

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C03C 17/06
C04B 41/51 C04B 41/88
B44C 1/16 C09D 5/38



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99109762.9

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 26 日 [11] 授权公告号 CN 1151088C

[22] 申请日 1999. 7. 12 [21] 申请号 99109762. 9
[30] 优先权
[32] 1998. 7. 11 [33] DE [31] 19831141. 9
[71] 专利权人 凯尔迪克陶瓷颜料股份公司
地址 联邦德国法兰克福
[72] 发明人 安德烈亚斯·舒尔茨
伊丽沙白·齐默尔博伊特尔
苏珊·凯恩 斯蒂芬·J. ·哈克特
审查员 张 亮

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 甘 玲

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 贵金属配制品及其用直接或间接印刷进行装饰的用途

[57] 摘要

一种用于在装饰性的、可烧制的基材上通过直接或间接印刷(转印技术)进行贵金属装饰的贵金属配制品。其印刷质量是通过由树脂混合物组成的粘结剂系统来改善的,该树脂混合物为:25-40wt%的聚酰胺树脂,5-30wt%的硫化最新树脂,20-55wt%的松香改性树脂,0-30wt%的烷基酚树脂和0-30wt%的可以与此混溶的其它树脂,或是在50-150℃下形成的上述树脂混合物的反应产物和/或在含硫胶凝剂存在时在50-150℃下形成的上述树脂混合物的反应产物或其含有贵金属化合物的反应产物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种贵金属配制品，用于在装饰性的、可烧制的基材上产生贵金属装饰，含有一种或多种 Au, Ag, Pd 或 Pt 的贵金属化合物，一种介质，含有聚酰胺树脂和松香树脂的粘结剂系统以及

一种或多种助熔剂，

其特征在于：

粘结剂系统由以下树脂混合物组成

- a) 25-40 重量%的一种或多种聚酰胺树脂，
- b) 5-30 重量%的一种或多种硫化新采天然树脂，
- c) 20-55 重量%的一种或多种松香改性树脂，
- d) 0-30 重量%的一种或多种烷基酚树脂，和
- e) 0-30 重量%的其它树脂，其中不包括未增塑的甲阶酚醛树脂，

或者是在 50-150℃下形成的、上述树脂混合物的反应产物和/或在含硫胶凝剂存在时在 50-150℃下形成的、上述树脂混合物的反应产物或者其含有贵金属化合物的反应产物。

2、如权利要求 1 的贵金属配制品，其特征在于

在该粘结剂系统中存在或者是至少两种不同的松香改性树脂，二者的重量比为 10: 1-1: 10，或者是至少一种松香改性树脂和一种烷基酚树脂，二者的重量比为 10: 1-1: 1。

3、如权利要求 1 或 2 的贵金属配制品，其特征在于

该含有贵金属化合物和树脂的混合物或其反应混合物已经通过加入占配制品 0.1-3 重量%的含硫胶凝剂而被胶凝化了。

4、如权利要求 1 的贵金属配制品，其中所述的硫化新采天然树脂是硫化达玛树脂。

5、如权利要求 1 的贵金属配制品，其特征在于

其含有 10-40 重量%的溶剂，该溶剂的沸点高于 110℃，选自芳香

和环脂烃。

6、如权利要求5的贵金属制品，其中所述的溶剂选自烷基化芳香族化合物和萜烯类、酮类、醇类和酯类

7、如权利要求1的贵金属配制品，其特征在于
其含有 10-30 重量%的蜡和少于 10 重量%的有机溶剂，其中的蜡选自脂肪醇、脂肪族酰胺、聚烯烃蜡和聚亚烷基二醇。

8、如权利要求1或4的贵金属配制品，其特征在于
其含有一种作为硫化新采天然树脂的硫化达玛树脂，并且松香改性树脂选自松香的甘油酯或季戊四醇酯或马来酸改性松香甘油酯。

9、如权利要求4的贵金属配制品，其特征在于
所述粘结剂系统由树脂混合物组成，树脂混合物为 27-55 重量%的一种或多种松香改性树脂、7-20 重量%的硫化达玛树脂、27-37 重量%的聚酰胺树脂和 0-30 重量%的烷基酚树脂，其中，在粘结剂系统中或者含有两种重量比为 5: 1-1: 5 的松香改性树脂，或者含有重量比为 4: 1-1: 1 的松香改性树脂和烷基酚树脂；和/或上述树脂混合物在有或没有含硫胶凝剂时形成的反应产物。

10、如权利要求1的贵金属配制品，其特征在于
含有一种或多种可溶性有机贵金属化合物的介质已经在 50-150℃ 的温度下、在加入助熔剂之前或之后、在占配制品 0.1-3 重量%的一种或多种胶凝剂存在时，胶凝化 5-90 分钟，其中的胶凝剂选自亚磺酰胺、二硫酰胺或带有二、三或四硫化物桥的有机化合物。

11、如权利要求1的贵金属配制品，其特征在于
其含有基本上可溶的金化合物作为贵金属化合物，该金化合物选自树脂酸盐、磺化树脂酸盐、硫醇盐和二硫醇盐。

12、制备如权利要求1-11之一的贵金属配制品的方法，包括将贵金属化合物与含溶剂或不含溶剂、但含有粘结剂系统的介质混合，其特征在于

使用一种粘结剂系统，它由以下树脂混合物组成

- a) 25-40 重量%的一种或多种聚酰胺树脂，
- b) 5-30 重量%的一种或多种硫化萜烯树脂，
- c) 20-55 重量%的一种或多种松香改性树脂，
- d) 0-30 重量%的一种或多种烷基酚树脂，和
- e) 0-30 重量%的其它树脂，其中不包括未增塑的甲阶酚醛树脂，

或者是在 50-150℃下形成的上述树脂混合物的反应产物和/或在含硫胶凝剂存在时、在 50-150℃下形成的上述含有贵金属化合物的树脂混合物的反应产物。

13、如权利要求 12 的方法，其中所述的硫化萜烯树脂是硫化达玛树脂。

14、一种用于在装饰性的、可烧制的基材上产生贵金属装饰的转印材料，包括一载体基层、一装饰层和一成膜覆盖层，其特征在于该装饰层是使用权利要求 1-11 之一的贵金属配制品制备的。

15、如权利要求 1-11 之一的贵金属配制品在装饰性的、可烧制的基材上通过直接印刷、或使用权利要求 14 的转印材料通过间接印刷来产生贵金属装饰的用途。

贵金属配制品及其用直接或间接印刷进行装饰的用途

技术领域

本发明涉及新的贵金属配制品，这些配制品用于在装饰性的、可烧制的基材上如玻璃、陶瓷、骨灰瓷及瓷器上进行贵金属装饰，同时还涉及一种贵金属配制品的制备方法。该配制品可用于直接印刷和间接印刷，这也是本发明既涉及贵金属配制品的用途，又涉及含有这种贵金属配制品的转印材料的原因。

背景技术

各种贵金属的配制品，尤其是金的配制品，可以通过直接印刷或应用一种转印技术的间接印刷而涂在装饰性的、可烧制的基材上，这些均是已知的，并且这些配制品会在该装饰烧制过程中产生光亮的或可擦亮的贵金属装饰。能够导致光亮装饰的配制品称为亮金配制品。亮金配制品中含有一种或多种有机贵金属化合物，这些化合物基本上可溶于有机介质中。用于亮金配制品中典型的贵金属化合物是所谓的树脂酸盐，尤其为磺化树脂酸盐，即砵硫醇的硫醇盐和各種其它的有机硫醇化合物合成的贵金属硫醇盐。所谓的可擦亮的贵金属配制品，尤其为可擦亮的金配制品，其中所含的贵金属为可溶于和 / 或不溶于介质的化合物形式，例如，金硫化物和多种处于粉末状态的元素贵金属。这些配制品通常还含有一种或多种可溶性的助熔剂，尤其为有机化合物，例如树脂酸盐、羧酸盐和醇化物，具体的元素选自 Rh, Bi, Cr, V, Ni, Co, Fe, Sn, Zr, Ta, Si, B 和 Al 的元素组中，这些助熔剂会影响贵金属膜的结构及其对基材的粘附力。一种也适合于用于转印材料的配制品的介质基本上由一种或多种可相互混溶的粘结剂、用于树脂和贵金属化合物的溶剂组成，另外该介质也可以基本上无溶剂、并基本上由热塑性树脂和任选的蜡类混合物组

成，其中的热塑性树脂在使用温度下为液体。作为例子，可以参考 US 3,092,504 和 US 3,163,665、DE-AS1421865 和 EP-B0440877。

在用于间接印刷所需要的转印材料的情况下，一层由贵金属配制品组成的或含有贵金属配制品的图像层被直接涂到载体上，具体为带有水溶性施胶层或腊层或附在基质层上的纸，并且该层是直接涂膜或者是在涂了一层含有玻璃助熔剂的中间层之后涂膜的。作为例子可以参考 DE-AS12 32 168、DE 36 16 547 C1 和 DE 31 22 546 C2。

尽管含在贵金属配制品介质中的粘结剂在烧制过程中会被烧掉，但这些粘结剂对装饰的质量具有很大的影响。已经发现，经常可能产生暗色的装饰，在光度中有斑纹和/或未充分烧完以及粘附力不够的装饰，这取决于所使用的粘结剂系统。在装饰中有缺陷的另一个原因可能是在涂膜过程中可溶性的贵金属化合物溶解在图像层之外了，这将导致亮度下降、产生红边、并产生斑纹和/或难以划定装饰的界限。在转印材料的情况下，装饰的缺陷由裂缝造成。

为了解决或减少上述问题，已提议了采用各种不同的方法。依据 DE-AS 12 32 168，一个用于覆盖层的不可渗透的保护层被设在图像层和覆盖层之间，该保护层由可氧化的或可聚合的醇酸树脂、酚树脂、尿素树脂或环氧树脂材料或含有干性油的材料组成。这一附加层减少了装饰的周边，但却增加了成本。

根据 DE-PS 36 16 547，该转印材料中的图像层是以含有 8-30 重量 % 热塑性树脂的、光亮的贵金属配制品为基础的。选自沥青树脂、聚酰胺树脂、马来酸树脂、酚树脂、酮树脂、环氧树脂中的一种树脂被用做热塑性树脂。无论如何，只使用一种类型的树脂会导致图像质量不符合要求。然而正如本申请的发明者所证实的，虽然一种热塑性聚酰胺树脂能达到满意的柔韧性和延伸性，因此在转印材料中不会形成裂缝，但与有机贵金属化合物和助熔剂混合物的充分混溶性却无法得到保证，这样就会造成装饰的缺陷，尤其为光度不够和/或在应用中发生的问题，比如具体为流量不够等。虽然马来酸树脂经常会导致光亮的装饰，但经常也

会使得这些装饰在美学上过于暗淡；酚树脂经常会导致不充分的烧完从而导致光度不够和/或粘附力不够。上述文件没有公开任何用来克服这些问题的粘结剂混合物。

DE-AS 14 21 865 也公开了在贵金属配制品中使用具有多种粘结剂的介质，例如松香和沥清树脂的混合物。但是这种类型的组合，会造成用转印材料的装饰缺陷，包括裂缝。

用于在玻璃上和骨灰瓷上间接印刷的可商购的光亮金配制品是 Heraeus 公司的产品 GGP 1230。虽然该产品能够制得无裂缝的、光亮的装饰，但其抗洗碗机洗涤的能力、即对玻璃的粘附能力，被认为是不符合要求的。在用于玻璃器皿的自动洗碗机中，仅洗涤二十次之后就发现装饰有了明显的破损。使用 GGP1230，在骨灰瓷上不能制得光滑的金膜。装饰对各种基材的粘附力决定于助熔剂体系及粘结剂系统。这一配制品中的粘结剂系统的组成不能通过化学分析详细确定，但是酰胺基团使得聚酰胺可能存在。另一种配制品，GGP1215/Heraeus，含有酰胺基团和松香结构单元；这种树脂适用于瓷器和陶器，但不适用于玻璃。

发明内容

本发明的目的是提供另外的贵金属配制品，尤其为光亮的金配制品，该配制品适合于生产转印材料，并能导致高质量的、尤其为淡色的、光亮的、无裂缝的并可有效烧完的、在玻璃上的抗洗碗机洗涤能力得到改善的装饰。

按照本发明，已经发现一种提供适合高质量转印材料的要求的贵金属配制品，其中的核心因素是粘结剂体系。因此本发明提供一种在装饰性的、可烧制的基材上进行贵金属装饰的贵金属配制品，其中含有：

一种或多种选自 Au, Ag, Pd 或 Pt 的贵金属化合物、一种介质、含有聚酰胺树脂和松香树脂的粘结剂系统，

以及一种或多种助熔剂，

其特征在于，

该粘接剂系统由以下树脂的混合物组成：

- a) 20-40 重量%的一种或多种聚酰胺树脂，
- b) 5-30 重量%的一种或多种硫化新采天然树脂，
- c) 20-55 重量%的一种或多种松香改性树脂，
- d) 0-30 重量%的一种或多种烷基酚树脂和
- e) 0-30 重量%的其它树脂，其中不包括未增塑的甲阶酚醛树脂

或者是在 50-150℃下形成的上述树脂混合物的反应产物和/或在含硫胶凝剂的存在时在 50-150℃下形成的上述树脂混合物的反应产物，或其含有贵金属化合物的反应产物。

具体实施方式

本发明中所用的硫化新采天然树脂优选是硫化达玛树脂。

按照本发明的一个优选的特别适合于制备含银金膜的实施方案，或者是重量比为 10:1—1:10 的至少两种不同的松香改性树脂，或者重量比为 10:1—1:1 的至少一种松香改性树脂和一种烷基酚树脂，除了硫化新采天然树脂和聚酰胺树脂以外均用做粘结剂。

按照另一个优选的实施方案，粘结剂系统由以下树脂混合物组成：27-55 重量%的一种或多种松香改性树脂，7-20 重量%的硫化达玛树脂，27-37 重量%的聚酰胺树脂和 0-30 重量%的烷基酚树脂，其中在含有两种松香改性树脂的粘结剂系统中，这些树脂以 5:1—1:5 的重量比存在，在含有一种松香改性树脂和一种烷基酚树脂的粘结剂系统中，这些树脂以 4:1—1:1 的重量比存在，和/或在有或没有含硫胶凝剂存在时，上述树脂混合物形成的反应产物。

本发明还提供一种转印材料，其中的装饰形成层是使用本发明的贵金属配制品制备的。通过常规的直接印刷或通过间接印刷将贵金属配制品涂敷到装饰性的、可烧制的基材如玻璃、陶瓷、瓷器、骨灰瓷和其它含硅的材料上，并在常规条件下对其进行烧制，从而获得高质量的装饰，其中间接印刷就是在图像层中含有的配制品的转印材料。

本发明的贵金属配制品可以是光亮的贵金属或可擦亮的贵金属的配制品。光亮的配制品、尤其是除了一种或多种金化合物外还含有银和/或铂或钯的化合物来调节色彩的光亮金配制品是优选的。光亮的金金属配制品通常含有 6-15 重量%的有机的、尤其为含硫的可溶于介质如碘化树脂酸盐和其它硫醇盐中的化合物形式的贵金属。作为可溶性有机金化合物的一种替代物，或除了可溶性的有机金化合物以外，可擦亮的金配制品中还含有不溶性的无机贵金属化合物和/或元素贵金属；这种可擦亮的配制品中金的含量通常为 15-40 重量%。

用于本发明的配制品中的介质可以含有溶剂或不含溶剂。在第一种情况下，粘结剂通常为混合物的 15-25 重量%，在第二种情况下，大约为 20-45 重量%。配制品的粘度可以调节，除了通过树脂组合以外，利用一种或多种溶剂的量或类型和/或利用粘结剂组合物的热处理和/或在含硫胶凝剂存在时、在升高温度条件下、通过胶凝含有贵金属化合物的介质来调节粘度。为了制备网板印刷糊，各种粘结剂的混合物或其经过热预处理的混合物，在形成装饰的贵金属化合物及含硫胶凝剂存在时被胶凝化。这里，胶凝化被理解为一种交联过程，但仍然能够进行网板印刷。

本发明的粘结剂系统包含至少三种、但优选为四种上述各类树脂，树脂含量与权利要求一致。只有组合作用才可能得到适合转印材料的、具有高的装饰质量的配制品。聚酰胺树脂主要对弹性和柔韧性有贡献，因此在转印层中的装饰层中不会形成裂缝。聚丙烯酰胺树脂的缺点被其它树脂弱化了。这里，硫化天然树脂对光亮的最终产品的制备具有令人吃惊的影响。对无银的金装饰来说，树脂(a)、(b)和(c)的每一种的相互组合可以达到可接受的装饰效果，但对含银的金装饰来说，则有产生暗色的和/或未充分烧完的装饰的危险。令人惊奇地，使用两种不同的松香树脂(c)或一种松香树脂与一种烷基酚树脂(d)组合就有可能克服上述困难。比较有利地，粘结剂系统按上述重量比含有这两种树脂。

除了提到的树脂组合外，粘结剂系统也可以由提到的树脂组成，这

些树脂的量如前所述,并以反应产物的形式存在,该反应产物是在 50-150℃,优选为 80-140℃下,制备配制品的过程中得到的。尤其是当使用反应性烷基酚树脂时,可以制备这些类型的反应产物。

按照优选的用于可丝网印刷的贵金属配制品的替换物,粘结剂系统由反应产物组成,比如这些反应产物可以在 50-150℃下、在含硫胶凝剂和贵金属化合物存在时由前述的树脂组合得到。胶凝剂可以是已知的、来自橡胶硫化作用的试剂。特别优选的例子有硫、多硫化物、有机二硫化物和寡硫化物、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸酯、二硫代-4,4'-二吗啉。所使用的硫化试剂的量通常为 0.1-3 重量%。在胶凝过程中,比较有利的是在溶剂存在的情况下进行,配制品的粘度增加。在含硫的粘结剂系统中和/或含硫的贵金属化合物中,各组分之间可能形成硫桥。所要求的粘度特性可以通过胶凝过程形成;另外配制品的贮存稳定性和烧制特性得到改善。

烷基酚树脂被认为是烷基酚/甲醛树脂,在树脂中酚的邻位,也可以有任选的间位,被烷基、尤其被叔丁基、二异丁基或苯基基团取代,致使这些树脂不发生交联或交联程度很小。这些树脂的软化点范围为 40-120℃,可溶于或被稀释于脂肪烃中。在 Kittel 的“Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen”(1961), Vol. I. 1 中的第 341-346 页所描述的树脂是适合的。

适合的聚酰胺树脂是那些用做漆树脂和热熔粘结剂的树脂。聚酰胺树脂的软化点范围优选为 50-150℃,尤其为 80-120℃。这些树脂通常是带有 8 个以上碳原子的二羧酸和/或二胺结构单元的脂肪族聚酰胺;在聚酰胺中的二羧酸组分优选为二聚脂肪酸。

硫化新采天然树脂(recent resins)是来自于活树的硫化树脂。这些的天然树脂中有些具有萜类化合物结构。基于倍半萜、二萜、特别是三萜的硫化树脂是优选的。当硫化萜烯树脂时,很大一部分硫被硫酯桥、二硫化物和寡硫化物的键和硫醇基团所占用。按照本发明所使用的硫化树脂优选含有 5-20 重量%的硫。硫含量为 5-20 重量%,优选为 8-12 重量

%的硫化达玛树脂是特别优选的。

合适的松香改性树脂为用做漆树脂的那些。这些类型的树脂的软化点范围为 50-160℃，尤其是 80-140℃。例如，这些树脂为松香甘油酯或一级二元醇到六元醇，如季戊四醇、三羟甲基丙烯、三羟甲基乙烷、二季戊四醇和新戊基乙二醇与松香的酯，马来酸改性松香的甘油酯和季戊四醇酯以及松香改性酚树脂。这些种类的树脂和它们的醇组分、酸值、色度和溶解度的例子可以从任一现行的漆表获得。（例如，Karster, Lackrohstofftabellen (1987), 8th ed. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover）。

当根据本发明的内容选择树脂成分时，本领域的熟练技术人员能够通过定向预备试验(orienting preliminary tests)来确保各组分之间相互混溶，并可以溶于所选择的溶剂系统中。特别当另外的不同树脂也用于配制品中时，这一试验步骤是需要的。但当某些选择性的树脂如沥青树脂存在时，烧完的特性(burn-out characteristics)不受影响，已经证明未增塑的甲阶酚醛树脂是不合适的。

含溶剂的配制品通常含有 10-40 重量%的一种或多种溶剂。合适的溶剂有脂肪族的、环脂族的、芳香族的烃类，具体为烷基化的芳香族化合物和萘类烃、酮类、醇类和酯类。比较合适地，溶剂的沸点高于 110℃，尤其为 140-230℃左右。配制品优选含有多于一种溶剂，例如一种烷基芳香族化合物、一种烷基环脂族化合物、一种碳环酮和一种醇的混合物。

比较有利地，无溶剂或至少为低溶剂（低于 10 重量%）的配制品含有蜡类混合物以调整到最优的印刷特性，例如作为一种溶解促进剂，调节软化点和粘度/温度性能。合适的物质有聚烯烃蜡、脂肪醇、脂肪酰胺和聚亚烷基二醇类。本发明的配制品也可以含有常规的增塑剂如邻苯二甲酸二丁酯。

配制品的制备过程包括将粘结剂混合和均匀化。比较有利的是在 50-150℃下搅拌使各种树脂按顺序相互接触混合，在含有溶剂的系统中应有溶剂。按照优选的实施方案，一种硫化新采天然树脂，例如硫化达

玛树脂, 和一种或多种松香改性树脂在 80-140°C 下在烷基芳香族溶剂中搅拌, 直到混合物均匀, 然后, 如果有的话, 加入烷基酚树脂, 再次使混合物均匀, 最后加入聚酰胺树脂, 并在上述温度下使之均匀。向粘结剂系统中引入贵金属化合物。如果必要的话, 这一点对应的是一个特别优选的用于丝网印刷糊的实施方案, 混合物在 50-150°C, 优选为 80-140°C 下胶凝, 其中含硫胶凝剂的含量为 0.1-3 重量%, 优选为 0.5-2 重量%。所应用的硫化试剂的量由过程所需的粘度来控制。粘结剂含量少的配制品可能会需要更多的硫化试剂。在该胶凝阶段中, 可硫化的粘结剂组分和/或贵金属硫醇盐通过硫化物、二硫化物或寡硫化物的桥来交联。可硫化的粘结剂是那些不饱和组分和/或已经部分硫化的组分。助熔剂可以在热处理之前或之后与硫化试剂一起加入。本发明的配制品通常含有常规量的、对本领域的熟练技术人员来说已知的一种或多种助熔剂。Rh, Cr 和 Bi 的有机化合物通常作为助熔剂出现, 但经常也有其它的如 Si, Al, Co, Ni, Sn, Ta 或 Ti 的化合物。

本发明的配制品可以用于生产转印材料。这种类型的转印材料包括载体基层, 该载体基层带有常规的水溶或热软化的分离层、装饰性的图像层和成膜覆盖层, 其中装饰性的图像层由本发明的贵金属配制品组成, 成膜覆盖层由常规的膜形成物如异丁烯酸酯树脂组成。该转印材料也可以有一位于分离层和图像层之间的基层, 和/或一个位于图像层与覆盖层之间的顶层。基层可以是含有氧化物和/或玻璃料(glass frit)的层, 它能提高粘附力和/或提供一种可以产生无光泽装饰的方法(例如参见 DE-PS 31 22 546)。顶层例如是一种含有玻璃料的层, 这一层意味着能够产生耐磨的装饰(例如参见 DE-PS 36 16 547)。图像层是按常规方式涂敷, 优选使用丝网印刷。

本发明的贵金属配制品以及含有此类配制品的转印材料, 可以按已知的方式用于装饰性的、可烧制的基材上以进行贵金属装饰。常规的印刷方法可用来直接印刷, 例如丝网印刷和衬垫 (pad) 印刷。很明显, 用刷子或使用缠带机(banding machine)来涂敷配制品也是可能的。用于直接

或间接印刷的基材有，例如玻璃，陶瓷，骨灰瓷和瓷器。按照已知的方式将涂敷在载体上的装饰在适合于基材烧制的条件下进行烧制。

利用直接或间接印刷方法，应用本发明的配制品可以得到高质量的装饰。光亮的配制品可以形成淡色的、光亮的和无裂缝的装饰。下列实施例用于解释本发明。

实施例

制备配制品（通用的方法）

硫化达玛树脂在松油与甲苯的混合物中的 50 wt.% 强溶液，溶液中硫的浓度为 9.1% (=gD)，选自松香甘油酯 (=K₁；软化点为 90°C)、松香的季戊四醇酯 (=K₂；软化点范围为 113-123°C) 和马来酸松香改性甘油酯 (=K₃；软化点为 142°C) 的松香树脂在 125°C 下、在烷基芳香族溶剂存在下均匀混合。然后，如果存在的话，加入熔点范围为 50- 60°C 的烷基酚树脂 (=APH) 及在实施例 12 和 15 中加入熔点范围为 45-55°C 的未增塑的甲阶酚醛树脂 (=PH)，在 125°C 混合均匀。最后在相同温度下，向该系统引入基于脂肪酸二聚物的软化点大约为 100°C 的聚酰胺树脂 (=PA)。在选定的温度下树脂中的反应基团相互反应。贵金属化合物、和助熔剂以及多种溶剂（如果需要的话）均可加入到粘结剂系统中。

由于表中给出的实施例的配制品的制备包括胶凝阶段，这一步骤是在加入助熔剂之前进行的，是将胶凝剂二-4,4'-吗啉代二硫化物加入到含有如上文所述制备的、形成装饰的贵金属化合物的粘结剂系统中，在 110-120°C 下进行胶凝，整个过程进行 5-90 分钟。在实施例 1-15 中使用了 1.07g，在实施例 16 中使用了 1.00g，在实施例 17 中使用了 0.79g，以及在实施例 18-21 中使用了 1.04g 的二-4,4'-吗啉代二硫化物。

在实施例中，使用的是表中给出的助熔剂组合物 A、B 或 C，这些组合物中含有下列以树脂酸盐形式存在的金属（wt.%）

A: 0.03 Rh; 0.08 Bi; 0.03 Zr; 0.01 B; 0.008 Cr; 0.04 Co; 0.04 V ; 0.02 Ta。

B: 0.03 Rh; 0.05 Si; 0.04 Cu; 0.02 B; 0.04 Bi; 0.03 Zr; 0.10 S ; 0.06 V。

C: 0.06 Rh; 0.03 Si; 0.06 Ni。

除了在硫化达码树脂中的松油外，在含有溶剂的配制品中还含有比例为约 3: 3: 2: 1 的烷基芳香族化合物、环己酮、苯甲醇和甲基环己醇。糊浆的印刷粘度范围为 2000-10,000mPa·S。热塑性配制品 (=实施例 20) 的溶剂含量低于 10%; 但为了调节印刷粘度, 该配制品含有 C₁₆-C₁₈ 的脂肪醇。

按照本发明或未按照本发明的实施例 1-17 是使用金的磺化树脂酸盐 (50% Au) 进行的; 每次配制品中金的含量为 9.8 wt%。实施例 1-16 中的配制品还含有 5 wt. % 的银的硫醇化物 (20% Ag)。实施例 17-19 中含有金的磺化树脂酸盐作为形成装饰的贵金属化合物 (Au 含量为 98%)。可擦亮的金配制品含有通常量 (=9.8% Au) 的磺化树脂酸盐以及元素金粉, 全部 Au 含量为 26%。实施例 1-15 还含有 3.3 wt % 的邻苯二甲酸二丁酯, 实施例 1-11 还含有 3.3wt% 的樟脑。

对于间接印刷, 制备转印材料并按通常方式进行应用。使用丝网印刷将印刷糊涂到介质纸 (metapaper) 上, 干燥后用可商购的膜溶液 (购自 Cerdec AG 的 80450) 覆膜。用丝网印刷法进行直接印刷 (实施例 10i 和 11i 和 20)。在实施例 20 中使用加热丝网进行热塑性配制品的直接印刷。

在玻璃上的烧制条件: 经 1 小时加热到 600°C, 等候 15 分钟, 经 1 小时冷却到 25°C。

在骨灰瓷 (BC) 上的烧制条件 (实施例 17-19): 按 250°C/min 的速度加热到 780°C, 等候 45 分钟, 冷却。在瓷器上 (实施例 17): 400°C/h 的加热速度, 在 820°C 时等候 10 分钟。

对于可擦亮的金配制品 (实施例 21), 其中含有玻璃料和含铈的高温速燃助熔剂, 其烧制条件为: 2400°C/h 的加热速率, 等候时间为 1 分

钟。

有关粘结剂系统、配制品中形成装饰的贵金属以及在玻璃上、骨灰瓷上和瓷器上的间接印刷及某些时候的直接印刷过程中的烧制结果的细节均由表中给出。除非另有说明，使用的均是间接印刷。

No.	粘结剂						贵金属	助熔剂	基材	装饰质量	评价
	gD	APH	PA	K ₁	K ₂	K ₃					
1/E	3		5			10	Au/Ag	A	玻璃	0	光亮, 但稍有些暗
2/E	3	2.5	5			7.5	Au/Ag	A	玻璃	+	光亮, 比 1/B 淡
3/E	3	5	5			5	Au/Ag	A	玻璃	++	光亮, 比 2/E 淡
4/CE	3	7.5	5			2.5	Au/Ag	A	玻璃	-	中度光亮
5/CE	3	10	5			0	Au/Ag	A	玻璃	--	轻微光亮
6/CE	3	10	7.5				Au/Ag	A	玻璃	-	颜色淡, 但有明显污点
7/E	3	2	7.5			8	Au/Ag	A	玻璃	++	淡色, 光亮
8/E	3	4	7.5			6	Au/Ag	A	玻璃	++	淡色, 光亮
9/E	3	6	7.5			4	Au/Ag	A	玻璃	0	淡色, 稍有些污点
10/E	3		6.25		2	8	Au/Ag	A	玻璃	(i) ++ (ii) ++	光亮颜色淡, 直接印刷(i), 间接印刷(ii)
11/E	3		6.25	2		8	Au/Ag	A	玻璃	(i) ++ (ii) ++	光亮 颜色淡, 直接印刷和间接印刷

12/CE	3	2 PH 0 APH	6.25			8	Au/Ag	A	玻璃	--	燃烧不完全
13/E	3	2	6.25	8			Au/Ag	A	玻璃	++	光亮
14/E	3	2	6.25	8			Au/Ag	A	玻璃	++	光亮
15/CE	3	8 PH 2 APH	6.25				Au/Ag	A	玻璃	--	燃烧不完全
16/E	5	2	6.25			6.5	Au/Ag	B	玻璃	++	光亮
17/E	5	2	5			6.5	Au	C	BC Porc.	++ ++	光亮 光亮
18/E	3.5		5			10	Au	C	BC	+	光亮
19/CE			6			14	Au	C	BC	--	不能印刷
20/E	5	2	6			5	Au/Ag	B	玻璃	++	光亮, 直接印刷
21/E	3.4	0.9	4.3			6	Au	HTS	Porc.	++	擦光后丝般光亮

装饰质量: ++ 很好
 + 好
 0 可以接受
 - 不好不坏
 -- 差

BC: 骨灰瓷

Porc. 瓷器

E: 按照本发明

CE: 未按照本发明

实验结果表明,按照权利要求的粘结剂系统的配制品可以产生高质量的装饰。