

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93136012

※ 申請日期：93.11.23

※IPC 分類：

C09D 5/28

C09D 179/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於直接及間接絲網印刷之貴金屬製劑及具光澤製劑

NOBLE METAL PREPARATIONS AND LUSTERING PREPARATIONS
FOR DIRECT AND INDIRECT SCREEN PRINTING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商威西赫羅斯公司

W. C. HERAEUS GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 羅蘭德 傑諾

GERNER, ROLAND

2. 彼得 寇勒

KOEHLER, PETER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國哈紐市赫羅斯街12-14號

HERAEUSSTRASSE 12-14, 63450 HANAU, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 古特 蘭賈夫
LNADGRAF, GUNTER
2. 安堤 魯卡斯
LUKAS, ANNETTE
3. 沙賓 威塞爾
WISSEL, SABINE
4. 古特 渥那
WERNER, GUNTER
5. 派翠克 溫宙
WENZEL, PATRICK
6. 強娜 道漢克
DUCHAC, JOHANN

國 籍：(中文/英文)

- 1.-6.均德國 GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2003年12月17日；10359448.5

2. 德國；2004年04月06日；102004017335.4

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於貴金屬製劑及具光澤製劑以及含彼之印花 (decalcomania)，其較佳用於間接及直接絲網印刷。

【先前技術】

通常，用於裝飾玻璃、陶瓷、瓷器、骨瓷、瓦或其它矽酸鹽類型基材之貴金屬製劑係由有機金化合物、鈮化合物及鉬化合物(其通常溶解於有機載體材料中)之溶液、合成樹脂或天然樹脂及確保黏著在有關載體材料上之熔劑組成。特定有機金屬化合物通常用作熔劑，例如銻、銀、鉻、鈹、釩、矽等元素之醇鹽、羧酸鹽、樹脂鹽或磺基樹脂鹽等。在烘烤期間，有機化合物分解成相應的氧化物或金屬，因此產生基材上之金屬薄膜的黏著及光學性質。

關於以陶瓷顏料來裝飾諸如玻璃、陶瓷、瓷器及骨瓷之矽酸鹽類型基材，應用類型有所區別。除使用刷塗手工裝飾以外，通常亦使用衝壓、氯丁橡膠轉印、Netsch系統、移動印刷-直接與間接-絲網印刷方法。由於絲網印刷之不同應用及優點，此方法為目前最常用的彼等方法之一。就此而言，直接與間接絲網印刷之間亦有所區別。在直接絲網印刷中，借助於模板直接地印刷待裝飾之基材且必要時使用其它糊狀物來重複此方法。在間接絲網印刷期間，用模板來印刷特定紙，該紙已用糊精或蠟層塗覆。此方法具有下列優點，即有可能在各自頂部精確地印刷幾種顏色，因此產生複雜設計。為了能夠應用因此所產生之裝飾品，需

要絲網印刷亦可應用之清漆遮罩。關於在塗覆有糊精的紙上進行印刷，藉由在水中浸泡將因此產生的印花自載體紙上分離，或關於在蠟層上進行印刷，藉由在反面加熱來分離因此產生的印花。該等裝飾品隨後轉印至有關基材上。在前一狀況下，有必要確保在烘烤(此過程在加熱期間將產生可在裝飾品上撕出洞之蒸汽)之前在印花下沒有水存在。在後一狀況下，在印花之下剩餘少量蠟，其在烘烤期間燃燒。

在EP 863 187B1第[0020]段中，列出了用於糊狀物類型裝飾顏料液體之可能性黏合劑，其包括一系列包括聚醯胺之均聚物、共聚物及嵌段共聚物，必要時其可含有包括胺基或銨基之溶解基。

在DE 101 46 684A1中，胺基樹脂係作為用於直接印刷製劑之黏合劑而得以提及。

對於直接及間接絲網印刷，該等製劑必須顯示出特定性質且滿足以下進一步詳述中所解釋之需要。

例如，DE 198 31 141 A1、DE 198 31 141 C2及EP 514 073 A2已描述含有聚醯胺及松香之貴金屬製劑，其適用於絲網印刷。該等貴金屬製劑易於改善老化作用，意即該等製劑之黏性在儲存時間期間增加，此黏性為溫度之函數。在相對較短時間內，甚至在室溫下，此可導致該等產物不適於產生印花且變得無效。在輸送及發送至具有高平均溫度的國家期間，詳言之，該等製劑更快速地發生後反應且變得極黏。此外，多種製劑在印刷印花中亦以藉由在塗覆及烘

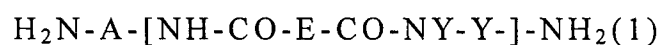
烤期間結塊而變得明顯之脆化形式傾向於老化。氧化反應產物的增稠並非微不足道，其有時在製劑印刷期間發生且除了黏性增加之外，其亦可因溶劑損失而出現。

【發明內容】

因此，存在對於不顯示出上述缺點及/或更抗老化及溫度之製劑的進一步需要。

吾人已發現含有聚胺基醯胺之貴金屬製劑令人驚訝地足以抗老化，且以極佳方式滿足所有其它關於直接及間接絲網印刷之糊狀物的需要。

聚胺基醯胺為熟知之環氧固化劑(Bakelit-AG，第5頁，第3欄，DE 37 11 947 A1之公告)。“聚胺基醯胺”為描述每莫耳含有幾個自由(活性)胺基及至少一個醯胺官能之化合物的專業術語("International Organisation for Standardisation")。其大體上為羧酸或其酯與聚胺之反應產物。聚胺基醯胺主要係由諸如二聚酸或三聚酸之聚合脂肪酸與諸如聚乙烯聚胺之聚胺的縮合反應而獲得。在此實例中，因為該聚合脂肪酸為(例如)70-80重量%之二聚體、約15-25重量%之三聚體及四聚體與小於10重量%之單體的混合物，所以獲得一些不同聚胺基醯胺，其反過來取決於所用聚胺之類型與數量。在此程度下，無法揭示精確結構式。儘管該文獻揭示了諸如下式之結構式，



其中A及Y相同或不同且代表二價芳族或脂族基，且E亦代表脂族或芳族二價基，該等結構式僅可用於說明且不限

制本發明範疇所涵蓋之上述物質的種類。例如，EP 654 465 A1中詳述了化合物種類之其它實例。

"聚胺基醯胺"化合物種類之彼等代表物可首先根據本發明來考慮使用，其黏性與其在貴金屬製劑中之應用相容。

聚胺基醯胺在亮貴金屬製劑中的用途之獨特優點為，調配物完全可在無需通常添加的天然樹脂(例如松香或達瑪膠)狀況下產生。如此，一方面，一優點為其不依賴於該等天然物質所經受之質量變化。另一方面，當前技術狀態已知之用於間接絲網印刷製劑的黏合劑系統係由相對大量組分產生，該等組分需要以複雜/昂貴之方式獲得並混合及/或進行化學反應。

然而，製備印花糊狀物之問題及/或挑戰首先由下列兩個事實組成：一為所印刷之印花需要具高度可撓性及彈性且一定不能受清漆遮罩侵蝕，且後者在烘烤期間一定不能引起任何干擾作用。該等特有性質預先已僅借助於上述複雜/昂貴的黏合劑系統而獲得。根據本發明，此可藉由添加單一種類樹脂而變得可能。

在製備中可適當地使用3-50重量%之聚胺基醯胺，較佳為3-30重量%、尤其較佳為3-20%之聚胺基醯胺與至少等莫耳量之羧酸在(例如)實例1或4所述之溶劑存在下之轉化產物。

此外，因為自由胺基結合貴金屬製劑之有機金屬部分有可能引起不良聚合作用，所以最好以最初使胺基官能去活化或部分去活化之方式來使用聚胺基醯胺。就此而言，最好亦可添加將胺基封端之去活化劑，其量為化學計量比過

量。

去活化劑係以與自由胺基等莫耳之量適當地使用；然而，亦有可能使用輕微不足量或過量至大過量，例如2-5倍莫耳過量，尤其2-4倍過量。

在最簡單狀況下，將胺基封端之一可能性係由質子化形式來實現。為達成此目的，在含有酸的溶劑中使用聚胺基醯胺。除了諸如乙酸、甲酸、苯甲酸或檸檬酸之常用羧酸以外，更多諸如2-乙基己基羧酸或呋喃羧酸之外來酸以及二羧酸可考慮用於達成此目的。此外，受控量之環氧化物亦可用於達成去活化之目的。胺官能亦藉由與環氧基反應而去活化。

在任何狀況下均可用於貴金屬製劑之天然組分(例如硫化達瑪膠)及(非常令人驚訝地)甚至諸如苛性鈉溶液之鹼亦適用作去活化劑。若使用，則使用6-20%的50%苛性鈉溶液為適當的。

除聚胺基醯胺之外，根據本發明之製劑可含有此領域通常所用之成分，例如金屬樹脂鹽、有機金屬化合物、天然樹脂、合成樹脂、樹脂油、有機顏料及填充劑、搖變劑、溶劑及消泡劑。

該等製劑含有(例如)來自以下系列之貴金屬的一或多種可溶性化合物：金、銀、鈮、銻、鈹、鐵、鉍及鉑。然而，其亦可能以元素形式添加。該等貴金屬化合物通常以有機化合物之形式存在，其中貴金屬經硫或氧橋與有機骨架相結合。因為經常涉及物質混合物，所以將該等物質稱作貴

金屬樹脂鹽及貴金屬磺基樹脂鹽。詳言之，該等溶劑化合物為週期系統之第三至第五主族及第三至第八B族元素的樹脂鹽及磺基樹脂鹽。載體介質通常係由至少一種溶劑與一黏合劑之組合組成。液體載體介質可為純有機、有機水性或大體上純水性介質。有機介質經常為彼等基於烴、醇及含硫化合物(例如硫化萆烴及萆醇及硫化天然樹脂)之物質，其然後同時充當黏合劑且影響所烘烤裝飾品之光學與機械性質，並關於該等製劑之加工性質起到實質性作用。

該等製劑之貴金屬含量以該製劑計通常介於6-16重量%貴金屬之區域內，較佳介於8-15重量%區域內且尤其較佳介於9-12重量%區域內。

關於具光澤製劑，貴金屬含量小於6%或視色調及組合物而定，可涉及不含貴金屬之產物。

根據本發明，亮貴金屬製劑所含之貴金屬化合物為可溶於現有的有機、有機水性或大體上水性介質中之有機化合物。有機貴金屬化合物尤其為其中貴金屬經硫或氧橋與有機骨架相結合之彼等物質。詳言之，其包括作為金化合物與硫化樹脂類型化合物的反應結果之所謂磺基樹脂鹽及硫酯且尤其包括基於脂族、環脂族及芳族硫醇之硫醇鹽。在貴金屬製劑含有水性或有機水性介質之狀況下，有機貴金屬化合物另外顯示出來自 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 及 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 系列之溶解基。可溶於有機載體介質中之有機貴金屬化合物通常為熟習此項技術者所知；舉例而言，應參考在引言中所引用之文獻。由EP-B 0 514 073及

EP-B 0 668 265已知可溶於水性有機載體介質中之金化合物。

除了有機貴金屬化合物之外，根據本發明之製劑可含有有機及/或無機非貴金屬化合物，其可溶於該製劑中且在烘烤條件下形成相應元素的氧化物。該等非貴金屬化合物之有機或無機剩餘物的選擇可自由進行，只要該化合物可均勻溶解於所選載體介質中，且該化合物能夠在烘烤期間分解以形成元素氧化物而無殘餘物。與貴金屬化合物類似，低分子醇鹽及硫醇鹽及所謂的樹脂鹽及磺基樹脂鹽可涉及該狀況。一些包括鈷及鉻之熔劑元素亦可以脂族或芳族羧酸的鹽形式(例如乙基己酸鹽或辛酸鹽或與脂族二酮形成之錯合物如戊烷二酮鹽，或該等化合物之混合物)來使用。無機熔劑可用於具有水性介質或水性有機介質之製劑中。有機及/或無機非貴金屬化合物通常含有3a及b、4a及b、5a及b、6b、7b、8b、1b及2b族之金屬離子。貴金屬製劑因此可顯示來自Ru、Si、Zr、V、Cr、Os、Ni、Mn、Fe、Co、Bi、W、Ce、Ta、Mo、Ba、B、Pb、Ge、Ca、Ir、Al、Ti、Cu、Sn、Zn、Ga之群之至少一種其它元素，其呈有機及/或無機化合物形式，該等化合物可用於調節光澤及色調性質且改良機械及化學抗性。較佳地，例如以下系列之元素的一或多種化合物在具光澤製劑中受到青睞：硼及鋁；銦、銦、釷、釷、鈾、鈾及鈾，鎢及鎢；鈦及鈦；鈦、鈦及鈦；鐵及銅。儘管銨屬於貴金屬，銨化合物具有熔劑效果。

諸如已知用於先前已知具有有機介質或有機水性介質之貴金屬製劑之彼等載體介質可考慮使用。通常，載體介質包含有機黏合劑及有機、有機水性或大體上純水性溶劑。載體介質之組合物及其用量係以下列方式進行選擇：有機貴金屬化合物及有機非貴金屬化合物可溶於其中，生成澄清溶液，且該製劑顯示出適用於所選應用類型的黏性、及雖經乾燥但未經烘烤薄膜之優良薄膜性質。較佳地，有機貴金屬化合物及有機非貴金屬化合物在乾燥之後仍形成均勻系統及/或溶液。現有黏合劑或多種黏合劑應溶解於現有溶劑或溶劑混合物中以產生盡可能澄清之溶液。用於亮貴金屬製劑之已知黏合劑為聚丙烯酸系及聚甲基丙酸烯系樹脂、聚乙炔吡咯啉酮、纖維素醚(例如羥烷基纖維素、烷氧基纖維素及羧烷基纖維素)、聚醯胺、聚伸烷基二醇(例如聚乙二醇)、聚酯、聚丙炔醯胺、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、烷基樹脂、聚胺、聚胺基甲酸酯樹脂、煙樹脂、脲甲醛樹脂、改質脲甲醛樹脂、三聚氰胺樹脂、醇酸樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂或環氧樹脂(或其混合物)以及基於天然物質、硝基纖維素、酮樹脂、硫化萜(turpene)樹脂之天然樹脂與硫化天然樹脂，例如硫化達瑪膠、瀝青、松香、松香脂、經松香改質樹脂、胺基樹脂。

具有大體上有機載體介質之貴金屬製劑通常含有10-40重量%之一或多種有機溶劑。脂族、環脂族及芳族烴(尤其烷基化芳族物及萜烴、酮、醇及醚)適合；香精油亦極其適合。

有效黏合劑組分亦為順丁烯二酸、改質松香樹脂及經松香改質之酚樹脂。來自脂肪醇、脂肪醯胺、聚烯烴蠟及聚伸烷基二醇系列之蠟亦適用作黏合劑。非水性亮貴金屬製劑通常含有有機載體介質，其含有一或多種黏合劑及一或多種有機溶劑，其總量以該製劑計總量為約20-60重量%。

亮貴金屬製劑可以通常方式藉由使有機貴金屬化合物、熔劑化合物及含有溶劑及/或黏合劑之載體介質均勻化來產生。該產生過程另外可包含由不飽和黏合劑及/或溶劑進行之硫化步驟，且貴金屬化合物在必要時經硫橋基交聯。應用及烘烤條件如下詳述。

此外，有可能藉由發生反應且添加其它樹脂(來自合成或天然源，例如瀝青)來產生製劑，該等製劑係根據由此產生的裝飾品之色調及機械與化學抗性來優化及進一步改良。有機金屬組合物亦同樣應用。此涉及光彩及光澤、拋光之領域以及絲質無光澤製劑。

適用於該等調配物之聚胺基醯胺為(例如)來自 Vantico, Basle之 Aradur 100 BD或 Aradur 350 BD。

【實施方式】

下列實例說明聚胺基醯胺之預處理。

實例 1：

將26%異丙醇、24%乙基己酸及50%聚胺基醯胺固化劑 Aradur 100 BD(Vantico)之溶液在120°C下處理½ h。將所得溶液直接用於貴金屬製劑配方中。

為了說明本發明之特定實施例，在其它實例中描述用於

玻璃及瓷器/陶瓷之亮貴金屬製劑的配方(%數字為重量%)。

實例 2：關於瓷器

		%
磺基樹脂酸金	(54% Au)	22.2
磺基樹脂酸銀	(52% Ag)	2.88%
樹脂酸銻，溶於松油	(5% Rh)	2.0
樹脂酸矽，溶於松油	(10% Si)	1.5
樹脂酸鉍	(10% Bi)	0.5
聚胺基醯胺樹脂(根據實例1為50%溶液)		20.0
松油		48.60
搖變劑		2.0
消泡劑		0.3

實例 3：關於玻璃

		%
磺基樹脂酸金	(54% Au)	22.2
磺基樹脂酸銀	(52% Ag)	2.88%
樹脂酸銻，溶於松油	(5% Rh)	2.0
樹脂酸矽，溶於松油	(10% Si)	1.5
己酸鉻	(10% Cr)	0.5
樹脂酸釩，溶於松油	(3% V)	1.0
聚胺基醯胺樹脂(根據實例1為50%溶液)		20.0
松油		48.60
搖變劑		2.0
消泡劑		0.3

將因此產生之糊狀物用400網格鋼織物印刷、乾燥且用清漆遮罩塗漆(來自Heraeus之聚酯織物32、清漆L 406)。在清漆遮罩乾燥以後，可在塗覆之後烘烤該裝飾品。

實例 4：

以2-呋喃羧酸使Aradur 100 BD(Vantico)轉化及後續轉化

且與剩餘糊狀物組分反應。

Aradur 100 BD	10.00%
松油(均衡組分)	56.18%
呋喃羧酸	3.50%

•在130℃下轉化30 min且隨後添加下列各物。

磺基樹脂酸金	(54% Au)	22.20%
磺基樹脂酸銀	(52% Ag)	2.12%
樹脂酸鉍，溶於松油	(5% Rh)	1.0%
樹脂酸矽，溶於松油	(10% Si)	2.0%
樹脂酸鉍	(10% Bi)	1.0%
硫代達瑪膠		2.0%

•該糊狀物在125℃下藉由簡單反應而膠凝。

實例 5：

以2-呋喃羧酸使Aradur 350 BD(Vantico)轉化。

Aradur 350 BD	43.00%
呋喃羧酸	4.80%
松油(均衡組分)	52.20%

在130℃下反應30 min。

實例 6：

使Aradur 350 BD(Vantico)與硫化達瑪膠反應。

Aradur 350 BD	43.00%
硫化達瑪膠	43.00%
松油(均衡組分)	7.00%

實例 7：

Aradur 350 BD	43.00%
---------------	--------

苛性鈉溶液，50%	10.00%
松油(均衡組分)	47.00%

實例 8：

將因此產生之樹脂溶液(實例 5 至 7)加入用於瓷器之下列配方中。

產生方法如下所述。

磺基樹脂酸金	(54% Au)	22.2%
磺基樹脂酸銀	(52% Ag)	2.12%
樹脂酸銦，溶於松油	(5% Rh)	1.0%
樹脂酸矽，溶於松油	(10% Si)	2%
樹脂酸鉍	(10% Bi)	1.0%
松油(達100%)		
硫化達瑪膠		2.0%

使以上詳述之組分在 120°C 下膠凝。在冷卻之後，添加樹脂並使其均勻化。

聚胺基醯胺樹脂(實例 5、6 或 7) 20.00%

將實例 8 之 3 種混合物以 350 網格織物進行印刷、乾燥且以經乾燥且隨後經塗覆及烘烤之清漆遮罩塗漆(來自 Heraeus 之聚酯織物 32、清漆 L 406)。

以此方式產生之糊狀物就其儲存穩定性(此性質係在 80°C 之乾燥箱中以高速測試進行測試)而言係極好的且其甚至在儲存數年之後仍可處理。

五、中文發明摘要：

本發明係關於含有至少一種其胺基較佳已經去活化之聚胺基醯胺的貴金屬製劑或具光澤製劑，其在儲存時具有尤其有利的穩定性。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種貴金屬製劑或具光澤製劑，其含有至少一種聚胺基醯胺。
2. 如請求項1之貴金屬製劑或具光澤製劑，該聚胺基醯胺之該等胺基官能已經去活化。
3. 如請求項2之貴金屬製劑或具光澤製劑，該聚胺基醯胺之該等胺官能已經質子化。
4. 如請求項1至3中任一項之貴金屬製劑或具光澤製劑，其另外含有來自下列各物之群之一或多種物質：金屬樹脂鹽、有機金屬化合物、天然樹脂、合成樹脂、樹脂油、有機顏料及填充劑、搖變劑、溶劑及消泡劑。
5. 如請求項1至3中任一項之貴金屬製劑或具光澤製劑，其中該聚胺基醯胺部分總計達3-50重量%。
6. 如請求項1之貴金屬製劑或具光澤製劑，其係用於諸如陶瓷、玻璃或瓷器之矽酸鹽類型表面的間接及直接絲網印刷。
7. 一種陶瓷印花，其含有如請求項1至3中任一項之貴金屬製劑或具光澤製劑。