



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 216 082

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 09 80
(21) PV 6266 - 80

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 03 C 17/00

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 15 05 1984

(75) VERUOVIČ BUDIMÍR ing., CSc., PRAHA,
Autor vynálezu MOSTECKÝ JIŘÍ člen korespondent ČSAV prof. ing. DrSc., PRAHA,
KALOUSEK IVAN, ŽELEZNÝ BROD,
ŠILHAN MILOŠ, ŽELEZNÝ BROD,
DOČKAŁ ALOIS ing., PRAHA

(54) Sklářská vypalovací barva

Vynález se týká sklářské vypalovací barvy a řeší otázku homogenity a kvality barevné vrstvy na skle. Podstata sklářské vypalovací barvy, která obsahuje jemně mletý sklářský pigment a tavivo, suspendované v roztoku polymeru, spočívá v tom, že polymerní roztok je tvořen z polymerů, popřípadě kopolymerů metakrylátů v organickém rozpouštědle. Sklářská vypalovací barva podle vynálezu může obsahovat směs 0,2 až 0,5 hmot. dílů jemně mletého barevného pigmentu a taviva, 0,5 až 80 hmot. dílů polymerního pojiva s 1 až 90 hmot. dílů organického rozpouštědla.

Vynález se týká sklářské vypalovací barvy.

Sklářské vypalovací barvy pro dekoraci užitečných skleněných výrobků, nebo k značení technických výrobků ze skla na povrchu se skládají v podstatě ze třech složek: taviva, barvítka a pojiva s ředidlem.

Taviva jsou lehce tavitelná skla, nejčastěji silikátoclovnatoboritá, alaklickoboritá nebo jejich směsi. Mají vždy nižší bod měknutí a tání než sklo, na které je barva nanášena a mají koeficient roztažnosti jako základní sklo.

Barvítka jsou anorganické sloučeniny kovů, například kysličník kobaltitý, kysličník chromitý, siřník kademnatý atd. Míchají se obvykle s tavivem ve formě jemného prášku.

Pojiva a ředidla jsou organického původu, nejčastěji se používají silice, balzámy a pryskyřice, ve kterých se sklářské barvy nerozpouštějí, pouze tvoří suspenzi, vhodnou k nanášení na sklo příslušnou technikou. Pojiva a ředidla váží zrna pigmentů jen přechodně. Po odpaření ředidla a při vypalování vytéká i pojivo za poměrně nízkých teplot. Potom se sklářská barva při stoupající teplotě roztaví a spojí se sklem.

V současné době se ve značné míře využívají pro malování a značkování skla také lazury. Na povrch skla se nanáší libovolnou technikou kompozice, která obsahuje stříbrné nebo měďnaté soli. V žáru vnikají ionty těchto kovů do původního povrchu skla za současného vystoupení iontů alkalických kovů. Ionty stříbra nebo mědi zabarvují sklo a mění do určité hloubky jeho chemické složení. Původní suspenze se po vypálení smyje se zbytky těchto kovů a s produkty reakce výměny iontů. Intenzita zabarvení se zvyšuje se stoupající teplotou v důsledku větší rychlosti difuze iontů, jejichž výše je omezena teplotou deformace skla. Z tohoto důvodu je nutné prodloužit dobu zahřívání až na 2 hodiny.

Dosavadní vypalovací sklářské barvy i lazury mají některé společné nevýhody. Je to především samotný proces přípravy barev, jejich nanášení a vypalování.

U lazury je tento proces ekonomicky nevýhodný, protože se používají jako základní složky poměrně drahé kovy a k tomu ještě po vypálení lazury je nutné předměty čistit, resp. odstraňovat zbytky lazury mytím, sušením atd. Intenzita zabarvení není reprodukovatelná v důsledku citlivosti této metody na vypalovací teplotu, dobu a složení základního skla. Lazury značně znečišťují pracovní prostředí ve formě jemného prachu, který se usazuje v provozních místnostech. Přítomnost těžkých kovů v tomto prachu zvyšuje škodlivost zdraví. Ze zdravotního hlediska není možno zanedbat negativní vliv poměrně velkého množství organického rozpouštědla, které se používá při sítotisku lazury. Lazura nanášená na sklo je po dobu před vypálením tekutá a není možno s předmětem libovolně manipulovat.

K pojení taviv s barvítky se doposud používají převážně přírodní silice, balzámy a pryskyřice. Nevýhodou těchto organických složek ve vypalovacích sklářských barvách je, že při vypalování se neodstraňují dokonale. Obvykle zanechávají zbytkový popel v barevné vrstvě, čímž je jejich struktura narušena a tím i mechanická pevnost a optické vlastnosti. Proto je proces vypalování těchto typů barev náročný a provádí se obvykle v oxidační atmosféře, tj. za přítomnosti vzduchu. Velmi častým jevem u těchto barev je shlukování pigmentových částic a jejich oddělování od pojiva a ředidla. V důsledku toho je pak ba-

revná vrstva nehomogenní a nekvalitní. Tento jev je způsoben omezeným výběrem vhodných pojiv a ředidel. Ředidla, resp. pojiva musí mít dokonalou smáčecí schopnost pro sklářské pigmenty. Dalším velmi škodlivým jevem u dosavadních barevných systémů je, že při vypalování pojivo potrhá barevnou vrstvu a způsobuje její puchýřování v důsledku čeho se vrstva snadno poruší již při běžné manipulaci s výrobkem.

Uvedené nedostatky se odstraní vypalovací barvou, obsahující jemně mletý sklářský barevný pigment a tavivo suspendované v roztoku polymeru, podle vynálezu. Podstatou vynálezu je, že polymerní roztok je tvořen z polymerů popřípadě kopolymerů metakrylátů v organickém rozpouštědle. S výhodou se používají roztoky těchto polymerů: polymetylmetakrylátu, polyetylmetakrylátu, polybutylmetakrylátu, poly α -metylstyrenu, popřípadě kopolymerů metylmetakrylátu a butylmetakrylát, etylmetakrylátu a metylmetakrylátu a butylmetakrylátu, butylmetakrylátu a α -metylstyrenu. Sklářská vypalovací barva může obsahovat směs 0,2 až 50 hmot. dílů jemně mletého barevného pigmentu a taviva, 0,5 až 80 hmot. dílů polymerního pojiva a 1 až 90 hmot. dílů organického rozpouštědla, například toluenu, xyleny, dakalinu, terpeny, terpentínového oleje, α -terpineolu a popřípadě jejich směsi. Suspenduje se mícháním na barvířském dvouválci.

Výhoda pojiv podle vynálezu spočívá v tom, že se barvy dají nanášet na sklo všemi běžnými technikami, například ruční malbou nebo síťovým tiskem. Taviva a barevné pigmenty se velmi dobře snášejí s pojivy a rozpouštědly a poskytují barvu, jejichž konzistence a barevný efekt se dá upravit vzájemným poměrem podle potřeby v širokém rozmezí. Po nanesení barvy na sklo barva poměrně rychle zasychá a dobře drží tvar přesně podle předlohy. Povrch barevného obrazu je lesklý a kresba ostrá. Po zaschnutí barvy na skle je možno provádět s předměty běžnou manipulací, aniž by došlo k porušení barevné vrstvy. Vypalování barev se provádí v pecích muflových nebo tunelových postupným zvyšováním teploty od 20 °C do 600 °C podle druhu základního skla a barviva, aniž by bylo nutné zajišťovat oxidační prostředí. Pojivo se totiž nerozkládá, nekarbonizuje a nezanechává popel, nýbrž se řetězovou reakcí depolymeruje při teplotách do 250 °C na monomolekulární částice, které ze systému vytěkají. Barevný efekt malby je trvalý a lesklý a má pevnost skla. Vypálení barvy podle vynálezu na skle je zároveň temperačním procesem výrobku, který není třeba dále upravovat, tj. čistit nebo jinak ošetřovat. Nezanedbatelnou výhodou způsobu přípravy vypalovacích sklářských barev podle vynálezu je i to, že v současném technologickém zařízení není nutné provádět žádné změny.

Sklářská vypalovací barva a způsob její přípravy podle vynálezu je podrobněji popsána v následujících příkladech.

Příklad 1

20 g zelené práškovité sklářské barvy bylo suspendováno v roztoku polymetylmetakrylátu, který byl připraven rozpuštěním 5 g tohoto polymeru v 40 g xyleny a k roztoku bylo přidáno 10 g terpentínového oleje. Barva byla nanášena na váleček 10 ml injekční stříkačky síťotiskem ve formě stupnice a po vypálení při teplotě 540 °C po dobu 15 minut byla stupnice velmi výrazná, lesklá, sklovitého vzhledu, mechanicky velmi pevná. Stupnice se neporušuje varem ve vodě s přísadou sody, louhu sodného nebo kyseliny dusičné.

Příklad 2

Do roztoku polybutylmetakrylátu, připraveného z 10 g tohoto polymeru, 5 g xylenu a 25 g α -terpineolu, bylo suspendováno 20 g práškové červené barvy na sklo. Barva byla pak nanесena na váleček 10 ml injekční stříkačky z varného skla síťotiskem a potom vypálena při 540 °C po dobu 10 minut. Stupnice je velmi pevná, opticky výrazná, ve formě slabého reliéfu.

Příklad 3

Do roztoku připraveného z 5 g polyethylmetakrylátu, 5 g xylenu a 15 g terpentínového oleje bylo suspendováno 15 g červené sklářské barvy a nanесena síťotiskem jako volumetrická stupnice na válec 10 ml injekční stříkačky z varného skla. Po vypálení na teplotu 600 °C byla stupnice velmi výrazná, s ostrou kresbou, ve formě jemného reliéfu.

Příklad 4

Do roztoku připraveného z 5 g poly α -methylstyrenu, 5 g toluenu a 20 g α -terpineolu bylo suspendováno 15 g modré sklářské barvy a po důkladné homogenizaci barva nanесena síťotiskem na skleněný váleček injekční stříkačky. Po zaschnutí a vypálení měla stupnice výbornou mechanickou pevnost s ostrou kresbou a byla opticky výrazná.

Příklad 5

Do roztoku připraveného z 5 g kopolymeru metylmetakrylátu a butylmetakrylátu v 5 g toluenu a 20 g terpentínového oleje se důkladně suspenduje 5 g modrého sklářského barviva ve formě jemného prášku. Pastovitá kompozice byla nanесena ve formě volumetrické stupnice síťotiskem na skleněný váleček 10 ml injekční stříkačky. Po vypálení při postupném zvyšování teploty na 600 °C byla stupnice opticky velmi výrazná ve formě hmatatelného reliéfu.

Příklad 6

Do roztoku připraveného z 10 g kopolymeru metylmetakrylátu a etylmetakrylátu v 10 g toluenu a 10 g dekalínu byly suspendovány 4 g jemně mletého modrého sklářského barviva. Viskózní barva byla nanášena síťotiskem na skleněný váleček 10 ml injekční stříkačky a vypálena při postupném zvyšování teploty až na 600 °C. Stupnice na válečku byla velmi výrazná a mechanicky pevná.

Příklad 7

Do roztoku připraveného z 10 g kopolymeru metylmetakrylátu a α -methylstyrenu v 10 g xylenu a 20 g α -terpineolu byly suspendovány 3 g červené jemně mleté sklářské barvy. Po důkladné homogenizaci vzniká vláčná homogenní směs, která se dobře nanášela na sklo síťotiskem. Po vypálení je obraz velmi ostrý, mechanicky pevný, ve formě hmatatelného reliéfu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Sklářská vypalovací barva obsahující jemně mletý sklářský pigment a tavné suspendované v roztoku polymeru, vyznačující se tím, že polymerní roztok je tvořen z polymerů popřípadě kopolymerů metakrylátů v organickém rozpouštědle, například z polymethylmetakrylátu, polyethylmetakrylátu, polybutylmetakrylátu, poly α -methylstyrenu, popřípadě kopolymerů metylmetakrylátů a butylmetakrylátu, etylmetakrylátu a metylmetakrylátu, etylmetakrylátu a butylmetakrylátu, butylmetakrylátu a α -methylstyrenu.

2. Sklářská vypalovací barva podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje směs 0,2 až 50 hmot. dílů jemně mletého barevného pigmentu a taviva, 0,5 až 80 hmot. dílů polymerního pojiva a 1 až 90 hmot. dílů organického rozpouštědla, například toluenu, xylenu, dekalinu, terpenu, terpentínového oleje, α -terpineolu a popřípadě jejich směsi.