



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 599

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 75b,6

Zgłoszono: 22.IX.1969 (P 135 963)

Pierwszeństwo: 23.IX.1968 Wielka
Brytania

MKP B44c 1/16

Opublikowano: 20.II.1974

Twórca wynalazku: Alan Lennox Lythgoe

Właściciel patentu: Letraset Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób zdobienia wyrobów ceramicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ozdóbnych wyrobów ceramicznych.

Znanymi sposobami wyroby ceramiczne zdobi się przez nakładanie na niepokryte szkliwem wyroby, tzw. „biskwity”, warstwy zdobniczej w postaci wywoływanej przez ogrzanie lub rozpuszczalnik (zazwyczaj wodę) dekalkomanii.

Po nałożeniu kalki, w celu usunięcia lub rozłożenia organicznych składników warstwy zdobniczej, wyroby ceramiczne suszy się i poddaje wstępnemu wypalaniu. Następnie wypalane wstępnie biskwity powleka się glazurą i wypala w wysokiej temperaturze w celu uzyskania gotowych wyrobów szkliwionych. Taki sposób dwukrotnego wypalania wyrobów jest niedogodny, jednak pominięcie wstępnego wypalania zdobionych biskwitów powoduje rozmazywanie się warstwy zdobniczej w trakcie wypalania glazury w wysokiej temperaturze. Jedną z przyczyn tego zjawiska jest ulatnianie się gazów z substancji organicznych. Ponadto występuje siatkowanie i łuszczenie się szkliwa oraz odbarwianie rysunku ozdobnego.

Stwierdzono również, że w przypadku stosowania ogólnie przyjętego sposobu nakładania glazury przez zanurzanie, zwilżalność powierzchni biskwitu i nałożonej warstwy zdobniczej jest często odmienna, co powoduje powstawanie różnych grubości warstw szkliwa na tych powierzchniach.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wymienionych wad oraz opracowanie sposobu, według którego stosuje się przy zdobieniu i szkliwieniu wyrobów ceramicznych tylko jeden etap wypalania, przy zastosowaniu odpowiednich składników w ilościach korzystnych dla wytworzenia żądanej

2

warstwy szkliwa, warstwy zdobniczej i spoiwa łączącego warstwę zdobniczą z biskwitem.

Sposób szkliwienia i zdobienia niepokrytych glazurą wyrobów ceramicznych obejmuje następujące etapy: nakładanie na wyrób ceramiczny warstwy spoiwa, elementu zdobniczego i warstwy szkliwa. Element zdobniczy stanowi błona nośnika, na którą nałożono rysunek ozdobny. Warstwa spoiwa służy do wstępnego połączenia warstwy zdobniczej z wyrobem. Warstwę glazury w postaci zawiesiny stałych składników szkliwa w cieczy nakłada się przez natryskiwanie lub polewanie wyrobu z naniesioną uprzednio warstwą zdobniczą. Następnie wyrób, pokryty warstwą szkliwa, rozmieszczoną na całej powierzchni wyrobu w równej grubości, wypala się w celu stopienia glazury.

Zastosowanie tego sposobu zapewnia, przy jednokrotnym wypalaniu, uzyskiwanie szkliwionych wyrobów doskonałej jakości, o nieuszkodzonej i nieodbarwionej glazurze, przy czym grubość szkliwa jest jednakowa na warstwie zdobniczej i na pozostałej powierzchni, a jednocześnie warstwa zdobnicza nie ulega rozmazaniu.

Nakładanie warstwy spoiwa, warstwy zdobniczej i glazury odbywa się w sposób następujący: na wyrób ceramiczny nie pokryty glazurą nakłada się kalkę zawierającą warstwę tymczasowego podłoża, warstwę zdobniczą i warstwę spoiwa. Następnie usuwa się warstwę tymczasowego podłoża, przez natryskiwanie lub polewanie nakłada się glazurę i wyrób wypala się. Inny sposób polega na tym, że na wyrób ceramiczny nie pokryty glazurą nakłada się w jednym etapie metodą przedruku warstwę spoiwa i warstwę zdobniczą,

a następnie wyrób natryskuje się lub polewa warstwą glazury i wypala.

Według innego sposobu biskwit pokrywa się spoiwem przez natryskiwanie lub zanurzenie w nim wyrobu; warstwę zdobniczą nakłada się metodą przedruku. Glazurę nakłada się przez natryskiwanie lub polewanie i wyrób wypala się.

Warstwę tymczasowego podłoża elementu dekoracyjnego stanowi papier lub błona z tworzywa sztucznego. Korzystne jest stosowanie celofanu, pergaminu pokrytego silikonami i/lub woskami, lub błony z polietylenu, polipropylenu, polistyrenu, polistyrenobutadienu, politereftalanu glikolu etylenowego, polimerów winylowych lub pochodnych celulozy.

Warstwa zdobnicza naniesiona jest bezpośrednio na warstwę tymczasowego podłoża.

Korzystniejsze jest jednak stosowanie dodatkowo błony nośnej na warstwę tymczasowego podłoża. Błona nośna może być dowolny polimer organiczny, ale dobrany do określonego stosowanego sposobu. Błony polimeryczne mogą odznaczać się właściwościami silnie hydrofobowymi lub silnie hydrofilowymi. Błone nośną o własnościach hydrofilowych stosuje się gdy zawieszina szkliva jest w środowisku wodnym. Błona nośna może być polimer estru kwasu akrylowego lub metakrylowego, np. polimetakrylan n-butyłu lub pochodna celulozy, taka jak na przykład etyloceluloza. W przypadku stosowania zawiesziny szkliva w rozpuszczalniku organicznym, trzeba użyć błony o własnościach hydrofobowych.

W tym przypadku błonę nośną wytwarza się z alkoholu poliwinylowego lub rozpuszczalnych w wodzie pochodnych celulozy takich jak na przykład metyloceluloza, żelatyna lub inne tworzące błony i rozpuszczalne w wodzie substancje.

Bez względu na to, czy warstwa zdobnicza zawiera błonę nośną czy nie, korzystne jest, aby jej składniki organiczne wypalały się lub rozkładały stopniowo, co zabezpiecza warstwę nałożonej glazury przed zniszczeniem.

Można stosować wiele farb ceramicznych służących do nanoszenia warstwy zdobniczej na wyroby, jednakże, jak omówiono poniżej, podłożu farby trzeba wybrać uwzględniając stosowane spoiwo i glazurę.

Szczególnie użyteczną klasę farb stanowią farby oparte na podłożu z żywicy akrylowej zawierającej pigmenty i wypełniacze.

Czasem korzystne jest dodanie do farb lub błony nośnej pewnej ilości stopionych składników szkliva i/lub czynnika zmiękczającego.

Ponieważ konieczne jest oddzielenie warstwy tymczasowego podłoża od warstwy zdobniczej, farba lub błona nośna musi być tak przygotowana aby nie wiazała się silnie z warstwą tymczasowego podłoża a jednocześnie dokładnie przylegała. Uzyskuje się to przez zastosowanie w farbie polimeru, który w trakcie suszenia uwalnia się samorzutnie z warstwy tymczasowego podłoża oraz zawiera wystarczającą ilość plastifikatora powodującego dostatecznie równe przyleganie farby w czasie suszenia.

Stosowaną farbę lub błonę nośną przygotowuje się tak, żeby w porównaniu z warstwą tymczasowego podłoża wykazywała odmienną rozciągliwość pod obciążeniem. Jeżeli zatem powstanie miejscowe rozciągnięcie warstwy tymczasowego podłoża, spowoduje ono osłabienie lub zniszczenie połączenia pomiędzy tą warstwą a warstwą farby bądź błoną nośną, po czym nastąpi łatwe oddzielenie tej warstwy i przeniesienie warstwy zdobniczej na wyrób.

W celu przyłączenia warstwy zdobniczej do biskwitu stosuje się różne spoiwa. Mogą one odznaczać się dużą lub nieznaczna kleistością, mogą być aktywowane rozpuszczal-

nikiem lub przez ogrzanie, albo mogą być to spoiwa przyklejające się pod wpływem docisku. Korzystne jest zastosowanie spoiw opartych na żywicach akrylowych. Rodzaj odpowiednich spoiw omówiono w patencie brytyjskim nr 1120226. Stosowane spoiwa mogą czasem zawierać stopione składniki szkliva w celu zwiększenia jego zdolności do łączenia z biskwitem i glazurą, zarówno przed jak i w trakcie wypalania.

Przy nanoszeniu warstwy zdobniczej przy użyciu folii wytłaczającej korzystne jest lekkie ogrzewanie biskwitu albo formy.

Korzystne jest pokrycie nałożonej warstwy zdobniczej cienką warstwą substancji posiadającej własności zwilżające, odpowiednie dla danej glazury.

Najlepsze efekty w sposobie według wynalazku uzyskuje się gdy kalkę składającą się z warstwy tymczasowego podłoża, warstwy zdobniczej i warstwy spoiwa nakłada się na biskwit (warstwą spoiwa) i wywiera się nacisk na właściwe miejsce biskwitu, jeśli to konieczne używając rozpuszczalników lub ogrzewając kalkę w celu przyklejenia warstwy zdobniczej poprzez spoiwo. Warstwa tymczasowego podłoża zżuszcza się a warstwa zdobnicza pozostaje na powierzchni biskwitu. Następnie wyrób ceramiczny poddaje się szklwieniu, najlepiej przez natryskiwanie, pokrywając całą powierzchnię ciętą i równą warstwą tworzącego glazurę materiału. Z kolei wyrób wypala się, w celu stopienia szkliva na ciągłą, szklistą warstwę glazury, znanymi metodami stosowanymi w zależności od własności poszczególnych glazur.

Stwierdzono, że po wypaleniu, pomimo obecności substancji organicznych pod warstwą materiału tworzącego glazurę, nie występuje odbarwienie ani odkształcenie nałożonej warstwy zdobniczej.

Po nałożeniu warstwy zdobniczej, na wyrób można również nakładać substancję ciekłą w celu zwiększenia kleistości całej powierzchni, po czym nakłada się glazurę w postaci suchego proszku, przylegającego do otrzymanej w ten sposób kleistej powierzchni.

Sposób według wynalazku omawiają następujące przykłady:

Przykład I. Przygotowana kalka składa się z następujących warstw:

a/ warstwa tymczasowego podłoża – polietylen o dużej gęstości,

b/ błona nośna – na warstwie tymczasowego podłoża osadza się błonę otrzymywaną z 95 części wagowych żywicy metakrylanu butylu (np. Paraloid, firmy Rohm and Haas Co), 30 części wagowych nitrocelulozy (typu DLX 8/13 np. firmy I.C.I.), 42 części wagowe ftalanu dwubutyłu, 280 części wagowych octanu oxitolu tj. octanu eteru etylenowego glikolu etylenowego jako rozpuszczalnika. Warstwa takiej błony nośnej przylega do podłoża z polietylenu lecz oddziela się łatwo od niego pod wpływem miejscowego rozciągania podłoża polietylenowego.

c/ Farba ceramiczna warstwy zdobniczej składa się z: 10 części wagowych żywicy akrylowej, 10 części wagowych ftalanu dwubutyłu, 20 części wagowych eteru jednoetylenowego glikolu etylenowego, 150 części wagowych pigmentu. Farbą drukuje się obraz na błonie nośnej.

d/ Spoiwo składa się 95% zawiesziny kopolimeru octanu winylu-akrylan butylu i 5% zagęszczacza poliakrylanowego. Spoiwo nakłada się na całą powierzchnię błony nośnej nałożonej na warstwę tymczasowego podłoża.

Przygotowaną w ten sposób kalkę nakłada się od strony spoiwa na pokryty klejem biskwit i usuwa się warstwę tymczasowego podłoża.

Następnie, na całą powierzchnię biskwitu nakłada się przez natryskiwanie mieszaninę o następującym składzie: 100 części wagowych sproszkowanego szkliwa, 50 części wagowych żywicy akrylowej i 50 części wagowych izopropyllooctanu oxitolu jako rozpuszczalnika. Otrzymany w ten sposób, równo pokryty biskwit, wypala się ogólnie stosowaną metodą.

Przykład II. Sposób postępowania jak w przykładzie I. Zastosowano błonę nośną otrzymaną z 50 części wagowych polialkoholu winylowego otrzymanego z polioctanu winylu, w którym zhydrolizowano 73–77% grup octanowych do grup hydroksylowych, 40 części wagowych wody i 10 części sorbitu lub gliceryny oraz farbę dla warstwy zdobniczej o składzie: 15 części wagowych etylocelulozy (firmy Hexcules Powder Co, typ N-4), 5 części wagowych ftalanu dwubutylu, 30 części wagowych octanu eteru izopropylowego glikolu etylenowego i 50 części wagowych pigmentu ceramicznego. Po nałożeniu elementu dekoracyjnego na wyrób i usunięciu warstwy tymczasowego podłoża przedmiot natrykuje się równo wodną zawiesiną zawierającą 50 do 80% wagowych glazury w postaci proszku. Następnie produkt wypala się.

Przykład III. Przy nanoszeniu elementu dekoracyjnego stosuje się kalkę bez warstwy spoiwa. Przed użyciem, kalkę zanurza się w alkoholu na okres 30 sekund, co powoduje zmiękczenie błony nośnej, nadaje jej własności klejące i umożliwia przylgnięcie tej błony do biskwitu. Warstwa tymczasowego podłoża złuszcza się, nadmiar rozpuszczalnika odparowuje i jak w przykładzie I nakłada się glazurę i wypala wyrób, uzyskując podobne wyniki.

Przykład IV. Warstwę zdobniczą nanosi się przy użyciu sporządzonej w tym celu folii, którą otrzymuje się przez pokrycie celofanu warstwą wosku polietylenowego a następnie farbę amyłową o następującym składzie: 10 części wagowych żywicy akrylowej takiej jak w przykładzie I, 10 części wagowych adypinianu sextolu jako plastyfikatora, 150 części wagowych izopropanolu jako rozpuszczalnika i 150 części wagowych pigmentu.

Po wyschnięciu, warstwę farby pokrywa się warstwą adhezyjnej żywicy akrylowej czułej na ciepło.

Folię nakłada się na biskwit, znanymi metodami nakładania folii wytłaczających, przy użyciu albo gorącej matrycy

bądź przykładając zimną matrycę na gorący biskwit. Glazurę nakłada się jak w przykładzie I. Wyszuszony produkt odznacza się doskonałymi własnościami.

Podobne wyniki otrzymuje się przez zastosowanie w farbie ceramicznej substancji hydrofilowych, takich jak alkohol poliwinylowy lub kazeina zamiast żywicy akrylowej, i przez użycie szkliwa w roztworze wodnym, tak jak to opisano w przykładzie II.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zdobienia wyrobów ceramicznych, polegający na naniesieniu na wyrób elementu dekoracyjnego, szkliwieniu oraz wypalaniu, **znamienny tym**, że element zdobniczy nanosi się na warstwę spoiwa, która służy do wytwarzania wstępnego połączenia pomiędzy warstwą zdobniczą i wyrobem, po czym przez natryskiwanie lub polewanie nanosi się warstwę szkliwa w ilości aby nastąpiło zwilżanie elementu dekoracyjnego, a następnie na całej powierzchni wyrobu osadza się równej grubości warstwę szkliwa i wyrób poddaje się jednorazowemu wypaleniu w celu stopienia znajdującego się na nim szkliwa.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na wyrób ceramiczny nakłada się element dekoracyjny w postaci kalki zawierającej warstwę tymczasowego podłoża, warstwę zdobniczą i jako zewnętrzną, warstwę spoiwa, przy czym warstwę tymczasowego podłoża usuwa się przed szkliwieniem wyrobu.
3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że w skład spoiwa i warstwy zdobniczej wchodzi żywica akrylowa.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że na warstwę tymczasowego podłoża nakłada się błonę nośną warstwy zdobniczej o własnościach hydrofilowych gdy zawieszona szkliwa jest w środowisku wodnym.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się błonę nośną warstwy zdobniczej o własnościach hydrofobowych gdy zawieszona szkliwa jest w środowisku rozpuszczalnika organicznego.