



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 08.01.75 (P. 177235)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.76

Opis patentowy opublikowano: 10.02.1979

MKP C04b 41/12  
B44d 1/20

Int. Cl.<sup>2</sup> C04B 41/12  
B44D 1/20

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Halina Kobus, Wiesław Kobus, Jerzy Plewczyński,  
Mieczysław Chmiel

Uprawniony z patentu: Instytut Szkła i Ceramiki Filia w Pruszkowie,  
Warszawa (Polska)

### Sposób wytwarzania reliefu wielobarwnego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania reliefu wielobarwnego na szklwionych i nie-szklwionych wyrobach ceramicznych, znajdującego zastosowanie przy dekorowaniu okładzin wyrobów fajansowych, porcelitowych, porcelanowych i innych wyrobów ceramicznych wypalanych w temperaturach do 1450 °C.

Dotychczas znane są sposoby uzyskiwania reliefu na wyrobach ceramicznych, np.: powszechnie stosowaną metodą wytłaczania w wyrobieżądanego wzoru wklęsłego lub wypukłego przy użyciu odpowiednio wyprofilowanych form ceramicznych lub metalowych, metodą nanoszenia reliefu przez przyklejanie do wyrobu wzoru wykonanego oddzielnie z innej masy, metodą nanoszenia angob itp. W przypadku uzyskiwania reliefu metodą wytłaczania otrzymuje się relief o tym samym kolorze co czerep ceramiczny, natomiast w przypadku metody przyklejania lub angobowania można uzyskać relief o odmiennym kolorze. Stosuje się też metodę malowania wielobarwnego części reliefowych lub poza reliefem, nakładania szklw barwnych oraz inne metody pozwalające na uzyskiwanie reliefu wielobarwnego za pomocą powszechnie stosowanych środków plastycznych. Do takich metod zaliczyć można nakładanie na wyroby szklwione farb o odpowiedniej grubości warstwy, co daje możliwość uzyskania wypukłego rysunku barwnego.

Znana jest również metoda trawienia powierzch-

2

ni wyrobów, w wyniku którego otrzymuje się rysunek wklęsły. Zarówno w przypadku nakładania farby jak też trawienia można uzyskać rysunek wklęsły lub wypukły o niewielkiej tylko wysokości lub głębokości rzędu 0,1 mm. Wspólna zasadnicza niedogodność opisanych wyżej metod uzyskiwania reliefu wielobarwnego polega na tym, że wymagają one specjalnego oprzyrządowania do wykonania reliefu oraz wykonywania szeregu pracochłonnych operacji technologicznych.

Sposób wytwarzania reliefu wielobarwnego według wynalazku charakteryzuje się wyjątkową prostotą. Stwierdzono, że w przypadku, gdy nałożą się na siebie dwie warstwy szklwa różniące się między sobą w sposób zasadniczy własnościami fizyko-chemicznymi i zabarwieniem szklwa te reagują ze sobą, przy czym reagowanie jest tym silniejsze, im bardziej odmienne są składy chemiczne tych szklw, ich stopnie kwasowości oraz temperatury topliwości. Reakcje szklw między sobą polegają na wzajemnym, selektywnym przenikaniu się i tworzeniu nowych szklw o odmiennych właściwościach zarówno kolorystycznych, jak i temperaturach topliwości oraz wyglądzie zewnętrznym.

Stwierdzono, że stosując szklwa o odmiennym zabarwieniu można poza barwami szklw wyjściowych uzyskać nowe efekty barwne szczególnie intensywnie występujące na granicy styku tych szklw. Niezależnie od efektu barwnego uzyskuje się sposobem według wynalazku relief wklęsły lub

wypukły w zależności od stosowanego sposobu nałożenia dwóch warstw szklistych między sobą. Relief wypukły uzyskuje się najczęściej w przypadku nanoszenia podszkliwnie lub naszkliwnie lub równocześnie pod- i naszkliwnie na wyrób wzoru szklivem o wyższej temperaturze topliwości niż szklivo podstawowe. Natomiast relief wklęsły uzyskuje się przy nanoszeniu wzoru szklivem o niższej temperaturze topliwości niż szklivo podstawowe. Zawsze jednak na granicy obu szkliv występuje warstwa wypukła podkreślająca dodatkowo efekt reliefu. Niezależnie od uzyskiwanego zgrubienia na granicy styku obu szkliv występuje również koncentracja zabarwienia, w wyniku czego uzyskuje się podkreślenie barwy wytworzonego konturu reliefu. Głębokość lub wypukłość reliefu dochodzi do połowy grubości nakładanych szkliv i wynosi zazwyczaj 0,5 do 1,0 mm.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że niezbędnym warunkiem otrzymania właściwego efektu jest zachowanie trzech podstawowych warunków. Pierwszym jest taki dobór składu chemicznego współpracujących szkliv, aby wprowadzając do jednego ze szkliv jeden z tlenków metali jedno-, dwu- lub trójwartościowych a zwłaszcza tlenek ołowiu, wapnia, magnezu, cynku, baru, sodu, potasu lub glinu w drugim szklivie tlenek ten nie występował lub występował tylko w minimalnych ilościach do 0,1 według formuły molekularnej. Warunek drugi polega na tym, aby składy chemiczne współpracujących szkliv były tak zestawione, aby ich współczynniki kwasowości różniły się co najmniej o 0,2. Natomiast trzecim warunkiem jest zachowanie różnicy temperatury topliwości pomiędzy poszczególnymi szklivami wynoszącej co najmniej 50 °C.

Sposób według wynalazku polega na nanoszeniu bezpośrednio na wyroby ceramiczne w dowolnej kolejności jednego ze szkliv w formie warstwy o grubości od 0,3 do 2,0 mm i drugiego szkliva w postaci odpowiedniego wzoru o grubości od 0,3 do 5,0 mm. Wzór taki może być też nanoszony na czerp ceramiczny, który następnie jest pokrywany drugim szklivem. Możliwe jest też naniesienie, na tak pokryty wyrób jeszcze jednej warstwy tworzącej wzór.

Pokrywanie szklivem całej powierzchni wyrobu dokonuje się powszechnie stosowanymi technikami jak: natrysk, zanurzenie lub polewanie, natomiast nanoszenie wzoru, z którego uzyskuje się relief wielobarwny również przez powszechnie stosowane techniki jak: malowanie, stemplowanie, sitodruk i natrysk.

Relief wielobarwny można uzyskać sposobem według wynalazku zarówno przy stosowaniu szkliv frytowych, które są stosowane przy produkcji wyrobów wypalanych w temperaturach do 1200 °C jak też przy szklivach surowych, które są stosowane przy produkcji wyrobów wypalanych w temperaturach powyżej 1200 °C. Stwierdzono również, że można stosować dowolną kombinację połączeniową dwóch szkliv z trzech zasadniczych grup rodzajowych tj.: szkliv frytowych borowych o temperaturze topliwości od 900 do 1100 °C i współczynnika kwasowości od 0,44 do 3,85, szkliv frytowych ołowiowych o temperaturze topliwości poni-

żej 850 °C i współczynnika kwasowości od 1,0 do 5,0 oraz szkliv surowych skaleniwych o temperaturze topliwości powyżej 1200 °C i współczynnika kwasowości od 0,5 do 5,0.

Przy produkcji wyrobów wypalanych w temperaturach do 1200 °C, takich jak na przykład wyroby stołowe stosuje się szkliva frytowane borowe o temperaturze topliwości od 900 do 1100 °C i współczynnika kwasowości od 0,44 do 3,85.

Szklivo sporządza się przez zmieszanie fryty o składzie molekularnym najkorzystniej:

|                          |                                              |
|--------------------------|----------------------------------------------|
| Na <sub>2</sub> O do 0,5 |                                              |
| K <sub>2</sub> O do 0,5  | SiO <sub>2</sub> od 1,0 do 3,0               |
| CaO do 0,7               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> od 0,1 do 0,5 |
| MgO do 0,2               | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> od 0,1 do 2,0  |
| BaO do 0,3               | ZrO <sub>2</sub> do 0,5                      |
| ZnO do 0,2               |                                              |

korzystnie z surowcem ilastym oraz ewentualnie z barwnikiem w stosunku: na 100 jednostek wagowych fryty do 20 jednostek wagowych surowca ilastego i do 25 jednostek wagowych barwnika a następnie zmielenie na mokro do uziarnienia 60 μm.

Ze szklivem tym zestawia się szklivo frytowane ołowiowe o temperaturze topliwości poniżej 850 °C i współczynnika kwasowości od 1,0 do 5,0. Szklivo to sporządza się przez zmieszanie fryty o składzie molekularnym:

|            |                                |
|------------|--------------------------------|
| PbO do 1,0 | SiO <sub>2</sub> od 1,0 do 5,0 |
|------------|--------------------------------|

korzystnie z surowcem ilastym oraz ewentualnie z barwnikiem w stosunku: na 100 jednostek wagowych fryty do 20 jednostek wagowych surowca ilastego i do 25 jednostek wagowych barwnika a następnie zmielenie na mokro do uziarnienia poniżej 60 μm.

Przy produkcji wyrobów ceramicznych wypalanych w temperaturze powyżej 1200 °C stosuje się szkliva surowe skaleniwie o temperaturze topliwości powyżej 1200 °C i współczynnika kwasowości od 0,5 do 5,0. Szklivo to o składzie molekularnym najkorzystniej:

|                          |                                              |
|--------------------------|----------------------------------------------|
| Na <sub>2</sub> O do 0,5 |                                              |
| K <sub>2</sub> O do 0,3  | SiO <sub>2</sub> od 2,0 do 8,0               |
| CaO do 0,7               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> od 0,2 do 1,0 |
| MgO do 0,5               |                                              |
| BaO do 0,2               |                                              |
| ZnO do 0,2               |                                              |

sporządza się przez zmieszanie surowców ceramicznych nierozpuszczalnych w wodzie takich jak: skalenie, kaolin, surowce kwarcowe, wapniowe, magnezowe, borowe, cynkowe a następnie zmielenie na mokro do uziarnienia poniżej 60 μm. Dla uzyskania szkliva białego kryjącego w skład szkliva wprowadza się krzemian cyrkonu lub tlenek cyny o ilości do 10% a dla uzyskania zabarwienia barwnik w ilości do 25%.

Ze szklivem tym zestawia się frytowane szklivo ołowiowe lub frytowane szklivo borowe o składach podanych wyżej. We wszystkich trzech typach szkliv jako barwniki stosuje się typowe barwniki ceramiczne lub tlenki barwiące.

Sposób według wynalazku ilustrują niżej podane przykłady:

Przykład I. Surowce do fryty borowej białej kryjącej w ilościach wagowych: borokalcyt — 21,9%; piasek — 34,9%;  $\text{BaCO}_3$  — 4,4%;  $\text{MgCO}_3$  — 2,0%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 6,6%; boraks — 16,6%;  $\text{ZnO}$  — 1,8%;  $\text{ZrSiO}_4$  — 12,0%, zmieszano, a następnie stopiono w temperaturze około 1500 °C i raptownie ostudzone w wodzie. Otrzymaną frytę zmielono na mokro z dodatkiem 3% kaolinu do uziarnienia poniżej 60  $\mu\text{m}$ . Uzyskano szkliwo o współczynniku kwasowości 2,3 i temperaturze topnienia 980 °C. Jednocześnie przygotowano szkliwo frytowane ołowiowe. Surowce do fryty ołowiowej w ilościach wagowych: minia ołowiowa — 79,2% i piasek kwarcowy — 20,8% zmieszano, a następnie stopiono w temperaturze około 1300 °C i raptownie ostudzone w wodzie.

Otrzymaną frytę zmielono na mokro z dodatkiem 4% wagowych  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i 1% wagowym  $\text{MnO}_2$  do uziarnienia poniżej 60  $\mu\text{m}$ . Uzyskano szkliwo o temperaturze topliwości około 920 °C i współczynnika kwasowości 0,95. Na płytkę fajansową wypaloną na biskwit naniesiono wzór barwny o grubości 2 mm z frytowanego szkliwa ołowiowego przy pomocy metody sitodrukowej, a następnie pokryto całą płytkę frytowanym szkliwem borowym o grubości warstwy 1 mm i wypalono do temperatury 980 °C w cyklu 10 godzin, po czym studzono w cyklu 10 godzin. Otrzymano relief wielobarwny około 1 mm, a na granicy styku obu szkliw zgrubienie o wysokości 0,5 mm. Kolor płytki — biały, uzyskanego reliefu — brązowo-zielony i zielony, warstwy stykowej — brązowy.

Przykład II. Surowce do fryty borowej przezroczystej w ilościach wagowych: borokalcyt — 50,1%; piasek kwarcowy — 17,4%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 8,7%; skaleń — 23,8% zmieszano, a następnie stopiono w temperaturze około 1500 °C i raptownie ostudzone w wodzie. Otrzymaną frytę zmielono na mokro z dodatkiem 15% wagowych kaolinu do uziarnienia poniżej 60  $\mu\text{m}$ . Uzyskano szkliwo o temperaturze topliwości 1000 °C i współczynniku kwasowości 1,4. Jednocześnie przygotowano szkliwo frytowane ołowiowe. Surowce do fryty ołowiowej w ilościach wagowych: minia ołowiowa — 60,4% i piasek kwarcowy 39,6% zmieszane, a następnie stopiono w temperaturze około 1300 °C i raptownie ostudzone w wodzie.

Otrzymaną frytę zmielono na mokro z dodatkiem 0,5% wagowych  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i 3% wagowymi farby ceramicznej zielono-niebieskiej do uziarnienia poniżej 60  $\mu\text{m}$ . Uzyskane szkliwo o temperaturze topliwości 1080 °C i współczynniku kwasowości 2,45. Na wyprasowaną płytkę surową z masy kamionkowej po wysuszeniu jej do wilgotności poniżej 2% naniesiono warstwę szkliwa przezroczystego borowego o grubości 0,5 mm, a następnie na-

niesiono wzór ze szkliwa ołowiowego o grubości 3 mm i ponownie pokryto warstwą szkliwa przezroczystego borowego o grubości 0,5 mm. Następnie płytkę wypalono do temperatury 1150 °C w cyklu 30 godzin, po czym studzono w cyklu 20 godzin. Otrzymano relief wielobarwny o wklęsłości około 1,2 mm, a na granicy styku obu szkliw zgrubienie o wysokości około 0,5 mm. Kolor płytki — czerwony, uzyskanego reliefu — zielono-niebieski, zielony i zielono-czerwony, a warstwy stykowej — niebieski.

Przykład III. Surowce do szkliwa surowego skaleniowego w ilościach wagowych: skaleń — 47,1%; szpat wapienny — 14,4%; kaolin — 8,0%; dolomit — 3,0%; biel cynkowa — 3,6%; piasek kwarcowy — 24,0% zmielono na mokro do uziarnienia poniżej 60  $\mu\text{m}$ . Otrzymano szkliwo o temperaturze topliwości 1280 °C i współczynniku kwasowości 1,75. Szkliwem tym pokryto wypalony na biskwit wyrób porcelitowy nanosząc przez zanurzenie warstwę o grubości około 1 mm. Jednocześnie przygotowano szkliwo frytowane borowe przez zmielenie na mokro fryty przezroczystej borowej o składzie podanym w przykładzie II z dodatkiem 3% wagowych kaolinu oraz 5% wagowych barwnika niebieskiego kobaltowego o zawartości COO 50% do uziarnienia poniżej 60  $\mu\text{m}$ . Szkliwem tym naniesiono na wyrób wzór w postaci paska o grubości około 2 mm, a następnie wyrób wypalano do temperatury 1280 °C w cyklu 30 godzin i studzono w cyklu 20 godzin. Otrzymano relief wielobarwny o wklęsłości około 0,25 mm, a na granicy styku szkliw zgrubienie o wysokości około 1 mm. Kolor wyrobu — kremowy, kolor uzyskanego reliefu — jasno-niebieski z odcieniem brązowym, a warstwy stykowej — granatowo-niebieski.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania reliefu wielobarwnego, **znamienny tym**, że na wyroby ceramiczne nanosi się w dowolnej kolejności warstwę szkliwa o barwie jednolitej, korzystnie o grubości od 0,3 do 2,0 mm i warstwę szkliwa tworzącą wzór, korzystnie o grubości od 0,3 do 5,0 mm, po czym wyrób wypala się, przy czym różnica między temperaturami topnienia szkliw wynosi co najmniej 50 °C, różnica między kwasowością szkliw co najmniej 0,2, zaś jedno ze szkliw zawiera tlenek metalu z grupy metali jedno-, dwu- i trójwartościowych i ewentualnie drugie szkliwo zawiera ten tlenek w ilości do 0,1 według formuły molekularnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na powierzchnie wyrobów ceramicznych nanosi się warstwę szkliwa tworzącą wzór, następnie warstwę szkliwa o jednolitej barwie i jeszcze jedną warstwę szkliwa tworzącą wzór.