

申請日期	88 年 7 月 6 日
案 號	88111452
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 史帝芬·漢克 Hackett, Stephen J.
	國 籍	(4) 大不列顛
	住、居所	(4) 英國斯塔福郡斯多克特倫羅頓教堂戴瑞蘭路二十二號 22 Dairylands Road, Church Lawton, ST7 3EU Stoke-on Trent, Staffordshire, England
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權德國 1998 年 7 月 11 日 198 31 141.9 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明之詳細敘述

本發明係關於在裝飾可烘烤的基材例如玻璃、陶瓷、骨瓷及瓷器上產生貴金屬彩繪之新型貴金屬製劑，以及一種其製備的方法。該製劑適合用於直接及間接印刷，這就是為何本發明關於貴金屬製劑之用途以及含有這種貴金屬製劑之轉印物。

不同的貴金屬製劑，特別是金製劑，其可以利用直接或間接印刷，其所利用之轉印物技術係眾所皆知在彩繪烘烤過程可以產生光亮的或磨光的貴金屬彩繪，應用於裝飾可烘烤的基材上。產生光亮的彩繪之製劑名為光亮的金製劑。光亮的金製劑含有一種或多種易溶於有機介質之有機貴金屬化合物中。典型用於光亮的金製劑之貴金屬化合物係所謂的樹脂酸鹽，然而，特別是磺基樹脂酸鹽，其係花烲硫醇之硫代酸鹽，以及其他不同有機硫醇化合物之合成貴金屬硫代酸鹽。所謂磨光的貴金屬製劑，特別是磨光的金製劑，含有可溶及／或不可溶於介質形式之貴金屬化合物，例如，舉例來說，硫化金及許多粉末狀之元素型貴金屬。這些製劑通常也含有一種或多種可溶助劑，特別是有機化合物，例如樹脂酸鹽、碳酸鹽及醇酸鹽，特別是 R h、B i、C r、V、N i、C o、F e、S n、Z r、T a、S i、B 及 A l 之中之元素，對貴金屬薄膜結構及其對基材的黏著有效用。介質其亦適用於含有一種或多種彼此相溶之結合劑以及用於樹脂及貴金屬化合物之溶劑之轉印物用製劑，或者其可能完全不含溶劑並且含有在應用溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

時時液狀而平時像蠟般化合物之可塑性樹脂。舉例來說，參考文獻可取自美國專利 3,092,504 及 3,163,665、DE-A S 14 21 865 及 EP-B 0 440 877。

在直接印刷所需之轉印物之案例中，顯影層含有貴金屬製劑或者是將此物直接用於支撐材上，尤其是具有水溶性膠層或蠟層或者在基礎層上係直接或在施以含有玻璃助劑之中間層後覆以此薄層之紙張。舉例來說，參考文獻可取自 DE-A S 12 32 168、DE 36 16 547 C1 及 DE 31 22 546 C2。

雖然包含於貴金屬製劑介質中之結合劑在烘烤過程中被燒淨，其對彩繪之品質具有相當的影響。已顯示可能經常產生黯淡的彩繪、外表具有條紋及／或烘烤不足及具有不適當黏著力之彩繪，這端視使用之結合劑系統而定。彩繪上出現缺陷的另一個理由可能是由於可溶性貴金屬化合物在覆膜過程中被溶出顯影層外，其導致光澤降低、紅邊及條紋產生及／或不良彩繪。在轉印物的案例中，彩繪缺陷來自裂縫。

為了解決或減少上述的問題，有人建議了不同方法。根據 DE-A S 12 32 168，一種以會氧化或可聚合醇酸、苯酚、尿素或環氧樹脂材料或含有乾油材料製成用於覆蓋層之不可穿透保護層係置於顯影層及覆蓋層之間。該附加層減低了環繞彩繪的邊緣但是會增加成本。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

根據 D E - P S 3 6 1 6 5 4 7 之轉印物中之顯影層係以內含 8 至 3 0 w t % 熱塑性樹脂之光亮的貴金屬製劑為基礎。瀝青樹脂、聚醯胺樹脂、順丁烯二酸樹脂、苯酚樹脂、酮樹脂及環氧樹脂中之樹脂係用作熱塑性樹脂。只有一種類型的樹脂會以一種方法或另一種導致品質上的不當顯影。然而，誠如本申請案發明者所說明的，雖然熱塑性聚醯胺樹脂可產生適當的可撓性及延展性而且因此在轉印物中沒有裂縫，但無法確保與有機貴金屬化合物及助劑化合物具有足夠的相容性，結果產生彩繪之缺陷，尤其是光澤不足，及／或應用期間的問題，例如尤其是不適當之流動。雖然順丁烯二酸樹脂經常產生光亮的彩繪，這些從美學上來看也是經常太黯淡；苯酚樹脂經常導致烘烤不足並且因而導致光澤不足及／或黏著力不當。上述的文件沒有發表任何用於解決該問題之結合劑混合物。

D E - A S 1 4 2 1 8 6 5 也發表在貴金屬製劑中使用具有多於一種結合劑之介質，舉例來說松脂及瀝青樹脂之混合物。這種型式之組合，無論如何，會產生包括裂縫在內之轉印物之彩繪缺陷。

市面可購得用於直接印刷於玻璃及骨瓷上之光亮的金製劑係 Heraeus 公司之 G G P 1 2 3 0 產品。雖然這產品可得無裂縫之產生及光亮的彩繪，但是對洗碗機之耐性，其係對玻璃之黏著力，有人認為不夠。若要經過玻璃製品用自動洗碗機 2 0 次清洗過程之後便會發生彩繪上以肉眼看得出來的破壞。以 G G P 1 2 3 0 無法在骨瓷上產生

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

平滑的彩繪。彩繪對不同基材之黏著力端視助劑系統及結合劑系統兩者而定。在此製劑中結合劑系統之組成無法以化學分析詳細測得，但是醯胺基團使得聚醯胺之存在變得可能。另一種製劑，GGP 1215 / Heraeus，含有醯胺基及松脂之組成要素；此樹脂係適用於瓷器及陶器，但是不適用於玻璃。

本發明之目的在於進一步提供貴金屬製劑，尤其是光亮的金製劑，其係適於製造轉印物並且也可產生高品質，尤其是在玻璃上具有改良之洗碗機耐性之淡色、光亮、無裂縫及可有效燒淨之彩繪。

一種指向高品質轉印物適用性之需求之貴金屬製劑已經有人發現，其中根據本發明核心因素在於結合劑系統。因此，本發明提供一種在裝飾性可烘烤基材上產生貴金屬彩繪之貴金屬製劑包括Au、Ag、Pd或Pt之中一種或多種貴金屬化合物，一種介質，其中結合劑含有一種聚醯胺樹脂及松香樹脂，以及一種或多種助劑，其特徵為結合劑系統含有一種樹脂混合物，內含

- a) 25至40wt%之一種或多種聚醯胺樹脂，
- b) 5至30wt%之一種或多種硫化新型樹脂，尤其是硫化的達馬樹脂，
- c) 20至55wt%之一種或多種松香改良樹脂，
- d) 0至30wt%之一種或多種烷酚樹脂以及
- e) 0至30wt%之其他樹脂，非塑性酚醛樹脂不算，或者提到之樹脂混合物在50至150℃間生成之反

五、發明說明(5)

應生成物及／或提到之樹脂混合物或在含硫膠化劑存在時一樣含有貴金屬化合物之反應生成物在 50 至 150℃ 間生成之反應生成物。

申請專利範圍附屬項係關於貴金屬製劑之較佳體系。根據一較佳體系，此係尤其更於製造含銀之金薄膜，除了硫化的新型樹脂及聚醯胺樹脂之外，任何兩種以上之不同松香改良樹脂以重量 10 對 1 至 1 對 10 的比例或者一種以上松香改良樹脂及烷酚樹脂以重量 10 對 1 至 1 對 10 的比例係用作結合劑。

根據另一個較佳的體系，結合劑系統含有一種樹脂混合物，27 至 55 wt % 之一種或多種松香改良樹脂，7 至 20 wt % 之硫化的達馬樹脂，27 至 37 wt % 之聚醯胺樹脂及 0 至 30 wt % 之烷酚樹脂以及／或提到在有或沒有含硫膠化劑出現之下生成之樹脂混合物之反應生成物，其中在一種結合劑系統中含有兩松香改良樹脂這些樹脂係以重量 5 對 1 至 1 對 5 之比例出現以及在一種含有松香改良樹脂及烷酚樹脂之結合劑系統中這些樹脂係以重量 4 對 1 至 1 對 4 之比例出現。

本發明也提供一種轉印物，其中形成彩繪層已經使用根據本發明之貴金屬製劑製成。該貴金屬製劑可以藉由傳統直接印刷方法或藉由間接印刷用於裝飾性可烘烤的基材例如玻璃、陶藝品、瓷器、骨陶及其他由矽土構成之材料，其係使用含有顯影層內製劑之轉印物，並且以習慣的條件以火烤其上面，其可得高品質的彩繪。

五、發明說明(6)

根據本發之貴金屬製劑可能是光亮的貴金屬或磨光的貴金屬製劑。光亮的製劑，尤其是光亮的金製劑其除了一種或多種金的化合物之外，宜含有銀及／或鉑或鈀之化合物以改良顏色。光亮的金製金屬製劑習慣上含有 6 至 15 wt%，尤其是含硫的，有機型之貴金屬化合物其係溶於例如磺基樹脂酸鹽及其他硫代酸鹽之類的介質中。磨光的金製劑含有不可溶無機貴金屬化合物及／或元素貴金屬，用作替代物或除了可溶性之有機金化合物；這類的磨光製劑之金含量通常在 15 至 40 wt% 之間。

根據本發明用於製劑之介質可能含有一種溶劑或者不含溶劑。在第一個例子中，結合劑通常係 15 至 25 wt%，在第二個例子中大概 20 至 45 wt% 之該混合物。除藉由樹脂之組成之外，該製劑之黏度可以藉由一種或多種溶劑之含量及類型及／或藉由結合劑組成之熱處理及／或在高溫時在含硫膠化劑存在之下藉由膠化含有貴金屬化合物之介質調整。為了製備網版印刷用漿糊，個別結合劑之混合物或相同物質熱的預處理混合物係在形成彩繪之貴金屬化合物及含硫膠化劑出現之下膠化。在此，已知藉著交聯過程膠化，而且一種還是可以網版印刷。

根據本發明之結合劑系統含有三種以上，以四種為宜，上述等級之樹脂，含量與申請專利範圍一致。只有該組成使其可能獲得一種具有高彩繪品質適於轉印物之製劑。聚醯胺樹脂提供了充分的彈性及可撓性，因此轉印物之彩繪層得免除裂縫。聚醯胺樹脂之缺點得由其他樹脂減緩。

五、發明說明 (7)

在此，硫化的天然樹脂對光亮的成品之製造具有令人意想不到的鉅大影響。然而利用無銀之金彩繪，樹脂（a）、（b）及（c）中每一種的組成都可產生可接受之彩繪結果，利用含銀的金彩繪具有黯淡及／或烘烤不足彩繪之風險。令人驚訝的是，藉著使用兩種不同松香樹脂（c）之組成或一種松香樹脂與烷酚樹脂（d）組合可能解決提過的問題。結合劑系統含有此兩種樹脂宜以上述之重量比例為之。

除了上述的樹脂組成外，該結合劑系統也可能含有上述的各種樹脂，依照上述該製劑在50至150℃時，尤其是在80至140℃時製造之製造期間製成之各形式反應生成物之含量。這些反應生成物之類型可以製得，尤其是在使用反應型烷酚樹脂時。

與較適於可網版印刷之貴金屬製劑之替代物一般，該結合劑系統包含反應生成物例如在50至150℃並且含硫膠化劑及貴金屬化合物存在時可以從先前提及之樹脂組成生成者。該膠化劑可能係已知來自橡膠加硫用藥劑。例證係硫、聚合硫化物、有機二硫化物及低級硫化物，次磺醯胺及二硫氨基甲酸、二硫-4,4'-二嗎啉尤其佳。硫化劑使用之含量通常在0.1至3wt%之範圍內。在膠化過程中，最好在溶劑出現下進行，製劑之粘性會增加。硫架橋可能生成於含硫結合劑系統架構之間及／或利用含硫貴金屬化合物。需求的粘度特性藉由膠化產生；另外製劑之儲存安定性及著火特性皆已獲改善。

五、發明說明 (10)

脂宜利用攪拌相互接觸一併置於 50 至 150 °C，其中在含溶劑系統之例子中溶劑可能出現。根據一較佳體系，硫化的新型樹脂，例如硫化達馬樹脂，以及一種或多種松香改良樹脂係於 80 至 140 °C 之烷基芳香族溶劑中攪拌直到混合物係均勻化，接著，如果會出現的話，該烷基酚樹脂係加入並且該混合物係再次均勻化，最後置入該聚醯胺樹脂並且在上述溫度時均勻化。貴金屬化合物係置於該結合劑系統中。如果有必要，這關係到一個用於可網版印刷漿糊之特佳體系，該混合物含有 0.1 至 3 w t %，尤其是 0.5 至 2 w t % 之含硫膠化劑，係於 50 至 150 °C 時膠化，宜於 80 至 140 °C。硫化劑之用量視加工黏度需求而定。多種的硫化劑對具有低結合劑含量之製劑可能有需要。在此膠化階段，該結合劑及／或貴金屬硫代酸鹽之可硫化組成係藉由硫化物、二硫化物或低級硫化物架橋產生交聯。可硫化結合劑係未飽和及／或係已經部份硫化者。助劑可能在利用硫化劑熱處理之前或之後加入。根據本發明之製劑通常包含熟於此藝之士所知之傳統用量之一種或多種助劑。R h、C r 及 B i 之有機化合物係習慣上出現用作助劑者，而經常還有其他化合物例如 S i、A l、C o、N i、S n、T a 或 T i 化合物。

根據本發明之製劑可用於產生轉印物。這些類型之轉印物包含一層具有傳統水溶性或熱軟化分離層之支撐基礎，一層含有根據本發明之貴金屬製劑裝飾性顯影層及一層含有傳統的薄膜成形物之薄膜狀覆蓋層，例如甲基丙烯酸

五、發明說明 (11)

樹脂。該轉印物也可能含有一層介於分離層及顯影層之間的基礎層以及／或一層介於顯影層及覆蓋層之間的頂層。基礎層可能係一層其含有氧化物及／或玻璃熔塊，其改良黏性及／或生產襯紙彩繪之方法（見例子 D E - P S 3 1 2 2 5 4 6）。頂層係，舉例來說，一層其含有玻璃熔塊，其代表耐磨耗彩繪得以製成（見例子 D E - P S 3 6 1 6 5 4 7）。顯影層宜利用網版印刷方式用於傳統方法中。

根據本發明之貴金屬製劑還有含有此型製劑之轉印物二者可以用於已知產生貴金屬彩繪於裝飾性可烘烤之基材上之方法中。傳統的印刷方法可以用於直接印刷，例如網版印刷及襯墊印刷。顯然，該製劑利用毛刷或使用條紋機之應用也有可能。用於直接或間接印刷之基材係，舉例來說，玻璃、陶瓷、骨陶及瓷器。用於支撐物之彩繪係以已知方法在適於該基材火烤之條件下烘烤。

根據本發明之製劑之用途使用直接印刷或間接印刷方法以產生高品質彩繪。光亮製劑產生淡的、光亮的以及無裂縫的彩繪。以下的實施例將解本發明。

實施例

製備該製劑（一般方法）

5 0 w t % 濃度之硫化達馬樹脂在松油及甲苯混合物中之溶液具有溶液中硫濃度 9 . 1 % (= g D)，與得自

五、發明說明 (12)

松香 (= K₁ ; 軟化點 90 °C) 之甘油酯、松香 (= K₂ ; 軟化點 113 至 123 °C) 之季戊四醇酯及順丁烯二酸改良松香 (= K₃ ; 軟化點 142 °C) 之甘油酯之松香樹脂係於 125 °C 時在烷基芳香族溶劑出現下均勻化。然後，如果有出現的話，具有熔範圍介於 50 至 60 °C 之烷酚樹脂 (= A P H) 及在實施例 12 及 15 中具有熔範圍介於 45 至 55 °C 之非塑化酚醛樹脂 (= P H) 係加入並於 125 °C 時均勻化。最後，一種以脂肪酸二聚物為基礎具有軟化點大約 100 °C 之聚醯胺 (= P A) 係於相同溫度下摻入該系統中。在樹脂中的反應基能在選定的溫度時相互反應。貴金屬化合物及助劑及，有必要的話，多種溶劑係加至結合劑系統。

然而在表中各實施例之製劑之製備包括膠化階段，此係在添加助劑之前進行，藉著添加膠化劑雙-4,4'-嗎啉二硫化物至含有形成彩繪之貴金屬化合物之結合劑系統，如上述一般製備，在 110 至 120 °C 時進行 5 至 90 分鐘之膠化過程。在實施例 1 至 15 中，1.07 g，在實施例 16 中 1.00 g，在實施例中 0.79 g 以及在實施例 18 至 21 中 1.04 g 之雙-4,4'-嗎啉二硫化物係使用。

在各實施例中，在表中所定的助劑組成 A、B 或 C 係使用，這些以樹脂酸鹽之形式包含以下之金屬 (wt %)

A : 0.03 Rh ; 0.08 Bi ; 0.03 Zr ;
0.01 B ; 0.08 Cr ; 0.04 Co ; 0.04 V

五、發明說明 (13)

； 0 . 0 2 T a 。

B : 0 . 0 3 R h ; 0 . 0 5 S i ; 0 . 0 4 C u ;
0 . 0 2 B ; 0 . 0 4 B i ; 0 . 0 3 Z r ; 0 . 1 0 S
； 0 . 0 6 V 。

C : 0 . 0 6 R h ; 0 . 0 3 S i ; 0 . 0 6 N i 。

除了在硫化達馬樹脂中的松油之外，含溶劑製劑還含有烷基芳香族化合物，環己酮、苯甲醇及甲基環己醇比例大約為 3 : 3 : 2 : 1。漿糊之印刷黏度介於 2 0 0 0 至 1 0 , 0 0 0 m P a . s。熱塑性製劑 (= 實施例 2 0) 之溶劑含量係少於 1 0 % ; 但是製劑中含有 C₁₆ - C₁₈ 脂肪族醇以調整印刷黏度。

實施例 1 - 1 7，無論根據本發明或未根據本發明，係使用磺基樹脂酸金 (5 0 % A u) 進行；每次製劑之金含量為 9 . 8 w t %。在實施例 1 至 1 6 中之製劑還含有 5 w t % 之硫醇銀 (2 0 % A g)。實施例 1 7 至 1 9 只含有磺基樹脂酸金當作形成彩繪的貴金屬化合物 (A u 含量 9 8 %)。磨光的金製劑包含傳統用量 (= 9 , 8 % A u) 之磺基樹脂酸鹽還有元素金粉末；總共金含量 2 6 %。實施例 1 至 1 5 還含有 3 . 3 w t % 之苯二甲酸二丁酯，實施例 1 至 1 1 還含有 3 . 3 w t % 之梓腦。

用於直接印刷時，製成轉印物而且以傳統方式應用這些。印刷漿糊係利用網版印刷應用於轉印紙上，乾燥然後以市面上可購得之薄膜溶液 (8 0 4 5 0) 覆以薄膜。直接印刷 (實施例 1 0 i 及 1 1 i 及 2 0) 係以網版印刷執

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (14)

行。實施例 20 中之熱塑性製劑之直接印刷係利用熱網執行。

在玻璃上烘烤的條件：加熱至 600℃ 超過 1 小時以上，等候 15 分鐘時間，冷卻至 25℃ 超過 1 小時。

在骨陶 (BC) (實施例 17 至 19) 上烘烤的條件：加熱速率 250℃ / 分鐘加熱至 780℃，等候 45 分鐘，冷卻之。在瓷器 (實施例 17) 上：以 400℃ / 小時之速率加熱，在 820℃ 等候 10 分鐘。

用於磨光之金製劑 (實施例 21) 的火烤條件，其含有一玻璃熔塊及含銻之高溫型快速烘烤助劑：加熱速率 2400℃ / 小時，等候時間 1 分鐘。

關於結合劑系統、在製劑中形成彩繪之貴金屬以及間接印刷而有時在玻璃、骨陶及瓷器上直接印刷期間之烘烤結果係詳細列於表中。除非另加註明，否則就使用間接印刷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

編號	結合劑	貴金屬	助劑	受質	彩繪品質	註解
	GD	APH	PA	K ₁	K ₂	K ₃
1/E	3		5			10
2/E	3	2.5	5			7.5
3/E	3	5	5			5
4/CE	3	7.5	5			2.5
5/CE	3	10	5			0
6/CE	3	10	7.5			
7/E	3	2	7.5			8
8/E	3	4	7.5			6
9/E	3	6	7.5			4
10/E	3		6.25			8
11/E	3		6.25			8

光亮,但稍暗
光亮,比 1/E 稍淡
光亮,比 2/E 稍淡
中等光亮
稍微光亮
-
-
-
++
++
0
(i)++
(ii)++
(i)++
(ii)++

玻璃
玻璃
玻璃
玻璃
玻璃
玻璃
玻璃
玻璃
玻璃
玻璃
玻璃
玻璃

A
A
A
A
A
A
A
A
A
A
A
A

Au/Ag
Au/Ag
Au/Ag
Au/Ag
Au/Ag
Au/Ag
Au/Ag
Au/Ag
Au/Ag
Au/Ag
Au/Ag
Au/Ag

光亮,但稍暗
光亮,比 1/E 稍淡
光亮,比 2/E 稍淡
中等光亮
稍微光亮
-
-
-
++
++
0
(i)++
(ii)++
(i)++
(ii)++

以直接(i)及間接(ii)印刷時
光亮而且淡色
以直接及間接印刷時光
亮而且淡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

試驗結果顯示含有申請專利範圍一致之結合劑系統之製劑可製得高品質的彩繪。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱： 貴金屬製劑及其藉由直接及間接印刷以產生貴金屬彩繪之用途）

本發明係關於一種藉由直接及間接印刷（轉印物技術）在裝飾可烘烤的基材上產生貴金屬彩繪之貴金屬製劑。

該含有貴金屬化合物及黏合劑系統之製劑的印刷品質可以改良，其中該黏合劑系統含有 a) 25 至 40 wt % 之聚醯胺樹脂， b) 5 至 30 wt % 之硫化新型樹脂， c) 20 至 55 wt % 之松香改良樹脂， d) 0 至 30 wt % 之烷酚樹脂及 e) 0 至 30 wt % 之其他可同時相容的樹脂或提到之樹脂混合物在 50 至 150 °C 間生成之反應生成物及 / 或提到之樹脂混合物或在含硫膠化劑存在時一樣含有貴金屬化合物之反應生成物在 50 至 150 °C 間生成之反應生成物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

英文發明摘要（發明之名稱：）

A noble metal preparation and its use to produce noble metal decorations by direct and indirect printing

The invention relates to a noble metal preparation for producing noble metal decorations on decoratively fireable substrates by direct printing and indirect printing (transfer technique).

The printing quality of the preparation containing noble metal compounds and a binder system can be improved in that the binder system consists of a resin mixture of a) 25 to 40 wt.% of polyamide resins, b) 5 to 30 wt.% of sulfurised recent resins, c) 20 to 55 wt.% of rosin-modified resins, d) 0 to 30 wt.% of alkylphenol resins and e) 0 to 30 wt.% of other resins compatible therewith or of the reaction products, formed at 50 to 150°C, of the resin mixture mentioned and/or the reaction products, formed at 50 to 150°C, of the resin mixture mentioned or the reaction products of same containing the noble metal compounds in the presence of a sulfur-containing gelling agent.

訂

申請日期	88 年 7 月 6 日
案 號	88111452
類 別	

A4
C4

公告本

518351

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

請委員明示，本案係以何種方式不經實質審查而核准公告

裝

訂

線

一、發明名稱	中 文	貴金屬製劑及其藉由直接及間接印刷以產生貴金屬彩繪之用途
	英 文	A noble metal preparation and its uses to produce noble metal decorations by direct and indirect printing
二、發明人	姓 名	(1) 安卓斯·舒茲 Schulz, Andreas (2) 伊莉莎白·尹莫特 Zimmerbeutel, Elisabeth (3) 蘇珊·凱恩 Keyn, Susanne
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國歐福比布瑪街六十二號 Blumenstrasse 62, DE-63069 Offenbach, Germany (2) 德國羅德比蘇環路七十二號 Sudring 72, DE-63517 Rodenbach, Germany (3) 德國法蘭克福漢堡大地街二四七號 Homburger Landstrasse 247, DE-60435 Frankfurt, Germany
	創 作	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 索狄克彩陶股份有限公司 Cerdec Aktiengesellschaft Keramische Farben
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國法蘭克福六〇三二七加托陸特街二一五號 Gutleutstrasse 215, 60327 Frankfurt (Main) Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 沃夫根·莫克 Merk, Wolfgang 維克爾·拜德 Binder, Volker

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

年 月 日 修正
91. 3. 21 補充

五、發明說明(8)

烷酚樹脂已知係烷酚／甲醛樹脂，其中苯酚之對位，也可以是間位係由烷基取代，尤其是利用三級丁基、二異丁基或苯基，因此這些樹脂沒有交聯，或只有小範圍交聯。該樹脂具有 40 至 120℃ 之軟化點而且可溶於或可以用脂肪族碳氫化合物稀釋。例如 Kittel, "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen" (1961), I. 1 卷，341 - 346 頁中所敘述之樹脂係適合的。

適合的聚醯胺樹脂係用作漆樹脂及熱熔黏著劑。該聚醯胺樹脂之軟化點宜介於 50 至 150℃ 之間，尤其是在 80 至 120℃ 之間。其通常係具有二羧酸及／或多於 8 碳原子之二胺構成要素之脂肪族聚醯胺；在聚醯胺中之二羧酸成份宜為二聚脂肪酸。

硫化之新型樹脂係由活的樹木上取得的硫化樹脂。這些天然樹脂之中某些具有萜烯結構。硫化樹脂以倍半萜烯、二萜烯為主，尤其以三萜烯為宜。當硫化萜烯樹脂，許多的硫係用於硫醚架橋、二硫化物及低級硫化物鍵及硫醇基。根據本發明使用之硫化樹脂宜含有 5 至 20 wt % 之硫。硫化達馬樹脂具有硫含量宜為 5 至 20 wt %，8 至 12 wt % 尤其佳。

適合的松香改良樹脂係用作漆樹脂。這些樹脂的類型具有軟化點介於 50 至 160℃ 之間，尤其是 80 至 140℃。其係，舉例來說，松脂之甘油酯類或一級二羥至六羥醇與松脂之酯類，例如季戊四醇、三羥甲基丙烯、三羥甲基乙烷、二季戊四醇及新戊二醇，甘油醇酯及順丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (9)

烯二酸改良松脂與松香改良酚樹脂之季戊四醇酯。這些樹脂之種類及其醇成份、酸價、顏色及溶解度之實施例可以得自現有的漆分類表（舉例來說，Karsten, Lackrohstofftabellen(1987) 8th ed. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover）。

在選擇本發明內文中之樹脂成份時，熟於此藝之士利用初步試配可確認各成份彼此相相容並且溶於選定的溶劑系統中。還有額外的不同樹脂係使用於這些製劑時此試驗步驟尤其需要。然而在某些現有的其他樹脂的例子當中，舉例如瀝青樹脂，燒淨特性沒有影響，非塑化性酚醛樹脂已證實並不適合。

含溶劑之製劑通常含有 10 至 40 wt % 之一種或多種溶劑。適合的溶劑係脂肪族、環脂族、芳香族碳氫化合物，尤其是烴化芳香族化合物及萜烯碳氫化合物、酮類、醇類及醚類。溶劑之沸點宜在 110 °C 以上，尤其在大約 140 至 230 °C 之間。該製劑宜含有多於一種溶劑，例如烷基芳香族化合物、烷基環脂族化合物、羧環酮及醇之混合物。

無溶劑或最少量溶劑（少於 10 wt %）製劑宜含有蠟狀化合物以調整至最適印刷性，例如溶液促進劑，調整軟化點及黏度／溫度。適合的物質係聚烯烴蠟類、脂肪醇類、脂肪醯胺類及聚烯二醇類。根據本發明之製劑可能也包含傳統的塑化劑例如苯二甲酸二丁酯。

製備該製劑包括混合並且均勻化該結合劑。各別的樹

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

A7
B791. 3. 21 修正
年 月 日 補充

五、發明說明 (16)

12/CE	3	2 PH	6.25		8	Au/Ag	A	玻璃	--	燃燒不完全
13/E	3	0APH	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	6.25		8	Au/Ag	A	玻璃	--	燃燒不完全
16/E	5	2 APH	6.25			Au/Ag	B	玻璃	++	光亮
17/E	5	2	5			Au	C	骨陶	++	光亮
18/E	3.5		5			Au	C	瓷器	++	光亮
19/CE	5		6			Au	C	骨陶	+	光亮
20/E	5	2	6			Au/Ag	B	骨陶	--	無法印刷
21/E	3.4	0.9	4.3			Au	HTS	玻璃	++	光亮;直接印刷
								瓷器	++	磨光後柔亮

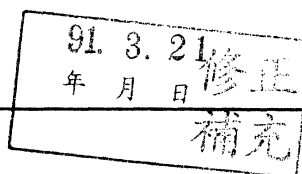
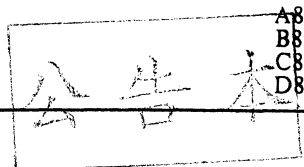
彩繪品質: ++ 非常好
+ 好
0 可接受
- 普通
-- 差

BC: 骨瓷
orc.: 瓷器
E: 根據本發明
CE: 並非根據本發明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝



六、申請專利範圍

附件 1(a)：第 88111452 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 3 月修正

1. 一種在裝飾性可烘烤基材上產生貴金屬彩繪之貴金屬製劑，其包含 Au、Ag、Pd 或 Pt 之中一種或多種貴金屬化合物，一種介質，含有一種聚醯胺樹脂及一種松香樹脂於其中之結合劑系統，以及一種或多種助劑，其特徵為結合劑系統含有一種樹脂混合物，內含

a) 25 至 40 重量%之一種或多種聚醯胺樹脂，

b) 5 至 30 重量%之一種或多種硫化新型樹脂，其係選自得自活的樹木之硫化樹脂，以倍半萜烯為主之硫化樹脂，以二萜烯為主之硫化樹脂，以三萜烯為主之硫化樹脂，硫化達馬樹脂，具有硫含量 5 至 20 重量%之硫化達馬樹脂，具有硫含量 8 至 12 重量%之硫化達馬樹脂，

c) 20 至 55 重量%之一種或多種軟化點在 50 至 160℃範圍之松香改良樹脂，

d) 0 至 30 重量%之一種或多種烷酚／甲醛樹脂，其中酚之對位及／或間位係經烷基取代，以及

e) 0 至 30 重量%除了非塑性酚醛樹脂之其他樹脂，或者所述之樹脂混合物在 50 至 150℃間生成之反應生成物及／或所述樹脂混合物或在含硫膠化劑存在時含有貴金屬化合物之所述樹脂混合物的反應生成物在 50 至 150℃間生成之反應生成物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之貴金屬製劑，其特徵為該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

該結合劑系統中任何兩種以上之不同松香改良樹脂係以重量 10 對 1 至 1 對 10 之比例出現或者一種以上松香改良樹脂及烷酚樹脂係以重量 10 對 1 至 1 對 10 之比例出現。

3 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之貴金屬製劑，其特徵為含有貴金屬化合物及該樹脂之混合物或相同之物之反應混合物已藉著相對於該製劑 0 . 1 至 3 重量 % 之硫膠化劑膠化之。

4 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之貴金屬製劑，其特徵為其含有 10 至 40 重量 % 沸點在 110 °C 以上得自芳香族及環脂族碳氫化合物之溶劑，尤其是烴化芳香族化合物及萜類、酮類、醇類及醚類。

5 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之貴金屬製劑，其特徵為其含有 10 至 30 重量 % 得自脂肪醇類、脂肪醯胺類、聚烯烴蠟及聚烯二醇類之蠟狀物以及少於 10 重量 % 之有機溶劑。

6 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之貴金屬製劑，其特徵為其含有一種硫化達馬樹脂作為硫化新型樹脂，而該松香改良樹脂係選自甘油醇酯或松香之季戊四醇酯或順丁烯二酸改良松脂之甘油醇酯。

7 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之貴金屬製劑，其特徵為該結合劑系統含有一種樹脂混合物，27 至 55 重量 % 之一種或多種松香改良樹脂，7 至 20 重量 % 之硫化達馬樹脂，27 至 37 重量 % 之聚醯胺樹脂及 0 至 30

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

重量 % 之烷酚樹脂以及 / 或提到在有或沒有含硫膠化劑出現之下生成之樹脂混合物之反應生成物，其中在一個結合劑系統中含有兩松香改良樹脂，而這些樹脂係以重量 5 對 1 至 1 對 5 之比例出現而在一個含有松香改良樹脂及烷酚樹脂之結合劑系統中這些樹脂係以重量 4 對 1 至 1 對 1 之比例出現。

8 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之貴金屬製劑，其特徵為含有一種或多種溶解性有機貴金屬化合物之介質在 50 至 150 °C 下 5 至 90 分鐘就已經膠化，在添加助劑之前或之後，在出現相對於該製劑 0 . 1 至 3 重量 % 之一種或多種得自次磺醯胺、二硫醯胺或另一種具有二、三或四硫化物架橋有機化合物之膠化劑。

9 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之貴金屬製劑，其特徵為其含有得自樹脂酸鹽、磺酸樹脂酸鹽、硫代酸鹽及二硫代酸鹽之溶解性金化合物作為貴金屬化合物。

10 . 一種用於產生如申請專利範圍第 1 項之貴金屬製劑之方法，其包括混合貴金屬化合物與一種含溶劑或不含溶劑但含有一結合劑系統之介質，其特徵為結合劑系統含有一種樹脂混合物，內含

- a) 25 至 40 重量 % 之一種或多種聚醯胺樹脂，
- b) 5 至 30 重量 % 之一種或多種硫化萜烯樹脂，尤其是硫化的達馬樹脂，
- c) 20 至 55 重量 % 之一種或多種松香改良樹脂，
- d) 0 至 30 重量 % 之一種或多種烷酚樹脂以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

e) 0 至 30 重量% 之其他樹脂，非塑性酚醛樹脂不算，或者提到之樹脂混合物在 50 至 150℃ 間生成之反應生成物及／或提到含有貴金屬化合物之樹脂混合物或在含硫膠化劑存在時在 50 至 150℃ 間生成之反應生成物。

1 1 . 如申請專利範圍第 1 項之貴金屬製劑，其係用於產生貴金屬彩繪於裝飾性可烘烤基材上之轉印物。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 項之的貴金屬製劑，其係藉由直接印刷以產生貴金屬彩繪於裝飾性可烘烤基材上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線