(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 32 065 T2** 2004.08.26

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 719 747 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 32 065.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 250 315.9**
(96) Europäischer Anmeldetag: **27.12.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.07.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **05.11.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.08.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C04B 41/90**

(30) Unionspriorität:
33912294 27.12.1994 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, GB

(73) Patentinhaber:
Noritake Co., Ltd., Nagoya, Aichi, JP

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(72) Erfinder:
Yokoyama, Ryuta, 3-chome, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP; Sano, Masato, 3-chome, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP

(54) Bezeichnung: **Formteile mit dekorativer Oberfläche mit Edelmetall die durch elektromagnetische Wellen nicht beschädigt werden, Verfahren zu ihrer Herstellung und flüssiges Goldpräparat für Isolierung als Aufglasdekoration**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft einen oberflächenverzierten Artikel (Gegenstand), der auf seiner Oberfläche ein goldenes oder silbernes Edelmetallverzierungsmaterial aufweist, das nicht beschädigt wird, wenn es elektromagnetischen Wellen mit hoher Frequenz ausgesetzt wird, die von einem Mikrowellengerät abgestrahlt werden, sowie ein Verfahren zur Herstellung des oberflächenverzierten Artikels. Die Erfindung betrifft auch ein flüssiges Gold für Überzugsdekoration, das dafür verwendet wird.

Stand der Technik

[0002] Nachfolgend werden zuerst kurz Erörterungen des Standes der Technik dargestellt.
[0003] Zu den Keramikartikeln, wie Porzellan, Chinawaren, irdenen Waren oder Tonwaren (hier nachfolgend zusammengefasst als "Keramikwaren" bezeichnet); Glaswaren oder Emaillewaren gehören auch solche Artikel mit schönen goldenen oder silbernen Verzierungsmaterialien auf ihrer Oberfläche, um einen eleganten oder beeindruckenden Eindruck zu hinterlassen.
[0004] Die konventionellen durch Edelmetall oberflächenverzierten Artikel werden durch Beschichten der Artikeloberfläche mit flüssigem Gold, das organische Verbindungen von Edelmetall enthält, die durch Goldharzbalsamsulfid repräsentiert werden, durch Bürsten, Sprühen oder mithilfe von Druckpapier usw. und nachfolgendes Einbrennen des Artikels zur Adhäsion hergestellt.
[0005] Wenn die so hergestellten oberflächenverzierten Artikel jedoch in einem Mikrowellengerät erhitzt werden, werden auf der Oberfläche des Edelmetall-Verzierungsmaterials Funken erzeugt, wodurch das Verzierungsmaterial durch Rissbildung oder Abblättern möglicherweise beschädigt wird.
[0006] Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Edelmetallverbindung des Edelmetallverzierungsmaterials elektrisch leitfähig ist.
[0007] In der Datenbank von Chemical Abstracts, Zugriffnummer 89: 116697z, werden Keramik- oder Emailleprodukte offenbart, die mit einem edelmetallhaltigen Überzug verziert, mit einer Sinterschicht beschichtet und gebrannt worden sind. Der Überzug enthält Au (10%), Ag, Cr, Rh, Bi, S, Balsamharz, Terpen, Nitrobenzol, Rosmarinöl und Nelkenöl. Die Pb-freie Sinterschicht enthält K_2O, Na_2O, CaO, Al_2O_3, B_2O_3.
[0008] JP-A-56 096 748 offenbart einen Keramikartikel, der mit einer Farbzusammensetzung und einer Edelmetallzusammensetzung beschichtet ist. Die Goldfarbenkomponenten zur Verwendung als "Aufglasurdekor" umfassen (bezogen auf das Gewicht) 66 bis 85 Au, 5 bis 9% Bi, 2 bis 9% In, 6 bis 9% Si und 2 bis 9 Ba. Dies ist keine Doppelschichtstruktur.
[0009] JP-A-60 48 779 offenbart auch eine Einschichtstruktur, indem ein flüssiges Gold zum Zweck des Aufglasurdekorierens beschrieben wird. Das Gold wird auf die zu beschichtende Vorrichtung aufgetragen, und die Vorrichtung wird gebrannt.
[0010] DE-C-35 24 912 offenbart eine Doppelschichtstruktur, offenbart jedoch nicht die Verwendung einer elektrisch isolierenden Edelmetallschicht in einem Verzierungsmaterial mit einer Doppelschichtstruktur.
[0011] Daher werden momentan elektrisch nicht leitfähige Edelmetallverzierungsmaterialien untersucht, die bei Gebrauch in einem Mikrowellengerät nicht zu Schäden führen.
[0012] In den japanischen Patentveröffentlichungen Kokai JP-A-55-51776 (1980) und JP-A-55-56079 (1980) sind zusammen mit den Goldkomponenten Sintermaterialien vorhanden, die bleifrei sind oder nur eine geringe Menge Blei enthalten. Es wird dort angegeben, dass die entsprechenden Edelmetallpartikel durch in der Zusammensetzungen enthaltene Sintermaterialien umhüllt werden und durch Verschmelzen der Sintermaterialien, das durch Brennen bewirkt wird, ein glasartiger Zustand erreicht wird, wodurch hervorragende Abriebfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit zusätzlich zu Beständigkeit gegen Elektrizität gewährleistet sind.
[0013] Andererseits werden in den japanischen Patentveröffentlichungen Kokoku JP-B-36558 (1990) und JP-B-5-13113 (1993) ein flüssiges Gold oder Pastengold für Überzugsdekoration offenbart, das organische Verbindungen von Wismut, Indium und Silicium enthält. Es wird hier angegeben, dass das Edelmetallverzierungsmaterial, das heißt Goldlegierung, das durch Verwenden des Edelmetalls für die Überzugsdekoration hergestellt wird, durch die obige Zusammensetzung elektrisch nicht leitfähig wird.
[0014] Zusätzlich ist in der japanischen Patentveröffentlichung Kokai JP-A-48779 (1994) Barium zusätzlich zu den oben genannten Komponenten, um die Goldlegierung elektrisch nicht leitfähig zu machen, enthalten, um die Gold- oder Silberfarbe entwickelnden Charakteristika zu verbessern.
[0015] Die oben beschriebenen konventionellen Keramikartikel, wie Keramikwaren, Glaswaren oder Emaillewaren, die mit einem goldenen oder silbrigen Edelmetallverzierungsmaterial zur Verwendung in einem Mikrowellengerät beschichtet sind, werden jedoch isolierend gemacht, indem dem Edelmetall für die Überzugsde-

koration isolierende anorganische Komponenten in Form von organischen Verbindungen oder Sintermaterialien zugesetzt werden, um die Funkenbildung zu verhindern, selbst wenn die Artikel in dem Mikrowellengerät verwendet werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER OFFENBARUNG

[0016] Gemäß den intensiven Untersuchungen durch die Erfinder der vorliegenden Erfindung sind im Stand der Technik jedoch die folgenden Probleme aufgetreten. Das Edelmetallverzierungsmaterial in den oberflächenverzierten Keramikartikeln hat nämlich eine Edelmetallfilm-Einzelstruktur und wird elektrisch leitfähig, nachdem seine Oberfläche mit z. B. Polierpapier poliert worden ist, und wird lokal erhitzt und durch Temperaturschock beschädigt, wenn es danach in ein Mikrowellengerät gestellt wird. Wenn andererseits die Keramikartikel in eine siedende alkalische Lösung getaucht werden, werden isolierende Komponenten in dem Edelmetallfilm in der Alkalilösung gelöst, was zu Verlust der isolierenden Eigenschaften führt. Wenn die Artikel nachfolgend in einem Mikrowellengerät verwendet werden, wird Funkenbildung hervorgerufen.

[0017] In anderen Worten gehen die Isoliereigenschaften des Edelmetallfilms verloren, wenn die oberflächenverzierten Artikel wiederholt mit einer harten Bürste (Topfreiniger) oder Poliermitteln oder automatischen Reinigungsgeräten mit stark alkalischem Detergens gereinigt werden, so dass Funkenbildung oder Zerstörung des Verzierungsmaterials auftritt, wenn der Artikel in einem Mikrowellengerät verwendet wird.

[0018] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen durch Edelmetall oberflächenverzierten (Keramik)-Artikel mit darauf gebildetem, elektrisch isolierenden Edelmetallverzierungsmaterial sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben zu liefern, bei dem die elektrischen Isolationseigenschaften des Artikels durch Eintauchen in alkalische Lösung oder durch mechanische Schäden nicht zerstört werden, das heißt, wobei die elektrisch isolierenden Eigenschaften des Edelmetallverzierungsmaterials trotz längerer Verwendung des oberflächenverzierten Artikels erhalten bleiben können.

[0019] Es ist daher ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein flüssiges Gold für Überzugsdekoration zur Verzierung mit Gold- oder Silberverzierung zu liefern, das zweckmäßig in dem obigen Produktionsverfahren für den oberflächenverzierten Artikel zur Bildung eines elektrisch isolierenden Edelmetallfilms verwendet wird, der eine schöne Färbung zeigt.

[0020] Weitere Ziele werden aus der gesamten Offenbarung offensichtlich.

[0021] Als Ergebnis unserer intensiven Forschungen haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung herausgefunden, dass durch Bildung einer bleifreien Sinterschicht oder einer bleihaltigen Sinterschicht auf dem elektrisch isolierenden Edelmetallfilm mit dem goldenen oder silbernen Farbton zur Herstellung eines Edelmetallverzierungsmaterials mechanische oder chemische Beständigkeit zur Verwendung in dem Mikrowellengerät gezeigt wird. Diese Feststellung hat zur Fertigstellung der vorliegenden Erfindung geführt.

[0022] In einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung einen mit einem Edelmetall verzierten Gegenstand, der ein auf die Oberfläche des Gegenstandes aufgebrachtes Verzierungsmaterial mit Edelmetallfarbe umfasst, das eine Doppelschichtstruktur aufweist, die eine elektrisch isolierende Edelmetallfilmschicht mit goldenem Farbton umfasst und Goldkomponenten enthält, die 60 bis 90 Gew.-% Au, 3 bis 15 Gew.-% Si, 2 bis 11 Gew.-% In und 2 bis 14 Gew.-% Ca umfassen, wobei die Gesamtmenge der Komponenten in der elektrisch isolierenden Edelmetallfilmschicht 100 Gew.-% beträgt, sowie eine gesinterte Schicht (erster Aspekt), die über der isolierenden Edelmetallfilmschicht aufgebracht ist.

[0023] Gemäß einem zweiten Aspekt werden Verfahren zur Herstellung des oberflächenverzierten Artikels bereitgestellt.

(A) Der oberflächenverzierte Artikel wird nach einem Verfahren hergestellt, bei dem

(a) ein dekoratives Zeichen (Muster) auf der Oberfläche des Keramikartikels unter Verwendung eines isolierenden flüssigen Edelmetalls (Zusammensetzung) für isolierende Überzugsdekorationen aufgebracht wird, und der ein Dekorationszeichen aufweisende Artikel gesintert wird, und

(b) eine Sinterschicht auf der Oberfläche des Dekorationszeichens gebildet wird und der das Dekorationszeichen und die Sinterschicht umfassende Artikel gesintert wird. Dies ist das sogenannte zweistufige Brennverfahren (zweiter Aspekt-A).

(B) Alternativ wird der oberflächenverzierte Artikel nach einem Verfahren hergestellt, bei dem

(a) ein dekoratives Zeichen auf der Oberfläche des Keramikartikels unter Verwendung eines isolierenden flüssigen Edelmetalls (Zusammensetzung) für isolierende Überzugsdekorationen aufgebracht wird,

(b) eine Sinterschicht auf die Oberfläche des dekorativen Zeichens gebildet wird, und

(c) der das dekorative Zeichen und die Sinterschicht umfassende Artikel gesintert wird. Dies ist das sogenannte einstufige Brennverfahren (2. Aspekt-B).

[0024] In dem erfindungsgemäßen oberflächenverzierten Artikel und dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren dafür beträgt die Dicke der Sinterschicht vorzugsweise nicht mehr als 50 μm und mindestens 0,1 μm.

[0025] Die Sinterschicht hat vorzugsweise eine Zusammensetzung, die aus 0 bis 9 Gew.-% Na_2O, 0 bis 10,5

Gew.-% K_2O, 0 bis 10,5 Gew.-% Li_2O, 0 bis 9 Gew.-% CaO, 0 bis 3 Gew.-% MgO, 10 bis 18 Gew.-% Al_2O_3, 8 bis 20 Gew.-% B_2O_3, 54 bis 62 Gew.-% SiO_2, 0 bis 2 Gew.-% ZrO_2 und 0 bis 3 Gew.-% P_2O_5 zusammengesetzt ist, mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen von Na_2O, K_2O und CaO nicht weniger als 6 Gew.-% beträgt und die Summe der Gesamtmengen 100 Gew.-% beträgt. Die Sinterschicht kann auch aus nicht mehr als 20 Gewichtsteilen PbO auf 100 Gewichtsteile der Sinterzusammensetzung zusammengesetzt sein.

[0026] In einem dritten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von flüssigem Gold für isolierende Überzugsdekoration, das zweckmäßig zur Herstellung des oberflächenverzierten Artikels verwendet werden kann, indem das flüssige Gold für die isolierende Überzugsdekoration für goldene Verzierung verwendet wird, die nach Brennen einen goldenen Farbton verleiht, wobei das flüssige Gold im Wesentlichen aus Goldkomponenten mit einer Metallzusammensetzung, die 60 bis 90 Gew.-% Au, 3 bis 15 Gew.-% Si, 2 bis 11 Gew.-% In und 2 bis 14 Gew.-% Ca enthält, wobei die Gesamtmenge 100 Gew.-% beträgt, sowie einer aufschlämmungsbildenden Flüssigkeit zusammengesetzt ist (3. Aspekt-A).

[0027] Das flüssige. Gold für die isolierende Überzugsdekoration enthält ferner vorzugsweise mindestens eines der Metalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 0,1 bis 2 Gewichtsteilen Rh und 1 bis 10 Gewichtsteilen Bi auf 100 Gewichtsteile der Goldkomponenten.

[0028] Die vorliegende Erfindung liefert auch ein flüssiges Gold für isolierende Überzugsdekoration, die nach Brennen eine silberne Farbe verleiht. In dieser Hinsicht enthält das flüssige Gold ferner als Silberkomponenten in dem flüssigen Gold für die Überzugsdekoration 0,5 bis 5 Gew.-Teile insgesamt von mindestens einem Metall ausgewählt aus Ag, Pt und Pd als Silberkomponente auf Basis von 100 Gew.-Teilen der Goldkomponenten (3. Aspekt-B).

[0029] Der isolierende Edelmetallfilm, der durch Verwendung des flüssigen Goldes für isolierende Überzugsdekoration gebildet wird, kann besonders erwünscht für die untere Schicht des edelmetallfarbenen Doppelschichtdekorationsmaterial für den erfindungsgemäßen oberflächenverzierten Artikel verwendet werden.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0030] Nachfolgend werden die bevorzugten Ausführungsformen zusammen mit Funktionen und verdienstvollen Auswirkungen näher erläutert.

[0031] Es sei darauf hingewiesen, dass jeder hier angegebene Zahlenbereich alle und beliebige Zwischenwerte wiedergibt und nicht auf die unteren und oberen Grenzwerte beschränkt ist.

[0032] Bei dem konventionellen Edelmetallverzierungsmaterial, das aus nur einer Schicht Edelmetall gebildet ist, die durch Edelmetall für isolierende Überzugsdekoration gebildet wird, entwickelt sich elektrische Leitfähigkeit häufig durch Schleifen mit Schleifpapier oder Eintauchen in siedende Alkalilösung. Wenn das Dekorationsmaterial für einen längeren Zeitraum verwendet wird, wird es daher wahrscheinlich in einem Maße elektrisch leitfähig, so dass es wahrscheinlich in einem Mikrowellengerät zu Funkenbildung führt. Selbst wenn keine Funkenbildung hervorgerufen wird, neigt das Verzierungsmaterial, das so elektrisch leitfähig gemacht worden ist, zur lokalen Erhitzung und Zerstörung.

[0033] Gemäß dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren und den nach dem Herstellungsverfahren hergestellten oberflächenverzierten Artikeln hat das Edelmetallverzierungsmaterial eine Doppelstruktur aus dem isolierenden Edelmetallfilm und der Sinterschicht, wodurch dem Dekorationsmaterial mechanische und chemische Stabilität verliehen wird, ohne den Farbton des Edelmetallfilms der unteren Schicht zu beeinträchtigen.

[0034] Es ist unverzichtbar, dass die das erfindungsgemäße Edelmetallverzierungsmaterial bildende Sinterschicht den Farbton der darunter befindlichen Edelmetallfilmschicht erhält (nicht nachteilig beeinflusst), so dass Transparenz eine wesentliche Anforderung ist. Zum Schutz der Edelmetallfilmschicht muss die Sinterschicht beständig gegen mechanischen Abrieb oder gegen Chemikalien sein, wie siedende Alkalilösungen. In diesem Sinne muss die Sinterschicht eine gleichförmige und dichte Schicht sein.

[0035] Zusätzlich zu der Bildung einer Sinterschicht muss sie bei einer Temperatur gebrannt werden, die nicht über der Schmelz- oder Erweichungstemperatur des Substratkörpers (des zu verzierenden Körpers) des Keramikartikels oder der Glasur liegt. Es ist somit erforderlich, die Zusammensetzung der Sinterlösung so herzustellen, dass ihre Erweichungstemperatur in der Größenordnung von 450 bis 600°C für Glas, in der Größenordnung von 700 bis 900°C für Keramikwaren und in der Größenordnung von 750 bis 850°C für Emaillewaren liegt.

[0036] Zur Verhinderung des Auftretens von Defekten wie Haarrissen (Mikrorissen) usw. ist es zudem wesentlich, dass die Zusammensetzung des Sintermaterials mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten nahe demjenigen des zu verzierenden Körpers gewählt wird. Zusätzlich zu dem Wärmeausdehnungskoeffizienten müssen auch Elastizität und Zugfestigkeit der Sinterschicht berücksichtigt werden, um dieses Ziel zu erreichen.

[0037] In Anbetracht des Gesagten hat die erfindungsgemäße Sinterschicht eine Zusammensetzung, die vorwiegend aus glasbildenden Oxiden zusammengesetzt ist, wie SiO_2, B_2O_3 und Al_2O_3, und gelegentlich Alkalimetallverbindungen und Erdalkalimetallverbindungen enthält. Falls PbO zugesetzt wird, wird die Edelmetall-

farbe erhalten, die in Glanz, Farbton und Lichtdurchlässigkeit hervorragend ist.

[0038] Das erfindungsgemäße Edelmetallverzierungsmaterial würde elektrisch leitfähig werden, wenn die Edelmetallfilmschicht elektrisch leitfähig wäre und die Sinterschicht eine verringerte Dicke hätte. Falls die Sinterschicht eine Dicke hat, die die Stromleitung inhibiert, kann die Sinterschicht der hohen elektrischen Spannung nicht widerstehen, so dass sich wahrscheinlich Löcher bilden würden und die elektrisch leitfähige Edelmetallfilmschicht wahrscheinlich durch Funkenbildung beschädigt würde. Wenn im Unterschied dazu die Sinterschicht dicker gemacht würde, so dass die Stromleitung vollständig fehlt, ginge der Farbton der Edelmetallfilmschicht verloren. Die darunter liegende Edelmetallfilmschicht muss daher elektrisch isolierende Eigenschaften zeigen.

[0039] Wenn die Sinterschicht auf der goldenen oder silbernen Isolierschicht gebildet wird, sich jedoch ein Loch in der Sinterschicht befindet, entwickeln sich wahrscheinlich bei Belastung, wie Eintauchen in die alkalische Lösung, elektrisch leitfähige Eigenschaften, wodurch das Risiko der Funkenbildung gegeben ist. Es ist daher erforderlich, die Oberfläche der isolierenden Edelmetallfilmschicht vollständig zu bedecken.

[0040] Aus einem ähnlichen Grund hat die Sinterschicht wünschenswerterweise eine bestimmte Dicke. Falls jedoch die Sinterschicht zu dick wird, wird der richtige Farbton des darunter liegenden Edelmetallfilms beeinträchtigt. Die Dicke der erfindungsgemäßen Sinterschicht beträgt somit vorzugsweise mindestens 0,1 μm und nicht mehr als 50 μm und insbesondere nicht weniger als 10 μm und nicht mehr als 35 μm.

[0041] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen oberflächenverzierten Artikels wird das Edelmetall für die Überzugsdekoration, wie im Allgemeinen schwarzes flüssiges Gold oder Pastengold für Überzugsdekoration, durch z. B. Bürsten, Sprühen oder mithilfe von Druckpapier auf die Oberfläche eines Keramikartikels aufgebracht, wie Glas, Keramikwaren oder Emaillewaren, und bei 500 bis 900°C gebrannt, um den Edelmetallfilm zu bilden.

[0042] Die Sinterschicht wird dann durch Bürsten einer Sinterlösung auf die gesamte Oberfläche des Edelmetallfilms als Beschichtung aufgebracht. Alternativ wird die Sinterlösung in Form einer Paste direkt durch Drucken oder mithilfe von Druckpapier zur Bildung der Sinterschicht aufgetragen. Das Brennen (Einbrennen) wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 500 bis 900°C durchgeführt.

[0043] Falls Mängel wie Löcher durch das Brennen in der Edelmetallfilmschicht oder der Sinterschicht erzeugt werden, kann das Edelmetall oder die Sinterlösung zur Isolierung der Überzugsdekoration unter Verwendung desselben Beschichtungsverfahrens wie zuvor beschrieben zur Reparatur des defekten Bereichs auf den defekten Bereich aufgetragen werden.

[0044] Alternativ können die folgenden Stufen verwendet werden. Die Beschichtung des Edelmetalls für die Überzugsdekoration kann getrocknet werden und nachfolgend eine Sinterschicht gebildet werden, wonach die beiden Schichten zusammen gebrannt werden können. In diesem Fall sollte darauf geachtet werden, dass die organischen Verbindungen der jeweiligen Komponenten, die die Edelmetallfilmschicht bilden, vollständig abgebrannt sind, bevor die Brenntemperatur die Temperatur erreicht, bei der die Sinterschicht dicht wird. Es ist hier erforderlich, organische Verbindung mit einer niedrigen Zersetzungsendtemperatur zu verwenden oder die Erweichungstemperatur des Sintermaterials zu erhöhen.

[0045] Bei der Sinterschicht des Edelmetallverzierungsmaterials ist die folgende Zusammensetzung bevorzugt, d. h. eine Zusammensetzung, die aus 0 bis 9 Gew.-% Na_2O, 0 bis 10, 5 Gew.-% K_2O, 0 bis 10, 5 Gew.-% Li_2O, 0 bis 9 Gew.-% CaO, 0 bis 3 Gew.-% MgO, 10 bis 18 Gew.-% (ferner 5 bis 18 Gew.-%) Al_2O_3, 8 bis 20 Gew.-% B_2O_3, 54 bis 62 Gew.-% SiO_2, 0 bis 2 Gew.-% ZrO_2 und 0 bis 3 Gew.-% P_2O_5 zusammengesetzt ist, mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen an Na_2O, K_2O und CaO nicht weniger als 6 Gew.-% beträgt und die Summe der Gesamtmengen 100 Gew.-% beträgt, um Farbbeständigkeit zu liefern und die Färbung der unteren Edelmetallfilmschicht nicht zu beeinträchtigen. Der Zusammensetzung können auch 0 bis 20 Gew.-% PbO zugefügt werden.

[0046] Das erfindungsgemäße isolierende Edelmetallverzierungsmaterial der Doppelstruktur mit der oben beschriebenen Sinterschicht ist besonders gut in den Farbentwicklungseigenschaften (Färbungseigenschaften) der goldenen und silbernen Edelmetallfarbe.

[0047] Die Komponenten Li_2O, MgO, ZrO_2 und P_2O_5 können innerhalb des obigen Bereichs erhöht oder herabgesetzt werden, um gegebenenfalls die Farbe des Verzierungsmaterials von glänzend bis matt einzustellen. Wenn die Menge dieser Komponenten gering ist, ist beispielsweise die Farbe glänzend, während die Farbe matt wird, falls die Menge größer ist. Falls der Bereich der erfindungsgemäßen Zusammensetzung andererseits überschritten wird, wird wahrscheinlich der Farbton beeinträchtigt, der der unteren Edelmetallfilmschicht zu eigen ist.

[0048] Falls die Summe der Mengen der Komponenten Na_2O, K_2O und CaO unter 6 Gew.-% liegt, hat das Sintermaterial eine schlechte Schmelzbarkeit und schlechte Färbung. Falls die Summe den obigen Bereich überschreitet, wird die Färbung aufgrund der verbesserten Transparenz des Glases verbessert. Die Sinterschicht wird jedoch weniger widerstandsfähig gegenüber Temperaturschocks in dem Mikrowellengerät, so dass Risse entstehen.

[0049] Falls die Mengen an Al_2O_3 und SiO_2 unter den oben genannten erfindungsgemäßen Bereichen liegen,

verringert sich die chemische Beständigkeit. Falls diese Mengen im Gegensatz dazu über den erfindungsgemäßen Bereichen liegen, werden Schmelzbarkeit und Färbung verschlechtert. Wird PbO in einer Menge zugefügt, die über dem erfindungsgemäßen Bereich liegt, verschlechtert sich die Färbung.

[0050] Die erfindungsgemäße Sinterschicht mit den erwünschten Charakteristika kann hergestellt werden, indem die Zusammensetzung innerhalb des oben genannten Bereichs hergestellt wird. Tabelle 1 zeigt illustrierende Beispiele der Zusammensetzung.

[0051] Unter Bezugnahme auf Tabelle 1 am Ende stehen H, S und Soda für die folgenden:

H = Hartglasur (im Handel "Noritake China")

S = Weichglasur (Im Handel "Noritake Bone China")

Soda = Natronglas (handelsübliches Flachglas).

[0052] PbO hat als Niedrigtemperaturflussmittel beispielsweise die Eigenschaften, den Fließpunkt des Sintermaterials herabzusetzen. Das PbO enthaltende Sintermaterial kann somit bei einer niedrigeren Temperatur gebrannt werden und ist somit zum Verzieren von Keramikartikeln geeignet, die nicht bei höheren Temperaturen gebrannt werden können, wie Natronglas.

[0053] Es ist auch wichtig, die Zusammensetzung so zu wählen, dass ihr Wärmeausdehnungskoeffizient näher am demjenigen des zu verzierenden Körpers liegt, damit Defekte wie Mikrorisse nicht auftreten. Im Allgemeinen sind es MgO oder B_2O_3, usw., die den Wärmekoeffizienten herabsetzen. Wenn andererseits die Menge der Alkalimetalloxide erhöht wird, erhöht sich der Wärmeausdehnungskoeffizient. Wenn jedoch eine wesentliche Sodamenge durch Kalium oder Lithium ersetzt wird, wird der Wärmeausdehnungskoeffizient herabgesetzt. Die Sinterschicht mit den gewünschten Elastizitäts- und Zugfestigkeitscharakteristika im obigen Bereich ist in ähnlicher Weise kommerziell erhältlich.

[0054] Als Edelmetalle für die isolierenden Überzugsdekoration, die in dem Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen oberflächenverzierten Artikels verwendet werden, lassen sich diejenigen verwenden, die üblicherweise verwendet werden, mit der Bedingung, dass die hergestellte Edelmetallfilmschicht elektrisch isolierende Eigenschaften zeigt.

[0055] Zur Bildung des Edelmetallverzierungsmaterials mit einem besonders hellgoldenen Farbton ist die folgende Metallzusammensetzung für die Goldkomponente bevorzugt, die die Edelmetallfilmschicht stellt.

[0056] Das bedeutet, dass eine isolierende Edelmetallfilmschicht mit einer Zusammensetzung der Goldkomponenten bevorzugt ist, die aus 60 bis 90 Gew.-% Au, 3 bis 15 Gew.-% Si, 2 bis 11 Gew.-% In und 2 bis 14 Gew.-% Ca zusammengesetzt ist, wobei die Summe der Mengen der Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

[0057] In Bezug auf die Zusammensetzung der Goldkomponenten ist Au eine pigmentartige Komponente zur Färbung in Gold. Falls die Menge an Au weniger als 60 Gew.-% beträgt, wird die Goldfärbung unzureichend. Falls sie 90 Gew.-% übersteigt, wird in unerwünschter Weise elektrische Leitfähigkeit in der Edelmetallfilmschicht induziert.

[0058] Si, In und Ca sind Komponenten, um die Edelmetallfilmschicht elektrisch nicht leitfähig zu machen. Je größer die Mengen an Ca, In und Si sind, um so besser elektrisch leitfähig wird die Edelmetallfilmschicht. Die Mengen dieser Elemente wie oben angegeben sind erforderlich, um die Färbeeigenschaft nicht aufs Spiel zu setzen. Falls die Menge der goldfarbenen Komponente jedoch innerhalb des Bereichs der Zusammensetzung für die erfindungsgemäße Goldkomponente liegt, zeigt die gebildete Edelmetallfilmschicht ausreichende Isoliereigenschaften. Wenn sie somit hochfrequenten elektromagnetischen Wellen ausgesetzt wird, die das Mikrowellengerät abstrahlt, wird die Edelmetallfilmschicht und somit das Edelmetallverzierungsmaterial der erfindungsgemäßen Doppelschichtstruktur nicht beschädigt.

[0059] Der Grund für die Verwendung der obigen Zahlenwerte für die elektrisch nicht leitfähigen Komponenten in den Goldkomponenten der erfindungsgemäßen Edelmetallfilmschicht wird erläutert. Falls Si weniger als 3 Gew.-% beträgt, wird die Edelmetallfilmschicht elektrisch leitfähig, falls es jedoch 15 Gew.-% übersteigt, wird die Goldfärbung unzureichend. Falls In weniger als 2 Gew.-% beträgt, wird das Verzierungsmaterial elektrisch leitfähig, während sich die Goldfärbung verschlechtert. Falls In 11 Gew.-% übersteigt, verschlechtert sich die Goldfärbung. Falls die Menge an Ca unter 2 Gew.-% liegt, verschlechtert sich die Goldfärbung. Falls den Komponenten der Edelmetallfilmschicht mit der Doppelschichtstruktur des Edelmetallverzierungsmaterials kein Ca zugesetzt wird, hat das Verzierungsmaterial eine dunkle (oder gräuliche) Farbe und damit ist die Färbung minderwertig. Falls jedoch die Menge an Ca 14 Gew.-% übersteigt, wird beispielsweise Rissbildung hervorgerufen, so dass keine glatte Edelmetallfilmschicht erzeugt werden kann.

[0060] Bei dem isolierenden Edelmetallfilm können ferner Rh und Bi zu den goldfarbenen Komponenten gegeben werden. Die Zugabe von Rh führt zu einer verbesserten Filmfestigkeit bei 750°C oder höher. Die Zugabe von Bi ergibt ein Verzierungsmaterial mit einem hellgoldenen Farbton und eine verbesserte Bindungsfestigkeit in Bezug auf das Basismaterial, wie Keramikwaren, Emaillewaren, usw. Es ist bevorzugt, 0,1 bis 2 Gewichtsteile Rh zu 100 Gewichtsteilen der Goldkomponenten zu geben, während es bevorzugt ist, 1 bis 10 Gewichtsteile Bi zu 100 Gewichtsteilen der Goldkomponenten zu geben.

[0061] Zur Bildung des Edelmetallverzierungsmaterials mit besonders hellem Silberfarbton hat die Edelmetallfilmschicht vorzugsweise in ähnlicher Weise eine solche Zusammensetzung, in der mindestens eine Silber-

komponente ausgewählt aus Ag, Pt und Pd in einer definierten Menge zu den oben genannten Goldkomponenten gegeben wird. Die Zugabemenge der Silberkomponenten beträgt 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile der Goldkomponenten. Falls die Menge der Silberkomponenten weniger als 0,5 Gewichtsteile beträgt oder 5,0 Gewichtsteile übersteigt, hat der Edelmetallfilm eine minderwertige Silberfärbung.

[0062] Es ist in der Edelmetallfilmschicht mit Silberfarbton in ähnlicher Weise bevorzugt, Rh und Bi ferner mit dem gleichen Ziel wie in der Edelmetallfilmschicht mit dem Goldfarbton zuzufügen. Die zugegebene Menge an Rh ist vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile der Goldkomponente, während die zugegebene Menge Bi vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile der Goldkomponente beträgt.

[0063] In dem Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen oberflächenverzierten Artikels kann eine Edelmetallfilmschicht mit hervorragenden Isolier- und Färbungseigenschaften durch selektive Aufbringung des flüssigen Golds für Überzugsdekoration mit der obigen Metallzusammensetzung auf das Edelmetall für Überzugsdekoration erreicht werden. Im Unterschied dazu hat der oberflächenverzierte Artikel, der durch Verwenden der Edelmetallfilmschicht mit der obigen Metallzusammensetzung erhalten wird, besonders gute Färbungseigenschaften.

[0064] Als Metallkomponente, die dem flüssigen Gold für erfindungsgemäße isolierende Überzugsdekoration zugefügt wird, wird beispielsweise eine organische Goldverbindung als Au-Komponente verwendet. Als organische Goldverbindung wird beispielsweise Goldharzbalsamsulfid, Goldmerkaptid oder dergleichen verwendet. Als Si-, In- und Ca-Komponenten werden Metallpulver, organische Verbindungen oder anorganische Verbindungen der Komponenten verwendet. Als organische Verbindungen der jeweiligen Komponenten werden vorzugsweise Harzsäuresalze der jeweiligen Komponenten verwendet. Beispielhaft für diese Harzsäuresalze sind Siliciumharzsäuresalze, Indiumharzsäuresalze oder Calciumharzsäuresalze.

[0065] Als weitere Metallkomponenten, die den Goldkomponenten zugefügt werden, nämlich Rh und Bi, können diese vorzugsweise als Lösungen von Rhodiumharzsäuresalzen oder Wismutharzsäuresalze zugefügt werden.

[0066] Bei Ag, Pt und Pd, die als Silberkomponenten zugefügt werden, werden vorzugsweise organische Verbindungen der jeweiligen Komponenten verwendet. Beispielhaft für die organischen Verbindungen der jeweiligen Komponenten sind z. B. die Harzsäuresalze der jeweiligen Metalle, das heißt Silberharzsäuresalze, Platinharzsäuresalze oder Palladiumharzsäuresalze.

[0067] Die Edelmetallfilmschicht muss zudem bei einer Temperatur gebrannt werden, die nicht über der Schmelztemperatur und Erweichungstemperatur der Glasur oder des Substratmaterials der Keramikartikel als zu verzierendem Körper liegt. Wenn daher der zu dekorierende Körper ein Material ist, das bei niedrigerer Temperatur gebrannt wird, wie Natronglas, ist es erforderlich, eine organische Verbindung der jeweiligen Metallkomponenten mit einer Zersetzungsendtemperatur zu wählen, die unter der Erweichungsschmelztemperatur des zu verzierenden Körpers liegt, wie Merkaptide.

[0068] Das flüssige Gold für Überzugsdekoration für Gold- und Silberverzierung ist aus den Goldkomponenten, Silberkomponenten nach Bedarf und aufschlämmungsbildender Flüssigkeit zusammengesetzt. Die aufschlämmungsbildende Flüssigkeit kann jede von denen sein, die üblicherweise verwendet werden, und ist vorwiegend aus Harzlösung und Lösungsmittel zusammengesetzt.

[0069] Die Komponenten des flüssigen Golds für erfindungsgemäße isolierende Überzugsdekoration, die von den Metallkomponenten verschieden sind, können ähnlich denjenigen sein, die in der konventionellen Technik verwendet werden, solange die Metallkomponenten innerhalb des oben genannten erfindungsgemäßen Bereichs liegen. Am häufigsten werden Harzbalsam und Terpentinöl gewählt und vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von ungefähr 60 : 40 gemischt.

[0070] Die Zugabemenge der aufschlämmungsbildenden Lösung, die sich mit dem Beschichtungsverfahrens des flüssigen Golds ändert, kann bis zu etwa 10 bis 40 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Golds. Falls zum Beschichten Bürsten verwendet wird, können etwa 15 bis 35 Gew.-% der aufschlämmungsbildenden Lösung zu dem Gesamtgewicht des flüssigen Golds gegeben werden, um die Lösung zu erhalten, die eine zur Bearbeitbarkeit erwünschte Viskosität hat.

[0071] Es ist in Bezug auf den Goldgehalt in Gewichtsprozent in dem flüssigen Gold für isolierende Überzugsdekoration erwünscht, die aufschlämmungsbildende Lösung in Mengen von etwa 25 bis 35 Gew.-%, 20 bis 25 Gew.-% und 15 bis 20 Gew.-% bei Goldmengen von etwa 5 bis 8 Gew.-%, 8 bis 11 Gew.-% beziehungsweise etwa 11 bis 13 Gew.-% der Goldmengen zuzugeben.

BEISPIELE

[0072] Die vorliegende Erfindung wird unter Bezugnahme auf die Beispiele näher erläutert, die nur veranschaulichend sein sollen und die Erfindung nicht einschränken sollen. Nachfolgend steht Gew.-% für Gewichtsprozent, wenn nicht anders angegeben.

Beispiele 1 bis 15

(1) Flüssige Goldproben für die Überzugsdekoration mit den in Tabelle 2 gezeigten Metallzusammensetzungen wurden hergestellt. Zur Herstellung der flüssigen Goldproben für die Überzugsdekoration der jeweiligen Beispiele wurden Goldharzbalsamsulfid, Calciumharzsäuresalze, Indiumharzsäuresalze, Siliciumharzsäuresalze, Silberharzsäuresalze, Platinharzsäuresalze und Palladiumharzsäuresalze in Terpentinöl gelöst. Siehe Tabelle 2 am Ende. Auf diese Weise wurden eine Au-Harzbalsamsulfidlösung, die 25% Au enthielt, eine Indiumharzsäuresalzlösung, die 5% In enthielt, eine Siliciumharzsäurelösung, die 20% Si enthielt, eine Calciumharzsäuresalzlösung, die 5% Ca enthielt, eine Silberharzsäuresalzlösung, die 10% Ag enthielt, eine Platinharzsäuresalzlösung, die 10% Pt enthielt, und eine Palladiumharzsäuresalzlösung, die 10% Pd enthielt, hergestellt und verwendet.
Andererseits wurden Harzbalsam und Terpentinöl in einem Verhältnis von 60 : 40 gemischt, um eine aufschlämmungsbildende Lösung zu bilden, die in einer Menge von 20%, bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Golds, zugegeben wurde.
(2) Die wie oben beschrieben hergestellten flüssigen Goldproben wurden durch Bürsten auf Glas- oder Keramikwarenschalen aufgebracht und bei 500 bis 900°C bedruckt, um Edelmetallfilme mit einer goldenen oder silbernen Farbe zu bilden.
(3) Sinterkomponenten mit den in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzungen wurden mit derselben Menge Terpentinöl, bezogen auf Gewichtsverhältnis, unter Bildung von Sinterlösungen gemischt, die durch Bürsten auf den obigen Edelmetallfilm von (2) in einer Dicke von 25 µm aufgebracht wurden. Die resultierenden Einheiten wurden bei 500 bis 900°C gebrannt.
(4) Die wie oben beschrieben hergestellten Verzierungsmaterialproben wurden mit einem Stromprüfer auf elektrische Leitfähigkeit getestet.
Es wurde gefunden, dass keine der Verzierungsmaterialproben elektrische Leitfähigkeit zeigte.
(5) Die Glas- oder Keramikwarenschalen, auf denen die Verzierungsmaterialproben gebildet worden waren, wurden in ein Mikrowellengerät gegeben und untersucht.

[0073] Die Ergebnisse des Tests zeigen, dass keine der Verzierungsmaterialproben zu Funken, Rissbildung oder Abblättern führte, wenn sie hochfrequenten elektromagnetischen Wellen ausgesetzt wurden, die vom Mikrowellengerät abgestrahlt wurden. Die Verzierungsmaterialproben hatten keinen veränderten Farbton und behielten den hellgoldenen oder silbernen Farbton.

TESTS ZUR BEWERTUNG DER EIGENSCHAFTEN

[0074] Eine weitere detaillierte Bewertung der Eigenschaften wurde mit den Verzierungsmaterialproben durchgeführt, die in den obigen Beispielen erhalten wurden. Die Bewertungstests wurden in Bezug auf Anfälligkeit für Schäden, Beständigkeit gegen Chemikalien, Beständigkeit gegen Abriebverschleiß und Färbungseigenschaften (nachfolgend erklärt) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.
[0075] Siehe Tabelle 3 am Ende.
[0076] Die erfindungsgemäßen Proben erwiesen sich in allen Bewertungskriterien der Eigenschaften als akzeptabel. Insbesondere die Sinterschichten mit speziellen Zusammensetzungen (Beispiele 1 bis 6 und 11 bis 15) zeigten hervorragende Färbungseigenscahften mit einem Wert von 1,2 oder höher.
[0077] Es ist daraus ersichtlich, dass das isolierende Oberflächenverzierungsmaterial für den gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten oberflächenverzierten Artikel nicht durch Einwirkung hochfrequenter elektromagnetischer Wellen beschädigt wird, die von einem Mikrowellengerät abgestrahlt werden, während es hervorragende Beständigkeit gegen Chemikalien und Abrieb hat, da es die Doppelschichtstruktur besitzt. Es ist zudem gezeigt worden, dass Gold- oder Silberverzierungsmaterial mit hervorragenden Färbungseigenschaften gebildet werden kann, falls die Sinterschicht eine spezielle Zusammensetzung hat.
[0078] Die oberflächenbeschichteten Artikel mit dem edelmetallverzierten Material mit der in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzung, die darauf durch Mittel aufgebracht wurde, die ähnlich den in den jeweiligen Beispielen gezeigten Mittel sind, wurden auch nach einem Test zur Bewertung der Eigenschaften getestet, und es konnten hervorragende Testergebnisse erhalten werden, wie in Tabelle 4 gezeigt ist.
[0079] Siehe Tabelle 4 am Ende.

Vergleichsbeispiele 1 bis 8

[0080] Flüssige Goldproben für Überzugsdekoration mit den in Tabelle 5 gezeigten Metallzusammensetzungen wurden ansonsten in derselben Weise wie in (1) der obigen Beispiele hergestellt. Unter Verwendung der flüssigen Goldproben für Überzugsdekoration, die oben in (1) hergestellt worden waren, wurden die Gold- und Silberverzierungsmaterialien auf der Glas- oder Keramikwarenschale in derselben Weise wie in (2) oder (3)

der Beispiele gebildet.

[0081] Siehe Tabelle 5 am Ende.

[0082] Die hergestellten Schalen wurden getestet, um die Eigenschaften in derselben Weise wie in den obigen Beispielen zu bewerten. Die Testergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

[0083] Siehe Tabelle 6 am Ende.

[0084] In den Tests auf chemische Beständigkeit in den Vergleichsspielen wurde in Vergleichsbeispielen 1 bis 3 nach Eintauchen in siedende Alkalilösung Abblättern des Verzierungsmaterials beobachtet. Obwohl das Verzierungsmaterial in Vergleichsbeispiel 4 nicht beschädigt zu sein schien, zeigte es nach Eintauchen elektrische Leitfähigkeit. In dem Test auf Abriebverschleiß zeigte das Verzierungsmaterial der Vergleichsbeispiele 1 bis 4 elektrische Leitfähigkeit nach Schleifen mit Schmirgelpapier. In den Vergleichsbeispielen 5 bis 8 zeigte sich, dass das Edelmetallverzierungsmaterial in den Tests auf Anfälligkeit für Schäden bei Einwirkung von hochfrequenten elektromagnetischen Wellen eines Mikrowellengeräts beschädigt war.

[0085] Somit wurde gefunden, dass das Verzierungsmaterial mit nur der Edelmetallfilmschicht längerem Gebrauch nicht widerstehen kann, da seine anfänglichen Isolierungseigenschaften durch Chemikalienbelastung und Abrieb zerstört werden. Wenn andererseits die Edelmetallfilmschicht elektrische Leitfähigkeit zeigte, wurde das Verzierungsmaterial bei Einwirkung der hochfrequenten elektromagnetischen Wellen beschädigt, selbst wenn das Verzierungsmaterial eine Doppelschichtstruktur hatte, die aus der Edelmetallfilmschicht und der Sinterschicht zusammengesetzt war.

Verfahren zur Bewertung und zum Testen der Eigenschaften (Beständigkeit gegen hochfrequente elektromagnetische Wellen)

[0086] Am Rand und in einem Mittelbereich in einem Mikrowellengerät wurden Glas- oder Keramikwarenschalen, auf denen jeweils das obige Verzierungsmaterial gebildet war, in Winkeln von 1°, 3° und 5° geneigt hingestellt. Diese Winkel wurden erzeugt, indem die Winkel der unteren Oberflächen der Glas- oder Keramikwarenschalen in Bezug auf die untere Oberfläche des Mikrowellengeräts verändert wurden, um den toten Winkel der Mikrowellen zu meiden. Die hochfrequenten elektromagnetischen Wellen mit 1240 MHz wurden eine Minute mit einer Abgabe von 500 W ausgestrahlt und nachfolgend wurde die mögliche Anwesenheit von Schäden an dem Verzierungsmaterial der Glas- oder Keramikware visuell überprüft. Die Testschalen wurden als akzeptabel (OK), falls keine Schäden beobachtet wurden, beziehungsweise inakzeptabel (NG) bewertet, falls Schäden beobachtet wurden.

Chemische Beständigkeit

[0087] Hinsichtlich der chemischen Beständigkeit, die Beständigkeit gegen Säuren oder Alkali ist, wurden Glas- oder Keramikwarenschalen, auf denen jeweils das Verzierungsmaterial gebildet war, unter den in Tabelle 7 gezeigten Bedingungen in die jeweiligen Chemikalien eingetaucht. Die mögliche Anwesenheit der Schäden, die auf dem Verzierungsmaterial herbeigeführt waren, wurde visuell überprüft und mit Punkten bewertet. Die Bewertung erfolgte ganzheitlich basierend auf der Gesamtzahl der Bewertungspunkte.

[0088] Die Punkte waren "0", "0,5", "1", "2", "3" und "4" für eine unbeschädigte Verzierungsmaterialprobe und Verzierungsmaterialproben, die zu 0%, 12,5%, 25%, 50%, 75% beziehungsweise 100% beschädigt waren. Falls die Punkte für jede Position, die den Schadensgrad der jeweiligen Proben betraf, unter dem in **Fig.** 7 gezeigten Kriterium lag, wurden die Proben als akzeptabel (OK) bewertet. Falls andererseits der Punkt für eine oder mehrere Positionen das Kriterium überstieg, wurde die Probe als inakzeptabel bewertet (NG).

[0089] Siehe Tabelle 7 am Ende.

[0090] Nach Testen auf Beständigkeit gegen Alkali wurden die Verzierungsmaterialproben der jeweiligen Beispiele unter Verwendung eines Stromprüfers auf fehlende elektrische Leitfähigkeit geprüft.

Beständigkeit gegen Abriebverschleiß

[0091] Unter Verwendung eines Kautschukmahlsteins (Nr. 250, Härte 75°), der auf einem Abriebverschleißtestgerät montiert war, wurde jede Verzierungsmaterialprobe unter Bedingungen mit einer Last von 500 g und einer Umdrehungszahl von 55 UpM gemahlen. Die getesteten Proben, die nach 100 oder mehr Mahlvorgängen keine Schäden zeigten, wurden als akzeptabel bewertet, während die Testproben, die durch Mahlvorgänge mit einer Anzahl von weniger als 100 beschädigt wurden, als inakzeptabel (NG) bewertet wurden.

[0092] Jede Verzierungsmaterialprobe wurde manuell zehn Mal unter Verwendung von Schmirgelpapier (Sandpapier) Nr. 4000 geschliffen und unter Verwendung eines Stromprüfers auf fehlende elektrische Leitfähigkeit untersucht.

Färbungseigenschaften

[0093] Die Färbungs- (Farbentwicklungs-)eigenschaften der Verzierungsmaterialproben wurden unter Verwendung eines Farbdifferenzmessgeräts (Typ OFC-31, hergestellt von NIPPON DENSHOKU KOGYO KK) gemessen.

Auswirkung der Erfindung

[0094] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen, mit Edelmetall oberflächenverzierten (Keramik)artikel weisen das isolierende Edelmetalldekorationsmaterial mit einer Doppelschichtstruktur auf, die aus einer isolierenden Edelmetallfilmschicht und einer Sinterschicht zusammengesetzt ist, und werden somit durch Einwirkung hochfrequenter elektromagnetischer Wellen nicht beschädigt, die durch das Mikrowellengerät abgestrahlt werden. Zudem sind die chemische Beständigkeit und Beständigkeit gegen Abriebverschleiß der mit Edelmetall oberflächenverzierten Keramikartikel hervorragend.

[0095] Falls die Sinterschicht eine spezielle Zusammensetzung hat, kann außerdem ein oberflächenverzierter Artikel mit einem schönen Gold- oder Silberfarbton hergestellt werden.

[0096] Falls überdies das flüssige Gold für isolierende Überzugsdekoration erfindungsgemäß in dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren verwendet wird, wird es möglich, eine Edelmetallfilmschicht mit nicht nur ausreichenden isolierenden Eigenschaften, sondern auch einer hellen Gold- oder Silberfarbe herzustellen, so dass das Edelmetallfilmverzierungsmaterial mit einer darüber liegenden Sinterschicht auch einen helleren Farbton zeigt.

[0097] Da die chemische Beständigkeit und Beständigkeit gegen Abriebverschleiß des erfindungsgemäßen oberflächenverzierten Artikels hervorragend sind, bleibt er über einen längeren Zeitraum elektrisch isolierend, während das Verzierungsmaterial selbst bei längerer Verwendung in einem Mikrowellengerät nicht schadensanfällig ist. Der Gold- oder Silberfarbton bleicht auch nicht aus, so dass die schöne Farbe über längere Zeit erhalten bleibt.

Tabelle 1
Erforderliche Eigenschaften der Sinterschicht

Beispiel	Komponente (Gew.%)							
	Goldverzierung						Silberverzierung	
	A	B	C	D	E	F	G	H
Goldkomponente (Gewichtsteile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile
Au	78	78	78	78	78	78	78	78
Ca	8	8	8	8	8	8	8	8
In	5	5	5	5	5	5	5	5
Si	9	9	9	9	9	9	9	9
Silberkomponente (Gewichtsteile)	-	-	-	-	-	-	2,5 Teile	2,5 Teile
Pt	-	-	-	-	-	-	100	100
Pd	-	-	-	-	-	-	-	-
Sinterkomponente (Gewichtsteile)	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile
Na_2O	3	4,5	6	6	3	4,5	6	3
K_2O	4	6	8	8	4	6	8	4
CaO	3	4,5	7	7	3	4,5	7	3
Al_2O_3	16	14	12	12	14	13,5	12	14
B_2O_3	14	12	10	10	13	11	10	13
SiO_2	60	59	57	57	57	57	57	57
Li_2O	-				0,5	0,5	-	0,5
MgO	-	-	-	-	3	1,5	-	3
Zr_2O	-	-	-	-	2	1	-	2
P_2O_5	-	-	-	-	0,5	0,5	-	0,5
PbO	-	-	-	20	-	-	20	-
Sintererweichungstemperatur	703	698	697	555	705	701	555	705
Wärmeausdehnungskoeffizient α ($x10^{-6}$)	5,3	6,4	7,3	7,4	5,4	6,5	7,4	5,5
Sintertemperatur der Edelmetallfilmschicht (°C)	800	800	800	580	800	800	580	800
Sintertemperatur der Sinterschicht (°C)	850	800	800	600	850	800	600	850
Dekorationsobjekt	H	S	S	Soda	H	S	Soda	H

Tabelle 2

Beispiele	Komponente (Gew.%)														
	Goldverzierung								Silberverzierung						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Goldkomponente (Gewichtsteile)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Au	60	66	72	78	84	90	72	72	72	72	60	78	90	78	90
Ca	14	12	10	8	6	3	10	10	10	10	14	8	3	8	3
In	11	9	7	5	4	3	7	7	7	7	11	5	3	5	3
Si	15	13	11	9	6	4	11	11	11	11	15	9	4	9	4
Silberkomponente (Gewichtsteile)	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	2,5	0,5	2,5	5	2,5	5
Pt	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	30	50	30	50
Pd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	50	40	25
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	25
Sinterkomponente (Gewichtsteile)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Na_2O	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	5,5	5,5	5,5	5,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
K_2O	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	8,0	8,0	8,0	8,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
CaO	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	9,0	9,0	9,0	9,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Al_2O_3	15	15	15	15	15	15	10	10	10	10	15	15	15	15	15
B_2O_3	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	14,5	14,5	14,5	14,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
SiO_2	60	60	60	60	60	60	53	53	53	53	60	60	60	60	60

keine spezielle Angabe bedeutet Gew.%.

Tabelle 3
Bewertungstestergebnis der Eigenschaften der Beispiele

Beispiele	Goldverzierung								Silberverzierung						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Schäden	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
chemische Beständigkeit	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Säurebeständigkeit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alkalibeständigkeit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
fehlende Leitfähigkeit nach Alkalibeständigkeitstest	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Verschleißbeständigkeit	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<
fehlende Leitfähigkeit nach Abrieb mit Sandpapier (Nr. 4000)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Farbentwicklung	1,3	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	0,5	0,4	0,7	0,6	1,3	1,4	1,3	1,2	1,3

Tabelle 4
Bewertungstestergebnis der Eigenschaften der Beispiele

Beispiel	Ergebnis							
	Goldverzierung						Silberverzierung	
	A	B	C	D	E	F	G	H
Schäden	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
chemische Beständigkeit	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Säurebeständigkeit	0	0	0	0	0	0	0	0
Alkalibeständigkeit	1	1	1	1	0	0	1	0
fehlende Leitfähigkeit nach Alkalibeständigkeitstest	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Verschleißbeständigkeit	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<
fehlende Leitfähigkeit nach Abrieb mit Sandpapier (Nr. 4000)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Farbentwicklung	1,5	1,4	1,5	1,3	1,1	1,2	1,4	1,2

Tabelle 5
Metallkomponente der kalten flüssigen Überzugsdekoration und Sinterzusammensetzung der Sinterflüssigkeit

Vergleichsbeispiel	Testergebnis							
	Goldkomponente						Silberkomponente	
	1	2	3(A)*	4(B)*	5	6	7	8
Goldkomponente (Gewichtsteile)	100 Teile	100 Teile	100 Teile	10 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile
Au	60	90			90	90	90	90
Ca	14	3			5	5	5	5
In	11	3			-	5	-	5
Si	15	4			5	-	5	-
Silberkomponente (Gewichtsteile)	-	-	-	-	-	-	2,5 Teile	2,5 Teile
Pt	-	-	-	-	-	-	100	100
Pd	-	-	-	-	-	-	-	-
Sinterkomponente (Gewichtsteile)	0	0	0	0	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile
Na_2O					3,5	3,5	3,5	3,5
K_2O					5,0	5,0	5,0	5,0
CaO					4,0	4,0	4,0	4,0
Al_2O_3					15	15	15	15
B_2O_3					12,5	12,5	12,5	12,5
SiO_2					60	60	60	60

Keine spezielle Angabe bedeutet Gew.%.
* von anderer Firma

Tabelle 6
Bewertungstestergebnis der Eigenschaften der Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiel	Ergebnis							
	Goldverzierung						Silberverzierung	
	1	2	3 (A)*	4(B)*	5	6	7	8
Schäden	OK	OK	OK	OK	NG	NG	NG	NG
chemische Beständigkeit	NG	NG	NG	OK	OK	OK	OK	OK
Säurebeständigkeit	1	1	1	0	0	0	0	0
Alkalibeständigkeit	4	4	4	2	0	0	0	0
fehlende Leitfähigkeit nach Alkalibeständigkeitstest	-	-	-	NG	OK	OK	OK	OK
Verschleißbeständigkeit	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<
fehlende Leitfähigkeit nach Abrieb mit Sandpapier (Nr. 4000)	NG	NG	NG	NG	OK	OK	OK	OK
Farbentwicklung	1,1	0,9	0,5	0,4	1,1	0,9	1,1	0,9

* von anderer Firma

Tabelle 7
Bedingung der Bewertung des Tests auf chemische Beständigkeit gegen Säure und Alkali

	Temperatur	Zeit (h)	Bezeichnung der Chemikalie	Konzentration der Chemikalie	pH der Chemikalien	Ergebnisstandard
Säurebeständigkeit	Raumtemperatur	24	Essigsäure	4 Gew.%	2,5	1
Alkalibeständigkeit	100°C	2	Natriumcarbonat	0,5 Gew.%	11,0	2

Patentansprüche

1. Mit einem Edelmetall verzierter Gegenstand, der ein auf die Oberfläche des Gegenstandes aufgebrachtes Verzierungsmaterial mit Edelmetallfarbe umfasst, das eine Doppelschichtstruktur aufweist, die eine elektrisch isolierende Edelmetallfilmschicht mit goldenem Farbton umfasst und Goldkomponenten enthält, die 60 bis 90 Gew.-% Au, 3 bis 15 Gew.-% Si, 2 bis 11 Gew.-% In und 2 bis 14 Gew.-% Ca umfassen, wobei die Gesamtmenge der Komponenten in der elektrisch isolierenden Edelmetallfilmschicht 100 Gew.-% beträgt, sowie eine gesinterte Schicht, die über der isolierenden Edelmetallfilmschicht aufgebracht ist.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die isolierende Edelmetallfilmschicht eine Metallzusammensetzung aufweist, die weiterhin mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 0,1 bis 2 Gew.-Teilen Rh und 1 bis 10 Gew.-Teilen Bi auf Basis von 100 Gew.-Teilen der Goldkomponenten enthält.

3. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die isolierende Edelmetallfilmschicht weiterhin Silberkomponenten einer Metallzusammensetzung umfasst, die 0,5 bis 5 Gew.-Teile insgesamt von mindestens einem Metall ausgewählt aus Ag, Pt und Pd auf Basis von 100 Gew.-Teilen der Goldkomponenten enthält.

4. Gegenstand nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei die gesinterte Schicht eine Dicke von nicht mehr als 50 µm aufweist.

5. Gegenstand nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei die gesinterte Schicht eine Zusammensetzung von 0 bis 9 Gew.-% Na_2O, 0 bis 10,5 Gew.-% K_2O, 0 bis 10,5 Gew.-% Li_2O, 0 bis 9 Gew.-% CaO, 0–3 Gew.-% MgO, 10 bis 18 Gew.-% Al_2O_3, 8 bis 20 Gew.-% B_2O_3, 54 bis 62 Gew.-% SiO_2, 0 bis 2 Gew.-% ZrO_2 und 0 bis 3 Gew.-% P_2O_5 aufweist, mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen von Na_2O, K_2O und CaO

mindestens 6 Gew.-% betragen und die Gesamtmenge der Komponenten in der gesinterten Schicht 100 Gew.-% betragen.

6. Gegenstand nach Anspruch 5, bei dem die gesinterte Schicht eine Zusammensetzung aufweist, die weiterhin nicht mehr als 20 Gew.-Teile PbO auf Basis von 100 Gew.-Teilen der Zusammensetzung der ersten gesinterten Schicht aufweist.

7. Verwendung einer flüssigen Edelmetallzusammensetzung zur Herstellung einer elektrisch isolierenden Edelmetallfilmschicht auf einem Gegenstand gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Edelmetallfilmschicht eine goldene Farbe nach dem Brennen aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass sie Goldkomponenten umfasst, die 60 bis 90 Gew.-% Au, 3 bis 15 Gew.-% Si, 2 bis 11 Gew.-% In und 2 bis 14 Gew.-% Ca enthalten, wobei die Gesamtmenge der Komponenten in der elektrisch isolierenden Edelmetallfilmschicht 100 Gew.-% beträgt.

8. Verwendung einer flüssigen Edelmetallzusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei die flüssige Goldzusammensetzung weiterhin mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 0,1 bis 2 Gew.-Teilen Rh und 1 bis 10 Gew.-Teilen Bi auf Basis von 100 Gew.-Teilen der Goldkomponenten enthält.

9. Verwendung einer flüssigen Edelmetallzusammensetzung zur Herstellung einer elektrisch isolierenden Edelmetallfilmschicht auf einem Gegenstand gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Edelmetallfilmschicht nach dem Brennen eine silberne Farbe aufweist und die flüssige Goldzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 8 enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Edelmetallzusammensetzung weiterhin Silberkomponenten einer Metallzusamemnsetzung umfasst, die insgesamt 0,5 bis 5 Gew.-Teile von mindestens einem Metall ausgewählt aus Ag, Pt und Pd auf Basis von 100 Gew.-Teilen der Goldkomponenten enthält.

10. Verfahren zur Herstellung des Gegenstands gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem
(a) ein dekoratives Zeichen auf der Oberfläche des Artikels unter Verwendung einer elektrisch isolierenden Edelmetallzusammensetzung für isolierende Überzugsdekorationen aufgebracht wird,
(b) eine gesinterte Schicht auf der Oberfläche des Dekorationszeichens gebildet wird und
(c) der das dekorative Zeichen und die gesinterte Schicht umfassende Artikel gesintert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem weiterhin der das in Stufe (a) erhaltene dekorative Zeichen umfassende Gegenstand vor Durchführung von Stufe (b) gesintert wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, bei dem eine flüssige Goldzusammensetzung als elektrisch isolierende Edelmetallzusammensetzung verwendet wird, die dem Gegenstand eine goldene Farbe verleiht und Goldkomponenten umfasst, die 60 bis 90 Gew.-% Au, 3 bis 15 Gew.-% Si, 2 bis 11 Gew.-% In und 2 bis 14 Gew.-% Ca enthalten, wobei die Gesamtmenge der Komponenten in der elektrisch isolierenden Edelmetallschicht 100 Gew.-% beträgt, sowie eine aufschlämmungsbildende Flüssigkeit umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die flüssige Goldzusammensetzung weiterhin mindestens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 0,1 bis 2 Gew.-Teilen Rh und 1 bis 10 Gew.-Teilen Bi auf Basis von 100 Gew.-Teilen der Goldkomponenten umfasst.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, bei dem die flüssige Edelmetallzusammensetzung weiterhin Silberkomponenten einer Metallzusammensetzung umfasst, die 0,5 bis 5 Gew.-Teile insgesamt von mindestens einem Metall ausgewählt aus Ag, Pt und Pd auf Basis von 100 Gew.-Teilen der Goldkomponenten enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, bei dem die gesinterte Schicht eine Dicke von nicht mehr als 50 µm aufweist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, wobei die gesintere Schicht eine Zusammensetzung von 0 bis 9 Gew.-% Na_2O, 0 bis 10, 5 Gew.-% K_2O, 0 bis 10, 5 Gew.-% Li_2O, 0 bis 9 Gew.-% CaO, 0 bis 3 Gew.-% MgO, 10 bis 18 Gew.-% Al_2O_3, 8 bis 20 Gew.-% B_2O_3, 54 bis 62 Gew.-% SiO_2, 0 bis 2 Gew.-% ZrO_2 und 0 bis 3 Gew.-% P_2O_5 aufweist, mit der Maßgabe, dass die Summe der Mengen Na_2O, K_2O und CaO mindestens 6 Gew.-% betragen und die Gesamtmenge der Komponenten in der gesinterten Schicht 100 Gew.-% beträgt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem die gesinterte Schicht eine Zusammensetzung aufweist, die weiterhin nicht mehr als 20 Gew.-Teile PbO auf Basis von 100 Gew.-Teilen der Zusammensetzung der gesinterten Schicht aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen