



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92103903.4

[51]Int.CI⁶

[45]授权公告日 1996 年 6 月 19 日

C04B 41 / 88

[24]颁证日 96.3.16

[21]申请号 92103903.4

[22]申请日 92.5.16

[30]优先权

[32]91.5.17 [33]GB[31]9110757.3

[32]91.7.19 [33]GB[31]9115621.6

[73]专利权人 约翰逊马西有限公司

地址 英国伦敦

[72]发明人 P·T·毕晓普

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C04B 41 / 51

代理人 杨丽琴 谭明胜

C03C 17 / 36 C08K 5 / 37

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 形成贵金属薄膜的组合物及其转移物以及该组合物在基质上形成贵金属膜的方法

[57]摘要

本发明公开了加热时在基质表面形成贵金属(如一种或多种的铂、钯、金、银)薄膜的均相组合物,该组合物包括多聚树脂和一种溶液,即贵金属硫醇盐在水和复合溶剂中的溶液。该组合物含有 3—22%重量的贵金属(以下硫醇盐形式存在)。当基质表面的组合物干燥并在火中继续加热时,水份蒸发,剩下树脂和硫醇盐在复合溶剂中的均相组合物,再蒸发掉复合溶剂剩下硫醇盐在树脂中的均相组合物,然后,在树脂挥发的同时,硫醇物分解生成贵金属。

权 利 要 求 书

1. 一种于烧制时在基质表面形成贵金属薄膜的均相组合物, 所述贵金属是铂、钯、金、银的一种或几种金属, 该组合物包括聚合树脂和在水和一种助溶剂中的贵金属硫醇盐溶液; 该组合物含有3-22% (重量) 以硫醇盐形式存在的贵金属; 所述的助溶剂、树脂和硫醇盐具有这样的性质, 以致当基质表面的组合物干燥并在烧制中逐步加热时, 水份蒸发, 剩下树脂在助溶剂中的树脂和硫醇盐的均相组合物, 然后蒸发掉助溶剂, 剩下硫醇盐在树脂中的均相组合物, 最后, 在树脂挥发的同时, 硫醇盐分解生成贵金属。

2. 按权利要求1 的组合物, 它含有5-85% (重量) 的水。

3. 按权利要求2 的组合物, 它含有40-55% (重量) 的水。

4. 按权利要求1 的组合物, 其中贵金属包括金。

5. 按权利要求4 的组合物, 其中硫醇盐是式 Au-S-R-H 或 Au-S-R-X 的金化合物或其盐, 其中:

X 代表硝基或基团 $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{O-P(=O)(OH)}_2$, 它们的氢原子可有选择地被取代; 和

R 代表二价有机基团。

6. 按权利要求5 的组合物, 其中式 Au-S-R-H 或 Au-S-R-X 的金化合物是这样的化合物, 即 H-R-S-H 或 H-S-R-X 代表:

N-(2- 巯基丙酰基) 甘氨酸;

N-(3- 巯基丙酰基) 甘氨酸;

N-(2- 巯基乙酰基) 甘氨酸;

2-巯基乙酰基-L- 组氨酸;

3-巯基丙酰基-L- 组氨酸;

乙酰基半胱氨酸；或
谷胱甘肽。

7. 按权利要求1 的组合物，其中它含有8-12% (重量) 以硫醇形式的贵金属。

8. 按权利要求1 的组合物，其中树脂包括聚乙烯吡咯烷酮、聚甲基丙烯酸或聚纤维素醚树脂，它们大部分在200-550 °C 的温度范围内挥发。

9. 按权利要求1 的组合物，其中它含5-45% (重量) 的树脂。

10. 按权利要求1 的组合物，其中助溶剂的沸点在100 到220 °C 之间。

11. 按权利要求1 的组合物，其中助溶剂包括与水混溶的醇，酯或醚。

12. 按权利要求11 的组合物，其中的醇包括1,2-丙二醇或1,3-丙二醇。

13. 按权利要求1 的组合物，其中含有5-45% (重量) 的助溶剂。

14. 按权利要求1-13 的任一项的组合物，该组合物加热时产生亮膜。

15. 按权利要求1-13 的任一项的组合物，它还含有贵金属粉或不溶性的贵金属化合物，在烧制后抛光，以产生抛光的薄膜。

16. 按权利要求1-13 的任一项的组合物，它还含有不溶性的无光剂，以在烧剂时生成自抛光薄膜。

17. 载有上述任一权利要求中的组合物的转移物，所述组合物已在其上干燥。

18. 在基质表面形成贵金属膜的方法，该方法包括将在权利要求1-16 中任一项要求的组合物涂敷于基质，并干燥和烧制所用的组合物。

19. 按权利要求18 的方法，其中在其上烧制的基质是陶瓷或玻璃。

形成贵金属薄膜的组合物及其转移物以及
该组合物在基质上形成贵金属膜的方法

本发明涉及在被烧制时可形成贵金属薄膜的组合物；且涉及使用此组合物在基质表面形成贵金属膜的方法。

形成贵金属(说明书中的贵金属指的是一种或多种铂、钯、金和银)膜的组合物,在烧制时能特别应用于装饰陶瓷或玻璃基质。

在这方面用途中,市场上可购得的液体是基于有机溶剂的复杂混合物,包括(a)贵金属化合物,烧制时分解生成贵金属,(b)金属化合物,如铈,铋或铬,以改善烧制的膜的色彩、附着力或亮度,和(c)树脂和有机溶剂,以溶解和携带(a)和(b)。

例如,在制备,运输或使用含有机溶剂的组合物中,或应用和烧制此组合物时会释放烟雾,这些会对环境造成危害,因此需要减少或消除有机溶剂以减少或消除它对环境的危害。可是,这项工作并不简单,因为组合物当然仍需是稳定、易用的,且烧制时能生成好的薄膜。以水为基础的组合物会比以有机溶剂为基础的组合物更好,因毛刷或丝幕印刷网或模绘板和水基组合物接触后,易用水基的洗洁剂清洗。尽管有这些优点,但据我们所知市场上还买不到水基的亮金组合物。现在我们发明了水基的组合物。

英国专利说明书2097811A公开了用于装饰釉面陶瓷的颜料溶剂,其特征在于它包括:

15-40%(重量)的聚乙烯吡咯烷酮或聚乙烯吡咯烷酮和聚氧化乙烯水溶液的混合物;

45-85%(重量)的乙二醇和/或丙二醇;和任意的水。

说明书中提到的着色物质可以是氧化物和金及有机金化合物。

英国说明书2216536A公开了一种光亮金组合物，其中含有10-40%重量的金（以金粉和/或以少量的可溶性金化合物形式存在），2-20%重量的聚乙烯吡咯烷酮，3-30%重量的用30-60%重量的固体内容物分散的水溶性丙烯酸盐树脂，和5-50%重量的水。

本发明提供在加热时形成贵金属膜的均相组合物，所述贵金属是一种或多种的铂，钯，金，银；所述组合物的组成包括聚合树脂和一种溶液，即贵金属硫醇盐的水和助溶剂溶液，此组合物含有3-22%重量的贵金属（以硫醇盐形式存在）；所述助溶剂、树脂及硫醇盐产生下述效果：当基质表面的组合物干燥并在火中继续烧制时，水份蒸发，剩下树脂和硫醇盐在助溶剂中的均相组合物，然后助溶剂蒸发，剩下硫醇盐在树脂中的均相组合物，最后，在树脂挥发的同时，硫醇盐分解生成贵金属。

本发明也提供了在基质表面形成贵金属膜的方法，此方法包括将组合物涂在基质的表面，然后干燥和烧制所用的组合物，

本发明还提供了一种携带组合物的转移物，附着其上的组合物可被干燥。

本发明的一些硫醇盐是新化合物，本发明提供的新化合物，特别是硫醇盐，它是分子式为 $AuSR'_2$ 的金化合物或其盐，其中 R' 是如此基团，以致 H_2SR' 代表：

4,6-二羟基-2-巯基嘧啶；或 N-(巯基烷酰基) 甘氨酸，其中烷基含有 1 或 2 个碳原子。

本发明也提供了制备新型硫醇盐的方法，它包括在溶剂中，将分子式为 $AuCl(SR'_2)$ 的化合物与分子式为 H_2SR' 的硫醇反应形成金化合物，和在溶液中，分子式为 SR'_2 的硫化物。

本发明还提供了制备新型硫醇盐的方法，它包括将四卤金酸盐和

分子式为 HSR' 的硫醇反应，生成金化合物。

本发明还提供了制备新型硫醇物的方法，此方法包括将分子式为 HSR' 的硫醇与分子式为 $\text{R}'''\text{NH-Au-Hal}$ 的金(I)胺复合物反应，生成金化合物，其中的 Hal 代表卤素原子，每个 R''' 相同或不同，并代表脂肪、芳香或杂环基团或两个 R''' 和 N 原子一起代表环胺。

尽管本发明组合物仍含有助溶剂，但组合物是水基的。它可用水稀释（即它是水可稀释的），且不需要象传统的液体贵金属配方中含有那么多的有机溶剂。它使用方便，加热时能产生品质好的薄膜。

惊人的是可使用水溶性（不是胶体）的贵金属化合物。本发明是基于以下的发现：即如果化合物是可溶的硫醇盐，当继续烧制组合物时，贵金属化合物仍留在均相组合物中（最好是溶液中），直到其载体基质挥发的同时，贵金属化合物才分解成贵金属。

为了便于理解，本发明是这样描述的，烧制到剩下均相组合物，指的最好是贵金属硫醇盐在助溶剂中的溶液，及后来的均相组合物，指的最好是硫醇盐在树脂中的溶液。可是，应该认识到：烧制期间，硫醇盐的结构会发生变化；但重要的是，不管后来的贵金属化合物是什么形式，它仍存在于均相组合物中，最好是溶液中。同样，树脂在挥发时也会分解。

加热本发明组合物时，维持其均相以使硫醇盐不生成沉淀直到树脂挥发的同时，硫醇盐会分解生成贵金属。在起始的组合物中，硫醇盐存在于溶液中，最好在加热期间硫醇盐仍在溶液中直到树脂挥发时，它分解生成贵金属。因此，组合物最好包括一种溶液，是聚合树脂和贵金属硫醇盐在水和助溶剂中的溶液；所述组合物含有3-22%重量的贵金属（以硫醇盐形式存在）；所述助溶液、树脂和硫醇盐产生下述效果：当基质表面的组合物干燥并在火中继续烧制时，水份蒸发，剩下树脂和硫醇盐在复合溶剂中的溶液，然后助溶剂蒸发剩下硫醇盐在

树脂中的溶液，最后，在树脂挥发的同时，硫醇盐分解生成贵金属。

本发明组合物通常含有 5-85% 的水。本文的百分比是重量百分比。该组合物可用水稀释后使用。组合物优选的含有 15-70%，最好是 40-55% 的水。组合物中的含水量多于所有的有机溶剂的总量会更有利。

贵金属通常包括金或铂，特别是金。具体的例子如：

- (a) 金；
- (b) 铂；
- (c) 金和铂；
- (d) 金和钯；
- (e) 金和铂和钯；和
- (f) (a) 到 (e) 中的任何一种和银。

最好，贵金属是 (a), (b), (d) 或它们中任何一种和银。硫醇是有机化合物，是醇的类似物，即醇中羟基上的氧原子被硫原子取代。金属硫醇盐是硫醇的衍生物，其中 SH 基中的 H 原子被金属原子取代。本发明的贵金属硫醇盐必须形成水和助溶剂混合物的溶液，只有如此才能完成所要求的其它功能。一般，所用的硫醇盐在 20℃ 水中的溶解度是：每升至少 100 克，最好是 200-300 克；一般，硫醇盐最好呈盐的形式，能单独溶于水中。有利的是，贵金属，特别是金，在 200℃ 以上，其硫醇盐即分解生成贵金属；烧制后，这些硫醇盐能生成有光泽（而不是暗）的薄膜。合适的硫醇盐是已知化合物。

硫醇盐可以是脂肪，芳香或杂环硫醇盐，最好含有至少一种下述的基团，所述基团选自：硝基，和基团 -COOH ， $\text{-SO}_2\text{OH}$ ， -OH- ， -CONH_2 ， -NH_2 或 -O-P(O)(OH)_2 或其盐。基团中的氢原子可被取代。以下以贵金属金为例讨论所述的硫醇盐。这样，优选的硫醇盐是分子式为 Au-S-R-H 或 Au-S-R-X 的金化合物或其盐，其中：

X 代表硝基或 -COOH ， $\text{-SO}_2\text{OH}$ ， -OH ， -CONH_2 ， -NH_2 或 -O-P(O)(OH)_2 ，

其中的氢原子可被取代；和

R 代表二价的有机基团。

虽然，传统方式中将金化合物描述为单核式如 Au-S-R-X ，但应该知道，事实上它具有多核式以满足金 (I) 复合物 2- 配价键的性质。

X 中的取代基通常是脂肪，芳香或杂环基团或是可被取代的氨基，例如被 1-6 个碳原子的烷基单或双取代的氨基。脂肪基团一般是 1-6 个碳原子的烷基，如乙基，异丙基或正丁基。芳香基团一般是可被取代的苯基，这里定义的 X 的取代基是 1-6 个碳原子的烷基或巯基，巯基中的氢原子可被金原子取代。杂环基团一般是可被取代的嘌呤、吡啶或嘧啶，这里定义的 X 的取代基是 1-6 个碳原子的烷基或上述的芳香基。 $-\text{CONH}_2$ 或 $-\text{NH}_2$ 基团可以是单或双取代，例如被 1-6 个碳原子的烷基取代，此烷基可被这里的 X 取代。

当 R 代表二价的脂肪基团（即连在 S 上的基团是脂肪基而不是芳基或杂环基）时，它通常是 1-7 个碳原子的二价烃（例如 1-6 个碳原子的烷烃或甲苯），并可被如上定义的 X 取代，通常是被一个 X，或被一个不在末端碳上的氢基取代。当 R 代表二价芳香基（即连在 S 上的基团是芳香基而不是脂肪或杂环基）时，它通常是可被如上定义的 X 取代的二价苯基（通常是被一个 X 取代）。当 R 代表二价的杂环基（即连在 S 上的基团是杂环基而不是脂肪或芳香基）时，它通常是二价的嘧啶，嘌呤或吡啶，并可被如上定义的 X（通常是一个 X）和 / 或被苯基（通常不多于一个苯基）和 / 或被 1-6 个碳原子的烷基（通常不多于一个这样的烷基）取代。

X 优选代表 $-\text{COOH}$ 。

在一具体的实施例中， $-\text{R-X}$ 代表：

$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO.NH.CH}_2\text{X}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{X}$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-X}$,
 $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{X}$, $-\text{CH}(\text{X})\text{CH}_2\text{X}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{X}$,

$-\text{CH}_2\text{CO.NH.CHX.CH}_2.\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2,$
 $-\text{CH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{CH}_2\text{CO.NH.CHX.CH}_2.\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2,$
 $-\text{CH}_2\text{CONH.CH}_2\text{CH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{X},$
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO.NH.CH}_2\text{X})\text{NH.CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{X}$ 或
 $-\text{CS.N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X},$

其中 X 代表 $-\text{COOH}$, C_6H_4 代表二价苯基和 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ 代表咪唑-4-基。

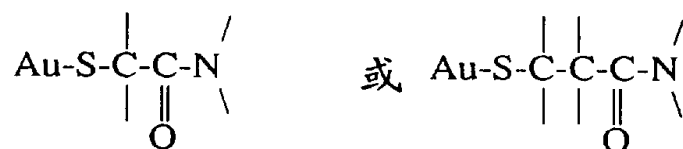
在另一个具体实施例中, $-\text{R-X}$ 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 或 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P-X}$, 其中 X 代表硝基或基团 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$, C_6H_4 代表二价苯基。

在另外的一个具体实施例中, $-\text{R-X}$ 代表 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P-X}$, 其中 X 代表硝基或基团 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OH}$ 或 NH_2 和 C_6H_4 为二价苯基。

再一个具体实施例中, 在式 Au-S-R-H 或 Au-S-R-X 的金化合物中, H-S-R-H 或 H-S-R-X 代表:

4,5-二氨基-6-巯基-2-苯基嘧啶,
 2-氨基-6-巯基-8-甲基嘌呤,
 2-巯基-4-氨基-吡啶并嘧啶,
 2-巯基吡啶,
 2-巯基苯并噁唑,
 2-巯基苯并咪唑,
 5-巯基-1-甲基四唑,
 4-巯基吡啶,
 2-巯基-5-硝基苯并咪唑, 或
 4-氨基-6-羟基-2-巯基嘧啶。

在优选的一类金化合物中, 和金原子连接的硫原子被连在相同的碳原子上, 或被一个碳原子与这个碳原子分开, 该碳原子上带有取代的氨基, 因此, 这些化合物含有基团:



这类化合物的具体例子是式Au-S-R-H或Au-S-R-X的金化合物，即H-S-R-H 或H-S-R-X 代表：

N-(2-巯基丙酰基) 甘氨酸，

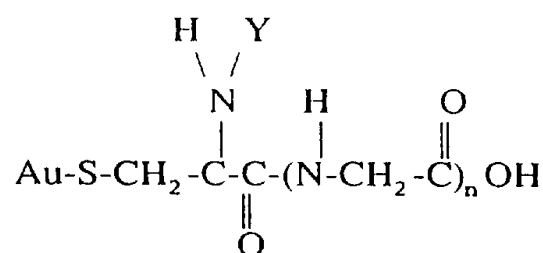
N-(3-巯基丙酰基) 甘氨酸，

N-(2-巯基乙酰基) 甘氨酸，

3-巯基乙酰基-L- 组氨酸或

3-巯基丙酰基-L- 组氨酸。

另一类优选的金化合物是下式化合物：



其中 n 代表 0 或至少为 1 的整数和 Y 代表氢原子或 2-6 个碳原子的烷酰基，此烷酰基上可带有一个氨基（羧基）甲基。当有氨基（羧基）甲基时，它一般在烷酰基的末端碳原子上。一般 n 代表 0 或整数 1-4。

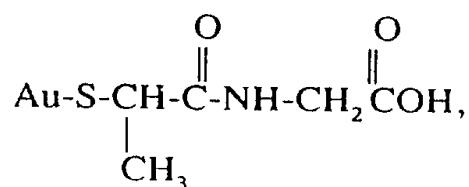
这类化合物的具体例子是式Au-S-R-H或Au-S-R-X的金化合物，即H-S-R-H 或H-S-R-X 代表：

乙酰半胱氨酸，

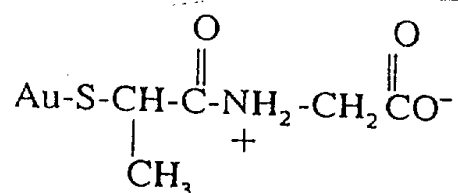
谷胱甘肽，或

L-半胱氨酸。

特别优选的金硫醇盐是下式的 N-(2-巯基丙酰基) 甘氨酸金(I)：



它可以写成两性离子的形式:



尽管人们认为硫醇盐是多核的, 与以上讨论的相一致。

关于这种金的硫醇盐, 我们参考英国专利说明书2047672A。此参考并不涉及薄膜的生成, 只是涉及制备含^{195m}Au的液体, 即将^{195m}Hg吸收到一定的吸收剂上, 然后洗提出子放射性同位素^{195m}Au。第5页的表1列出了吸收剂和洗提液, 洗提液之一是巯基丙酰基甘氨酸的水溶液。

这种洗提液的使用没有具体的公开, 而且对该金属硫醇盐无特别的数据。实施例2中描述了一系列实验, 其中含有¹⁹⁸Au的某些液体通过一定的吸收剂。该实施例解释用同位素^{198m}Au来代替子放射性同位素^{195m}Au是因为^{198m}Au的特别短的半衰期。该实施例指出在1ml水溶液中溶解含¹⁹⁸Au的1-3μg金所成的液体, 其pH约5-6, 并含0.001-0.1摩尔的表中称为金离子复合剂。其中之一的试剂是巯基丙酰基甘氨酸, 此表指出当它和吸收剂SiO₂/Ag一起使用时, 会剩下88%的¹⁹⁸Au未吸收。我们相信用巯基丙酰基甘氨酸做试剂不能得到本发明的金硫醇盐, 而得到牢固地吸附在金属表面的部分金, 因此并不象本发明的金硫醇盐那样, 每个N-(2-巯基-丙酰基)甘氨酸配基上带有一个金原子。在任何情况下, 参考中提到和公开的金材料是有放射性的。它们会衰减逐渐变为低放射性的, 但还会有一些放射性。本发明的金硫醇盐中的金最好是天然金, 无放射性。因而最好本发明的N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸金(I)或其盐中的金是无放射性的(且不是无放射性和有放射性形式的混合物)。不仅仅是N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸金(I)及其盐, 所有的本发明的硫醇盐, 最好都是无放射性

的。

在本发明的金硫醇盐中 X代表的可取代的磺基($-SO_2OH$)引入了多一个硫, 在加热组合物形成薄膜时, 它通常会生成硫的氧化物, 因此 X代表的此种基团不太好。硝基和可被取代的羟基倾向于使硫醇盐的水溶性降低, 并使之更不稳定不利于还原, 因此, X代表的这两个基团都不好。一般 X最好是可取代的羧基。

硫醇盐可以是盐的形式。由于 X代表例如羧基或磺基, 因此可用碱成盐。和碱生成盐的硫醇盐可在使之成盐的碱液中使用。任何的盐最好是和氨或有机碱形成的盐, 特别是可取代的胺, 取代基是可被以上定义的 X取代的 1-6 个碳原子的烷基。特别好的可取代的胺是三乙胺, 乙醇胺, 二乙醇胺, 三乙醇胺, 吡啶, 吗啡啉或二异丙胺, 特别是前四个。

当本发明的硫醇盐是新化合物时, 可由它们本身已知的方法制备。硫醇盐是盐时, 它可采用例如和碱的反应来制备。

当本发明的硫醇盐是式 $AuSR'$ 的金化合物或其盐时, 其中 R' 是这样的基团, 以致 HSR' 代表 N-(巯基烷基酰基) 甘氨酸, 它的烷基含 1 或 2 个碳原子, 显然: N-(巯基烷基酰基) 甘氨酸是:

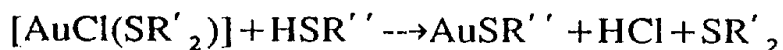
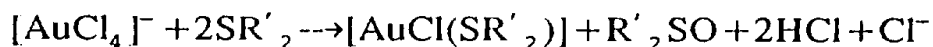
N-(2- 巯基乙酰基) 甘氨酸,

N-(3- 巯基丙酰基) 甘氨酸, 或

N-(2- 巯基丙酰基) 甘氨酸。

上述的最后一个最好。

本发明的硫醇盐可用通法 [A K Al-Sa'ady et al, Inorganic Synthesis, Volume 23, 191 (1985)] 制得, 如果是金, 可用通式表示如下:



以四氯金酸阴离子形式的 Au(III) 被水溶性硫化物(分子式为 SR'_2)还原成 Au(I) 。每个基团 R' 可相同或不同,最好代表甲基、乙基或2-羟乙基。水溶性硫化物最好是乙基2-羟乙基硫化物。一般在室温,适当的硫醇配体对硫醇 HSR'' 的加成,生成金的硫醇盐,虽然巯基琥珀酸是黄色溶液,但生成的金硫醇盐却是白色沉淀。反应溶剂通常是水、乙醇或异丙醇,最好是水,这样无机盐(如 NaCl)就可用水洗去。金硫醇盐的收率高达80%或更高(根据金计算),剩余物溶于水中。生成的金硫醇盐在加入碱后可溶于水中,加入的碱一般是有机碱,如可被取代的胺,以生成相应的盐,如被取代的胺盐。

本发明的金硫醇盐也可由四卤金酸盐(特别是四氯金酸盐或四溴金酸盐)与硫醇(分子式为 HSR'')反应生成金的化合物来制备。

本发明的金硫醇盐也可由硫醇(SHR'')与金(I)胺复合物($\text{R}'''_2\text{NHAu-Hal}$)反应生成金的化合物而制得。其中 Hal 代表卤素原子,最好是氯或溴; R''' 相同或不同,代表脂肪基、芳香基或杂环基,或者最好是两个 R''' 和 N 原子一起代表环胺(如苯并三唑或吡啶)。 R''' 代表的脂肪、芳香或杂环基可和以上讨论的 X 的取代基一样。

本发明的硫醇盐可在本发明组合物中直接生成,例如上述的成盐方法。

本发明组合物含有3-22%的作为硫醇盐的贵金属。组合物最好含有8-12%的贵金属,特别是金(以硫醇物形式存在)。组合物一般含10-40%,最好是14-26%的硫醇盐,特别是金的硫醇盐。

聚合树脂必须和其它成分形成均相的组合物,只有如此才能完成其它所需的功用。虽然树脂在水/助溶剂混合物中,可以形成分散体或乳剂,但最好是形成溶液。树脂在水中最好是可溶的或能形成澄清的分散体。合适的树脂是已知的物质。可用以下树脂或它们的混合物,如聚丙烯,聚甲基丙烯,聚乙烯吡咯烷酮,聚纤维素醚,聚酰胺,聚

乙二醇，聚酯，聚丙烯酰胺，聚酯酸乙烯酯，聚乙烯醇，醇酸树脂，聚胺或聚氨基甲酸酯。树脂可以是共聚物或接枝共聚物形式。树脂可含有可溶性基团，特别是羧基盐和/或羟基和/或氨基，优选羧酸盐基团，以增加树脂的水溶性。树脂最好包括一个或多个（通常是一个）聚乙烯吡咯烷酮树脂，聚甲基丙烯树脂和聚纤维素醚树脂，例如一个或多个（通常是一个）聚甲基丙烯树脂和聚纤维素醚树脂。树脂倾向于在较宽的温度范围内易于挥发，而不是所有物质在同一温度下挥发。本发明所选的树脂其中至少大部分最好在 200-550℃ 范围内挥发。本发明树脂最好包括聚乙烯吡咯烷酮，聚甲基丙烯或聚纤维素醚树脂，它们的大部分能在上述温度范围内挥发。

树脂必须满足本发明的要求，即加热时，硫醇盐形成均相组合物，最好是形成溶液，然后在树脂挥发的同时，硫醇物分解生成贵金属。例如，如果在一个组合物（类似于本发明的组合物）中用巯基琥珀酸金，当加热时，在约 150℃，它就分解生成金，而它的树脂在约 200-300℃，才开始蒸发，这样在树脂中就不能形成硫醇盐的均相组合物（例如溶液）。取而代之，形成的是金在树脂中的未成熟的分散体。结果形成的是无光泽薄膜。可是，和符合要求的硫醇盐一起使用相同的树脂可成功地生成亮金薄膜；和符合要求的树脂一起，使用相同的硫醇盐也可成功地生成亮金薄膜。例如，N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸金(I)在约 200℃ 开始分解，在约 280-300℃ 分解生成金；当它和在约 280-300℃ 挥发的树脂一起使用时可成功地生成亮金薄膜，此树脂和巯基琥珀酸金一起使用时就不成功。

本发明组合物可以含少于5%的树脂，但一般是含 5-45%，特别是 7-13% 的树脂。在硫醇盐中树脂固体对贵金属（特别是金）的重量比，可以是至少 1:1，例如至少 1.2:1，例如至少 1.5:1，这样，在加热时，就倾向于生成更好、更亮、无吐渣的薄膜。然而，用 0.1:1 到

1.5:1的比率,能得到满意的亮膜。典型组合物的比率是1:1。

助溶剂和水必须溶解贵金属硫醇盐以便和树脂形成均相组合物(最好是溶液),这样才能完成其它所要求的功用。助溶剂的沸点最好在100到220℃之间。优选的一组助溶剂是与水混溶的醇、醚或酯,特别是与水混溶的醇。助溶剂最好包括1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,正丁醇,四氢呋喃醋酸酯,甘油,甘油二乙酯或乳酸乙酯,特别是1,2-丙二醇,1,3-丙二醇或乙酸乙酯。加热时,具体的复合溶剂可影响薄膜的光泽。

本发明组合物一般含5-45%,最好是15-30%,例如25-30%的助溶剂。

应该知道,具体成份和它们的使用量是互相依赖的,因此可容易地试验选择物。例如,已发现当树脂是纤维素树脂时,其组合物中助溶剂的含量最好是25-30%,而当树脂是丙烯或甲基丙酰树脂时,其组合物中助溶剂的含量最好是15-30%。

组合物可含有稀有金属化合物添加剂,象钯(例如硫化钯)、铑、铱和铬的化合物,它们一般可以一起使用,以改善烧制的薄膜的颜色、附着力和光泽,特别是用在陶瓷上。稀有金属化合物添加剂,特别是用于玻璃镀膜的,例如可以是银、钒或硅化合物。为得到亮膜,添加剂一般在组合物的溶液中。例如,它们在组合物中,可存有总量的0.01-5%,一般是0.1-0.4%。这样的添加剂和它们本身的量与功能在基于有机溶剂的传统液体贵金属组合物中的用法是已知的。

可以使用溶于本发明的水和助溶剂混合物的已知的稀有金属添加剂,例如三氧化铬或 $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$;柠檬酸铑铵或乳酸铑; $[\text{RhCl}(\text{OX})(\text{NH}_3)]$, $[\text{Rh}(\text{gly})_3]$, $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$, $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]$ 或 $[\text{Rh}(\text{acac})\text{CO}]$; Me_3SiOMe ; 或 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$; 其中acac代表乙酰丙酮酸盐,OX代表草酸根和gly代表甘氨酸根。在一具体实施例中,铑,铱,

或银和贵金属一样用作同样的硫醇盐，如AgN-(2-巯基-丙酰基)甘氨酸。这样，当贵金属硫醇盐是分子式为Au-S-R-X的金化合物（或其盐）时，铑稀有金属添加剂可以是[Rh(SRX)]。

为易于使用等，组合物必须是均相的。为改善组合物的流变学以利应用和控制所用膜的干燥，组合物可含有辅助溶剂，如可与水混溶的醇，例如异丙醇或正己醇；与水混溶的酮，例如丁酮；或与水混溶的固体，例如1,6-己二醇。辅助溶剂的含量最好是组合物的5-10%。组合物可含有表面活性剂，例如含0.05-0.5%，以改善组合物的涂刷性能。

根据本发明，具体的组合物主要包括：

聚乙烯吡咯烷酮	7-13%
金硫醇盐	14-26%
1,2-丙二醇	15-30%
水	40-55%
异丙醇	5-10%
稀有金属添加剂	0.1-0.4%

根据本发明，优选的组合物主要包括：

聚乙烯吡咯烷酮	7-13%
金硫醇盐	14-26%
1,2-丙二醇	15-30%
乳酸乙酯	15-30%
水	30-55%
异丙醇	5-10%
稀有金属添加剂	0.1-0.4%

本发明组合物中因有可紫外固化的树脂，它也可紫外固化；或其中有可热固化的树脂，它也可热固化。

本发明组合物可用每个它们本身已知的方法涂在基质上烧制。如果用传统的装置和技术会更有利。在其上烧制的基质最好是陶瓷，例如瓷器或瓷料，或玻璃。组合物可直接涂在基质上。另一个方法，组合物可涂在所需模型（例如，装饰模型）的转移物上，在上干燥形成转移物，然后按通常方法，转移物可将图形转移到基质（如陶瓷基质）上，在其上烧制。施用组合物可用以下几种方法，例如涂刷、或用钢轮或氯丁橡胶轮或印刷，例如墨水喷射印刷机（即喷注或喷射印刷），但最好是网板印刷。组合物中具体的组分适于具体的应用方法，且所用的具体组合物取决于具体的应用工序，例如考虑到流变学。所用的组合物在烧制前一般要被干燥如室温干燥。可是，它也可以在烧制时的逐渐加热过程中干燥。本发明组合物一般在 200-900℃ 烧制。而在玻璃基质上是 460-650℃，在陶瓷基质上是 650-900℃，在塑料基质上是 200-350℃。

本发明组合物生成令人满意的薄膜。贵金属薄膜可以分成三种：抛光、自抛光和光亮的。用于生成抛光薄膜（象其名称一样，意思是需要抛光以产生所需的薄膜）的组合物，含有贵金属粉，或在某些情况下，含有不溶的金属化合物。被烧制的该薄膜所含有贵金属的量一般多于光亮薄膜，但从外观看，呈暗淡无光泽、无反射。烧制后，它们可用机械摩擦，例如用沙子和水摩擦，而抛光，得到无光泽的外观。最近，已推广了自抛光薄膜。它其中含有不溶性的无光泽试剂，因此，使得烧制的薄膜无需抛光就具有抛光薄膜的外观和耐用性。产生光亮薄膜的组合物含有可溶性贵金属化合物。烧制的薄膜有强反射性，经常有“似镜子”的特性。本发明组合物可以是这些类型中的任何一种。最好，在加热时生成光亮薄膜。然而，除此之外，组合物可含有贵金属粉或不溶性的贵金属化合物，在加热和后来的抛光后以生成抛光薄膜。另外，该组合物可再含有不溶性的无光泽剂，以在烧制时生成自

抛光薄膜。

本发明组合物最好用于装饰基质，例如制造装饰性的台用器皿。然而，该组合物也可用于电子应用方面，例如用于安装绝缘材料的电导通路。

本发明由以下实施例说明之，其中铑配合物（除非另有说明）是分子式为 $\text{Rh}(\text{acac})\text{CO}$ 的化合物， acac 代表乙酰丙酮酸盐基，聚纤维素醚树脂是由英国Aqualon Limited 公司提供的“Natrason”树脂，聚甲基丙烯树脂是由英国Bradford, Allied Colloids 公司提供的“Versicol K11”，聚乙烯吡咯烷酮由英国Aldrich Chemicals 公司提供。用于成膜的组合物（除非另有说明）均是溶液。除非另有说明，这些组合物被涂刷到釉面陶瓷上，然后在1小时的加热周期，加热到最高温度 780°C ，在最高温度，保温10分钟。

实施例 1

N-(2- 巯基丙酰基) 甘氨酸金 (I) 如下所述在100ml 两口圆底烧瓶中制得:

将四氯金酸钠 (35 克) 的沸水(200ml) 溶液慢慢加入到乙基-2-羟乙基硫化物(20.5 克) 的沸水(200ml) 溶液中。在剧烈搅拌下，继续加入固体巯基丙酰基甘氨酸(5.21 克)，生成白色的巯基丙酰基甘氨酸金固体 (收率，根据金计算, 85%) 。

元素分析: 理论值: C, 16.8 N, 3.9

测定值: C, 16.15 N, 3.65%

熔点 = 230°C (同时分解)

对比实施例1-3

用类似于实例 1 的方法，制得:

L-半胱氨酸金;

2-巯基乙磺酸金; 和

2-巯基吡啶金。

每个化合物的收率，根据金计算，超过80%。

对比实施例 4

除用异丙醇代替水外，巯基琥珀酸金可用类似于实施例 1 的方法制得，金配合物溶于异丙醇中，经减压(0.1 千) 蒸去溶剂可分离得到金复合物，所得的油用乙醚研制生成白色沉淀 (收率根据金计算，超过80%)。

对比实施例 5

用实施例 1 类似的方法，制得：

4-羟基苯硫酚金(C的元素分析：理论值22.3%，测定值21.8%)
收率，根据金计算，超过80%。

实施例 2

用实施例 1 类似的方法，制得：

4,6-二羟基-2-巯基嘧啶金(C的元素分析：理论值：13.9%
测定值：13.2%)

收率，根据金计算，超过80%。

对比实施例 6

混合各成份得到下列组合物：

	份数
聚纤维素醚树脂	10
二(乙烯二胺) 三氯化金	22(10.1份金)
1,3-丙二醇	15
水	38
异丙醇	15
铑配合物	0.05
三氧化铬	0.05

在上述实例中，份数均是以重量计，树脂含量是根据它们的干重计。

将组合物涂刷到瓷器上，然后在 1 小时的烧制周期，最高加热到温度 780℃。生成暗淡和有凹痕的薄膜。薄膜不粘附，可轻轻擦去。

可以看到，金化合物不是本发明的金硫醇盐。

对比实施例 7

下列组合物可用类似于对比实施例 6 的方法制得：

	份数
聚甲基丙烯树脂	11
巯基琥珀酸金	18(11 份金)
1,3-丙二醇	15
水	40
异丙醇	15
铈配合物	0.05
三氧化铬	0.05

生成暗淡，粘附的薄膜。薄膜暗淡的性质是由于在烧制期间，硫醇盐的过早分解生成不溶的金产物。

对比实施例 8-10

用类似于对比实施例 7 的方法制备和使用组合物，用下列金硫醇盐代替其中的金硫醇盐，用量相当于 10 份金：

半胱氨酸金（对比实施例 8）

巯基苯甲酸金（对比实施例 9）

2-巯基吡啶金（对比实施例 10）

在所有情况下，都生成暗淡薄膜。薄膜暗淡的性质是由于在烧制期间，硫醇盐的过早分解生成不溶的金产物。薄膜不粘附，可轻擦去。

对比实施例 11

用类似于对比实施例 6 的方法制备和使用下列组合物:

	份数
聚纤维素醚酯	17
硫代巴比妥酸金	17(10 份金)
1,3-丙二醇	15
乙酸乙酯	15
水	20
异丙醇	15
三乙胺	1
铈配合物	0.05
三氧化铬	0.05

生成暗淡和有凹痕的薄膜。薄膜暗淡的性质是由于在烧制期间, 硫醇盐的过早分解生成不溶的金产物。薄膜不粘附, 可轻轻擦去。

实施例 3

用类似于对比实施例 6 的方法制备和使用下列组合物:

	份数
聚甲基丙烯酸树脂	10
N-(2- 巯基丙酰基) 甘氨酸金 (I)	18.5(10 份金)
1,3-丙二醇	15
水	40
异丙醇	15
三乙胺	1
铈配合物	0.05
三氧化铬	0.05

生成光亮、粘附的薄膜。

可以看到: 组合物含有10% 的金 (以硫醇盐形式存在) 。

可用钢轮和氯丁橡胶轮施用组合物。在两种情况下，均产生同样的涂刷效果。

实施例4-6

除用15份的四氢呋喃醋酸酯（实施例4）、甘油二乙酯（实施例5）或乳酸乙酯（实施例6）代替1,3-丙二醇外，其它操作按实施例3进行。在所有情况下，生成的薄膜均粘附和基本上有光泽。

可用钢轮，也可用氯丁橡胶轮施用组合物。在所有情况下，烧制时得到光亮、连续的薄膜。

实施例7-9

用类似于对比实施例6中的方法，制备和使用下列组合物：

实施例7

	份数
聚纤维素醚树脂	10
N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸金(I)	18.5(10份金)
1,2-丙二醇	15
乳酸乙酯	15
水	40
三乙胺	1
铈配合物	0.05
三氧化铬	0.05

实施例8

	份数
聚乙烯吡咯烷酮树脂(分子量30,000)	12
N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸金(I)	16.5(9份金)
1,2-丙二醇	15
乳酸乙酯	25

水	30
三乙胺	1
铑配合物	0.05
三氧化铬	0.05
柠檬酸铑铵	0.05

实施例 9

	份数
聚乙二醇树脂 (分子量20,000)	10
N-(2- 巯基丙酰基) 甘氨酸金 (I)	18.5 (10 份金)
1,2-丙二醇	15
甘油	5
乳酸乙酯	10
水	40
铑配合物	0.05
三氧化铬	0.05

在所有情况下, 均生成光亮、粘附的薄膜。

对比实施例12

可用类似于对比实施例 6 的方法, 制备和使用下列组合物:

	份数
聚乙烯吡咯烷酮	91
金-2- 巯基苯并咪唑	182
水	273
1,2-丙二醇	91
乳酸乙酯	227.5
氨溶液 (比重0.88)	45.5
$[Rh_2(醋酸根)_4]$	1

由于组合物的烧制，制得暗淡，不粘附的膜。这是由在组合物施用（涂刷）期间，金化合物的低溶解性所致，在烧制时，生成非均相组合物。估计在初始介质中，只溶解了约5%的金—硫醇盐。

对比实施例13—19

用类似于对比实施例12的方法，制备和使用组合物，用下列化合物代替其中的金化合物：

13. 金-5- 巯基-1- 甲基四唑
14. 金-2- 巯基-5- 硝基苯并咪唑
15. 金-4- 氨基苯硫酚
16. 金-4- 羟基苯硫酚
17. 金- 巯基乙酸
18. 金-2- 巯基丙酸
19. 金- 巯基-2,3- 羟基丙烷。

所得的薄膜都不满意。出于同样的原因，对比实施例13—15与对比实施例12中的组合物一样都不令人满意，结果生成无光泽和散粒的薄膜，经常有严重的凹痕。对比实施例16—19中的组合物，在制备和使用液体金化合物时，过早分解成金粉，生成非均相组合物。对比实施例16—19和它们的总类中的金化合物，在有机碱存在下本来就不稳定，这样，不能用于以水为介质的亮金薄膜的制备。

实施例10

混合下列成份，可制得水质液体金组合物，其树脂固体与金的比率是1:10:

	份数
聚纤维素树脂	9.1
(“Natrason 250GR” 英国Agualon 公司出品)	

N-(2- 巯基丙酰基) 甘氨酸金 (I) -	182
水	273
1,2-丙二醇	91
乳酸乙酯	182
三乙胺	45.5
$[Rh_2(醋酸根)_4]$	1
	783.6

可以看到, 组合物含有1.2%(重量) 的树脂。

所得的薄膜是光亮和连续的, 用水轻轻洗去留在薄膜上的少量无机沉淀物, 然后用棉纸试干。

实施例11

用实施例10的方法, 制备和使用组合物, 其中用金- 乙酰基半胱氨酸代替金化合物。得到相同的结果。

实施例12

水质液体金组合物含金-(Y-L-谷酰基-L- 半胱氨酰基- 甘氨酸), 因此叫做金- 谷胱甘肽, 混合下列组分制得:

	份数
聚乙烯吡咯烷酮	72
金- 谷胱甘肽	172
水	290
1,2-丙二醇	72
乳酸乙酯	91
三乙胺	68
$[Rh_2(醋酸根)_4]$	1
	766

得到的薄膜是光亮和连续的。

实 施 例 13

水质液体金组合物，其中含有金和钯以产生金属(灰色)烧制的外观效果，可混合以下组份制得：

	份数
聚乙烯吡咯烷酮	50
N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸金(I)	100
硫酸钯	15
水	150
1,2-丙二醇	50
乳酸乙酯	100
三乙胺	25
多硫化合物溶液	12.5
$[RhCl(OX)(NH_3)_4]$	1

503.5 OX = 草酸根；多硫

化合物溶液 = 15% 的多硫化铵水溶液(从英国BDH 公司购得)。所得的薄膜外观上看光亮和连续。

实 施 例 14

混合下列组份制得的水质液体金组合物适于快速和慢速加热周期：

	份数
聚乙烯吡咯烷酮	30
N(2-巯基丙酰基)甘氨酸金(I)	100
水	240
1,2-丙二醇	30
乳酸乙酯	125
正丁醇	5

三乙胺	25
多硫化物溶液	12.5
$[\text{RhCl}(\text{ox})(\text{NH}_3)_4]$	1
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4$	1.9
[Bi-柠檬酸根]	2.5
	572.9

OX = 草酸根; Bi - 柠檬酸铋从英国BDH 公司购得(和柠檬酸铋铵一样)。多硫化物溶液和实施例12中的一样。通过以下烧制工序可得到有反射性和连续的膜: 快速烧制: 40 分钟周期; 最高温度 = 805 °C; 2 分钟保温。

慢速烧制: 200 °C / 小时; 最高温度 = 750 °C; 10 分钟保温。

将相同的组合物涂刷到陶瓷器皿上, 用与对比实施例6 相同的烧制周期, 生成光亮和连续的薄膜。将相同的组合物涂刷到陶瓷器皿上, 烧制到最高温度900 °C; 40 分钟周期; 保温2 分钟, 生成光亮和连续的薄膜。

实 施 例 15

适合用于玻璃器皿的水质液体金组合物, 由混合以下组份制得:

	份数
聚甲基丙烯树脂	100
(“Versicolkl” 从英国Allied Colloids 公司购得)	
N-(2- 巯基丙酰基) 甘氨酸金(I)	200
水	380
1,3- 丙二醇	20
2- 丙醇	100
$[\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})]_2$	2
CrO_3	1

$\text{Me}_3\text{SiO Me}$	1
----------------------------	---

银-N-(2-巯基丙酰基) 甘氨酸	30
-------------------	----

734

将组合物涂刷到玻璃器皿上, 烧制到最高温度620 °C(总共烧制1 小时, 保温10 分钟。生成光亮和连续的薄膜。

实 施 例 16

适于墨水喷射印刷和含水量高的水质液体金组合物由混合以下成份制得:

	份数
聚乙烯吡咯烷酮	74
N-(2- 巯基丙酰基) 甘氨酸金(I)	59
水	314.4
丁酮	46
正丁醇	39
三乙胺	8
多硫化物溶液	10
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	1
[铋- 乳酸盐]	1.4
	614.4

实施例16 中的组合物含61% 的水。聚乙烯吡咯烷酮树脂分子量为10,000 道尔顿(daultons)。多硫化物溶液如实施例13 中的一样。用墨水喷射喷雾器, 将组合物喷射到平瓦上, 烧制成光亮和连续的金膜。

实 施 例 17

适于网板印刷的水质液体金组合物, 可混合以下成份制得:

	份数
聚纤维素树脂	45

N-(2- 巯基丙酰基) 甘氨酸金(I)	181
水	454
1,2-丙二醇	181
甘油	91
乳酸乙酯	45
$[\text{Rh}_2(\text{醋酸根})_4]$	1
$[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2]$	1.8
	999.8

组合物含有4.5%的固体树脂。将组合物通过目径为 $305\ \mu$ 的筛网印刷到釉瓦表面。烧制的薄膜是光亮和连续的。烧制后,留在薄膜表面的少量无机沉淀物可用水清洗去,然后用棉纸试干,生成光亮和连续的薄膜。

实 施 例 18

水质液体金组合物中含有金粉以产生抛光效果,适用于网板印刷,可混合下列成份制得:

	份数
聚纤维素树脂	62
金粉	400
N-(2- 巯基丙酰基) 甘氨酸金(I)	250
水	1000
1,2-丙二醇	250
乳酸乙酯	62
甘油	125
三乙胺	62
$[\text{Rh}_2(\text{醋酸根})_4]$	1
	2212

组合物用类似于实施例17的方法施用。所得的薄膜经摩擦后产生无光金效果。

实 施 例 19

实施例19的组合物按所述的相同方法，可制得刷光的抛光金，只是将聚纤维素树脂的浓度降至25份。

实 施 例 20

和实施例1的方法类似，可制得金-N-(3-巯基丙酰基)甘氨酸，根据金计算，收率超过80%。

元素分析：理论值：C, 16.8 N, 3.9

测定值：C, 16.35 N, 3.55%