obtenido según el Ejemplo 3, aplicadas sobre un sustrato cerámico, tal como por ejemplo gres - porcelana corto de cocción, una vez se ha calcinado el sustrato a una temperatura que es habitual en los ciclos cerámicos para el gres (1.200°C y superiores) permiten obtener una coloración roja, que resulta absolutamente inesperada a dicha temperatura.

15 Si se aplican las suspensiones a un tejido según las técnicas tradicionales, proporcionan al tejido asimismo un elevado grado de capacidad antiestática.

20 Las suspensiones del Ejemplo 4 aplicadas a un sustrato de gres, tras la cocción en el ciclo de gres habitual proporcionan una coloración verde - azul debido al pigmento CoCr_2O_4 , mientras que las suspensiones de los ejemplos 5, 6, 7, 8 proporcionan respectivamente los colores negro, amarillo, marrón y rosa/rojo.

25 Las suspensiones de los Ejemplos 1 a 8 se pueden aplicar asimismo sobre superficies vítreas tales como vidrios o esmaltes, o a sustratos cerámicos que se han sometido previamente a tratamiento térmico. En este caso, tras la cocción a temperaturas comprendidas entre 500°C y 800°C , se aprecia de nuevo la formación del color.

30 La suspensión se puede aplicar a esmaltes brutos, por ejemplo, antes de la cocción, utilizando técnicas conocidas (serigrafía, rotocoloración, pulverización, etc.) como tales o en combinación con vehículos orgánicos (por ejemplo agentes espesantes o fluidificadores); en este sentido resulta importante señalar que gracias a las características de los pigmentos descritos el color puede penetrar en el sustrato vítreo, por lo tanto el producto obtenido puede, por ejemplo, pulirse sin que ello afecte al color.

35 Las suspensiones de los Ejemplos 1 a 8 se pueden aplicar naturalmente sobre sustratos de materiales no cerámicos (plásticos, metales) cuando resulte necesario someter dichos materiales a tratamientos térmicos a una temperatura baja, que permita la formación de capas coloreadas o capas con unas calidades químico-físicas particulares.

40 Todas las suspensiones se pueden utilizar en aplicaciones textiles, tanto por ejemplo mediante la técnica de impregnación de las fibras como mediante la de difusión con los medios espesantes apropiados, según las características químico-físicas del material colorante.

45 Además, los presentes materiales se pueden utilizar como catalizadores en reacciones químicas y en la industria farmacéutica como activadores en partículas cargadas con principios activos biológicos, es decir, los materiales una vez activados pueden destruir las partículas en las que se encuentran incorporados dejando libre el principio activo biológico.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Colorantes cerámicos en forma de suspensiones de partículas de colorante que presentan unas dimensiones nanométricas en las que el disolvente de la suspensión es un alcohol con una temperatura de ebullición elevada.

2. Colorantes cerámicos según la reivindicación 1, en los que las partículas presentan unas dimensiones comprendidas entre 5 nm y 600 nm.

3. Colorantes según las reivindicaciones 1 y 2, en los que el alcohol con una temperatura de ebullición elevada se selecciona de entre el grupo constituido por dietilenglicol o etilenglicol o polietilenglicol.

4. Colorantes según las reivindicaciones 1 a 3, en los que las partículas nanométricas se seleccionan de entre el grupo constituido por:

$M^II M^{III}_2 O_4$, en el que M^{II} se selecciona de entre el grupo constituido por Fe^{II} , Zn, Co, Ni, Mn y M^{III} se selecciona de entre el grupo constituido por Fe^{III} , Al, Cr, Mn, $CoAl_2O_4$, $Ti(Sb,Cr)O_2$, $(Zr,Pr)SiO_4$, $(Zr,V)SiO_4$, $(Al,Cr)_2O_3$, $(Al,Cr)MO_3$ (en el que $M = Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$), $CaSn_{1-x}Cr_xSiO_5$, $Ti(Sb,Ni)O_2$, $(Zr,V)O_2$, $(Sn,V)O_2$, $Sn_{1-x}Cr_xO_{3-x/2}$ (en el que x se encuentra comprendido entre 0,01 y 0,1), Au^0 , Ag^0 , Cu^0 .

5. Procedimiento para la preparación de colorantes cerámicos según las reivindicaciones 1 a 4, en el que:

- a un volumen conocido de alcohol se añaden las sales de los metales pretendidos y a continuación se calienta la disolución y se mantiene bajo agitación para completar la solubilización de las sales.
- se añade agua en cantidades apropiadas para facilitar la hidrólisis de las sales y se calienta la disolución hasta una temperatura superior a 150°C.
- una vez se ha completado la reacción, la suspensión que se ha formado se deja enfriar a temperatura ambiente.
- la suspensión obtenida de este modo se somete a diálisis o a ultrafiltración para eliminar las sales y/o sustituir el disolvente.

6. Procedimiento para la preparación de colorantes cerámicos según las reivindicaciones 1 a 4, en el que:

se añaden rápidamente los reactivos (disoluciones de sales de metales) a un disolvente polar que se ha dispuesto previamente a la temperatura de hidrólisis deseada y a continuación la suspensión se dispone a temperatura ambiente y se deshidrata el entorno de reacción con agentes deshidratantes, procediendo a continuación tal como se especifica en la reivindicación 5.

7. Procedimiento para la preparación de colorantes cerámicos según las reivindicaciones 1 a 4, en el que:

- las sales se disuelven en el alcohol con una temperatura de ebullición elevada a una temperatura apropiada;
- se añade un disolvente inmiscible al alcohol con una temperatura de ebullición elevada para formar una emulsión de micelas de dimensiones nanométricas;
- se añade la cantidad necesaria de agua a la suspensión mientras se somete a agitación, permitiendo que la misma reaccione a una temperatura superior a los 120°C.
- a continuación se deja enfriar a temperatura ambiente, procediendo a continuación tal como se especifica en la reivindicación 5.

8. Utilización de los colorantes según las reivindicaciones 1 a 4 para colorear materiales cerámicos, cuerpos cerámicos, esmaltes.

9. Utilización de los colorantes según las reivindicaciones 1 a 4 para colorear tejidos realizados a partir de fibras o en una pieza de tejido.

10. Utilización de los colorantes según las reivindicaciones 1 a 4 en el ámbito farmacéutico o de catalizadores.