

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

75 220

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.03.1972 (P. 154315)

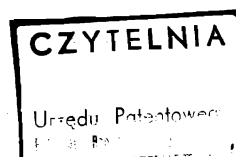
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.02.1975

Kl. 80b, 23/03

MKP C04b 41/00



Twórcy wynalazku: Stanisław Tanasiewicz, Piotr Józef Konatkowski,
Zbigniew Święcki, Barbara Szulc Piwowska
Uprawniony z patentu tymczasowego: Wałbrzyskie Zakłady Graficzne
„Kalkomania”, Wałbrzych (Polska)

Sposób wytwarzania dekoracji naszkliwnych na wyrobach ceramicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania na wyrobach ceramicznych dekoracji naszkliwnych o zwiększonej odporności na ścieranie oraz działanie alkalicznych i kwaśnych środków chemicznych. Sposób dotyczy zdobnictwa naszkliwnego przede wszystkim za pomocą kalki ceramicznej offsetowej i sitodrukowej, lecz nadaje się do stosowania również w przypadku pieczętowania lub malowania odręcznego wyrobów ceramicznych, a zwłaszcza porcelanowych lub porcelitowych naczyń stołowych.

Ceramiczne wyroby stołowe i artystyczne dekoruje się przy pomocy farb ceramicznych, którymi stosując odpowiednie motywy dekoracyjne, najczęściej techniką kalkomanii offsetowej lub sitodrukowej pokrywa się szkliwione powierzchnie tych wyrobów. Następnie wyroby te wypala się w temperaturze 700–900°C. W wyniku obróbki cieplnej farby ceramiczne naniesione na wyroby w postaci proszków zlepionych substancjami organicznymi ulegają przeobrażeniom fizyko-chemicznym. Substancje organiczne ulegają spaleni, a sproszkowane farby zespajają się w gładką powierzchnię ze szkliwem wyrobu ceramicznego w procesie częściowego nadtopienia ziarn, tzw. witrifikacji. Sama farba ceramiczna stosowana powszechnie do wymienionych technik dekorowania składa się w około 70% ze stopu tlenku ołowiu z krzemionką, który stanowi topnik oraz z pigmentów nieorganicznych, którymi są tlenki metali lub ich połączenia, rzadziej siarczki lub inne związki.

Wykorzystywanie nadal takich farb, używanych w przemyśle porcelanowym od przeszło stu lat do dekorowania wyrobów ceramicznych, zwłaszcza naczyń stołowych, napotyka obecnie na trudności dwójakiego rodzaju. Stosowane współcześnie detergentowe środki myjące, zawierające fosforany, niszczą szybko dekorację, a zastosowanie zmywarek mechanicznych do naczyń naraża je na niespotykane dotąd działanie ścierające na skutek wzajemnego ocierania się naczyń. W szczególności stykanie się powierzchni niedekorowanych, lecz szkliwionych z dekorowanymi prowadzi do łatwego zarysowania tych ostatnich, ponieważ różnią się one wyraźnie twardością. To zarysowywanie się jest wynikiem dużego udziału tlenku ołowiu w zestawach farb. Wyeliminowanie tlenku ołowiu z tych zestawów jak dotąd okazało się niemożliwe, gdyż wprowadzenie innych topników zastępczych powoduje niekorzystne zmiany barwy pigmentów, utratę wyrazistości rysunku i tym samym wpływa na obniżenie walorów estetycznych dekorowanych przedmiotów.

Z podanych przyczyn zaczęto stosować na dekorowane naszkliwione wyroby pokrycia ochronne w postaci cienkiej zewnętrznej warstwy szkliwa nie zawierającego ołowiu. Sposób ten, szczególnie przy zastosowaniu szkliw borowo-krzemionkowych posiada jednak szereg wad. Wymienione szkliwo ulega częściowemu rozpuszczeniu w wodzie o temperaturze 60°C, występującej w zmywarkach mechanicznych i przez to działanie ochronne

przed zarysowaniem jest tylko krótkotrwałe. Występuje również duża różnica współczynników rozszerzalności cieplnej pomiędzy ochronnym szkliwem a samą dekoracją, co prowadzi do powstawania naprężeń termomechanicznych już w czasie wypalania dekoracji. Pogłębiają się one w kolejnych cyklach zmywania gorącymi roztworami fosforanów i prowadzą do nasilenia początkowo mikropęknięć powierzchniowych Griffitha, a następnie w wyniku ocierania, do widocznych gołym okiem pęknięć i zarysowań dekoracji.

Według innego rozwiązania objętego patentem RFN nr 1038 571, dekoracja naszkliwna do przenoszenia na powierzchnie szkłopodobne składa się z nośnika, korzystnie papieru, na którym na rozpuszczalnej w wodzie emulsji znajduje się warstwa pigmentów, która pokryta zostaje warstwą sproszkowanego stopionego szkła z dodatkami co najmniej jednego tlenku metalu, przy czym tlenkiem tym jest tlenek kadmu, litu, sodu, wapnia, magnezu lub mieszanina tych tlenków. Ta warstwa sproszkowanego szkła z dodatkami tlenku metalu zostaje pokryta na końcu lakiem i całość poddana wypaleniu w temperaturze 500–800°C. Uzyskana tym sposobem dekoracja naszkliwna wykazuje zwiększoną odporność na działanie środków myjących.

Jednak i ten sposób posiada kilka wad. Wymaga on dostosowania każdorazowo ilości sproszkowanego szkła i rodzaju tlenku metalu do składu chemicznego użytych farb ceramicznych. Umożliwia uzyskanie efektu jedynie w przypadku zastosowania sproszkowanego szkła z dodatkami tlenku metalu w postaci nałożonej na pigmenty warstwy ochronnej, a nie na przykład przez bezpośrednie dodanie do farby, nie rozwiązując dostatecznie zagadnień odporności na ścieranie.

Przedstawione wyżej wady i niedogodności eliminuje sposób według wynalazku.

Celem niniejszego wynalazku jest uzyskanie takich dekoracji naszkliwnych na wyrobach ceramicznych, które obok odporności na alkaliczne i kwaśne działanie środków chemicznych, odznaczają się tego rzędu odpornością na ścieranie jaka cechuje szkliwo wyrobu ceramicznego, przy jednoczesnym zapewnieniu możliwości zachowania niskiej temperatury wypalania, która nie wpływałaby ujemnie na barwę stosowanych pigmentów, ani wytrzymałość i ostrość nanoszonych rysunków, oraz przy zabezpieczeniu możliwości stosowania różnych technik opracowanie sposobu pozwalającego na osiągnięcie założonego celu.

Cel ten został osiągnięty przez wprowadzenie do zestawu topnika farb ceramicznych składnika w postaci tlenku tytanu w takiej ilości, że zawarty w nim tlenek ołowiu zostaje całkowicie związany w formie $PbTiO_3$, oraz niewielkiego dodatku tlenku ceru, który dodatkowo utwarza to połączenie w czasie obróbki termicznej. Związanie tlenku tytanu w metatytanie ołowiu zapewnia utworzenie przezroczystego szkliwa, nie deformującego barwy dekoracji. Topnik ten zgodnie z wynalazkiem wytwarza się przez zmieszanie 3–6 części wagowych tlenku tytanu z 12–18 częściami wagowymi tlenku ołowiu i z 0,1–1,0 częściami wagowymi tlenku ceru, z mieszaniny tej pod ciśnieniem 300–400 kg/cm² prasuje się kszaltki, wypala je w temperaturze około 1200°C w ciągu 2 godzin, rozdrabnia do uziarnienia poniżej 0,06 mm. Otrzymany w ten sposób spiek tytanowy stanowi właściwy modyfikowany metatytan ołowiu w ilości 15–25 części wagowych miesza się z 15–30 częściami wagowymi kwarcu, 3–10 częściami wagowymi kaolinu i 40–60 częściami wagowymi boraksu, po czym mieszaninę stapia się w temperaturze około 1200°C, raptownie studzi przez wyłanie do wody i rozdrabnia w młynach kulowych lub wibracyjnych do uziarnienia poniżej 0,01 mm uzyskując wymagany topnik. Topnik ten stosuje się jako zewnętrzna warstwę ochronną farb ceramicznych, nanoszoną różnymi sposobami, drogą kalkomanii offsetowej, sitodruku, pieczętowania lub malowania odrębnego wyrobów ceramicznych.

Przykładowo w odniesieniu do techniki offsetowej najczęstiej do druku stosuje się farby proszkowe. Na papier powleczony emulsją drukuje się motyw zdobniczy przenoszony z formy przy użyciu pokostu podkładowego, który przy pomocy maszyn napyla się sproszkowaną farbą ceramiczną. Proces ten powtarza się tylokrotnie ile w danym wzorze rysunku występuje kolorów, a po naniesieniu każdego koloru stosuje się czyszczenie i odkucie arkusza z nadmiaru farby ceramicznej. Następnie wykonuje się dodatkowy nadruk rysunku pokostem podkładowym, po czym jeszcze wilgotny rysunek poprzez napylenie pokrywa się cienką warstwą topnika według wynalazku. Nadmiar sproszkowanego topnika usuwa się za pomocą urządzenia czyszcząco-odkurzającego, pokrywa motywy kalki lakiem białym i tak przygotowaną kalkę przenosi na wyrób ceramiczny. Wyrób ten poddaje się procesowi wypalania w temperaturze 750–850°C.

Topnik według wynalazku ma tę ważną zaletę, że nadaje się do stosowania nie tylko jako warstwa ochronna na farby ceramiczne, lecz również jako dodatek bezpośredni do farb ceramicznych. W takim przypadku 70–80% topnika dodaje się do 20–30% pigmentów nieorganicznych używanych do dekoracji naszkliwnych wyrobów ceramicznych.

Poniżej przedstawiono dwa przykłady otrzymywania topnika, którego zastosowanie zapewnia wysoką odporność dekoracji naszkliwnych na ścieranie, jak również odporność na działanie gorących roztworów fosforanów i na działanie kwasów.

P r z y k ł a d I. 3 części wagowe tlenku tytanu zmieszano z 12 częściami wagowymi tlenku ołowiu i 0,1 częścią wagową ceru. Wypasowano je w postaci wałców pod ciśnieniem 400 kg/cm² i wypalono do temperatury 1200°C, którą utrzymywano przez 2 godziny. Wałce rozdrobiono w młynie kulowym do uziarnienia poniżej 0,06 mm i sporządzono zestaw topnika przez zmieszanie ze sobą 20 części wagowych spieku tytanowego z 20 częściami wagowymi kwarcu, 10 częściami wagowymi kaolinu i 50 częściami wagowymi boraksu. Zestaw ten

stopiono w tyglu w temperaturze 1250°C i wylano go do wody. Po rozdrobnieniu w młynie kulowym do uziarnienia poniżej 0,01 mm sporządzono farby ceramiczne przez zmieszanie 70% topnika i 30% pigmentów. Farby te zastosowano do wykonania wzorów dekoracyjnych na arkuszach kalkomanii. Wzorami pokryto wyroby porcelanowe i utrwalo je przez wypalanie w temperaturze do 820°C. Uzyskano dekorację o twardości w skali Brinella 450–520 kG/mm² bardzo zbliżonej do twardości szkliwa porcelanowego wynoszącej 480 kG/mm².

Przykład II. Topnik otrzymany sposobem podanym w przykładzie I zastosowano jako szkliwo ochronne. Topnik nałożono jako warstwę pokrywającą zewnętrzną powierzchnię wzorów dekoracyjnych, które na drodze kalkomanii przeniesiono na wyroby porcelanowe. Dekorację utrwalo przez wypalanie w temperaturze 820°C. Uzyskano dekorację o twardości 450–470 kG/mm², podczas gdy twardość szkliwa porcelanowego wynosiła 480 kG/mm².

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania dekoracji naszkliwnych na wyrobach ceramicznych, zapewniający uzyskanie zwiększonej odporności na ścieranie oraz działanie alkalicznych i kwaśnych środków chemicznych, polegający na uprzednim dodaniu bezpośrednio do farb ceramicznych topnika zabezpieczającego albo też na naniesieniu na szkliwiony wyrób motywów dekoracyjnych za pomocą ceramicznej kalki offsetowej lub sitodrukowej względnie poprzez pieczętowanie lub odręczne malowanie, przy czym na ostatnią warstwę farb nanosi się szklistą zewnętrzną warstwę ochronną, którą utrwała się przez wypalanie w temperaturze 750–850°C, znamienny tym, że stosuje się topnik, który wytwarza się przez zmieszanie 3–6 części wagowych tlenku tytanu z 12–18 częściami wagowymi tlenku ołowiu i z 0,1–1,0 częściami wagowymi tlenku ceru, z mieszaniny tej pod ciśnieniem 300–400 kG/cm² prasuje się kształtki, wypala je w temperaturze około 1200°C w ciągu 2 godzin, rozdrabnia do uziarnienia poniżej 0,06 mm, a otrzymany spiek tytanowy stanowiący modyfikowany metatytanian ołowiu w ilości 15–25 części wagowych miesza się z 15–30 częściami wagowymi kwarcu, 3–10 częściami wagowymi kaolinu i 40–60 częściami wagowymi boraksu, a następnie mieszaninę stapia się w temperaturze około 1200°C, raptownie studzi i rozdrabnia do uziarnienia poniżej 0,01 mm, po czym uzyskany topnik w ilości 70–80% dodaje się do 20–30% pigmentów nieorganicznych używanych do dekoracji naszkliwnej lub stosuje jako warstwę ochronną do dekoracji naszkliwnej wyrobów ceramicznych.